



TESIS DOCTORAL

FRANCISCO JAVIER MUÑOZ LARA

2012



VNIVERSITAT [ò*] Facultat de Química
DE VALÈNCIA [ò*]

INSTITUTO DE CIENCIA MOLECULAR

Programa de doctorado: Nanociencia y Nanotecnología

**Síntesis y Caracterización de Nuevos Polímeros
de Coordinación Porosos de Hierro(II) con
Transición de Espín**

Tesis Doctoral presentada por:

FRANCISCO JAVIER MUÑOZ LARA

Dirigida por:

Dr. José Antonio Real Cabezos

Dra. Ana B. Gaspar Pedrós

Universitat de València

FACULTAD DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

INSTITUTO DE CIENCIA MOLECULAR



VNIVERSITAT
DE VALÈNCIA

Síntesis y Caracterización de Nuevos Polímeros de Coordinación Porosos de Hierro(II) con Transición de Espín

Programa de Doctorado:

3045 “Nanociencia y Nanotecnología”

Doctorando:

Francisco Javier Muñoz Lara

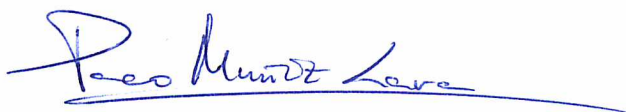
Directores tesis:

Dr. José Antonio Real Cabezos y Dr. Ana B. Gaspar Pedrós

Valencia, a Septiembre 2012

Síntesis y Caracterización de Nuevos Polímeros de Coordinación Porosos de Hierro(II) con Transición de Espín

por
Francisco Javier Muñoz Lara
Memoria para aspirar al grado de doctor

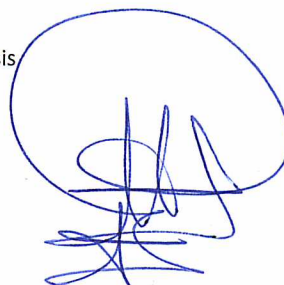


Fdo: Francisco Javier Muñoz Lara
Licenciado en Química

Directores de la tesis



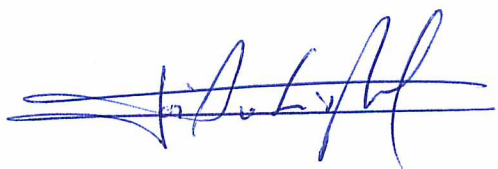
Fdo: José Antonio Real Cabezos
Catedrático de Universidad
Departamento de Química Inorgánica
Instituto de Ciencia Molecular
Universidad de Valencia




Fdo: Ana Belén Gaspar Pedrós
Profesora titular de Universidad
Departamento de Química Inorgánica
Instituto de Ciencia Molecular
Universidad de Valencia

D. José Antonio Real Cabezos y **Dña. Ana Belén Gaspar Pedrós**, Catedrático y Profesor Titular, respectivamente, del Departamento de Química Inorgánica y del Instituto de Ciencia Molecular de la Universidad de Valencia, certifican que la memoria presentada por el licenciado Francisco Javier Muñoz Lara con título **Síntesis y Caracterización de Nuevos Polímeros de Coordinación Porosos de Hierro(II) con Transición de Espín** corresponde a su Tesis Doctoral y ha sido realizada bajo su dirección, autorizando mediante este escrito la presentación de la misma.

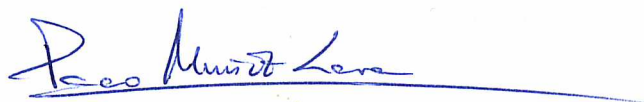
En Valencia, a Septiembre de 2012



Dr. José Antonio Real Cabezos



Dra. Ana Belén Gaspar Pedrós



Doctorando: Francisco Javier Muñoz Lara

AGRADECIMIENTOS

Quisiera mostrar mi agradecimiento a todas las personas que a lo largo de estos años han contribuido en mayor o menor medida, de manera directa o indirecta a la realización de esta tesis doctoral.

A mis directores de tesis José Antonio Real y Ana Belén Gaspar. Gracias por darme la oportunidad de trabajar en su grupo y por dirigir mi tesis doctoral. Por lo mucho que he aprendido en mis años de formación como investigador, por los esfuerzos empleados tanto a nivel científico como económico.

A M. Carmen Muñoz, por su trabajo, su esfuerzo y tesón para la resolución de las estructuras cristalinas, que tantas horas hemos dedicado.

A los miembros del tribunal por acceder a formar parte del mismo y a los evaluadores externos por aceptar evaluar esta tesis.

A las secretarías del departamento, por la ayuda prestada en los trámites burocráticos.

A todos los miembros del departamento de Química Inorgánica y del Instituto de Ciencia Molecular, por todo lo que he podido aprender de cada uno de ellos, tanto a lo largo de la carrera como de mi periodo de investigación predoctoral.

Al Ministerio de Ciencia e Innovación, por concederme la beca de investigación FPI y darme la oportunidad de ampliar mis conocimientos y mi formación.

A nuestros colaboradores externos. Por un lado a los miembros del grupo del Dr. Azzedine Bousseksou de la Universidad Paul Sabatier de Toulouse. Por otro lado, gracias a los miembros del grupo del Prof. Susumu Kitagawa, y en especial al Dr. Masaaki Ohba y a Ko Yoneda, por nuestra colaboración en el proyecto de adsorción, por su eficiencia y su gran capacidad de trabajo.

Al Dr. Juan Francisco Sánchez, por las medidas de XPS. Por su amabilidad, su accesibilidad y su gran disposición.

A todos los técnicos que alguna vez realizaron alguna medida de las necesarias en esta tesis, por insignificante que ésta fuera. Porque sin su trabajo las cosas serían mucho más lentas. Gracias en especial a Chema y Gloria (ICMol) por su inestimable comprensión y ayuda. Han resultado para mi un gran apoyo.

A mis compañeros de laboratorio. Gracias a Ishtvan, por ser mi primer sombra en los inicios de investigación. Tus conocimientos me han sido de gran ayuda y tu humor socrático ha sido excelente...como tú decías: “estoy bromando”, gracias por los buenos momentos. Gracias a Victor y Gloria por acompañarme en este aprendizaje y explicarme las técnicas a utilizar en este periodo. También por sus momentos en la cafetería. Gracias a María por saber escucharme y estar en esos momentos delicados. Gracias a Zulema, por tu saber estar, por compartir esos momentos de medida en el SQUID que tanta organización requerían. Gracias Charlie, porque aparte de ser un compañero de laboratorio has resultado ser un amigo. Gracias Jesús, por hacerme la estancia en el laboratorio más fácil, por tus chistes y tus barbaries, es decir, por ser tú.

A tantos compañeros, doctores y catedráticos, por acogerme en el ICMol y por organizar esas comidas en los “machos basket club” y la alegría que tanto os caracteriza. Me habéis hecho sentirme muy a gusto. Gracias de verdad chicos.

A mi familia por su incesante apoyo, a mis padres porque sin ellos no concibo este proyecto que es la vida. Vosotros sembrasteis un árbol de grades raíces sobre un suelo fértil, que con el tiempo ha ido dando sus frutos y parece estar siempre en pleno apogeo. Como dice mi padre: “ Vaya siempre alegre y contento por la vida”. A mi madre, por inculcarme que hay que afrontarlo todo y darlo todo.

A mis chicas, por estar apoyándome día tras día y noche tras noche. Por compartir conmigo esta etapa longeva y trascendental. Significáis mucho para mí.

A mis hermanos, mis sobrinos, primos, tíos, amigos, por apoyarme siempre al máximo y por hacerme la vida más feliz. Vuestro cariño me hace seguir adelante.

A mis yayos, por contarme tantas historietas y pelearos por ver quién era el primero en recitar la suya. Esos momentos han resultado muy placenteros. Yayo, siempre te llevare en mi corazón. Yaya, tu cariño siempre se ha hecho presente y tu

mano de cocinera me ha servido para tener ese don tan bonito. Muchos besos a los dos.

En especial y con todo mi amor, a mi hermano Cristian, por colmarme de abrazos y besos, por darme todo tu amor. Me haces sentir especial. El solo hecho de tenerte cerca es un regalo de Dios. Me llenas de felicidad y tu sonrisa me regala el mundo. Te quiero.

Síntesis y Caracterización de Nuevos Polímeros de Coordinación Porosos de Hierro(II) con Transición de Espín

RESUMEN

La presente Tesis Doctoral se enmarca dentro del contexto conceptual de la química de coordinación. En particular se centra en el estudio de polímeros de coordinación que exhiben propiedades porosas comúnmente llamados polímeros de coordinación porosos (PCPs). Dichos PCPs han demostrado ser eficientes en procesos moleculares de separación, almacenamiento y catálisis heterogénea. En los últimos años se ha desarrollado una nueva generación de PCPs multifuncionales capaces de expresar, las interacciones anfitrión-invitado dentro de los poros, en términos de cambio de propiedades físicas de interés, tales como magnetismo, color, fluorescencia, conductividad, etc. Dentro de los PCPs que muestran propiedades magnéticas modulables en respuesta a la adsorción/desorción de analitos. Cabe destacar aquellos que presentan el fenómeno de la transición de espín (spin crossover, SCO).

Los complejos metálicos que presentan SCO disponen de dos estados de espín distintos y cambian de un estado a otro de forma reversible, controlable y detectable por acción de estímulos externos tales como temperatura, presión irradiación con luz e incluso analitos. En consecuencia, el fenómeno SCO implica cambios en el magnetismo, la estructura, el color, el índice de refracción, la constante dieléctrica, etc. Por lo tanto, el estudio y desarrollo de nuevos PCPs que exhiban el fenómeno de transición de espín (SCO-PCP) es una estrategia adecuada en la búsqueda de nuevos PCPs multifuncionales con aplicaciones tecnológicas potenciales.

Durante los últimos años se ha desarrollado una familia de SCO-PCPs basados en los conocidos clatratos de Hofmann. Estos nuevos materiales porosos dan lugar a procesos de fisorción y quimisorción a temperatura ambiente, acompañados de cambios drásticos de estado de espín con efecto memoria, gracias a los fenómenos cooperativos (histéresis magnética, óptica y estructural) que se producen en el seno de

la red porosa tridimensional. Es decir, estos materiales actúan como sensores del ambiente químico al que se someten.

La presente Tesis Doctoral se ha desarrollado dentro de este marco de investigación y ha tenido como objetivos principales:

1. Estudio de la inserción de gases y moléculas en el SCO-PCP formulado como $\{\text{Fe}(\text{pirazina})[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}$ y Pt).
2. Síntesis y caracterización de nuevos clatratos de Hofmann con mayor tamaño de poro como $\{\text{Fe}(\text{L-L})[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}$ y Pt), donde L es un ligando tipo bis-piridina (bpe = 1,2-bis-(4-piridil)etileno y bpeben = 1,4-bis(piridin-4-il-etinil)benceno) y $[\text{M}^{\text{II}}(\text{XCN})_4]\}$ es un metalocianato tipo $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ ó $[\text{M}(\text{SCN})_4]^{2-}$.
3. Síntesis y caracterización de nuevos SCO-PCPs basados en ligandos conectores alternativos a la pirazina y los metalocianatos tipo $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$; para este propósito se ha elegido un ligando tipo triazol ($\text{tr}_{2\text{ad}} = \text{bis}(1,2,4\text{-triazol-4-il})\text{adamantano}$) y aniones dicianometalato $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$.
4. Estudio del fenómeno de inclusión de moléculas en los poros de la red y su efecto sobre las propiedades SCO en las nuevas redes sintetizadas.

Los SCO-PCPs con fórmula $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}$ y Pt) presentan una transición de espín fuertemente cooperativa con una histéresis térmica de unos 25 K, lo que confiere a estos polímeros de coordinación biestabilidad (memoria). Estas propiedades SCO se caracterizan por un cambio drástico de las propiedades magnéticas (paramagnetismo-diamagnetismo) y de color amarillo (espín alto) a color rojo (espín bajo), que tiene lugar a temperatura ambiente.

En el presente trabajo de investigación se ha abordado el estudio de la adsorción de nuevas moléculas de interés que no fueron estudiadas en trabajos precedentes (Objetivo 1). Se ha estudiado sistemáticamente la adsorción de los gases SO_2 (de relevancia industrial y medioambiental) y H_2 (fuente de energía limpia). Por otro lado, se ha investigado la inclusión de moléculas polares con la intención de investigar posteriormente, la posible influencia de la aplicación de campos eléctricos

intensos sobre las propiedades SCO. Las moléculas polares se eligieron con criterios de tamaño y en concreto se ha estudiado la adsorción de urea y tiourea.

El tamaño de poro en $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}$ y Pt) está determinado por la geometría y dimensiones de $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ (componente fijo) y por el tamaño del ligando orgánico pirazina. El objetivo 2, estudia la síntesis y caracterización de nuevos SCO-PCPs tridimensionales con tamaño de poro mayor basados en $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ y ligandos puente L-L de mayor extensión, concretamente los ligandos bpe y bpeben. El estudio de la inclusión de moléculas de mayor tamaño de interés tecnológico y/o medio-ambiental tales como la serie de moléculas aromáticas extendidas antraceno, naftaleno y fenacina se ha llevado a cabo en la serie $\{\text{Fe}(\text{bpe})[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$. También se ha estudiado la influencia que tienen estas inclusiones sobre las propiedades SCO de la red anfitriona (objetivo 4).

Se ha investigado nuevas redes tridimensionales con puentes alternativos a los ligandos orgánicos bis-monodentados de tipo polipiridina (pirazina, bpe, bpeben) y a los tetracianometalatos genéricamente formulados de $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ (objetivo 3). Así pues, se ha sintetizado y caracterizado dos nuevos SCO-PCPs, uno basado en el ligando orgánico inédito $\text{tr}_{2\text{ad}}$ y el puente inorgánico $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ formulado como $\{\text{Fe}_3(\text{tr}_{2\text{ad}})_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, otro basado en el ligando inorgánico puente tetratiocianatopaladato $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ y el ligando orgánico pirazina formulado $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{SCN})_4]\}$. También se ha investigado la capacidad de adsorción de moléculas invitadas y la influencia que éstas tienen sobre el estado de espín de los átomos de hierro(II) que constituyen la red tridimensional porosa (objetivo 4).

Todos los compuestos descritos se caracterizan por ser sustancias microcristalinas altamente insolubles debido a su carácter de polímeros de coordinación neutros. No obstante, en todos los casos se ha investigado sistemáticamente las condiciones óptimas de cristalogénesis mediante métodos de difusión para la obtención de monocristales, un aspecto esencial en el trabajo de investigación planteado. Este hecho nos ha llevado al diseño de una variedad de tubos de difusión de dos, tres y cuatro brazos.

La caracterización tanto de los precipitados microcristalinos como de los monocristales de cada uno de los SCO-PCPs así como de los compuestos precursores y

de los adsorbatos sucesores, se ha llevado a cabo mediante técnicas de análisis químico elemental (C, H, N), análisis termogravimétrico (TGA), análisis por microscopía electrónica (EDXA) y espectroscopia infrarroja. En el caso de determinados adsorbatos también se ha recurrido a su caracterización mediante análisis termogravimétrico acoplado con espectrometría de masas. El estudio de los monocristales se ha realizado mediante difracción de rayos X sobre monocristal en función de la temperatura. Esto nos ha permitido establecer la estructura cristalina de los SCO-PCPs. La consistencia de la estructura de los monocristales y los precipitados microcristalinos se ha llevado a cabo comparando los difractogramas de rayos X calculados para los monocristales con los experimentos realizados para los diferentes precipitados microcristalinos. En el caso de $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}$ y Pt), el análisis de los procesos de adsorción de H_2 y de SO_2 se realizó mediante isothermas de adsorción-desorción a varias temperaturas. También se utilizó la espectroscopia de fotones de rayos X (XPS) en las regiones de Fe(2p) y S(2p) para caracterizar el adsorbato $\{\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4\} \cdot \text{SO}_2$.

Las propiedades SCO se han analizado mediante el cambio de las propiedades magnéticas (utilización de un magnetómetro SQUID) y ópticas (color) (espectroscopia UV-Vis), de la capacidad calorífica a presión constante (medidas DSC) y de la población de estados de espín alto y de espín bajo mediante la utilización de un espectrómetro Mössbauer.

ÍNDICE

ABREVIATURAS	1
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	
1.1. Introducción general al fenómeno de la transición de espín	9
1.1.1. Teoría del campo de ligandos y transiciones de espín	10
1.1.2. Fotoconversión de estados de espín	16
1.1.3. Comportamiento colectivo del conjunto de centros activos: cooperatividad	18
1.1.4. Detección de la transición de espín	23
1.2. Antecedentes	23
1.2.1. Compuestos monoméricos de transición de espín	26
1.2.1.1. Interacciones intermoleculares y cooperatividad	26
1.2.1.2. Polimorfismo y transición de espín	27
1.2.1.3. Influencia de las moléculas de disolvente sobre la transición de espín	31
1.2.1.4. Influencia de los aniones no coordinados sobre la transición de espín	33
1.2.2. Compuestos poliméricos de transición de espín	36
1.2.2.1. Compuestos unidimensionales	36
1.2.2.2. Compuestos bidimensionales	39
1.2.2.3. Compuestos tridimensionales	47
1.3. Química de los polímeros de coordinación porosos	54
1.3.1. Perspectiva general de los materiales porosos	54
1.3.2. Polímeros de coordinación porosos y funcionalidad	57
1.3.3. Polímeros de coordinación porosos actuando como sensores moleculares	64
1.4. Nanoestructuración y procesado de materiales con transición de espín	72
1.5. Bibliografía	87

CAPÍTULO 2: ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS DE TIOUREA, DIÓXIDO DE AZUFRE E HIDRÓGENO EN LOS POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS {Fe(pz)[M(CN)₄]} (M(II) = Ni, Pd, Pt Y pz = PIRAZINA)

2.1. Motivaciones y objetivos	101
2.2. Síntesis y caracterización química de los polímeros de coordinación porosos {Fe(pz)[Pt(CN)₄]}·0.5CS(NH₂)₂ (1), {Fe(pz)[Pd(CN)₄]}·1.5H₂O·0.5CS(NH₂)₂ (2), {Fe(pz)[Pd(CN)₄]}·0.5CS(NH₂)₂ (2')	104
2.3. Estructura cristalina de los compuestos 1 y 2	107
2.4. Análisis termogravimétrico de los compuestos 1, 2 y 2'	111
2.5. Propiedades magnéticas de los compuestos 1, 2 y 2'	112
2.6. Medidas de calorimetría diferencial de barrido de los compuestos 1 y 2	116
2.7. Estudio teórico de las interacciones anfitrión-huésped para los compuestos 1 y 2	117
2.8. Síntesis y caracterización química de los polímeros de coordinación porosos {Fe(pz)[Pt(CN)₄]}·0.25SO₂ (3), {Fe(pz)[Ni(CN)₄]}·1H₂O (4) y {Fe(pz)[Pd(CN)₄]}·1H₂O (5)	119
2.9. Análisis termogravimétrico de los compuestos 3, 4 y 5	123
2.10. Estructura cristalina de los compuestos 3, 4 y 5	125
2.11. Isotermas de adsorción de SO₂ para {Fe(pz)[M(CN)₄]} (M(II) = Ni, Pd y Pt)	128
2.12. Estudio de la cinética de desorción a temperatura ambiente de {Fe(pz)[Pt(CN)₄]}·nSO₂	131
2.13. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de {Fe(pz)[Pt(CN)₄]}·nSO₂	133
2.14. Propiedades magnéticas de los compuestos 3, 4 y 5	134
2.15. Estudio teórico de las interacciones anfitrión-huésped para el compuesto 3	136
2.16. Discusión	138
2.17. Bibliografía	140

CAPÍTULO 3: POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS DE Fe(II) BASADOS EN EL LIGANDO BPE: {Fe(bpe)[Pt(CN)₄]}·nH₂O·G

3.1. Motivaciones y objetivos	145
3.2. Síntesis y caracterización química del polímero de coordinación poroso {Fe(bpe)[Pt(CN)₄]}·nH₂O·G (n = 0 y G = 0.5bpe (1); n = 1 y G = 0.5bpe (2); n = 0 y G = fenacina (3); n = 0 y G = antraceno (4); n = 0 y G = naftaleno (5))	157
3.3. Estructura cristalina de los compuestos 2 y 3	161
3.4. Difractogramas de rayos X sobre polvo microcristalino de los compuestos 3-5	165
3.5. Análisis termogravimétrico de los compuestos 1-5	166
3.6. Propiedades magnéticas de los compuestos 1-5	167
3.7. Medidas de calorimetría diferencial de barrido de 2-4	169
3.8. Espectroscopia Mössbauer del compuesto 2	171
3.9. Síntesis y caracterización química de los polímeros de coordinación porosos con anillos de cinco y seis miembros: {Fe(bpe)[Pt(CN)₄]}·G (G = furano (6); G = pirrol (7); G = 0.5dimetilpirrol (8); G = 0.5tiofeno (9); G = fenol (10); G = 0.5tolueno (11); G = 0.5o-xileno (12); G = 0.5m-xileno (13) y G = 0.5p-xileno (14))	172
3.10. Estructura cristalina de los compuestos 6-14	174
3.11. Análisis termogravimétrico de los compuestos 6-14	175
3.12. Propiedades magnéticas de los compuestos 6-14	177
3.13. Discusión	179
3.14. Bibliografía	181

CAPÍTULO 4: POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS BASADOS EN EL LIGANDO BPEBEN: {Fe(bpeben)[M(CN)₄]}·nH₂O·0.5bpeben (M(II) = Ni, Pd Y Pt)

4.1. Motivaciones y objetivos	187
4.2. Síntesis y caracterización química del ligando 1,4-bis(piridin-4-il-etinil)benceno (bpeben)	191
4.3. Síntesis y caracterización química de los polímeros de coordinación porosos	196

{Fe(bpeben)[M(CN) ₄]}·nH ₂ O·0.5bpeben (n = 1.5 y M = Pt (1); n = 0 y M = Pt (2); n = 1.5 y M = Pd (3); n = 0 y M = Pd (4); n = 2 y M = Ni (5); n = 0 y M = Ni (6))	
4.4. Estructura cristalina del compuesto 1	199
4.5. Difractogramas de rayos X sobre polvo microcristalino de los compuestos 1-6	202
4.6. Análisis termogravimétrico de los compuestos 1, 3 y 5	202
4.7. Propiedades magnéticas de los compuestos 1-6	203
4.8. Medidas de calorimetría diferencial de barrido de los compuestos 1, 3 y 5	205
4.9. Espectroscopia Mössbauer del compuesto 1	206
4.10. Discusión	207
4.11. Bibliografía	210
 CAPÍTULO 5: POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS BASADOS EN EL LIGANDO PIRAZINA Y EL ANIÓN [Pd(SCN)₄]²⁻	
5.1. Motivaciones y objetivos	215
5.2. Síntesis y caracterización química de los polímeros de coordinación porosos {Fe(CH₃OH)₂[Pd(SCN)₄]}·pz (1a), {Fe(pz)[Pd(SCN)₄]} (1b, polimorfo I) y {Fe(pz)[Pd(SCN)₄]} (2, polimorfo II)	217
5.3. Estructura cristalina de los compuestos 1a y 2	219
5.4. Difractogramas de rayos X sobre polvo microcristalino de los compuestos 1a, 1b y 2	225
5.5. Análisis termogravimétrico del compuesto 1a	226
5.6. Propiedades magnéticas de los compuestos 1a, 1b y 2	227
5.7. Discusión	229
5.8. Bibliografía	230
 CAPÍTULO 6: POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS BASADOS EN EL LIGANDO TR₂AD: {Fe₃(tr₂ad)₄[Au(CN)₂]₂}[Au(CN)₂]₄·nH₂O·G	
6.1. Motivaciones y objetivos	235
6.2. Síntesis y caracterización química de los polímeros de coordinación porosos	238

$\{\text{Fe}_3(\text{tr}_2\text{ad})_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot q\text{G}$ ($n = 8$ y $q = 0$ (**1**); $n = 0$ y $q = 0$ (**2**); $n = 5$, $q = 2$ y $\text{G} = \text{furano}$ (**3**); $n = 2$, $q = 0.5$ y $\text{G} = \text{tolueno}$ (**4**); $n = 5$, $q = 2$ y $\text{G} = \text{tiofeno}$ (**5**); $n = 5$, $q = 2$ y $\text{G} = \text{pirrol}$ (**6**))

6.3. Estructura cristalina del compuesto 1	242
6.4. Difractogramas de rayos X sobre polvo microcristalino de los compuestos 1-6	246
6.5. Análisis termogravimétrico de los compuestos 1, 3, 4, 5 y 6	247
6.6. Análisis termogravimétrico acoplado a una espectrometría de masas	249
6.7. Propiedades magnéticas de los compuestos 1-6	250
6.8. Discusión	252
6.9. Bibliografía	253
CONCLUSIONES FINALES	259
APÉNDICE: TÉCNICAS EXPERIMENTALES	
A.1. Medidas de susceptibilidad magnética	265
A.2. Difracción de Rayos X sobre monocristal y polvo microcristalino	276
A.3. Espectroscopía Mössbauer	284
A.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	295
A.5. Análisis termogravimétrico	298
A.6. Microscopía electrónica de barrido acoplada a microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDXA)	300
A.7. Análisis elemental C, H, N	301
A.8. Espectroscopia Infrarroja	302
A.9. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	304
A.10. Isotermas de adsorción	306
A.11. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X	314

ABREVIATURAS

ΔE_{HL}	diferencia de energía entre los estados fundamentales del LS y el HS
ΔR_{HL}	incremento de la distancia Fe-N al pasar del LS al HS
$\Delta S_{el.}$	contribución electrónica de la entropía
$\Delta S_{vibr.intr.}$	contribución vibracional de la entropía
$\langle e^2 \rangle$	parámetro que representa las microtensiones cristinas
1D	monodimensional
2D	bidimensional
3-CNpy	3-cianopiridina
3D	tridimensional
4-Rtrz	4-sustituido-1,2,4-triazol
4,4'-bipy	4,4'-bipiridina
A	anión
A/A _{tot}	porcentaje de poblaciones de los diferentes estados
abpt	4-amino-3,5-bis(2-piridinil)-1,2,4-triazol
AE	análisis elemental
AFM	microscopía de fuerza atómica
ATG	análisis termogravimétrico
azpy	4,4'-azopiridina
B	inducción magnética
B ₀	campo magnético externo
Bi-DFOD	13,13,14,14,15,15-16,16,17,17,18,18,18-tridecafluorooctadecil)-4-metil-2,2'-bipiridina
bpb	1,4-bis(4-piridil)butadiino
bpe	1,2-bis-(4-piridil)etileno
bpeben	1,4-bis(piridin-4-il-etinil)benceno
B _s (y)	función de Brillouin
bt	2,2'-bistiazolina
btr	4,4'-bistriazol
btz	2,2'-bistiazolina
btzb	1,4-bis(1-tetrazolil)butano
btze	1,2-bis(1-tetrazolil)etano
btzp	1,2-bis(1-tetrazolil)propano
bz	benceno
C	constante de Curie
c	velocidad de la luz
C _n -trz	1,2,4-triazolato cuyo grupo sustituyente es una cadena alquílica C _n H _{2n+1}
Cp	capacidad calorífica
D	dextrógiro
d	espaciado de los planos del cristal
dpp	2,6-di(pirazolil)piridina
dppa	(3-aminopropil)bis(2-piridilmetil)amina
dppz	dipirido[3,2-a:2'3'-c]fenacina
DSC	calorimetría diferencial de barrido

E_0	diferencia de energía entre el estado excitado, E_e , y fundamental, E_f
E_A y E_E	diferencias energéticas entre los estados fundamental y excitado del absorbente y del emisor respectivamente
E_{HL}^a	energía de activación necesaria para pasar del estado de espín bajo al estado de espín alto
E_B	energía de enlace del electrón en el átomo,
E_C	energía cinética del electrón
EDXA	análisis por dispersión de energías de Rayos X
E_F y E_i	energía del estado final e inicial del electrón, respectivamente
EFG	gradiente de campo eléctrico
El	energía de ionización
E_P	energía potencial
EPR	resonancia paramagnética electrónica
E_R	energía de retroceso
EtOH	etanol
E^{vibr}	energía vibracional
EXAFS	“Extended X-ray Absorption Fine Structure”
E_γ	energía del rayo γ emitido
f	constante de fuerza del enlace
f	fracción sin retroceso
fr	furano
G	energía libre
g	factor de Landé
g_{HS}	número de niveles vibracionales por unidad de energía en la curva de potencial del estado de espín alto
G_{int}	energía libre de interacción
g_{LS}	número de niveles vibracionales por unidad de energía en la curva de potencial del estado de espín bajo
H	campo magnético aplicado
H	entalpía
\hbar	constante de Planck reducida
Him	imidazol
HS	espín alto
Htrz	1,2,4-H-triazol
hyetrz	4-(2'-hidroxietil)-1,2,4-triazol
hyptrz	4-(3'-hidroxipropil)-1,2,4-triazol
I	espín nuclear
I	intensidad de las reflexiones
I_{ij}	área del pico j para el elemento i
IR	infrarrojo
ISC	cruce entre sistemas (“intersystem crossing”)
K	constante instrumental
k	constante próxima a la unidad, que está relacionada con la forma del cristal
k_B	constante de Boltzmann

k_{HL}	constante de velocidad del proceso de transición de espín
L	impedancia del circuito
L	levógiro
L	ligando
L	tamaño del cristalito en la dirección normal al plano de difracción
LD-LISC	“ligand-driven light-induced spin changes”
LIESST	“light induced excited spin state trapping”
$L_{ij}(\gamma)$	factor de asimetría angular para un orbital j de un elemento i
LS	espín bajo
M	magnetización
m	masa reducida
m_i	número cuántico magnético
MeOH	metanol
MOROF-1	$[Cu_3(PTMTC)_2(py)_6] \cdot 2EtOH \cdot H_2O$
MuSR	rotación del espín muónico
n	nivel vibracional
N_A	número de Avogadro
NaAOT	dioctil sulfosuccinato sódico
NFS	“Nuclear Forward Scattering”
NH_2trz	4-amino-1,2,4-triazol
$n_i(z)$	concentración de un elemento i a una distancia z por debajo de la superficie
obbz	N,N'-bis(2-carboxifenil)oxamida
P	energía de repulsión interelectrónica
P	presión
paptH	2-(2-piridinil amino)-4-(2-piridinil)tiazol
phen	1,10-fenantrolina
pi	pirrol
pic	2-aminometilpiridina
pmd	pirimidina
POST-1	$[Zn_3O(L_2)_6] \cdot 2H_3O \cdot 12H_2O$ (donde L_2 = ácido 2,2-dimetil-5-[4-piridinilamino]carbonilo]-1,3-dioxolano-4-carboxílico
PrOH	propanol
PTMTC	ácido policlorotrifenilmetil tricarboxílico
py	piridina
pyim	2-(2-piridil)imidazol
pyterpy	4'-(4'''-piridil)-2,2':6',2''-terpiridina
pz	piracina
Q	momento cuadrupolar del núcleo
QH	ión quinuclidio
R	constante de los gases ideales ($0.082057 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
r	radio de la curvatura de un capilar
R	reflectancia
R_e y R_f	radios nucleares del estado excitado y del fundamental respectivamente

R_{HS}	distancia Fe-N en el estado HS
R_{LS}	distancia Fe-N en el estado LS
RMN	resonancia magnética nuclear
S	entropía
S	espín total
S	molécula de disolvente
SEM	microscopio electrónico de barrido
S_{mix}	entropía de mezcla
Solv	solvato
SQUID	“superconducting Quantum Interference Device”
stpy	1-fenil-2-(4-piridil)etano
T	temperatura
$T(E_c)$	función de transmisión del analizador
$T_{1/2}$	temperatura crítica de la transición en transiciones de segundo orden, a la cual $\gamma_{HS} = \gamma_{LS} = 0.5$
tap	1,4,5,8-tetraazafenantreno
T_c	temperatura crítica de la transición en transiciones de primer orden, a la cual $\gamma_{HS} = \gamma_{LS} = 0.5$
$T_c \uparrow$	temperatura crítica de la transición en el modo de calentamiento
$T_c \downarrow$	temperatura crítica de la transición en el modo de enfriamiento
TCML	transferencia de carga metal-ligando
TEA	ión tetraetilamonio
terpy	2,2':6',2''-terpiridina
TPDPB	1,3,5-tris(p-2,2'-(dipiridilamino)fenil)benceno
TRIM	2,5-bis-(2-imidazolilmetil)imidazol
tr ₂ ad	bis(1,2,4-triazol-4-il)adamantano
trz	1,2,4-triazolato
TS	transición de espín
u.a.	unidades arbitrarias
UV-Vis	ultravioleta-visible
v	velocidad
V	volumen
XANES	“X-ray absorption near edge structure”
XAS	“X-ray Absorption Spectroscopy”
XPS	espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
ZFS	desdoblamiento a campo nulo
Γ	parámetro de la cooperatividad en el modelo de Slichter y Drickamer
γ	constante giromagnética
γ	tensión superficial
$\Gamma_{1/2}$	anchura media de las líneas
γ_{HS}	fracción molar de espín alto
γ_{LS}	fracción molar de espín bajo
δ	desplazamiento isomérico
Δ	fuerza del campo de ligandos
4	

$\delta(2\theta)$	anchura de banda a media altura, expresada en radianes.
Δ_c	punto de cruce donde $\Delta = P$
ΔE_h	energía de las interacciones hiperfinas
ΔE_M	desdoblamiento magnético
ΔE_Q	desdoblamiento cuadrupolar
ΔH	cambio del valor de la entalpía con la transición de espín
ΔI	corriente inducida
Δ_{LS}	separación entre los subestados t_{2g} y e_g en el estado HS
Δ_{LS}	separación entre los subestados t_{2g} y e_g en el estado LS
ΔS	cambio del valor de la entropía con la transición de espín
$\Delta\Phi$	variación de flujo
ε_k	energía orbital
Θ	constante de Weiss
θ	ángulo de difracción
θ	ángulo que forman los fotoelectrones medidos respecto a la normal de la superficie
Θ_D	temperatura de Debye
λ	longitud de onda de los rayos X
$\lambda(E_c)$	longitud promedio de camino libre inelástico
μ	momento magnético
μ	permeabilidad del sólido
μ_B	magnetón de Bohr
μ_{eff}	momento magnético efectivo
$\nu(-C=N-)$	frecuencia de vibración del enlace CN aromático
$\nu(-C\equiv N-)$	frecuencia de vibración del triple enlace cianuro
ν_i	frecuencia de vibración de cada nivel vibracional
ρ	densidad
ρ_A y ρ_E	densidades electrónicas de los electrones s del absorbente y del emisor respectivamente
σ	dispersión de tamaños de partícula
σ_{ij}	sección transversal de fotoionización
ϕ	función de trabajo
χ_g	susceptibilidad magnética por gramo
χ_M	susceptibilidad magnética por mol o molar
χ_M^D	contribución diamagnética de la susceptibilidad molar
χ_M^P	contribución paramagnética de la susceptibilidad molar
χ_M^{TIP}	paramagnetismo independiente de la temperatura
χ_V	susceptibilidad por unidad de volumen
ω_D	frecuencia Debye del oscilador

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción general al fenómeno de la transición de espín

El fenómeno de la transición de espín (TS) se enmarca en el campo de la magnetoquímica, y ha estado enlazado históricamente y de manera fundamental al desarrollo de la química de coordinación.^[1] Los centros TS muestran configuraciones electrónicas lábiles intercambiables entre los estados de espín alto (HS) y espín bajo (LS), dando lugar a cambios característicos en el magnetismo, el color y la estructura de la materia, que pueden ser inducidos por variaciones de temperatura, presión, y por irradiación con luz. Cuando los cambios estructurales asociados a la transición de espín se transmiten de forma cooperativa a través del cristal se producen transiciones de espín cooperativas acompañadas de histéresis (efecto “memoria”), confiriendo carácter biestable al material.

La idea de que una molécula o conjunto de moléculas puede comportarse como un dispositivo electrónico ha estimulado la imaginación de los científicos desde hace mucho tiempo.^[2-11] Una de las estrategias más simples se basa en el concepto de biestabilidad molecular que se fundamenta en el cambio entre dos estados moleculares tal y como sucede en un interruptor binario.^[12]

La biestabilidad molecular ha sido definida como “la propiedad de un sistema molecular para cambiar entre dos estados estables de una manera reversible y detectable en respuesta a una perturbación apropiada”.^[13] En este contexto, el fenómeno de la transición de espín representa un ejemplo destacado de biestabilidad molecular. Este fenómeno tiene lugar tanto en disolución, en cristales líquidos y en estado sólido. En el primer caso, el proceso es esencialmente molecular debido al aislamiento de las moléculas. En estado sólido y en cristales líquidos la situación es muy diferente y, en general, el fenómeno viene acompañado por efectos cooperativos. La cooperatividad es una de las facetas más interesantes de las transiciones de espín, pues implica discontinuidad en las propiedades ópticas y magnéticas y, en ocasiones, viene acompañada de histéresis térmica. Esto le confiere a dichos sistemas capacidad potencial para almacenar información a nivel molecular.

La dificultad en el estudio de la cooperatividad reside en su naturaleza intermolecular. El control de las interacciones no covalentes entre unidades individuales que constituyen un sólido es uno de los campos más activos de lo que hoy en día se conoce como química supramolecular^[14-15] y, en particular, de la ingeniería cristalina. Sin embargo, a pesar de lo mucho que se ha avanzado en la última década, no es posible todavía predecir si una disposición molecular en una red puede ser más o menos efectiva que otra desde el punto de vista de la cooperatividad, o incluso si va a favorecer o impedir la conversión de espín. A este respecto, podemos decir que actualmente el químico carece de una guía conceptual que le permita la síntesis dirigida de sólidos con unas propiedades magnéticas determinadas.

A pesar de todos estos inconvenientes, el estudio de las transiciones de espín presenta una riqueza conceptual poco imaginable a primera vista. En este apartado se presentan los conceptos más importantes de las transiciones de espín.

1.1.1. Teoría del campo de ligandos y transiciones de espín

En simetría octaédrica los complejos de metales de transición con configuraciones electrónicas $[\text{Ar}]3d^4-3d^7$ pueden presentar dos estados electrónicos fundamentales distintos, según el desdoblamiento de los orbitales d en los subconjuntos e_g y t_{2g} . Cuando la separación energética entre estos subconjuntos (fuerza del campo de ligandos), Δ , es mayor que la energía de repulsión interelectrónica, P, los electrones tienden a ocupar los orbitales de más baja energía, t_{2g} , y el complejo metálico adopta el estado de espín bajo (LS). Si Δ es menor que P los electrones d cumplen la regla de máxima multiplicidad de Hund y el complejo adopta el estado de espín alto (HS). La mayoría de los complejos de Cr(II), Mn(II), Mn(III), Fe(II), Fe(III), Co(II) y Co(III) pueden presentar estas dos posibilidades electrónicas, si bien la familia de compuestos de Fe(II) presentando transición de espín es la más importante y la más numerosa.

En los alrededores del punto de cruce, Δ_c , donde Δ y P tienen valores similares, la diferencia de energía entre los estados HS y LS es del orden de magnitud de la energía térmica ($k_B T$), tal y como se observa en la figura 1. En esta región nace una nueva familia de compuestos denominados de transición de espín. Éstos pueden adoptar

ambos estados de espín e interconvertirse de manera controlada, detectable y reversible bajo el efecto de la temperatura, presión o irradiación de luz.

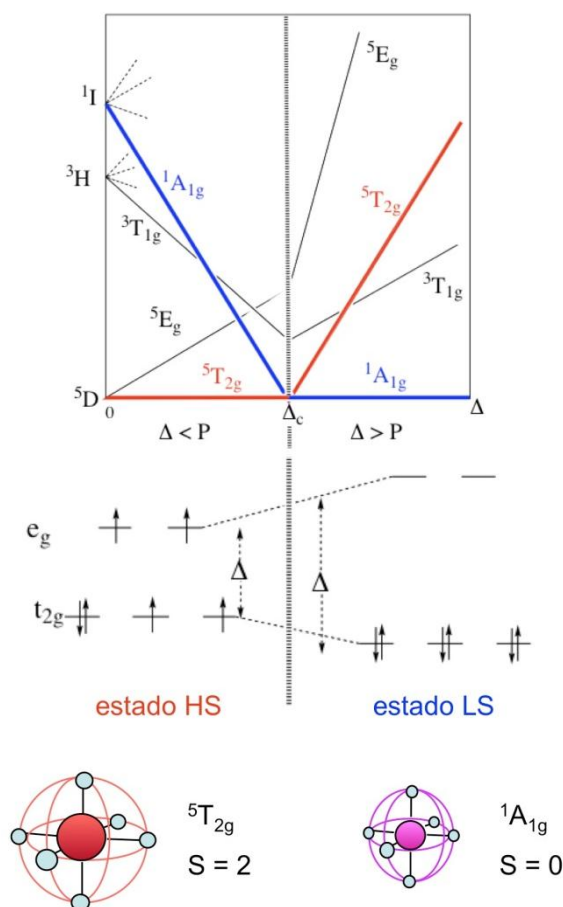


Figura 1. Diagrama Tanabe-Sugano simplificado ilustrando la dependencia relativa de los estados HS y LS y las configuraciones electrónicas correspondientes.

En el caso de compuestos de Fe(II) los ligandos de campo débil, como el H_2O , favorecen la estabilización del estado HS (cuyo estado fundamental es el $5T_{2g}$), mientras que al aumentar la fuerza del campo de ligandos el estado LS (cuyo estado fundamental es el $1A_{1g}$), se estabiliza automáticamente, disminuyendo su energía.

El fenómeno de las transiciones de espín puede considerarse como una transferencia electrónica intra-iónica, donde los electrones se mueven entre los orbitales e_g y t_{2g} . Dado que el subconjunto e_g tiene carácter antienlazante, su población/despoblación tiene lugar junto a un aumento/disminución de las distancias de enlace metal-ligando. Un cambio opuesto se da en la población del subconjunto t_{2g} que afecta a la retro-donación entre el ión metálico y los orbitales π^* vacantes de los ligandos. Ambos factores σ y π contribuyen al cambio de las distancias de enlace

metal-ligando. El cambio en las distancias de enlace metal-ligando, ΔR , es de aproximadamente 0.2, 0.15 y 0.10 Å para el Fe(II), Fe(III) y Co(II), respectivamente. Así pues, un cambio considerable de tamaño tiene lugar durante la transición de espín, no sólo en las distancias de enlace sino también en los ángulos. Consecuentemente, las moléculas experimentan un cambio drástico de Δ con la TS, que se estima de $\Delta_{LS}/\Delta_{HS} \approx (\Delta R_{HS}/\Delta R_{LS})^n$ con $n = 5-6$. Por ejemplo $\Delta_{LS} \approx 1.75\Delta_{HS}$ para el Fe(II). Esta estimación abandona la dependencia angular de Δ y considera que ΔR es el parámetro de cambio estructural más importante.^[16]

La fuerza del campo de ligandos depende no sólo del ligando coordinado al centro metálico sino también de la distancia de enlace metal-ligando. Al pasar al estado de LS las distancias Fe-N disminuyen, lo que implica un cambio en el orden de enlace y por lo tanto un aumento de la energía de vibración (fácilmente observado por las espectroscopias IR y Raman), como consecuencia del aumento de la constante de fuerza del enlace, f .

Así pues, cada estado de espín puede asociarse en primera aproximación a una parábola caracterizada por una energía potencial:

$$E_{p_i} = 1/2(f_i R_i^2) \quad i = HS, LS \quad (1)$$

R_i = distancia media Fe-N

Esta energía potencial representa esencialmente la energía electrónica de los estados HS y LS. Ambas parábolas están separadas en sus mínimos por las distancias R características para iones Fe(II), $R_{LS} \approx 2.0$ Å y $R_{HS} \approx 2.2$ Å (siendo $\Delta R_{HL} \approx 0.2$ Å). Estas curvas contienen información acerca de la energía vibracional. Así pues, dichas parábolas representan también el modo de vibración totalmente simétrico de octaedro (A_{1g}). Una representación de las energías E_{p_i} de las parábolas asociadas a los estados HS y LS frente a R se presenta en la figura 1.2. El desplazamiento horizontal de ambas parábolas corresponde a $\Delta R_{HL} \approx 0.2$ Å, mientras que el desplazamiento vertical indica que para una molécula aislada el estado LS está estabilizado con respecto al HS por una energía ΔE_{HL} .

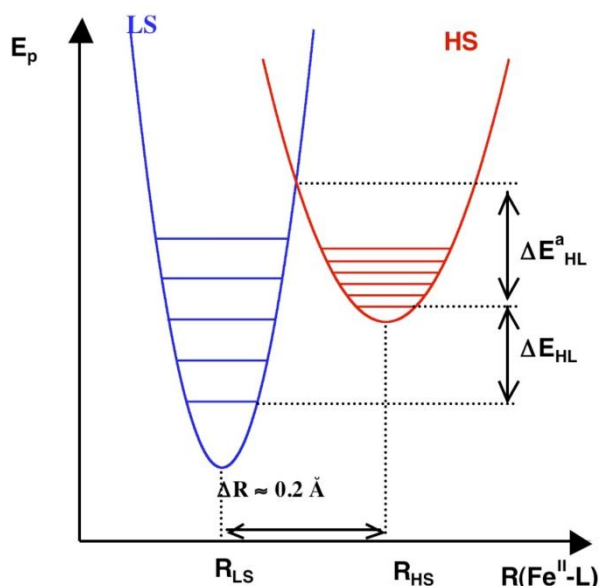


Figura 2. Curvas de energía potencial de los estados HS y LS mostrando la diferencia entálpica ΔE_{HL} , la energía de activación E_{HL}^a y los estados vibracionales correspondientes.

La energía vibracional de los diferentes niveles será:

$$E_{\text{i}}^{\text{vibr}}(n) = (n + 1/2) h\nu_i \quad \nu_i = 1/2\pi (f_i/m)^{1/2} \quad (\text{m es la masa reducida}) \quad (2)$$

Los niveles vibracionales se representan como líneas horizontales igualmente espaciadas dentro de las correspondientes parábolas (figura 2). Dado que $f_{\text{LS}} > f_{\text{HS}}$ el número de niveles vibracionales por unidad de energía es mayor para el estado HS que para el LS, es decir, la separación entre los diferentes niveles vibracionales es menor en el estado HS. Igualmente, la multiplicitad de espín del estado HS es mayor que la del estado LS.

A muy bajas temperaturas, la molécula se encuentra en el nivel vibracional fundamental ($n = 0$) del estado LS. A medida que aumenta la temperatura, la molécula va transformando la energía térmica aportada en energía vibracional ocupando niveles vibracionales excitados hasta alcanzar el punto de cruce de ambas parábolas donde se produce el cambio de estado de espín, en el que la geometría del estado precursor, el LS, y el sucesor, el HS, es la misma. De acuerdo con el principio de Franck-Condon es en este punto donde tiene lugar la transformación $\text{HS} \leftrightarrow \text{LS}$. Este punto de cruce, Δ_c , representa una región inestable donde las especies transitorias pueden cambiar su estado de espín.

El coste energético para salvar la diferencia entálpica, ΔE_{HL} , entre ambos estados es compensado por la diferencia de entropía de los mismos, que favorece la población del estado HS a altas temperaturas. Visto de otra forma, la molécula absorbe energía para compensar la diferencia entálpica ΔE_{HL} que desfavorece el estado HS. Dicha energía absorbida es de origen entrópico y tiene dos componentes diferentes. Por un lado, hay una componente electrónica relacionada con el cambio de multiplicidad de espín $(2S + 1)$ [HS ($S = 2$) y LS ($S = 0$) para el ión Fe(II)]:

$$\Delta S_{el.} = R \ln [(2S + 1)_{HS}/(2S + 1)_{LS}] = R \ln (5/1) = 13.45 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (3)$$

Por otro lado, hay una componente vibracional que deriva del mayor número de niveles vibracionales por unidad de energía (g_i) asociado al estado HS, dada la menor magnitud de la constante de fuerza de enlace f_{HS} :

$$\Delta S_{vibr.intr.} = R \ln (g_{HS}/g_{LS}) \quad (4)$$

El acceso experimental a la relación g_{HS}/g_{LS} conlleva serias dificultades pero es posible estimarla a partir de la entropía total obtenida de las medidas de calorimetría y del análisis de los espectros IR y/o Raman correspondientes a los estados HS y LS.^[17] Por consiguiente una TS térmicamente inducida es un proceso controlado por la entropía.

La influencia de la presión en la transición de espín también puede entenderse a partir de los pozos de potencial. Sin tener en cuenta la fuente de la presión (química o mecánica) el efecto principal de la presión es la desestabilización del estado HS, ya que el volumen de éste es mayor que el del LS. Así pues, la presión disminuye ΔR_{HL} y aumenta ΔE_{HL} , por lo que la parábola se desplaza verticalmente.^[18] Como consecuencia, la presión produce la disminución de la energía de activación, E_{HL}^a , correspondiente a la diferencia en energía entre el nivel vibracional $n = 0$ del estado HS y el punto de cruce definido por los dos pozos de potencial.

Generalmente, a temperaturas mayores de 100 K la energía térmica, $k_B T$, es mayor que la energía de activación, E_{HL}^a , hecho que determina la cinética de la conversión $HS \leftrightarrow LS$, incluso a presión atmosférica. Por ello la cinética del proceso se

caracteriza por una constante de velocidad, $k_{HL} \approx 10^6-10^8 \text{ s}^{-1}$, que garantiza el equilibrio termodinámico de las magnitudes físicas observadas.

Cuando la energía térmica es del orden o menor que la energía de activación, $k_B T \leq E_{HL}^a$, esta afirmación ya no es válida y la constante k_{HL} disminuye hasta valores del orden de $10^{-1}-10^{-7} \text{ s}^{-1}$, con lo que es posible “congelar” el estado HS a temperaturas donde no es estable, ya que la molécula no dispone de la energía suficiente para superar la barrera de paso E_{HL}^a desde el estado HS al LS.

A temperaturas del orden de 50-90 K es fácil estudiar las cinéticas de relajación, que en principio son de primer orden, pudiéndose correlacionar la variación térmica de k_{HL} en términos de la representación de Arrhenius.

Para temperaturas muy bajas, en los compuestos típicos de Fe(II) con transición de espín, se observa que el proceso de relajación ya no sigue una ley de Arrhenius pura, sino que se desvía, más cuanto menor es la temperatura, hasta observar una independencia térmica de $\ln(k_{HL})$, hecho que suele tener lugar por debajo de 40 K. De hecho por debajo de 30 K, k_{HL} es muy pequeña, $[k_{HL}(T \rightarrow 0)] \approx 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, e independiente de T, y el proceso de relajación tiene lugar esencialmente vía efecto túnel. La velocidad de relajación en la región túnel puede relacionarse con los desplazamientos “vertical” y “horizontal” de las curvas de energía potencial de los estados HS y LS a través del marco conceptual de los procesos de relajación no adiabáticos multifonónicos.^[19]

Sin embargo este no es el caso para compuestos de Fe(III) y Co(II), que normalmente presentan relajaciones muy rápidas incluso a temperaturas por debajo de 10 K. Para estos sistemas el cambio de energía configuracional es menor que para los compuestos de Fe(II), ya que el cambio en las distancias de enlace es mucho menor también. La relajación HS \leftrightarrow LS en compuestos con transición de espín es un proceso modelo que participa del comportamiento clásico y el mecano-cuántico, y ha sido estudiado en profundidad por Hauser y colaboradores entre otros.^[20]

1.1.2. Fotoconversión de estados de espín

La luz es un camino muy eficaz para “comunicarse” con un sistema molecular sobre todo cuando se trata de encontrar posibles aplicaciones tecnológicas. La foto-inducción de la TS fue observada por primera vez por primera vez por McGarvey y Lawthers en disolución a temperaturas relativamente altas,^[21] sin embargo, el tiempo de vida media de los estados inducidos era muy corto. Más adelante, en 1994, Decurtins y colaboradores observaron por primera vez el proceso de foto-inducción de la TS en estado sólido a bajas temperaturas para el complejo [Fe(1-propiltetrazol)₆](BF₄)₂.^[22] Al irradiar la muestra en el estado LS con luz verde ($\lambda = 514.5$ nm) a temperaturas por debajo de 50 K el color de la muestra pasa del púrpura del estado LS al blanco, propio del HS. El fenómeno fue denominado “light induced spin state trapping” (LIESST).

A temperaturas suficientemente bajas el estado LS está totalmente poblado y el espectro visible del sistema d^6 en simetría octaédrica se caracteriza por dos bandas relativamente intensas correspondientes a las transiciones $\nu_1(^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g})$ (≈ 12000 - 20000 cm^{-1}) y $\nu_2(^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g})$ (≈ 20000 - 25000 cm^{-1}) que, a menudo están enmascaradas por las bandas de transferencia de carga metal ligando TCML ($d_M \rightarrow \pi^*_L$).

La irradiación con luz verde estimula la transición $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$. El tiempo de vida media del estado excitado $^1T_{1g}$ es de tan sólo nanosegundos, por lo que el sistema se relaja rápidamente. Dicha relajación debería tener lugar normalmente al estado inicial $^1A_{1g}$. No obstante, existe una pequeña probabilidad de relajación a través de los estados de espín intermedio $^3T_{1g}$ y $^3T_{2g}$ por mecanismos de cruce entre sistemas (“intersystem crossing”, ISC) permitidos por acoplamiento espín-órbita de segundo orden. La relajación desde los estados de espín intermedio puede ocurrir de nuevo por medio de dos procesos ISC, uno implica la relajación al estado fundamental $^1A_{1g}$ y otro al metastable $^5T_{2g}$ donde las moléculas permanecerán atrapadas, siempre que $k_B T$ sea suficientemente menor que E^a_{HL} . A bajas temperaturas el estado metaestable $^5T_{2g}$ tiene un tiempo de vida media muy largo, dado que la relajación $^5T_{2g} \rightarrow ^1A_{1g}$ está prohibida. Una representación del fenómeno la encontramos en la figura 3, que a continuación, se muestra en la siguiente página.

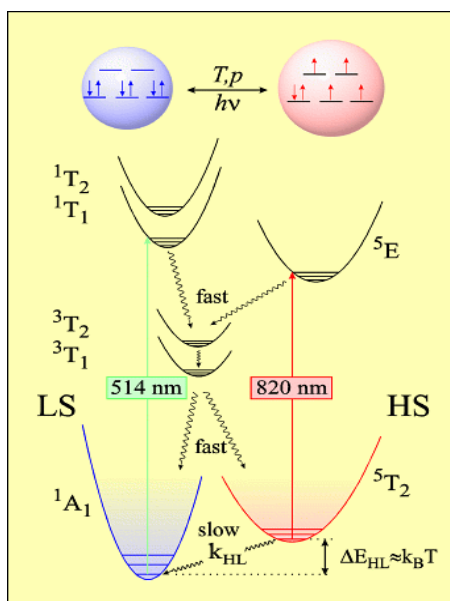


Figura 3. Esquema representativo del fenómeno de foto-inducción de una transición de espín, efecto LIESST.

La foto-excitación durante un período de tiempo suficiente, implica la población total del estado metaestable HS, $^5T_{2g}$, a costa del desdoblamiento del LS, con lo que se invierte la población de los estados. El estado metaestable HS puede volver al estado LS de partida irradiando con luz roja ($\lambda = 820 \text{ nm}$), el llamado efecto LIESST inverso ($^5T_{2g} \rightarrow ^3T_{1g} \rightarrow ^1A_{1g}$), o simplemente aumentando la temperatura.

El descubrimiento del efecto LIESST representó un avance importante en el estudio de la dinámica de la TS en estado sólido, dado que el rango de temperaturas en las cuales el equilibrio termodinámico podía ser foto-perturbado se extendió considerablemente. Desde entonces, el número de compuestos en los que se ha observado el efecto LIESST ha aumentado considerablemente.

El foto-control del estado de espín alimentó la idea de que los compuestos con TS podrían usarse como conmutadores ópticos en dispositivos de memoria. Sin embargo, el estado HS foto-inducido de la mayoría de los compuestos con TS se relaja al estado LS a temperaturas por debajo del nitrógeno líquido. Zarembowitch y colaboradores desarrollaron una estrategia alternativa para conseguir la foto-conversión de estados de espín llamada “ligand-driven light-induced spin changes” (LD-LISC).^[23] Esta aproximación requiere la síntesis de complejos en los que una modificación foto-inducida en uno o más de sus ligandos resulta en un cambio en el

campo de ligandos y produce la conversión del estado de espín del ión metálico. Esto permitiría la foto-inducción entre estados con tiempos de vida media más largos y a temperaturas mayores. Los autores arriba mencionados demostraron la viabilidad de esta aproximación empleando ligandos basados en moléculas foto-isomerizables cis-trans de tipo estilbena, como el 1-fenil-2-(4-piridil)etano (stpy), del cual se sintetizó el complejo $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2]$ en sus formas cis y trans (figura 4).

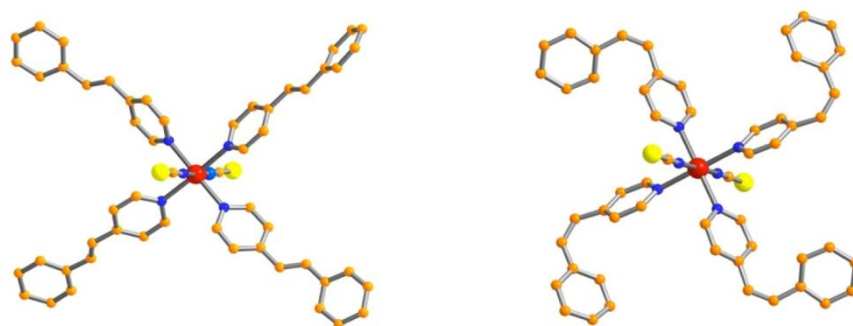


Figura 4. Estructuras moleculares de los isómeros del complejo $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2]$ mostrando las conformaciones trans (izquierda) y cis (derecha) del ligando 1-fenil-2-(4-piridil)etano (stpy). Código de colores: C naranja, N azul, S amarillo y Fe rojo.

El complejo $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCS})_2]$ presenta una transición de espín térmicamente inducida centrada alrededor de 108 K, mientras que el $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCS})_2]$ es HS en todo el rango de temperaturas. En principio, irradiando las muestras con luz de longitud de onda apropiada, a temperaturas justo por debajo de T_c , es posible inducir un cambio de espín en el sistema como resultado de la foto-conversión del ligando. En la práctica, el fenómeno no ha podido ser observado en el estado cristalino debido a las fuerzas mecánicas envueltas en el proceso de conversión cis-trans. Sin embargo, Boillot y colaboradores han observado el efecto LD-LISC a 140 K en películas de acetato de celulosa y a temperatura ambiente en una disolución de acetonitrilo.^[24]

1.1.3. Comportamiento colectivo del conjunto de centros activos: cooperatividad

Aunque el origen del fenómeno de transición de espín es puramente molecular la manifestación macroscópica del sólido es el resultado de la interacción cooperativa entre las moléculas que constituyen el material. La naturaleza cooperativa de la conversión de espín ha estimulado mucho interés dado que las transiciones de fase de

primer orden que se producen acompañadas de histéresis térmica confieren a estos materiales un cierto grado de memoria, que podría ser potencialmente aprovechada en futuras aplicaciones. La cooperatividad radica esencialmente en la diferencia de tamaño que presenta la molécula en cada uno de los estados de espín. Así pues, tiene un origen elástico que da lugar a interacciones de largo alcance. Estas interacciones podrían ilustrarse como una presión interna, que crece con el aumento de las especies LS e interactúa con todas las moléculas del cristal con la misma intensidad.^[25]

Es posible explicar el carácter continuo, discontinuo, histéresis o incluso la temperatura crítica $T_{1/2}$ (temperatura para la cual la fracción molar de especies HS y LS es 0.5) en términos de la termodinámica de transiciones de fase debida a Slichter y Drickamer.^[26]

Si se considera un número N de moléculas que pueden dar lugar a TS, cada molécula podrá existir en el estado HS o en el estado LS, de manera que podemos definir la fracción molar de las moléculas HS como γ_{HS} , siendo la fracción molar de moléculas LS = $1 - \gamma_{HS}$. En ausencia de interacciones intermoleculares podemos introducir en la expresión de la energía libre de Gibbs, G , un término para la entropía de mezcla, S_{mix} . Este término representa las diferentes posibilidades de distribución de las poblaciones HS (γ_{HS}) y LS ($1 - \gamma_{HS}$), para el total de moléculas N . La entropía de mezcla S_{mix} se expresa como:

$$S_{mix} = k [N \ln N - \gamma_{HS} N \ln \gamma_{HS} N - (1 - \gamma_{HS}) N \ln (1 - \gamma_{HS}) N] \quad (5)$$

que puede reescribirse como:

$$S_{mix} = -R[\gamma_{HS} \ln \gamma_{HS} - (1 - \gamma_{HS}) \ln(1 - \gamma_{HS})] \quad (6)$$

donde R es la constante de gases. S_{mix} es máxima para $\gamma_{HS} = 0.5$ y desaparece para $\gamma_{HS} = 0$ o 1 . Al tener en cuenta el término S_{mix} , la expresión de la energía libre de Gibbs queda:

$$G = \gamma_{HS} G_{HS} + (1 - \gamma_{HS}) G_{LS} - T S_{mix} \quad (7)$$

donde G_{HS} y G_{LS} corresponden a las energías libres de Gibbs para los estados electrónicos HS y LS, respectivamente. La derivada parcial de G con respecto a γ_{HS} es

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \gamma_{HS}}\right) = \Delta G + RT \ln\left(\frac{\gamma_{HS}}{1-\gamma_{HS}}\right) \quad (8)$$

La condición de equilibrio termodinámico para la TS a cualquier temperatura y presión es:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \gamma_{HS}}\right)_{T,P} = 0 \quad (9)$$

por lo que

$$\ln\left(\frac{1-\gamma_{HS}}{\gamma_{HS}}\right) = \frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

Teniendo en cuenta que $\Delta G = 0$ cuando $\gamma_{HS} = \gamma_{LS} = 0.5$ y que por tanto $T_{1/2} = \Delta H/\Delta S$, se obtiene

$$\gamma_{HS} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{1/2}}\right)\right]} \quad (11)$$

Las interacciones moleculares vienen reflejadas en el modelo de Slichter y Drickamer por un parámetro de interacción, G_{int} .

$$G_{int} = \Gamma \gamma_{HS} (1 - \gamma_{HS}) \quad (12)$$

donde Γ es el parámetro de la cooperatividad.

Tomando G_{LS} como el origen de energías, podemos escribir,

$$G = \gamma_{HS}\Delta H + \Gamma \gamma_{HS} (1 - \gamma_{HS}) + T[R\gamma_{HS}\ln\gamma_{HS} + R(1 - \gamma_{HS})\ln(1 - \gamma_{HS}) - \gamma_{HS}\Delta S] \quad (13)$$

Esta ecuación permite representar curvas de energía libre, G , frente a fracción molar de HS, γ_{HS} , para diferentes valores de ΔH , ΔS , Γ y T . Teniendo en cuenta de nuevo, la condición de equilibrio se llega a

$$\ln\left(\frac{1-\gamma_{HS}}{\gamma_{HS}}\right) = \frac{\Delta H + \Gamma(1-2\gamma_{HS})}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (14)$$

Si $\Delta G < 0$ el estado electrónico de las moléculas es HS y cuando $\Delta G > 0$ el estado de las moléculas es el LS. En condiciones de equilibrio termodinámico, $\Delta G = 0$ y $\gamma_{HS} = \gamma_{LS}$. Si además, se tiene en cuenta la influencia de la presión en la TS, se introduce un nuevo término en la ecuación, quedando:

$$\ln\left(\frac{1-\gamma_{HS}}{\gamma_{HS}}\right) = \frac{\Delta H + P\Delta V + \Gamma(1-2\gamma_{HS})}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (15)$$

Resumiendo, la ecuación de estado puede escribirse de la forma siguiente:

$$\ln[(1-\gamma_{HS})/\gamma_{HS}] = [\Delta H + P\Delta V + \Gamma(1-2\gamma_{HS}) - T\Delta S] / RT$$

siendo γ_{HS} la fracción molar de HS. ΔH y ΔS son las variaciones de entalpía y entropía por mol involucradas en la TS y se pueden obtener directamente a partir de las medidas de calorimetría (C_p vs. T), y ΔV es el cambio de volumen molar asociado a la TS que se suele obtener directamente de las medidas de difracción de Rayos X a bajas temperaturas (este término es despreciable a presión atmosférica). Es importante resaltar que la relación $\Delta H/\Delta S$ corresponde a la temperatura característica de la transición, T_c o $T_{1/2}$, a la cual $\gamma_{HS} = \gamma_{LS} = 0.5$, y se obtiene directamente de la curva de conversión de espín. Por otro lado, se considera que el término $P\Delta V$ es puramente entálpico y aumenta principalmente la diferencia de energía libre entre las fases HS y LS.

El parámetro de la cooperatividad, Γ , representa la tendencia que tiene una molécula o centro activo, en un estado de espín determinado, a rodearse de moléculas o centros activos con el mismo espín. Por tanto, Γ es un reflejo de la eficacia con que se transmiten a lo largo del cristal los cambios estructurales asociados a la transición de espín vía interacciones intermoleculares y es responsable de la manifestación cooperativa de las propiedades físicas del sistema.

La ecuación de estado hace posible estimular los comportamientos más representativos de las curvas TS, que van desde la transición gradual o equilibrio de espín ($\Gamma = 0$) a una transición de primer orden y con histéresis ($\Gamma > 2RT_c$) (figura 5 izquierda y centro, respectivamente). Si se modifica esta ecuación de la manera

conveniente pueden estimularse también transiciones incompletas con fracciones residuales de HS y/o LS a temperaturas bajas y altas respectivamente, o incluso transiciones en dos etapas (figura 5 derecha).

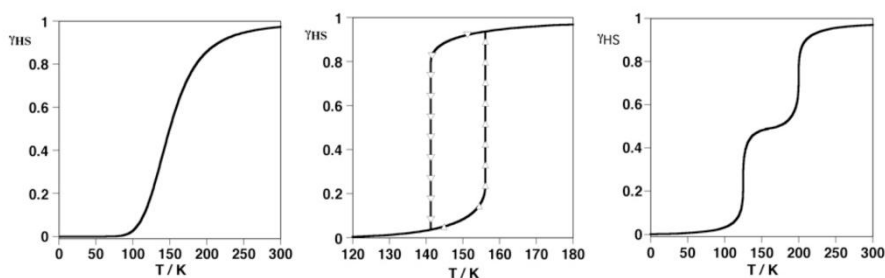


Figura 5. Tipos principales de curvas de transición de espín representadas en la forma de γ_{HS} frente a T: gradual (izquierda), abrupta y con histéresis (centro) y en dos etapas (derecha).

El parámetro γ_{HS} se obtiene normalmente a partir de medidas magnéticas, espectroscopía Mössbauer (en el caso de compuestos con hierro), espectroscopía electrónica (en el visible) y vibracional o incluso a partir de medidas de difracción de Rayos X.

Este modelo, al igual que otros equivalentes explica los aspectos principales de la transición de fase. Por lo tanto, es insensible con respecto a pequeñas modificaciones estructurales y electrónicas, que afectan drásticamente a la cooperatividad y al campo de ligandos del centro metálico. Estas modificaciones vienen inducidas normalmente por grupos voluminosos, o ligandos capaces de dar lugar a apilamiento π o a interacción por puentes de H, pero también por la presencia de moléculas de disolvente y aniones en la red cristalina.

Otro punto importante es la aparición de polimorfismo, que puede surgir a raíz de pequeñas diferencias en el proceso de cristalización, tales como temperaturas distintas, métodos distintos, mezclas de disolventes, etc. Por desgracia, la racionalización de estos factores es relativamente difícil, dado que no son siempre coherentes de un sistema a otro y por lo general son impredecibles. La mayoría de estos aspectos se ilustran en el subapartado dedicado a los compuestos monoméricos.

1.1.4. Detección de la transición de espín

Las técnicas experimentales que se emplean en la caracterización de los materiales con transición de espín pueden agruparse según el tipo de información que proporcionen.

Por un lado se emplean técnicas para investigar las configuraciones electrónicas de los centros TS, entre las que se encuentran la espectroscopía UV-Visible, la espectroscopía IR, la espectroscopía Mössbauer y las medidas de susceptibilidad magnética. Por otro lado, encontramos técnicas que permiten obtener los parámetros termodinámicos asociados a la TS, entre las que se encuentran las medidas de calorimetría (DSC). Por último, los métodos de resolución estructural permiten estudiar los cambios estructurales que tienen lugar en la esfera de coordinación de los centros TS, así como cambios en la red cristalina. Entre los distintos métodos encontramos la difracción de Rayos X (para polvo y monocristal), estudios de radiación sincrotrón (XAS o “X-ray Absorption Spectroscopy”, EXAFS o “Extended X-ray Absorption Fine Structure”, XANES o “X-ray absorption near edge structure”, NFS o “Nuclear Forward Scattering”).^[27]

Además de las técnicas arriba mencionadas, el desarrollo y el avance en el estudio de las transiciones de espín ha comenzado a hacer uso de técnicas no tan convencionales que permiten obtener información y realizar un seguimiento de la conversión, como por ejemplo la resonancia magnética nuclear (RMN), la resonancia paramagnética electrónica (EPR, sólo para compuestos de Fe(III) y Co(II)), la elipsometría, la espectroscopía de aniquilación de positrones (PAS) o la rotación del espín muónico (MuSR).^[27]

1.2. Antecedentes

En la década de 1930, Cambi y col. observaron por primera vez las propiedades magnéticas anómalas de algunos complejos N,N' sustituidos de tris(ditiocarbamato)hierro(III).^[28] Al mismo tiempo, Pauling y col. encontraron comportamientos magnéticos anómalos similares en hidróxidos de ferrihemoproteína.^[29] Tuvieron que pasar dos décadas hasta que los fundamentos de la teoría del campo de ligandos fueron establecidos para dar explicación a estos

comportamientos anómalos. Fue entonces cuando Orgel sugirió como posible causa la existencia de un equilibrio entre estados de espín.^[30] Poco después, Griffith y col. observaron dicho equilibrio térmico entre estados de espín en muchas hemoproteínas.^[31] Por su parte, Martin, White y col. publicaron la primera interpretación teórica del comportamiento magnético de los complejos de tris(ditiocarbamato)hierro(III).^[32]

En 1964 Baker y Bobonich describieron un inusual comportamiento cooperativo en los complejos $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2]$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) y $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ (donde phen = 1,10-fenantrolina y bipy = 4,4'-bipiridina), que representan los primeros sistemas con transición de espín de hierro(II), pese a no llegar a asociarlo con una transición de espín entre los estados de espín $S = 0$ y $S = 2$ propios del Fe(II).^[33] Serían König y Madeja quienes tres años después establecieron definitivamente la naturaleza de la transición de espín en dichos complejos mediante el estudio completo de sus propiedades magnéticas y de los espectros Mössbauer correspondientes.^[34] Poco después, Barefield, Busch y Nelson,^[35] por un lado, y Sacconi^[36] por otro, revisaron toda la fenomenología relativa a los complejos de hierro, cobalto y níquel que presentaban momentos magnéticos anómalos.

Durante la década de 1970 el número de compuestos que presentaban transición de espín, así como el número de estudios detallados sobre sus propiedades físicas se vio incrementado rápidamente. La prueba de ello son los trabajos de revisión publicados por H. Goodwin (1976),^[37] P. Gülich (1981)^[38] y E. König y col. (1985)^[39] donde se recoge la mayor parte de los trabajos publicados durante dicho periodo. Desde entonces ha aumentado considerablemente el número de científicos interesados en esta disciplina, así como el número de artículos publicados sobre la misma.^[27]

El grado de conocimiento alcanzado en los últimos años permite vislumbrar la utilización de compuestos con transición de espín como materiales para la construcción de una variedad de dispositivos magnéticos, electrónicos y ópticos. Por ejemplo, los polímeros de coordinación 1D de fórmula general $[\text{Fe}(4\text{-Rtrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ (4-Rtrz = 4-sustituido-1,2,4-triazol) se están investigando como agentes de contraste en la generación de imágenes por resonancia magnética.^[40] También se han realizado

prototipos de pantallas térmicas para almacenar información gracias al cambio de color que manifiestan algunos complejos de transición de espín.^[41] Asimismo, se investiga la influencia que tiene el cambio de estado de espín en otros materiales de interés tecnológico como cristales líquidos^[42] o en materiales optoelectrónicos susceptibles de presentar óptica no lineal.^[43] Recientemente se ha publicado la primera evidencia de biestabilidad térmica en la constante dieléctrica del material como consecuencia de una transición de espín, hecho que abre una nuevas posibilidades respecto al almacenamiento de información en este tipo de materiales.^[44] Otro aspecto interesante es la utilización de unidades de transición de espín en la construcción de redes porosas metalorgánicas anfitrionas capaces de albergar moléculas invitadas. Las unidades que transitan actúan como sensores conmutando el estado de espín como consecuencia de la interacción anfitrión-invitado.^[45]

En este apartado se pretende mostrar una visión general, aunque no exhaustiva, de los antecedentes de la transición de espín desde el punto de vista fenomenológico. Para ello en primer lugar se presentan los sistemas monoméricos y los aspectos más relevantes que afectan a la transición de espín en estos compuestos, como son las interacciones intermoleculares y la forma en que éstas afectan a la cooperatividad, el polimorfismo, la influencia de las moléculas de disolvente y de los aniones no coordinados. Y en segundo lugar se presentan los sistemas poliméricos que surgen del afán de obtener sistemas de transición de espín en los que se puedan modular de forma controlada estos aspectos.

1.2.1. Compuestos monoméricos de transición de espín

1.2.1.1. Interacciones intermoleculares y cooperatividad

En los compuestos monoméricos la cooperatividad depende exclusivamente de las interacciones intermoleculares. Desde un punto de vista químico es posible diseñar y sintetizar series de complejos mononucleares con el objeto de mostrar los efectos de las fuerzas cohesivas en la curva de conversión de espín. Estas fuerzas provienen, principalmente, de la formación de puentes de hidrógeno, interacciones aromáticas π - π e incluso interacciones metalofílicas. Los compuestos con fórmula general $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$, donde $\text{L} = 2,2'$ -bistiazolina (btz),^[46] 1,10-fenantrolina (phen)^[47] y dipirido[3,2-a:2'3'-c]fenacina (dppz)^[48], representan un buen ejemplo ilustrativo. Éstos muestran el papel que juegan las interacciones π - π en la conversión de espín, ya que el ligando btz es alifático, el ligando phen es aromático y el ligando dppz es un ligando aromático extendido (figura 6).

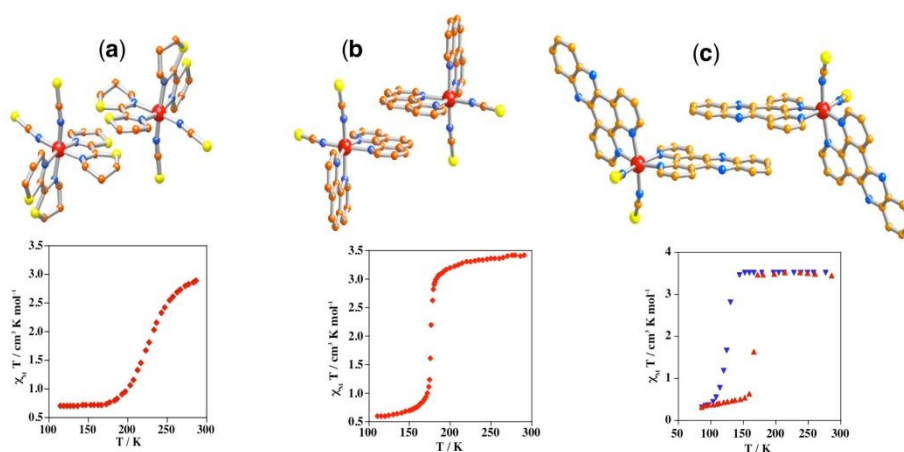


Figura 6. Interacciones intermoleculares y naturaleza de la conversión de espín, representada por el producto de la susceptibilidad magnética, χ_M , por la temperatura, T , frente a T , para los complejos $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$ ($\text{L} = \text{btz}$ (a), phen (b), dppz (c)).

El análisis del empaquetamiento cristalino muestra que para el derivado con btz no existen interacciones intermoleculares significativas, en contraste con el complejo con phen en el cual se observa un importante número de interacciones π . Ésta situación está mucho más acentuada en el caso del derivado de dppz. Para estos compuestos la respuesta magnética está relacionada con la extensión y magnitud de sus interacciones intermoleculares. Efectivamente, se obtienen transiciones de espín

continuas, discontinuas y discontinuas con un bucle de histéresis, de unos 40 K, para los derivados de btz, phen y dppz, respectivamente.

Es importante resaltar que aunque el derivado de dppz tiene una molécula de disolvente, piridina, esta molécula no juega un papel relevante en las interacciones intermoleculares.

1.2.1.2. Polimorfismo y transición de espín

El efecto del polimorfismo en el comportamiento de la transición de espín se conoce desde los primeros estudios del sistema clásico de $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCX})_2]$ ^[33,49], donde L = phen (X = S, Se) o 2,2'-bipy (X = S), realizado por König y col. La diferencia entre los distintos polimorfos surge del método preparativo utilizado (extracción, precipitación, etc.), el cual influye en la forma abrupta de la curva de magnetismo así como en las moléculas de espín alto residual a temperaturas inferiores a T_c (temperatura crítica de transición). Por ejemplo, el llamado polimorfo I del derivado de phen, obtenido por extracción de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCX})_2$ en un Soxhlet con acetona durante tres semanas, muestra una transición de espín completa y bastante abrupta a $T_c \approx 176$ K con 1 K de histéresis. Por el contrario, la forma precipitada, conocida como polimorfo II, es menos cooperativa. Ésta no presenta histéresis y aproximadamente el 16% de las moléculas permanecen en el estado de espín alto por debajo de $T_c \approx 176$ K. Los estudios magnéticos y cristalográficos realizados sobre muestras constituidas por monocristales,^[47] obtenidos 20 años después a partir del método de difusión lenta, confirman que la forma precipitada y los monocristales obtenidos corresponden al polimorfo II. El efecto del polimorfismo sobre la transición de espín fue previamente observado también en el sistema tris(1-pirrolidinditiocarbamato)hierro(III). La síntesis de este compuesto a partir de una mezcla etanol-cloroformo^[50] da lugar a una forma de espín alto, mientras que en una mezcla cloroformo-tolueno^[51] se obtiene una forma con transición de espín.

Probablemente el primer ejemplo de polimorfismo totalmente caracterizado en un complejo de hierro(II) con transición de espín corresponde al sistema $[\text{Fe}(\text{bt})_2(\text{NCS})_2]$ (bt = 2,2'-bistiazolina). Los monocristales del polimorfo A, muestran una transición de espín fuertemente cooperativa centrada a 176.5 K con una histéresis de

10 K de ancho. Éstos se obtienen mediante evaporación lenta de una disolución de etanol a 78 °C. El polimorfo B, que es de espín alto en todo el rango de temperaturas, se obtiene por evaporación lenta de la disolución de etanol a temperatura ambiente.^[52] Ambos polimorfos cristalizan en el mismo grupo espacial, P-1, pero difieren significativamente en sus parámetros cristalinicos, lo cual se refleja en el distinto empaquetamiento molecular. Estas diferencias afectan directamente al centro $[\text{FeN}_6]$ de ambos polimorfos. Por ejemplo, el polimorfo B muestra unas distancias de enlace promedio Fe-N mayores y por tanto una fuerza del campo de los ligandos más débil (aprox. 5-6%).

Otro ejemplo importante de análisis exhaustivo realizado por Matouzenko y col. estudia la estructura cristalina de tres polimorfos del complejo fac- $[\text{Fe}(\text{dppa})(\text{NCS})_2]$ donde dppa = (3-aminopropil)bis(2-piridilmetil)amina). Estos tres polimorfos difieren en sus propiedades magnéticas: el polimorfo A (P-1) presenta transición de espín con $T_c \approx 150$ K, el polimorfo B ($P2_1/c$) es paramagnético y el polimorfo C (Pbca) presenta una transición de espín abrupta centrada a 116 K con 8 K de histéresis.^[53]

Más recientemente nuestro grupo publicó las propiedades estructurales, magnéticas, calorimétricas y foto-magnéticas del sistema de transición de espín $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCX})_2]$ donde abpt = 4-amino-3,5-bis(2-piridinil)-1,2,4-triazol y X = NCN, S o Se.^[54] Para los derivados de NCS^- y NCSe^- se obtienen cristales de color rojo o naranja dependiendo de la naturaleza de la mezcla de disolventes. El uso de una disolución de cloroformo-metanol favorece la formación de los cristales rojos del polimorfo A con transición de espín para los derivados de NCS^- y NCSe^- , mientras que el uso de una disolución de agua-metanol favorece la formación de los cristales de color naranja del polimorfo B, paramagnético en todo el rango de temperatura. Los cuatro compuestos cristalizan en el sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$. Estos compuestos son muy parecidos, sin embargo, se puede observar que: las distancias de enlace promedio Fe-N son significativamente más cortas para los polimorfos rojos (≈ 0.03 Å) y que, el ángulo diedro definido por el anillo de piridina no coordinado, con el resto del ligando abpt es de 8.3° en el polimorfo A, indicando que esta molécula puede ser considerada casi plana mientras que este ángulo es 34.5° en el polimorfo B. La casi planaridad de la molécula del polimorfo A proviene de la formación de un puente de hidrógeno

intramolecular entre el átomo de nitrógeno del anillo piridina no coordinado y el átomo de hidrógeno del grupo 4-triazolamina (figura 7).

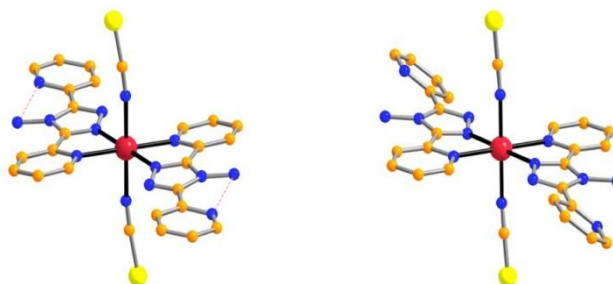


Figura 7. Estructura molecular de $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCX})_2]$, polimorfo A (izquierda) (la línea discontinua representa los puentes de hidrógeno intramoleculares) y polimorfo B (derecha).

Esta singularidad también es la causante del diferente empaquetamiento cristalino. Así pues, mientras el polimorfo A define una red unidimensional de moléculas el polimorfo B da lugar a una red bidimensional (Figura 8).

La influencia de la presión en el comportamiento térmico del polimorfo B (derivado con NCS^-) también se ha investigado.^[54c] Este compuesto permanece en el estado de espín alto hasta una presión de 0.4 GPa y a partir de ésta presenta sucesivamente transiciones de espín mas completas con temperaturas críticas mayores, indicando una dependencia lineal de T_c con la presión. Es importante mencionar que el comportamiento de la transición de espín de este compuesto a 1.05 GPa es similar al que se obtiene para el polimorfo A homólogo a presión atmosférica.

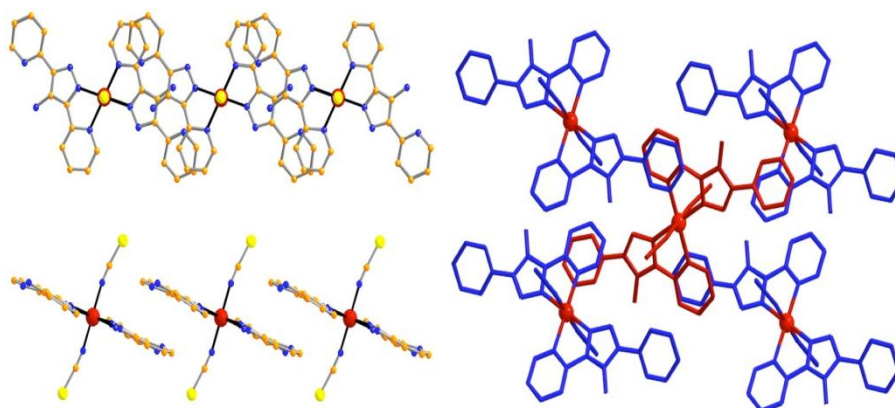


Figura 8. Empaquetamiento cristalino de $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCX})_2]$, polimorfo A (izquierda) y polimorfo B (derecha). El polimorfo A define una red 1D de moléculas en la cual el ligando abpt interacciona con las moléculas adyacentes mediante interacciones π . El polimorfo B define redes 2D en las cuales cada complejo interacciona con cuatro vecinos mediante apilamiento π .

El compuesto $\{\text{Fe}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2(\text{phen})\}$ (donde $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]^-$ es dihidrobis (pirazolil)borato) representa un ejemplo de polimorfismo diferente. Este compuesto y su homólogo $\{\text{Fe}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2(\text{bipy})\}$ presentan transición de espín inducida por la temperatura y la luz,^[55] con $T_c \approx 160$ K para el derivado de bipy y $T_c \approx 163.7$ K para el derivado de phen, ésta última, más cooperativa, muestra un ciclo de histéresis de 3.8 K. La estructura cristalina de ambos compuestos se ha estudiado en el estado de espín alto y bajo (figura 9). Ambos cristalizan en el sistema monoclinico, grupo espacial $C2/c$, mostrando un empaquetamiento cristalino muy similar, aunque el derivado de phen muestra además un apilamiento π - π .

El derivado de bipy presenta el mismo grupo espacial en ambos estados de espín, mientras que el derivado de phen muestra una pérdida de simetría provocada por el cambio de espín. El nuevo grupo espacial es $P-1$, con un volumen de celda unidad de la mitad del correspondiente en el estado HS. En la estructura LS las interacciones π - π son más intensas y las distancias entre dos grupos phen adyacentes son ligeramente diferentes ($a \neq b$) (Figura 9 b). Esta pérdida de simetría en la red conlleva también una pérdida de la simetría molecular C_2 . Cuando se irradia el derivado de phen con luz roja ($\lambda = 633$ nm) a 30 K, el compuesto cambia cuantitativamente desde el estado de espín bajo al alto, sin embargo, el grupo espacial del estado fotoinducido permanece $P-1$ en lugar de cambiar de nuevo a $C2/c$. Este es el primer ejemplo en el que los estados HS foto- y térmicamente inducidos presentan estructuras distintas y por lo tanto diferentes polimorfos.^[55c]

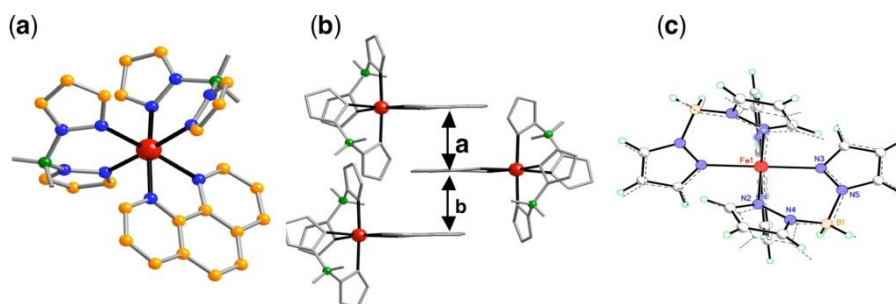


Figura 9. a) Estructura molecular de $\{\text{Fe}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2(\text{phen})\}$, b) vista esquemática de las interacciones π - π y c) solapamiento de los dos polimorfos de espín alto mostrando la pérdida de la simetría molecular C_2 .

1.2.1.3. Influencia de las moléculas de disolvente sobre la transición de espín

La influencia de las moléculas de disolvente de cristalización sobre el comportamiento de la transición de espín se conoce desde los primeros estudios del fenómeno de conversión de espín. A pesar de ello, hay muy pocas investigaciones sistemáticas dedicadas a este tema. Uno de los ejemplos mejor documentados que ilustra esta influencia, es el del compuesto $\{[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2\} \cdot \text{solv}$ (donde pic = 2-aminometilpiridina). Las propiedades del estado fundamental de este complejo dependen de la naturaleza de las moléculas de disolvente. La temperatura crítica, T_c , de la transición aumenta en el siguiente orden: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (121 K) < CH_3OH (150 K) < $2\text{H}_2\text{O}$ (histéresis, $T_c \downarrow = 204$, $T_c \uparrow = 295$ K). Los tres compuestos solvatados muestran estructuras cristalinas diferentes, siendo monoclinico, $P2_1/c$, ortorrómbico, $Pbca$ y triclinico, $P1$ para los derivados de etanol, metanol y agua, respectivamente. Los ligandos adoptan una conformación *mer* en los dos primeros solvatos y *fac* en el tercero. Las fuerzas cohesivas tienen lugar por medio de una red bidimensional de puentes de hidrógeno similar para los dos primeros solvatos, los cuales implican a los grupos amino, $-\text{NH}_2$, el contraión cloruro, Cl^- y el grupo OH. La formación de los puentes de hidrógeno en el dihidrato es bastante diferente debido a la conformación *fac* de los ligandos y no implica a los aniones. Bürgui y col. han reinvestigado una serie de solvatos diferentes en el complejo $\{\text{Fe}(\text{pic})_3\}\text{Cl}_2 \cdot \text{solv}$, donde solv = etanol, metanol, 1-propanol, 2-propanol, tert-butanol y alcohol alílico. Estos autores encontraron que a pesar del diferente tamaño de las moléculas de disolvente, las seis estructuras cristalinas se agrupaban en solo dos grupos espaciales con estructuras moleculares y empaquetamientos cristalinos relativamente próximos. Por el contrario, no existe ninguna relación entre el comportamiento magnético y la estructura.^[56]

En el sistema $[\text{Fe}(\text{tap})_2(\text{NCS})_2] \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ (tap = 1,4,5,8-tetraazafenantreno) las moléculas de disolvente no interactúan significativamente con los centros que transitan. Sin embargo, este sistema muestra cómo pequeñas variaciones en el contenido del disolvente dan lugar a cambios drásticos en el empaquetamiento cristalino y por tanto en el comportamiento de la transición de espín. El solvato con $n = 1/2$ cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $C2/c$ con $Z = 8$, mientras que el solvato con $n = 1$ cristaliza en el sistema triclinico, grupo espacial $P-1$ con

$Z = 2$. El empaquetamiento cristalino de ambos solvatos difiere considerablemente y esencialmente modula la distorsión molecular. El solvato con $n = 1$ presenta una distorsión ligeramente menor del centro $[\text{FeN}_6]$, en particular de la distorsión trigonal del parámetro ϕ que tiene un valor de 8° en el estado HS y de 3° en el LS. Para el solvato $n = 1/2$ el parámetro ϕ tiene un valor de 15.8° , un valor que es significativamente más grande que el del solvato $n = 1$. Es más, las distancias de enlace Fe-N también son más grandes para el solvato de $n = 1/2$ ya que estas distancias están relacionadas con el parámetro ϕ . Por tanto, el solvato $n = 1/2$ es paramagnético mientras que el solvato $n = 1$ presenta una transición de espín continua ($T_c = 168 \text{ K}$)^[57] (figura 10).

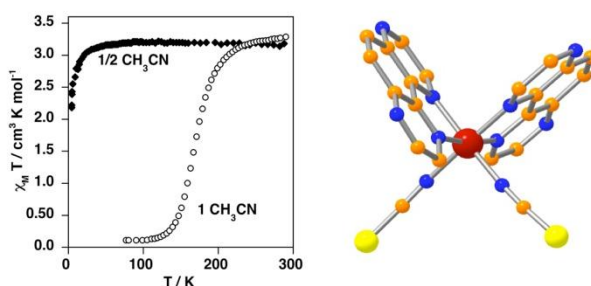


Figura 10. Comportamiento magnético del compuesto $[\text{Fe}(\text{tap})(\text{NCS})_2] \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ ($n=0.5, 1$).

El complejo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^2)(\text{Him})_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}^2 = \text{N,N}'\text{-4-cloro-o-fenilenbis(3-metoxisalicilidenimina)}$, Him = imidazol) pierde la molécula de agua de cristalización dando la especie anhidra. Esta pérdida de agua ocurre a temperaturas superiores a 75°C o a vacío a temperatura ambiente. La figura 11 muestra la desaparición progresiva de la transición de espín durante el aumento del vacío en el criostato. Este proceso es totalmente reversible y el compuesto recobra la misma transición de espín después de exponerlo al aire así como después de la realización de muchos ciclos de hidratación-deshidratación.

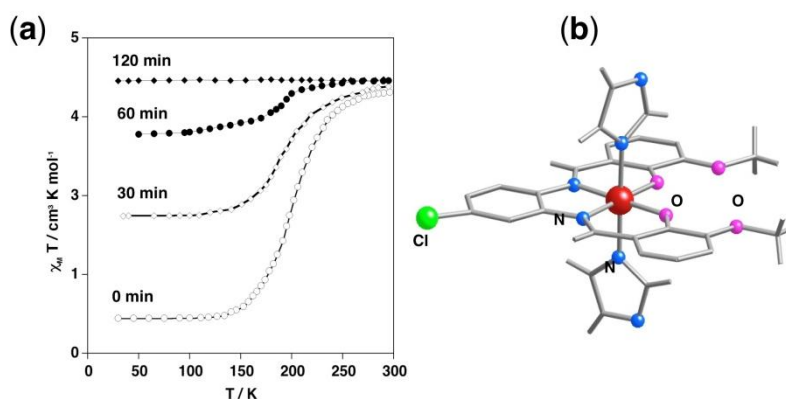


Figura 11. Dependencia térmica de $\chi_M T$ en función del tiempo de vacío (a) y estructura molecular propuesta (b) para el compuesto $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^2)(\text{Him})_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

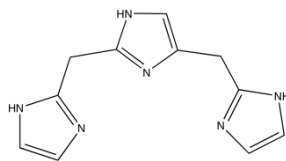
Aunque la estructura cristalina de este compuesto es desconocida, muy probablemente la molécula de agua esté interaccionando mediante puentes de hidrógeno con el grupo NH del ligando imidazol el cual está en la posición apical del centro de coordinación $[\text{FeN}_6]$ (figura 1.11 derecha). La proximidad de esta interacción del nitrógeno coordinado, $\text{NH} \cdots \text{OH}_2$, debería afectar drásticamente al estado de espín del átomo hierro(III).^[58] Un comportamiento similar se ha observado para el polímero de coordinación 2D $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (btr = 4,4'-bistriazol).^[59]

1.2.1.4. Influencia de los aniones no coordinados sobre la transición de espín

La influencia de los aniones no coordinados se publicó por primera vez para las sales del complejo catiónico $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ (terpy = 2,2':6',2''-terpiridina)^[60] y después para los sistemas de hierro(II) $[\text{Fe}(\text{paptH})_2]^{2+}$ (paptH = 2-(2-piridinil amino)-4-(2-piridinil)tiazol)^[61] y $[\text{Fe}(\text{pic})_3]^{2+}$. Para las sales de $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{X}_2$ con $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- o I^- , la transición se hace más completa y abrupta conforme disminuye el tamaño del haluro.^[62]

Actualmente hay un número abundante de sales de hierro(II), hierro(III) y cobalto(II) que ilustran el efecto de los aniones no coordinados en el proceso de la transición de espín. Quizás uno de los estudios más sistemáticos en relación al papel del anión, publicado por Tuchagues y col., corresponde al sistema $[\text{Fe}(\text{TRIM})_2](\text{A})_x \cdot \text{Solv}$ donde TRIM es el ligando tetradentado 2,5-bis-(2-imidazolilmetil)imidazol (esquema 1) y A es F^- , Cl^- , Br^- (Solv = MeOH), I^- (Solv = MeOH), ClO_4^- (Solv = 1/2MeOH), BPh_4^- (Solv =

MeOH), SO_4^{2-} (Solv = MeOH), HCOO^- (Solv = MeOH) y CH_3COO^- o combinaciones de aniones ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, $\text{ClO}_4^-]$ y $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO}^-$, $\text{ClO}_4^-]$).^[63]



Esquema 1. Ligando 2,5-bis-(2-imidazolilmetil)imidazol.

La variación de las propiedades de la transición de espín en esta serie es considerable, los valores de T_c abarcan un rango de temperatura comprendido entre 60 K y más de 400 K, que se muestran a continuación en la página siguiente con la figura 12.

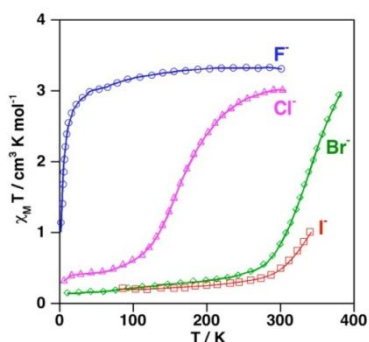


Figura 12. Comportamiento magnético de $[\text{Fe}(\text{TRIM})_2(\text{X})_2] \cdot \text{Solv}$ para $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$.

Los compuestos con perclorato y formiato son esencialmente de espín bajo a temperatura ambiente. La información estructural obtenida a partir de la difracción de rayos X sobre monocristal solo fue posible para los derivados de F^- , Cl^- , ClO_4^- y HCOO^- . El complejo catiónico es esencialmente el mismo para todos los sistemas pero, naturalmente, difiere en las distancias y los ángulos de enlace de acuerdo con el estado de espín de cada derivado. El empaquetamiento cristalino se lleva a cabo por medio de interacciones por puente de hidrógeno. Cada complejo catiónico está conectado a seis aniones y cada anión a tres complejos catiónicos definiendo dos redes 3D independientes mutuamente interpenetradas mantenidas por los puentes de hidrógeno. Más exactamente estos puentes de hidrógeno implican a los aniones y a los grupos NH periféricos de los anillos imidazol (figura 13).

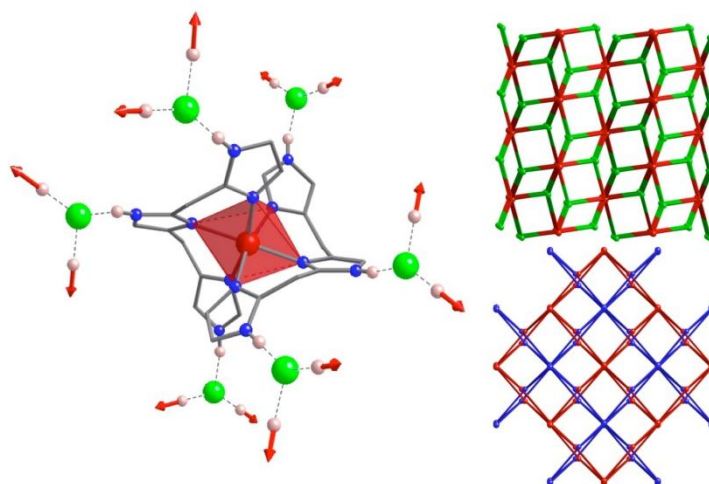


Figura 13. Estructura molecular de $[\text{Fe}(\text{TRIM})_2(\text{F})_2]$ mostrando la conexión de los puentes de hidrógeno (las líneas discontinuas y las flechas indican la dirección de estas conexiones) (izquierda). Topología de la red de puentes de hidrógeno y la interpenetración de dos redes (derecha). Las esferas verdes y rosas representan a los haluros y los átomos de hidrógeno, respectivamente.

En el derivado de perclorato las moléculas de MeOH no participan en los puentes de hidrógeno como lo hacen en el derivado de formiato. Sin embargo, en este último caso el MeOH no interacciona directamente con los cationes. En la serie de los haluros, donde los complejos catiónicos están directamente conectados a los haluros a través de los grupos NH de los ligandos imidazol, Tuchagues y col. han correlacionado el aumento de los valores de T_c con la disminución de la electronegatividad del haluro. El efecto inductivo de los aniones se transmite a los nitrógenos coordinados a través de los puentes de hidrógeno y los anillos imidazol. Consecuentemente, la basicidad de los átomos de nitrógeno coordinados depende de la electronegatividad de los aniones. Así pues, el derivado de F^- es de espín alto, y los derivados de Cl^- , Br^- y I^- presentan transición de espín con $T_c \approx 165$, 330 y 370 K, respectivamente. Es interesante destacar que el estado de espín bajo predomina con los aniones tetraédricos y más voluminosos, BPh_4^- , SO_4^{2-} y ClO_4^- .

1.2.2. Compuestos poliméricos de transición de espín

La observación de cooperatividad asociada a la transición de espín en complejos monoméricos y su racionalización en términos de interacciones intermoleculares efectivas, conduce a la idea de que la cooperatividad pueda verse incrementada sustancialmente haciendo uso de ligandos puente para formar complejos poliméricos. En éstos, la propagación de los cambios estructurales moleculares inducidos por el cambio de espín debería tener lugar de una forma más efectiva, dado que las interacciones entre los iones metálicos que cambian de estado de espín están conectados por enlaces de coordinación, más intensos y predecibles que las interacciones intermoleculares. En este apartado presentamos un estudio exhaustivo de los sistemas poliméricos en orden creciente de dimensionalidad, es decir, cadenas, planos y por último redes tridimensionales.

1.2.2.1. Compuestos unidimensionales

Se puede distinguir tres tipos de compuestos de transición de espín unidimensionales (1D) dependiendo de la naturaleza de los grupos N-dadores implicados en los puentes, esto es triazol, tetrazol o piridina. Los más estudiados han sido los derivados de triazol. El primer compuesto de transición 1D, $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (Htrz = 1,2,4-triazol, trz^- = triazolato), fue publicado por Haasnoot y col. en 1977.^[64] La estructura de este compuesto microcristalino se dedujo por medidas EXAFS^[65] y XAS^[66] y consiste en un triple puente triazol-triazolato entre los iones hierro(II) (figura 14). Las sales de este polímero catiónico con ClO_4^- y PF_6^- fueron publicadas por Sugiyarto y Goodwin.^[67]

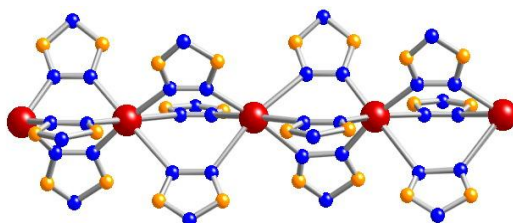


Figura 14. Fragmento del polímero 1D $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3]^{2+}$.

Estas sales y las relacionadas de fórmula $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{A})_2$ (siendo A el anión) han sido objeto de intensos estudios debido a sus interesantes propiedades.^[68] Del mismo modo, los ligandos triazol sustituidos, como 4-amino-1,2,4-triazol,^[69] 4-(2'-hidroxiethyl)-

1,2,4-triazol (hyetrz), y 4-(3'-hidroxipropil)-1,2,4-triazol (hyptrz)^[70] han proporcionado interesantes polímeros 1D con transición de espín. Esta familia de compuestos poliméricos ha sido recientemente revisada.^[71] Muchos de los polímeros pertenecientes a esta familia presentan transición de espín cooperativa, próxima a temperatura ambiente, con grandes ciclos de histéresis. Además, estos compuestos muestran cambios de color drásticos (violeta / blanco) durante la transición de espín, haciendo estos materiales particularmente atractivos como dispositivos de memoria y sensores. Es importante resaltar que los compuestos poliméricos $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{A})_2$ presentan una correlación casi lineal entre los radios de los aniones no coordinados y la T_c sin afectar la histéresis de 10 K aproximadamente, es decir, el compuesto con el anión más grande presenta la temperatura crítica más baja^[70] (figura 15).

Es necesario destacar que para $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](3\text{-nitrofenilsulfonato})_2\text{-Solv}$ (siendo Solv una molécula de disolvente) la transición de espín depende fuertemente de la naturaleza de la molécula de disolvente: sin disolvente ($T_c = 105$ K), con dimetilamina ($T_c = 145$ K), con MeOH ($T_c = 175$ K), con dimetilformamida ($T_c = 235$ K), con 3 moléculas de H_2O (LS a 300 K).^[72] Esta dependencia entre la temperatura crítica y el tamaño del anión o la naturaleza del disolvente incluido en la red es similar a la ya observada para los compuestos monoméricos.

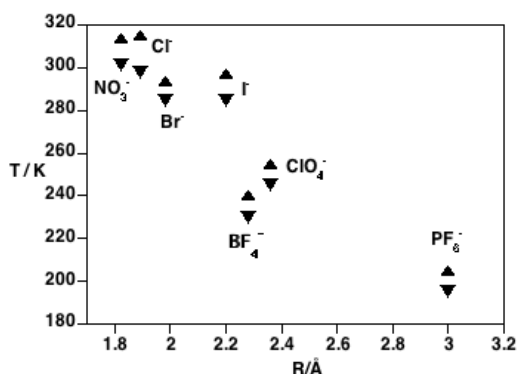


Figura 15. Correlación entre T_c y el radio del anión en $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{A})_2$.

Los polímeros basados en ligandos derivados del grupos tetrazol están siendo investigados actualmente por Van Koningsbruggen, Weinberger y colaboradores.^[73] En este sentido se han caracterizado magnética y estructuralmente los compuestos 1D de transición de espín $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$ ^[74] y $[\text{Fe}(\text{btze})_3](\text{BF}_4)_2$ ^[75] (btzp es 1,2-bis(1-tetrazolil)propano y btze es 1,2-bis(1-tetrazolil)etano) (figura 16).

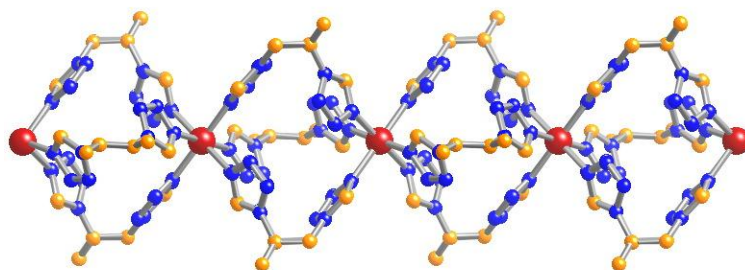


Figura 16. Fragmento del polímero 1D $[\text{Fe}(\text{btzp})_3]^{2+}$.

El comportamiento magnético de ambas cadenas lineales muestra una transición de espín incompleta y gradual con $T_c = 148$ y 140 K, respectivamente. El derivado de btzp muestra efecto LIESST y el estado HS fotoinducido se relaja de nuevo al estado LS a temperaturas superiores a 50 K. La cooperatividad relativamente baja de ambos compuestos se asocia con la insuficiente rigidez de los motivos puente 1,2-propano y 1,2-etano de los grupos tetrazol. Los grados de libertad rotacionales a través del eje (tetrazol)-C-C-(tetrazol) absorben los cambios estructurales que tienen lugar en los centros $[\text{FeN}_6]$ durante la transición de espín.

En cuanto a los ligandos puente del tipo polipiridinas únicamente se han publicado unos pocos compuestos de transición de espín 1D. El primer ejemplo corresponde al sistema $[\text{Fe}(4,4'\text{-bipy})(\text{bt})(\text{NCX})_2]$ donde X es S o Se (Figura 17 a).^[76] Ambos derivados de S y Se son isoestructurales y muestran una transición de espín muy incompleta que tiene lugar en el intervalo de temperatura de 60 a 120 K. Normalmente a temperaturas tan bajas los centros que transitan no tienen suficiente energía térmica para superar la barrera de activación, ΔE_{HL} , del proceso $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$, y como consecuencia la transición de espín queda parcialmente bloqueada.^[77] En este ejemplo la fuerza del campo de los ligandos es demasiado débil, este hecho indujo a reemplazar los ligandos periféricos para aumentar esta fuerza del campo de los ligandos. Para ello se usaron ligandos del tipo 2-(2-piridil)imidazol (pyim) obteniéndose el polímero de coordinación 1D $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(4,4'\text{-bipy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Figura 17 b), el cual presenta una transición de espín completa y relativamente cooperativa a $T_c = 205$ K.^[78]

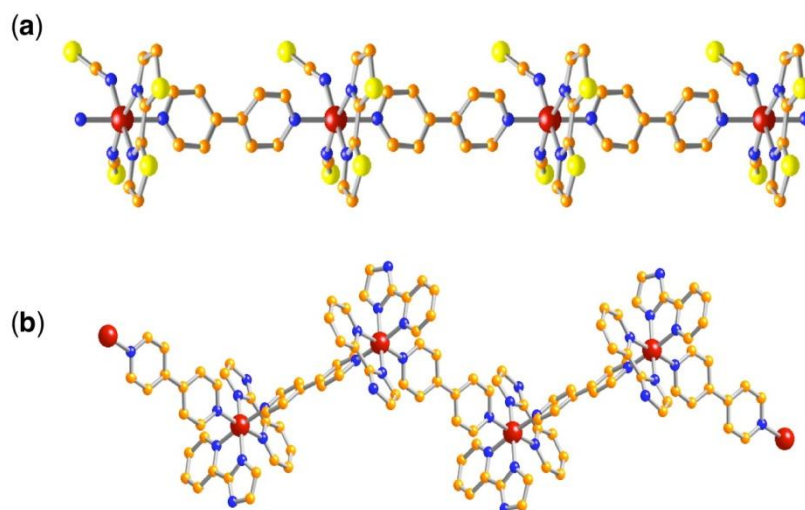


Figura 17. Fragmento de los polímeros 1D $[\text{Fe}(4,4'\text{-bipy})(\text{bt})(\text{NCX})_2]$ (a) y $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(4,4'\text{-bipy})]^{2+}$ (b).

Recientemente se ha publicado el primer polímero de coordinación 1D de Co(II) con transición de espín $[\text{Co}(\text{pyterpy})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, donde pyterpy = 4'-(4'''-piridil)-2,2':6',2''-terpiridina. Éste presenta una transición de espín cooperativa $[S = 3/2 \text{ (HS)} \rightarrow S = 1/2 \text{ (LS)}]$ a $T_c = 222.5 \text{ K}$ con histéresis térmica de 1 K.^[79]

1.2.2.2. Compuestos bidimensionales

La condensación de dos anillos 1,2,4-triazol a través de los grupos 4-amino da lugar al ligando bis-monodentado 4,4'-bistriazol (btr).^[80] La reacción entre el ligando btr, NCS^- y Fe(II) dio lugar al primer polímero de coordinación 2D con transición de espín $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, hoy día considerado como uno de los prototipos de compuesto de transición de espín^[81,59]. El ión hierro(II) está en el centro de un octaedro distorsionado cuyas posiciones ecuatoriales están ocupadas por cuatro ligandos btr que conectan a dos átomos de hierro definiendo planos. Dos grupos NCS^- ocupan las posiciones axiales (figura 18 a). Este compuesto muestra una transición de espín fuertemente cooperativa centrada a una temperatura de 134 K aproximadamente, con un bucle de histéresis de 21 K (figura 18 b).

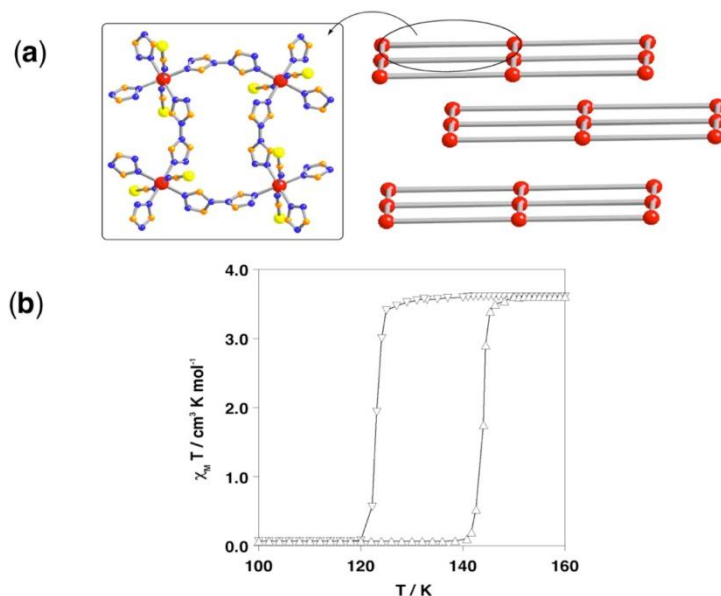


Figura 18. Fragmento de las capas y el apilamiento de las mismas (a) y propiedades magnéticas (b) de $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

El derivado isoestructural de NCS^- también presenta una transición de espín cooperativa centrada en 214 K con 6 K de histéresis.^[82]

La naturaleza cooperativa del derivado de NCS^- ha estado sujeta a discusión en los últimos años, ya que se ha sugerido que el comportamiento de la transición de espín es debido a un cambio de fase cristalográfico. Recientemente, Pillet y col. han demostrado que la estructura cristalina de ambas formas HS y LS en el derivado de NCS^- mantienen el grupo espacial C2/c y por consiguiente la naturaleza de la transición de espín no es debida a dicho cambio.^[83] En este estudio cristalográfico los autores también muestran la coexistencia de dos redes cristalinas correspondientes al ordenamiento de las especies HS y LS, lo cual es una evidencia directa de la formación de dominios de espín. El comportamiento cooperativo está asociado a las fuertes interacciones elásticas entre los centros que transitan debido a la rigidez de los ligandos btr. Esta hipótesis fue demostrada mediante el análisis de la disolución sólida isoestructural de $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ con $\text{M} = \text{Ni}(\text{II})$ y $\text{Co}(\text{II})$, en el cual el ancho de la histéresis decrece linealmente con el número de centros activos, x , desapareciendo para valores de $x < 0.26$ y 0.37 para $\text{Ni}(\text{II})$ y $\text{Co}(\text{II})$, respectivamente.^[84]

Para este derivado también se ha investigado el efecto de la presión en la transición de espín. Al incrementar la presión la transición de espín se vuelve menos

abrupta y se desplaza hacia temperaturas más elevadas, la anchura de la histéresis disminuye y finalmente desaparece a 1 GPa. A esta presión, inesperadamente, el sistema muestra una considerable estabilización del estado HS. Esta fracción HS recupera parcialmente el estado LS después de la relajación de la presión a 10^5 Pa. Este comportamiento se ha explicado en base a la aparición de una nueva fase cristalográfica, la cual estabiliza el estado HS a presiones elevadas.^[85] A partir del estudio de la transición inducida por la presión mediante experimentos XANES se obtiene una conclusión similar. El derivado de btr muestra una presión crítica elevada $P_c = 2.04$ GPa a la cual las fracciones HS y LS son 0.5.^[86] Los efectos de la presión en el sistema $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ puro o diluido con Ni se ha estudiado por reflectividad óptica en el rango de presión de aproximadamente 0.2 GPa. De estos experimentos se obtiene el ciclo de histéresis inducido por la presión a temperatura constante.^[87]

La búsqueda de nuevos polímeros de coordinación con transición de espín basados en la conexión del ión Fe(II) y otros ligandos puente basados en 1,2,4-triazol o 1-R-tetrazol ha dado lugar a una serie de redes estrechamente relacionadas al sistema 2D $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCX})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (X = S, Se). La serie de compuestos de fórmula $[\text{FeL}_2(\text{NCS})_2] \cdot n\text{Solv}$ se puede considerar derivada de la sustitución formal del ligando btr por ligandos bimonodentados del tipo piridina tales como 1,2-bis(4-piridil)etileno (bpe, n = 1, Solv = MeOH), trans-4,4'-azopiridina (azpy, n = 1, Solv = MeOH, EtOH, PrOH) y 1,4-bis(4-piridil)butadieno (bpb, n = 0.5, Solv = MeOH). Como en el derivado de btr, los pseudo-octaedros comprimidos de $[\text{FeN}_6]$ definen los nudos de los motivos cuadrados o rómbicos los cuales constituyen la estructura en planos de los tres compuestos. La diferencia estructural más importante proviene del distinto apilamiento de estos planos en el cristal el cual está determinado por el tamaño del ligando y la eficiencia del empaquetamiento cristalino. En principio las redes 2D están organizadas de una forma similar a la descrita para el sistema $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCX})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$: las capas paralelas están desplazadas de forma que los átomos de Fe(II) quedan en el centro de los motivos cuadrados de las capas paralelas superior e inferior. Sin embargo, el tamaño mucho más largo de los ligandos bpe^[45a] y azpy^[45b] con respecto al btr da lugar a motivos cuadrados más grandes de modo que permite la interpenetración perpendicular y diagonal de dos grupos de redes equivalentes, respectivamente.

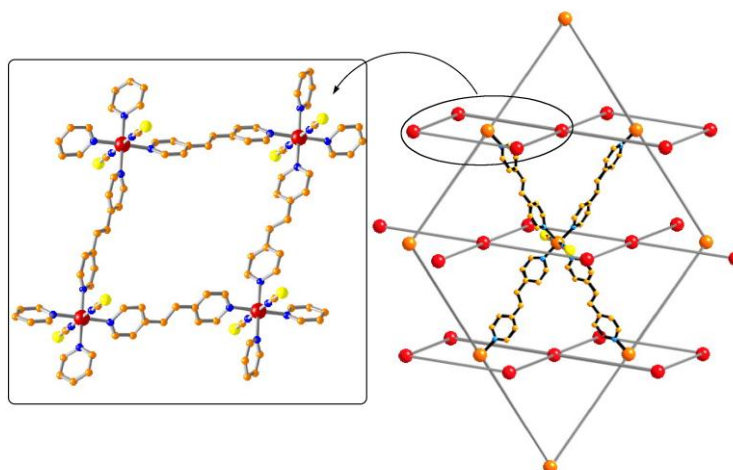


Figura 19. Fragmento de una capa y vista esquemática de la interpenetración de capas en el compuesto $[\text{Fe}(\text{bpe})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$.

En el derivado de bpe, la intersección de los dos grupos define grandes canales rectangulares donde se localizan las moléculas de disolvente confiriéndole un carácter poroso a la red resultante (Figura 19).

El ligando bpb es incluso más largo que los ligandos bpe y azpy y permite la formación del compuesto $[\text{Fe}(\text{bpb})_2(\text{NCS})_2] \cdot 0.5\text{MeOH}$. Este compuesto presenta una red sin precedentes formada por tres redes 2D diferentes interpenetradas mutuamente de forma perpendicular. Dos tipos de hierro(II) cristalográficamente independientes definen los nudos de las capas. El Fe(1) define las redes paralelas apiladas en la dirección [001] y el Fe(2) define, de forma parecida a los derivados de bpe y azpy, dos capas equivalentes de planos interconectados que crecen en la dirección [110] y [-110], respectivamente (Figura 20).^[88]

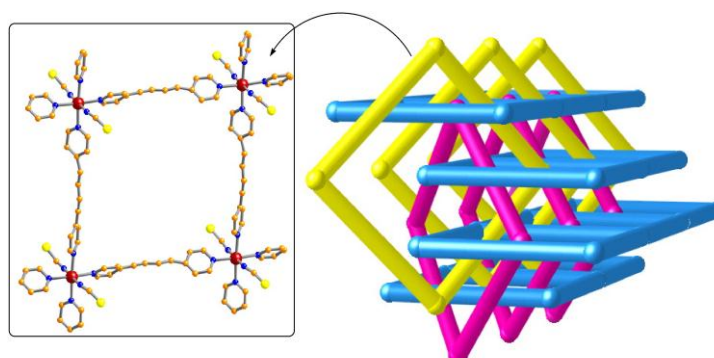


Figura 20. Fragmento de una capa y vista esquemática de la interpenetración de capas en el compuesto $[\text{Fe}(\text{bpb})_2(\text{NCS})_2] \cdot 0.5\text{MeOH}$.

Estos derivados presentan una transición de espín poco cooperativa, la cual depende del contenido de moléculas de disolvente incluidas en la red. Independientemente del interés que estos compuestos puedan presentar en el campo de la química supramolecular, ingeniería cristalina o química de inclusión la ausencia de cooperatividad en éstos es ciertamente un hecho no deseado. Aparentemente parece claro que comparado con el ligando btr, los ligandos bpe, azpy y bpb no son suficientemente rígidos, por lo que la transmisión de la información de un centro activo al otro se ve atenuada y por consiguiente las conversiones de espín no son cooperativas.

La necesidad de mejorar la comunicación entre los centros de Fe(II) ha provocado la búsqueda de nuevas estrategias sintéticas que permitan obtener no sólo redes más rígidas, sino también sistemas más versátiles estructural y químicamente. Por ejemplo, la posibilidad de inducir polimerización mediante la coordinación de los iones adecuados, como los ligandos cianuro, es una vía que está siendo objeto de estudio en la actualidad. A este respecto, los polímeros de coordinación homo- y heterometálicos con puente cianuro han demostrado ser una extraordinaria fuente de inspiración debido a su gran diversidad estructural y a sus interesantes propiedades magnéticas, electroquímicas, magneto-ópticas y zeolíticas (adsorción, separación, almacenamiento, catálisis).^[89]

En particular, los clatratos de Hofmann $\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{G}$ (figura 21) han estimulado el interés de los químicos desde que se descubrió su capacidad de incluir en su interior moléculas huésped como G = benceno, pirrol, tiofeno o furano.^[90] Los primeros compuestos fueron sintetizados por Hofmann y Küspert en 1897, y su estructura no fue resuelta hasta la década de los 90, por Powell y Rayner. En los años 1980 Iwamoto y colaboradores contribuyeron de forma decisiva a la investigación de estos compuestos, ampliando la familia mediante el estudio de diferentes centros metálicos y gran variedad de moléculas huésped de disolvente.^[91]

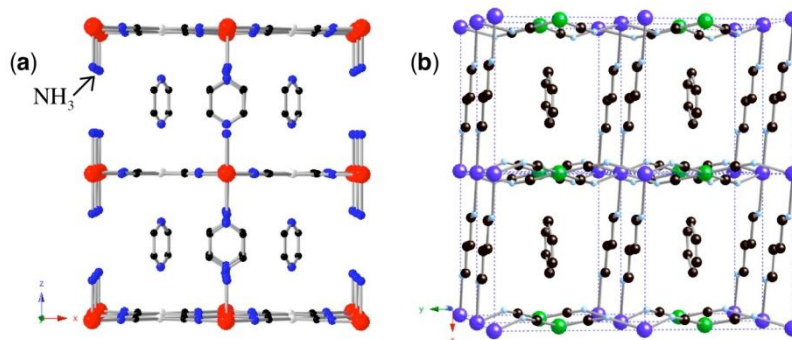


Figura 21. a) Perspectiva del clatrato de Hofmann 2D $\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{G}$. b) Perspectiva del clatrato de Hofmann 3D $\{\text{Co}(1,4\text{-diaminobutano})[\text{Ni}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{benceno}$.

En 1996 Kitazawa presentó el primer clatrato de Hofmann que presentaba transición de espín, a saber el $\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$, donde py = piridina.^[92] En este sistema los centros de Fe(II) constituyen el centro de un octaedro elongado cuyas posiciones ecuatoriales están constituidas por grupos CN pertenecientes a los aniones $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, que conectan cuatro átomos de hierro, constituyendo una red 2D (figura 22). Las posiciones axiales están ocupadas por los ligandos piridina. Dado que el tamaño del anillo de piridina es mucho mayor que el tamaño del amoniaco se produce un deslizamiento de los planos de tal manera que, para aumentar la eficacia del empaquetamiento cristalino, el átomo de hierro(II) de un plano determinado, se encuentra en la vertical de los átomos de níquel(II) de los planos inmediatamente superior e inferior. Esta es la razón por la que el espacio disponible entre los planos sea considerablemente menor y en consecuencia no tenga la posibilidad de admitir moléculas invitadas en la estructura.

La dependencia térmica de $\chi_{\text{M}}T$ para $\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ pone de manifiesto la existencia de una transición de espín cooperativa con un bucle de histéresis de 10 K con temperaturas críticas de $T_{\text{c}}^{\uparrow} = 196 \text{ K}$ y $T_{\text{c}}^{\downarrow} = 186 \text{ K}$.

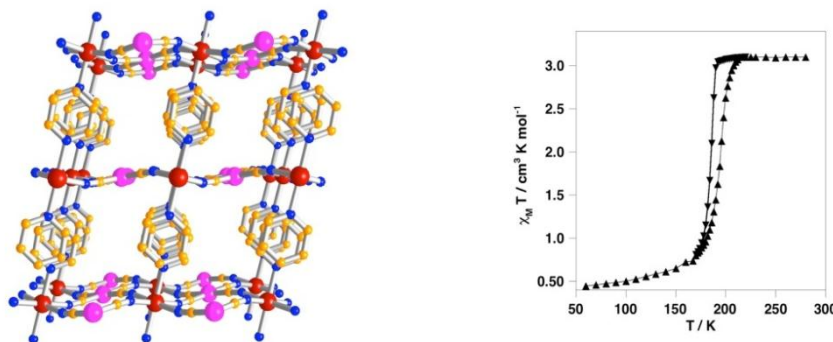


Figura 22. Vista esquemática de la estructura molecular (izquierda) y propiedades magnéticas (derecha) del compuesto $\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$.

Posteriormente, Real y col. observaron un comportamiento similar en los compuestos análogos con los aniones $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ y $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$. Estos compuestos muestran transiciones de espín cooperativas similares a las del derivado con $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, con temperaturas críticas $T_c^\uparrow = 213$, $T_c^\downarrow = 208$ K y $T_c^\uparrow = 216$ K, $T_c^\downarrow = 208$ K para los derivados de Pd y Pt, respectivamente. Además, sus transiciones vienen acompañadas de un drástico cambio de color desde blanco en el estado de espín alto a rojo oscuro en el estado de espín bajo.^[93]

En los últimos años también se ha publicado la síntesis y caracterización de los polímeros 2D con transición de espín $\{\text{Fe}(\text{pmd})_2[\text{Cu}(\text{CN})_2]_2\}$ y $\{\text{Fe}(3\text{-CNpy})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}$, donde pmd = pirimidina y 3-CNpy = 3-cianopiridina. El primero de ellos presenta la topología de la estructura tipo del CdCl_2 , donde el entorno $[\text{FeN}_6]$ está constituido por un octaedro distorsionado, cuyas posiciones ecuatoriales están ocupadas por grupos CN de los aniones $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^{2-}$. Cada centro de hierro está conectado a dos centros adyacentes definiendo una cadena lineal. Las posiciones axiales están ocupadas por los ligandos pirimidina, que actúan de puente conectando entre sí átomos de hierro(II) y cobre(I) de cadenas adyacentes (figura 23 izquierda). Este compuesto presenta una transición de espín cooperativa inducida por la temperatura y por la luz (efecto LIESST) con temperaturas críticas $T_c^\downarrow = 132$ K y $T_c^\uparrow = 142$ K, acompañada por un cambio drástico de color de amarillo en el estado de espín alto a rojo en el estado de espín bajo (figura 23 derecha).^[94]

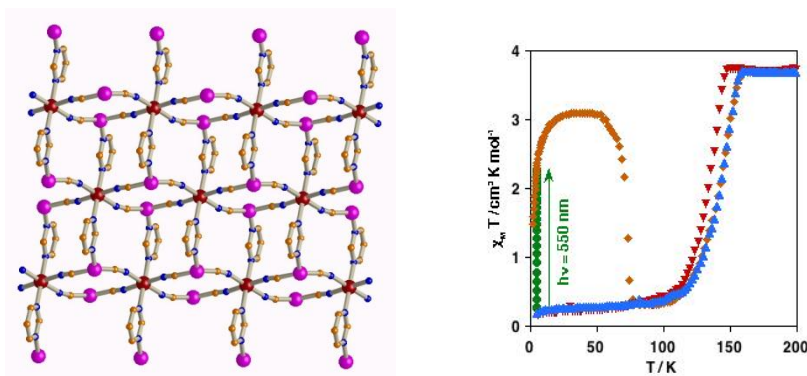


Figura 23. Estructura del polímero (izquierda) y curvas χ_{MT} vs. T (derecha) para el compuesto $\{\text{Fe}(\text{pmd})_2[\text{Cu}(\text{CN})_2]_2\}$. A la derecha está representado el ciclo de enfriamiento (rojo) y calentamiento (azul) antes de la irradiación, la irradiación (verde) y el posterior calentamiento (naranja).

El sistema $\{\text{Fe}(\text{3-CNpy})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}$ que se describe en la figura 24, define capas 2D ligeramente onduladas de rombos $\{\text{Fe}_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_4\}$. Estas capas están organizadas de manera que los átomos de hierro de una capa están por encima y por debajo del centro de los rombos definidos por la otra capa. Esta disposición permite la interacción de pares de átomos de oro ($\text{Au}\cdots\text{Au} = 3.1060(7) \text{ \AA}$) definiendo bicapas que se apilan en el sólido. La estructura presenta dos tipos de átomos de hierro cristalográficamente independientes, siendo aquel que presenta las distancias Fe-N más cortas el que da lugar a una transición de espín alrededor de 113.5 K, con una histéresis de aproximadamente 13 K. Esta transición también viene acompañada por un drástico cambio de color del blanco en el HS al rojo oscuro en el LS.^[95]

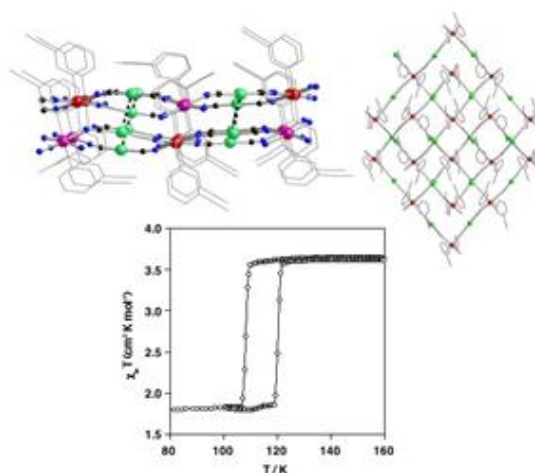


Figura 24. Arriba: vista esquemática de una bicapa, resaltando las interacciones $\text{Au}\cdots\text{Au}$ (líneas de puntos) (izquierda) y superposición de una bicapa en la que las interacciones aurofílicas tienen lugar para $\{\text{Fe}(\text{3-CNpy})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}$ (derecha). Debajo: propiedades magnéticas. Código de colores: Au, verde; Fe, rojo y rosa; N, azul; C, negro.

1.2.2.3. Compuestos tridimensionales

Como en ejemplos precedentes, se ha usado ligandos derivados de triazol y tetrazol para explorar la posibilidad de sintetizar nuevos polímeros 3D. Hasta ahora se conocen dos ejemplos, $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ y $[\text{Fe}(\text{btzb})_3](\text{A})_2\cdot\text{Solv}$ ($\text{btzb} = 1,4\text{-bis}(1\text{-tetrazolil})\text{butano}$; $\text{A} = \text{ClO}_4^-$ [$\text{Solv} = 0$], PF_6^- [$\text{Solv} = \text{MeOH}, \text{H}_2\text{O}$]). La estructura cristalina del primero tiene los átomos de hierro(II) localizados en un eje de simetría terciario y un centro de inversión. Los centros de hierro están interconectados en las tres dimensiones por el ligando btr, como se refleja en la figura 25. Los huecos están rellenos por los grupos $[\text{ClO}_4^-]$.^[96] Debido a la existencia de dos tipos de hierro(II) cristalográficamente independientes este compuesto presenta una transición de espín en dos etapas. Este es el resultado de la existencia de un campo de ligandos ligeramente distinto en cada tipo de hierro(II) lo que conlleva dos temperaturas críticas diferentes.

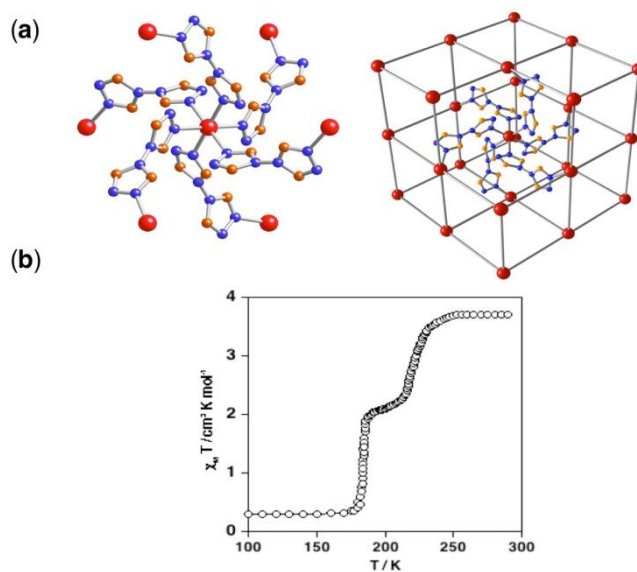


Figura 25. a) Entorno de coordinación del centro Fe(II) y su conectividad en las tres dimensiones para el polímero $[\text{Fe}(\text{btr})_3]^{2+}$, b) propiedades magnéticas de $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$.

Respecto a los compuestos $[\text{Fe}(\text{btzb})_3](\text{A})_2\cdot\text{Solv}$, éstos presentan una estructura similar a los derivados de btr. Sin embargo, dado que el btzb es mucho más largo que el btr, el compuesto $[\text{Fe}(\text{btzb})_3](\text{A})_2\cdot\text{Solv}$ está formado por la triple interpenetración de tres redes idénticas de $[\text{Fe}(\text{btzb})_3]^{2+}$. El derivado de perclorato presenta una transición de espín muy incompleta aunque cooperativa, mientras que el derivado de PF_6^- muestra una transición de espín completa y cooperativa en dos etapas.^[97] Weinberger

y col. relacionaron la existencia de transiciones de espín cooperativas en estos derivados con el empaquetamiento 3D de la estructura en vez de con la rigidez de los ligandos. Las moléculas de disolvente, los aniones PF_6^- y las tres redes encajan tan perfectamente que este empaquetamiento eficiente impide la distorsión y giro del ligando intrínsecamente flexible. Al contrario que en $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$, los datos de Mössbauer y de cristalografía indican la existencia de una sola clase de átomos Fe(II) en $[\text{Fe}(\text{btzb})_3](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{Solv}$. Aunque los autores indican que no se ha encontrado indicios de la existencia de superestructura (por ejemplo, aparición de reflexiones extra en la difracción de rayos X), la existencia de dos subredes en la meseta de la transición de espín, una en el estado HS y la otra en el LS, podría explicar la existencia de una transición en dos etapas.^[98] En los derivados de btr y btzb se observa un drástico cambio de color que acompaña a la transición de espín.

Como ya se ha comentado previamente, la utilización de cianometalatos como unidades básicas arquitectónicas ha resultado ser una estrategia sintética muy apropiada para la obtención de nuevas redes 2D y 3D con transición de espín mostrando una amplia variedad de propiedades y topologías. La sustitución del grupo piridina en los sistemas 2D $\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) por el ligando puente pirazina, pz, ha proporcionado nuevas redes 3D con transición de espín del tipo de los clatratos de Hofmann con fórmula $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Esta nueva familia de compuestos muestra una fuerte cooperatividad magnética y una transición cromática inducida por la temperatura.^[93] La estructura es parecida a la del derivado de piridina, sólo que en este caso el ligando pirazina, que ocupa la posición axial de los átomos de hierro en el entorno de coordinación octaédrico, conecta con los iones Fe(II) de las capas adyacentes $\{\text{Fe}[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}_\infty$ definiendo una red porosa 3D. Estos derivados presentan una transición de espín más cooperativa que sus correspondientes homólogos con piridina, con temperaturas críticas más elevadas y ciclos de histéresis más anchos (20-30 K) (figura 26).

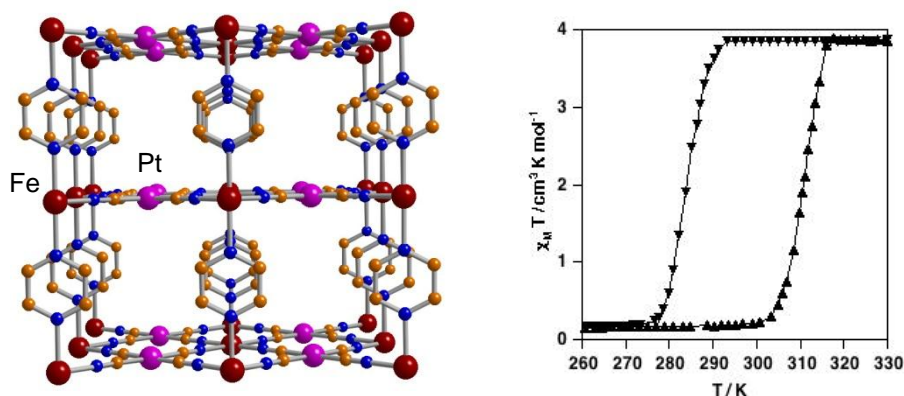


Figura 26. Estructura cristalina del polímero 3D $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (izquierda) y propiedades magnéticas (derecha). Código de colores: Fe, rojo; Pt, rosa.

La diferencia en el valor de T_c no cumple lo esperado según la serie espectroquímica, ya que la piridina, al ser un ligando σ -dador más eficaz transmite un campo de los ligandos más fuerte que la pz, con lo que sería de esperar que presentara valores menores de T_c . La razón de esta contradicción podría ser la presión interna que se origina debido a la mayor rigidez de la estructura tridimensional.

Además en esta serie de compuestos se observaron ciclos de histéresis reproducibles inducidos por la presión a temperatura ambiente mediante el uso de espectroscopia Raman de alta precisión.^[99] Estos resultados son muy interesantes para las potenciales aplicaciones de los materiales con transición de espín.

En los últimos años también se han obtenido redes tridimensionales doblemente interpenetradas de fórmula $\{\text{Fe}(\text{L})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}^{[100]}$ con L = 4,4'-bipy (4,4'-bipiridina) o bpe (trans-1,2-bis(4-piridil)-etileno). Los nudos de las redes están definidos por los átomos de Fe(II) y Ag(I). Los átomos de Fe(II) definen un octaedro elongado cuyas posiciones ecuatoriales están ocupadas por los motivos CN^- de los aniones $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Cada anión $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ conecta a dos átomos Fe(II) definiendo cuadrados 2D ondulados $\{\text{Fe}_4[\text{Ag}(\text{CN})_2]_4\}_\infty$, los cuales se apilan de tal forma que los átomos de hierro de un cuadrado quedan en el centro de los cuadrados definidos por las capas adyacentes. Las posiciones axiales de cada ión hierro(II) están ocupadas por dos ligandos orgánicos L los cuales coordinan por el otro extremo a los átomos de Ag(I) pertenecientes a capas alternas de forma que cada cuadrado $\{\text{Fe}_4[\text{Ag}(\text{CN})_2]_4\}$ queda atravesado por dos ligandos puente orgánicos de las capas adyacentes (figura 27).

A pesar de las similitudes estructurales de los derivados con 4,4'-bipy y bpe, el primero es HS en todo el rango de temperaturas (con distancias promedio 0.011(9) Å mayores para el derivado de 4,4-bipy), mientras que los cristales del derivado de bpe presentan una transición de espín muy cooperativa con uno de los mayores ciclos de histéresis observados para sistemas de transición de espín, con una anchura de 95 K entre 120 K y 215 K. Sin embargo la histéresis desaparece después de varios ciclos a la vez el número de centros que presentan transición decrece hasta el 50%. Los monocristales se transforman en polvo cristalino después de cinco o más ciclos de enfriamiento-calentamiento. El estado de espín de ambos derivados muestra una fuerte dependencia con la presión ya que el 85% del cambio de espín tiene lugar en el rango de presión comprendido entre 0.2 GPa y presión atmosférica, indicando que estas redes tridimensionales son extremadamente sensibles a las variaciones de presión.

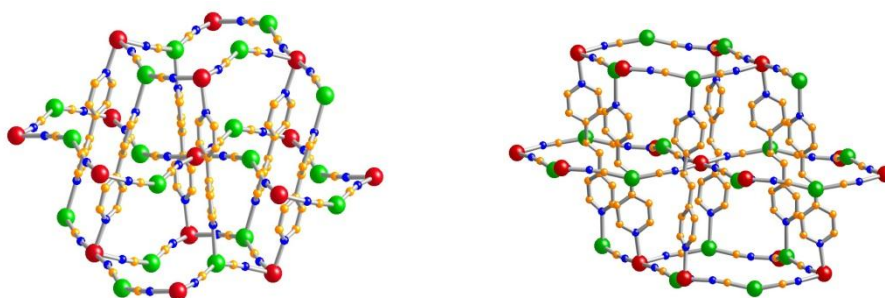


Figura 27. Vista estructural de la doble interpenetración de redes en los compuestos $\{\text{Fe}(\text{L})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}$ [L = 4,4'-bipy (izquierda) y bpe (derecha)]. Código de colores: Fe, rojo; Ag, verde.

El autoensamblaje de Fe(II), $[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Ag}$ o Au) y ligandos orgánicos del tipo 3-cianopiridina (3-CNpy) o pirimidina (pmd) ha proporcionado una serie de polímeros tridimensionales con transición de espín triplemente interpenetrados con una topología inusual y propiedades muy interesantes. Ambos derivados de Au y de Ag de los compuestos con 3-CNpy y pmd son isoestructurales (figura 28). Al igual que otros compuestos con transición de espín basados en cianometalatos, las posiciones ecuatoriales de los átomos de hierro están ocupadas por los grupos CN y las axiales por los ligandos orgánicos.

La topología del polímero $\{\text{Fe}(\text{3-CNpy})_2[\text{M}(\text{CN})_2]_2\} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ corresponde al prototipo de red de NbO, incluyendo los grupos 3-CNpy.^[101] Dado que la estructura es muy abierta el sólido contiene tres redes independientes e interpenetradas. Las

distancias más próximas entre las redes corresponden a contactos $M^I \cdots M^I$, que definen la disposición triangular de dichos metales. Para el derivado de plata, la transición de espín aumenta significativamente las interacciones metalofílicas. La distancia $Ag \cdots Ag$, 3.1593 Å, disminuye en 0.0967 Å al pasar a la configuración LS. En el derivado de oro no tiene lugar tal efecto. La red presenta canales trigonales a lo largo del eje c , donde tienen lugar las interacciones metalofílicas. Los vértices y aristas están definidos por los átomos de hierro y los aniones $[M(CN)_2]^-$ respectivamente. Cada vértice es compartido por otro motivo trigonal definiendo huecos hexagonales. Los ligandos 3-CNpy rellenan parcialmente estos huecos, de un diámetro aproximado de 7.5 Å, donde se localizan moléculas de agua de forma desordenada.

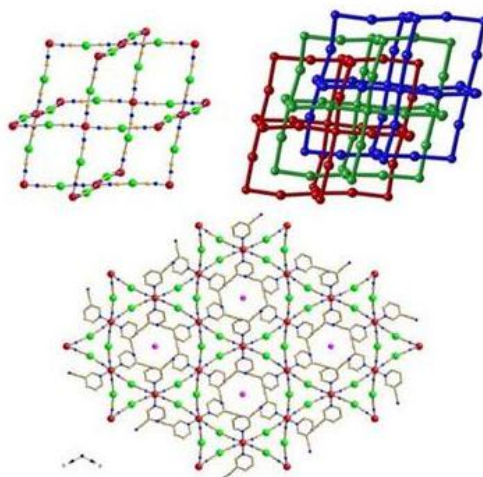


Figura 28. Estructura de $\{Fe(3CNpy)_2[M^I(CN)_2]_2\} \cdot 2/3H_2O$. Fragmento de una red de tipo NbO e interpenetración de las tres redes (arriba). Perspectiva a lo largo del eje c . Código de colores: átomos de Fe, esferas rojas; átomos de M, esferas verdes; moléculas de H_2O , esferas rosas.

El compuesto de Ag presenta una transición de espín cooperativa con una $T_c = 188$ K y una histéresis de tan sólo 2 K. Sin embargo, la variación entrópica, $\Delta S = 69 \pm 3$ J K^{-1} mol $^{-1}$, es mayor de lo esperado para este tipo de transición. De forma inusual, la variación de volumen de la red por átomo de hierro en función de la temperatura (figura 29), $\Delta V = 45.05$ Å 3 , dobla prácticamente el valor observado normalmente para los complejos de hierro (II). Este posible exceso puede estar asociado al aumento/disminución de las interacciones argentofílicas establecidas entre las tres redes interpenetradas. Así pues, este compuesto representa el primer ejemplo de sinergia entre interacciones metalofílicas y transición de espín. En el caso del derivado de Au, un 33% aproximadamente de los átomos de hierro muestran

transición de espín a 125 K y con 6 K de histéresis. Sin embargo, este sistema no presenta el efecto sinérgico que tiene lugar en el de la Ag.

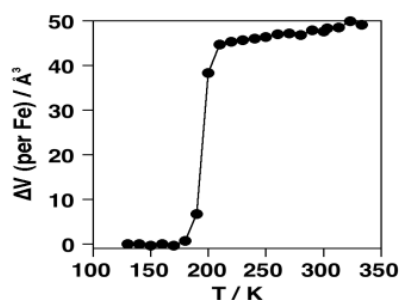


Figura 29. Dependencia térmica del cambio de volumen de la celda unidad por centro de hierro (II) para $\{\text{Fe}(3\text{-CNpy})_2[\text{M}'(\text{CN})_2]_2\} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$.

El compuesto $\{\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})[\text{M}'(\text{CN})_2]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{Ag}, \text{Au}$)^[102], donde pmd = pirimidina, tiene dos átomos de hierro(II) cristalográficamente independientes. Uno de ellos presenta una transición de espín y tiene dos anillos de pirimidina en posición axial que actúan como ligandos monodentados, mientras que el otro centro posee dos moléculas de agua coordinadas en la posición axial y es HS en todo el rango de temperaturas. Ambos centros metálicos están coordinados de forma alternada describiendo una red 3D porosa con la topología del CdSO_4 . Los espacios vacíos se rellenan con tres redes idénticas interpenetradas (figura 30).

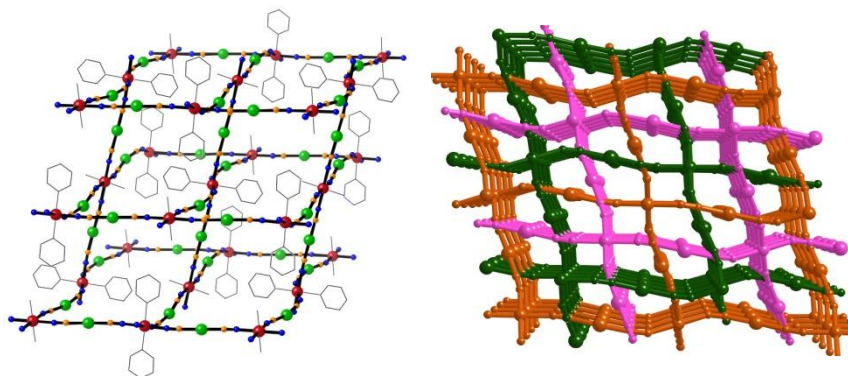


Figura 30. Fragmento de una red 3D del compuesto $\{\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})[\text{M}(\text{CN})_2]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ mostrando la versión extendida de la estructura CdSO_4 (izquierda). Perspectiva en color de las tres redes interpenetradas (derecha).

Las tres redes interactúan mediante puentes de hidrógeno e interacciones metalofílicas. Los puentes de hidrógeno se forman entre las moléculas de agua coordinadas de una red con los átomos de nitrógeno no coordinados de las dos redes adyacentes pertenecientes a los ligandos pirimidina (figura 30). Además se establece

una red 2D de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua incluidas en los canales y las moléculas de agua coordinadas. La deshidratación completa del compuesto tiene lugar en un solo paso a temperaturas relativamente bajas o a vacío. Este sencillo proceso reversible es asistido por una sustitución topoquímica del ligando en estado cristalino que incluye la coordinación y descoordinación de la pirimidina y el agua. Este hecho induce la expansión y contracción de la red nanoporosa y la repetida transformación alostérica de la red triplemente interpenetrada en una red 3D simple (figura 31).



Figura 31. Celda unidad del compuesto $\{\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})[\text{M}(\text{CN})_2]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ mostrando fragmentos de las tres redes. Las flechas en los átomos de nitrógeno no coordinados (azul) y las de las moléculas de agua coordinadas (rosa) indican el movimiento dinámico que tiene lugar durante la reacción topoquímica en estado sólido.

La forma hidratada muestra una transición de espín cooperativa con temperaturas críticas de 219 K y 167 K para los derivados de Ag y Au, respectivamente, acompañados de una histéresis de 8 K de ancho. La deshidratación provoca un cambio drástico en las propiedades de la transición. A pesar del hecho de que los dos iones hierro(II) tengan un entorno $[\text{FeN}_6]$ en la forma deshidratada sólo se observa un 50% de la transición de espín para el derivado de Ag pero se desplaza 90 K a temperaturas menores. En cambio el derivado de Au pierde la transición de espín después de la deshidratación. Además estos compuestos como muchos otros compuestos con transición de espín de base cianuro muestran un drástico cambio de color desde amarillo (HS) a rojo oscuro (LS) (figura 32).

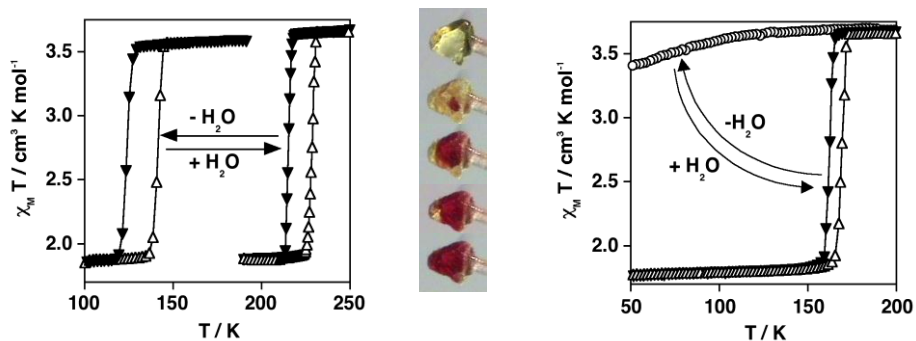


Figura 32. Propiedades magnéticas de los compuestos $\{\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})[\text{M}'(\text{CN})_2]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\{\text{Fe}(\text{pmd})[\text{M}'(\text{CN})_2]_2\}$ con $[\text{M}' = \text{Ag y Au}]$ que muestra una transición de espín de primer orden. La fotografía muestra el cambio de color en el monocristal cerca de la temperatura crítica (amarillo y rojo corresponde al estado de espín alto y bajo, respectivamente).

En resumen, estos tres derivados de pirimidina muestran una combinación cooperativa en la misma red de diferentes hechos moleculares tales como reconocimiento, alosterismo y biestabilidad electrónica. Estas propiedades son fundamentales para la formación de nuevos materiales que puedan actuar como interruptores multifuncionales.

1.3. Química de polímeros de coordinación porosos

1.3.1. Perspectiva general de los materiales porosos

La denominación “polímeros de coordinación” apareció a principios de los 60 y la primera revisión del área se haría en 1964.^[103] Desde entonces se han desarrollado gran cantidad de aproximaciones sintéticas versátiles, en vistas a conseguir el ensamblaje de las estructuras diseñadas a partir de unidades básicas estructurales. El objetivo clave y principal reside en el diseño de unidades moleculares que permitan obtener materiales que posean directamente las propiedades físicas, químicas y estructurales deseadas. De hecho, en un lapso de tiempo relativamente corto la química de polímeros de coordinación se ha desarrollado enormemente hasta llegar a ser una disciplina científica consolidada.

Los polímeros de coordinación constituyen en la actualidad una parte importante dentro de los materiales porosos, por lo que han pasado a definir una nueva categoría en la clasificación convencional de dichos materiales (figura 33).

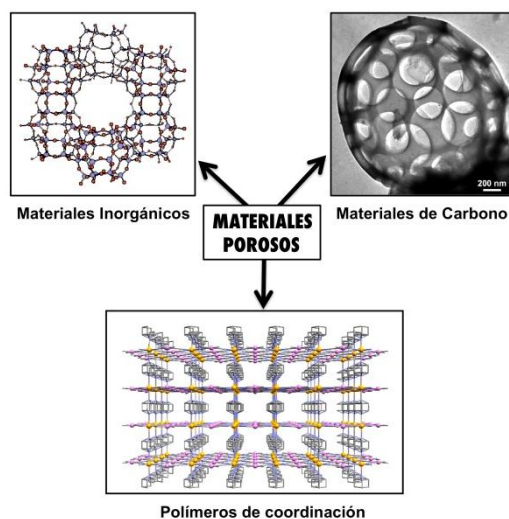


Figura 33. Clasificación de los materiales porosos.

Los materiales porosos han atraído siempre la atención de los investigadores por el interés que despierta la obtención de espacios nanométricos y la posible aparición de nuevos fenómenos en su interior. Por otro lado, desde el punto de vista comercial los materiales porosos son muy prometedores en aplicaciones tales como almacenamiento, separación, catálisis heterogénea y sensores.

Hasta mediados de los 90 existían básicamente dos tipos de materiales porosos, los materiales inorgánicos y los de carbono. Con respecto a los materiales inorgánicos porosos las dos subclases más importantes son los aluminosilicatos y los aluminofosfatos. Las zeolitas son aluminosilicatos alcalinos o alcalinotérreos hidratados cristalinos y tridimensionales, cuya fórmula general es $\{M^{n+}_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]^x\} \cdot wH_2O$ ^[104-106] (M = metal y w = número de moléculas de agua). Su estructura está formada por tetraedros TO_4 (T = Al, Si) compartidos por los vértices que definen túneles interconectados o cavidades en las que se insertan las moléculas de agua y los iones metálicos. La porosidad en ellos aparece con la eliminación de moléculas de agua, tras la cual la red permanece intacta. Sus cavidades, cuya estructura viene determinada por el número de poliedros que cercan el poro, fueron explotadas por primera vez como tamices moleculares en separación de gases y procesos catalíticos. Las zeolitas sintéticas fueron observadas por primera vez en 1862.^[107] Los aluminofosfatos ($AlPO_4$) están formados por tetraedros de iones Al^{3+} y P^{5+} en cuyos vértices compartidos se sitúan los átomos de oxígeno, construyendo así una red tridimensional neutra con canales y/o poros de dimensiones moleculares.^[108]

Muchos de estos aluminofosfatos poseen estructura cristalina, cosa que no se observa en las zeolitas. La primera publicación de aluminofosfatos microporosos cristalinos data de 1982.^[109] Desde entonces se han descubierto numerosos óxidos cristalinos relacionados, como por ejemplo silicoaluminofosfatos, metaloaluminofosfatos, metalosilicatos, y metalofosfatos, así como calcógenuros, haluros y nitruros porosos.^[110,111] Los materiales mesoporosos han sido también ampliamente estudiados, pues aportan propiedades interesantes y útiles características de estructuras de tamaño de poro (tamaño de poro entre 20 y 500 Å).^[112-115]

Los materiales de carbono poseen una alta porosidad y un área de superficie específica muy grande, pero sin embargo su estructura es desordenada. La característica estructural esencial es una cadena torcida de capas incompletas de carbonos hexagonales y reticulares gracias a grupos puente alifáticos. El ancho de las capas varía, pero típicamente es de 5 nm. Tanto en el interior de su red como en la periferia de las capas de carbono pueden enlazarse grupos funcionales simples y heteroátomos.

En las últimas décadas los polímeros de coordinación porosos se han desarrollado enormemente. Estos materiales están fuera del alcance de las dos primeras subclases de materiales porosos si se considera el conjunto tan grande de posibilidades que pueden llegar a presentar. Son materiales completamente regulares, con alta porosidad y con redes fácilmente diseñables. Su síntesis tiene lugar en condiciones suaves y se basa en la metodología “bottom-up” (de lo más pequeño a lo más grande), según la cual la combinación de pequeñas unidades moleculares discretas da lugar a redes extendidas.

Los complejos de Werner, $[\beta\text{-M}^{\text{II}}(4\text{-metilpiridil})_4(\text{NCS})_2]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}$ o Co),^[116] los azules de Prusia,^[89,117,118] los clatratos de Hofmann y sus derivados son ejemplos clásicos de polímeros de coordinación capaces de incluir de manera reversible moléculas pequeñas de disolvente. Todos ellos están constituidos por redes basadas en enlaces cianuro entre unidades de tetracianometalatos cuadrado-planas o tetraédricas y unidades metálicas octaédricas coordinadas a través de ligandos complementarios.^[89,90]

Una de las publicaciones pioneras sobre el uso de ligandos puente orgánicos para formar polímeros porosos de coordinación describe el sistema $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{adiponitrilo})_2]_n$, con topología de tipo diamante.^[119] A partir de los 90 creció fuertemente la investigación en polímeros porosos de coordinación, y algunos ejemplos de redes con microporos funcionales hicieron su aparición. En 1990, Robson y colaboradores presentaron un polímero de coordinación poroso capaz de intercambiar aniones.^[120] Por otro lado, los procesos catalíticos del polímero de coordinación bidimensional $[\text{Cd}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{NO}_3)_2]$ (donde 4,4'-bipy = 4,4'-bipiridina) fueron estudiados por Fujita y colaboradores en 1994.^[121] En 1995, la adsorción de moléculas huésped en polímeros de coordinación fue estudiada por los grupos de Yaghi^[122] y Moore^[123] y en 1997 se presentaron los primeros estudios de adsorción de gases a temperatura ambiente.^[124]

1.3.2. Polímeros de coordinación porosos y funcionalidad

Los polímeros de coordinación, también llamados redes de coordinación metalorgánicas o simplemente redes metalorgánicas, son compuestos con arquitecturas bien definidas construidas a partir de iones metálicos, que actúan como conectores, y ligandos puente. Su síntesis y caracterización en forma de redes infinitas de polímeros de coordinación extendidos en una, dos y tres dimensiones (1D, 2D o 3D) se ha desarrollado de manera exponencial en las últimas décadas.,^[125-151]

En sus orígenes, las publicaciones sobre polímeros de coordinación se focalizaron especialmente en la síntesis racional (ingeniería cristalina), la búsqueda de principios de construcción y modelos estructurales, así como en los fenómenos de interpenetración.^[152-154] Pero entre la gran variedad de tipos estructurales de polímeros de coordinación que han ido apareciendo aquellos que poseen redes abiertas han sido los que más interés han suscitado, dada la capacidad de retener moléculas en su interior que les confiere su porosidad intrínseca. Esta característica aunque no inédita en química de coordinación^[89,90,155] supuso un punto de inflexión en la síntesis de nuevos polímeros de coordinación porosos capaces de actuar potencialmente como zeolitas orgánicas o metal-orgánicas.^[125, 141]

Estos nuevos materiales porosos, pese a ofrecer menor estabilidad térmica y menor acidez de Lewis que los materiales porosos inorgánicos clásicos, sin duda pueden ofrecer propiedades complementarias que no se encuentran en las zeolitas inorgánicas, como por ejemplo, quiralidad, magnetismo, luminiscencia, etc. La diferencia más importante posiblemente reside en la mayor flexibilidad que permite la química de coordinación, dada la gran cantidad de unidades básicas de construcción que pueden ser combinadas entre sí. Pero sin duda, la fuerza motriz que ha impulsado la síntesis de nuevos polímeros de coordinación microporosos (tamaño de poro menor de 2 nm) ha sido su capacidad para adsorber diferentes especies moleculares, así como ha evidenciado su potencialidad en aplicaciones tales como almacenamiento, separación y catálisis.

Así pues, el descubrimiento de la multitud de posibilidades que ofrecen los polímeros de coordinación porosos ha servido de estímulo y motivación para gran cantidad de trabajos y de revisiones,^[144,149-151,156] donde se pone de manifiesto su capacidad para expresar todo tipo de propiedades, sobre todo físicas (propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, mecánicas, etc.). Entre estas contribuciones cabe destacar la revisión de P. J. Langley y J. Hulliger,^[156] posiblemente la más temprana, la revisión de C. Janiak,^[144] y especialmente la de S. Kitagawa y col.^[149]

Un aspecto en el que coinciden la mayoría de contribuciones años atrás es el hecho de considerar el ión metálico como un simple elemento conector, una especie de plantilla para el ensamblado de los ligandos orgánicos. Esto queda claramente expresado en palabras de C. Janiak en una contribución de 1997: “The metal centers in a coordination polymer may be thought of as an assembling and templating species for the organic (ligand) groups”.^[125] Sin embargo, por entonces la química de coordinación orientada hacia el magnetismo molecular ofrecía ya algunos de los ejemplos más interesantes de polímeros de coordinación en donde coexistían las funciones de porosidad y magnetismo.

Recientemente, J. Veciana y col.^[150] han revisado las contribuciones más significativas sobre polímeros de coordinación en los que la porosidad de sus redes coexiste con otras funciones como quiralidad, conductividad eléctrica, magnetismo, fluorescencia, etc. e ilustran cómo la interacción “anfitrión-huésped” puede modificar

las propiedades físicas del sistema, un hecho que potencialmente puede ser utilizado para el diseño de nuevos materiales funcionales.

El grupo de O. Kahn puede ser considerado pionero en el descubrimiento de polímeros de coordinación que combinan porosidad y propiedades magnéticas.^[157] En su publicación de 1999^[158] introduce el concepto de “esponja magnética molecular” para un polímero de coordinación. El ejemplo más representativo es el compuesto $[\text{CoCu}(\text{obbz})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (obbz = N,N'-bis(2-carboxifenil)oxamida), que muestra un proceso completamente reversible de hidratación/deshidratación en dos etapas seguido por un cambio drástico de las propiedades magnéticas^[159] (figura 34). Tras una primera deshidratación a 373 K la red se reorganiza para dar una estructura 1D ferrimagnética sin ordenamiento. A 473 K tiene lugar una segunda deshidratación que conlleva otra reorganización para dar esta vez una estructura 2D, también ferrimagnética pero con ordenamiento a 30 K.

Respecto a los polímeros porosos quirales, las aplicaciones con mayor proyección se centran en catálisis y separación enantioselectiva. La aproximación más fiable para obtener sólidos porosos homoquirales se basa en el uso de ligandos politópicos enantioméricos puros conectando iones metálicos.^[160-162] Entre los primeros compuestos de coordinación porosos homoquirales destacan los enantiómeros D y L de $[\text{Zn}_3\text{O}(\text{L}_2)_6]\cdot 2\text{H}_3\text{O}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (D- y L-POST-1, donde L_2 = ácido 2,2-dimetil-5-[4-piridinilamino]carbonilo]-1,3-dioxolano-4-carboxílico), descritos por Kim y col. en el 2000^[163]. Estos compuestos están contruidos a partir de unidades trinucleares de Zn con puentes oxo y carboxilato, conectadas entre sí por ligandos quirales rígidos. El volumen accesible para el disolvente en los canales de estos polímeros es del 47%, y dicha porosidad le permite tener actividad catalítica enantioselectiva para la reacción de trans-esterificación entre (2,4-dinitrofenil)acetato y una mezcla racémica del alcohol quiral 1-fenil-2-propanol.

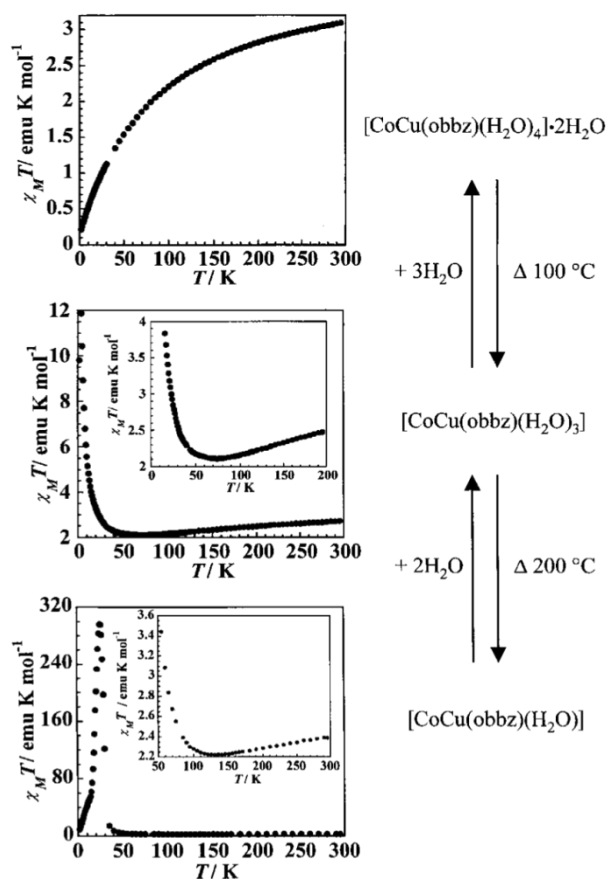


Figura 34. Proceso de hidratación/deshidratación reversible seguido por cambios en las propiedades magnéticas de $[\text{CoCu}(\text{obbz})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A pesar de que la conductividad eléctrica es uno de los tópicos más importantes de la ciencia de materiales,^[164] aún hoy los ejemplos de compuestos combinando porosidad y conductividad son más bien escasos. Una de las razones principales es que la mayoría de compuestos porosos típicos, como las zeolitas y los óxidos microporosos, son aislantes eléctricos intrínsecos, debido a su composición. Entre las excepciones más representativas se encuentran los calcógenuros porosos,^[165,166] sólidos inorgánicos análogos a los óxidos microporosos, pero en los que los aniones O^{2-} han sido sustituidos por otros calcógenos (S^{2-} , Se^{2-} y Te^{2-}). Estos compuestos pueden exhibir propiedades semiconductoras, metálicas o semi-metálicas.^[167,168]

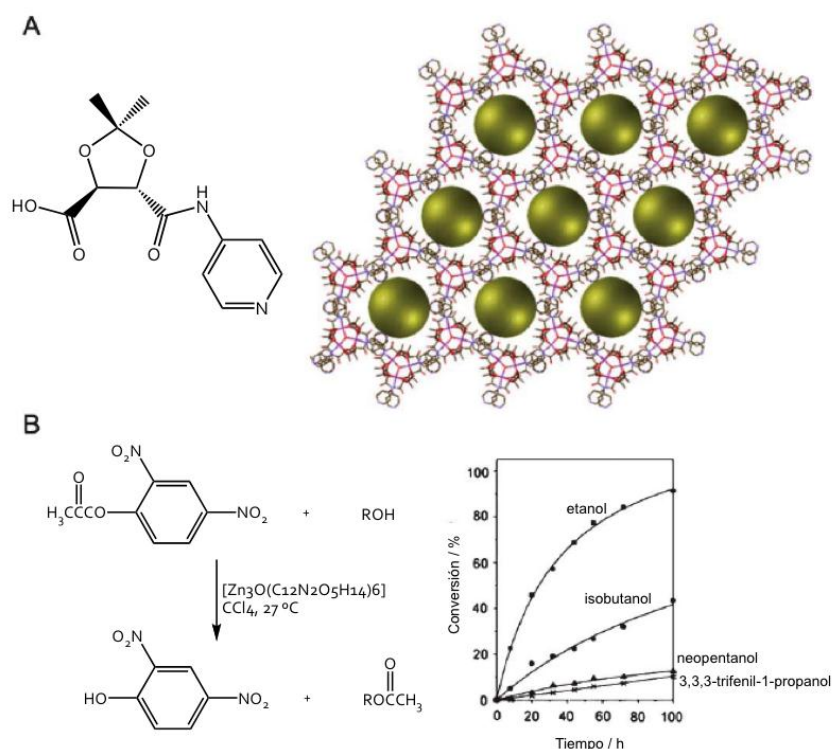


Figura 35. A) Diagrama del ligando quiral L₂ (ácido 2,2-dimetil-5-[4-piridinilamino]carbonilo)-1,3-dioxolano-4-carboxílico) y vista de la estructura de [Zn₃O(L₂)₆] mostrando los canales quirales. El espacio vacío está representado por esferas amarillas. Código de colores: Zn, púrpura; O, rojo; C, marrón; N, violeta). B) Transesterificación del ester con diferentes disolventes en presencia de la red metal-orgánica.

La combinación de adsorción selectiva y propiedades ópticas, tales como fluorescencia, ha sido utilizada con éxito para detectar moléculas aromáticas e iones metálicos.^[169] Entre los materiales capaces de combinar ambas propiedades se ha prestado especialmente atención a los polímeros de coordinación con propiedades luminiscentes. Entre las principales razones encontramos la luminiscencia inherente de sus ligandos orgánicos, la alta estabilidad térmica de los polímeros y el aumento, normalmente, de la intensidad en la luminiscencia de los ligandos al estar coordinados a iones metálicos.^[144] Las familias más representativas de compuestos luminiscentes están formadas a partir de iones metálicos d¹⁰, como el Cd(II) o Zn(II), que por lo general exhiben una fuerte fluorescencia azul o violeta en el estado sólido.^[170] Por otro lado, otra de las propiedades luminiscentes que más se han estudiado es la óptica no lineal.^[171]

Por último, y centrándonos en el campo de las transiciones de espín, Real y colaboradores, en 1995, describieron el primer polímero de coordinación

bidimensional poroso que presentaba transición de espín, constituido por la interpenetración ortogonal de dos redes idénticas $[\text{Fe}(\text{bpe})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{MeOH}]$ (bpe = 1,2-bis-(4-piridil)etileno).^[45a] Siete años más tarde, Kepert y colaboradores estudiaron sobre un polímero análogo, el $[\text{Fe}(\text{azpy})_2(\text{NCS})_2] \cdot n\text{S}$ (azpy = 4,4'-azopiridina, n = número de moléculas, S = disolvente), el papel que pueden jugar las moléculas de disolvente invitadas (en este caso alcoholes) sobre la transición de espín en un sistema poroso.^[45b] La estructura cristalina de polímero está formada por la interpenetración de dos redes bidimensionales que dan lugar a dos tipos de canales 1D (de dimensiones 10.6 x 4.8 Å y 7.0 x 2.1 Å) en los que se ubican las moléculas de alcoholes tales como metanol (MeOH), etanol (EtOH) y propanol (PrOH). Las redes solvatadas muestran transiciones de espín graduales entre 50 y 150 K de sólo el 50% de los centros metálicos activos. En el caso de los solvatos con EtOH y MeOH la transición tiene lugar en una etapa, mientras que en el caso del PrOH tiene lugar en dos etapas. Al eliminar las moléculas de disolvente los canales cambian de tamaño (11.7 x 2.0 Å). Esta modificación estructural provoca que la red desolvatada sea paramagnética en todo el rango de temperaturas. Este cambio es reversible, de modo que cuando se resolvata la red, el compuesto vuelve a presentar la transición de espín inicial.

Estos polímeros presentan dos inconvenientes de cara a una posible aplicación tecnológica. Por un lado, exhiben bandas intensas de transferencia de carga metal-ligando en la región del UV-visible, lo que les confiere un color marrón oscuro, que hace que al tener lugar la transición de espín no se observe ningún cambio de color. Por otro lado, los ligandos puente azpy y bpe no son lo suficientemente rígidos, por lo que las transiciones no son muy cooperativas y tienen lugar por debajo de temperatura ambiente.

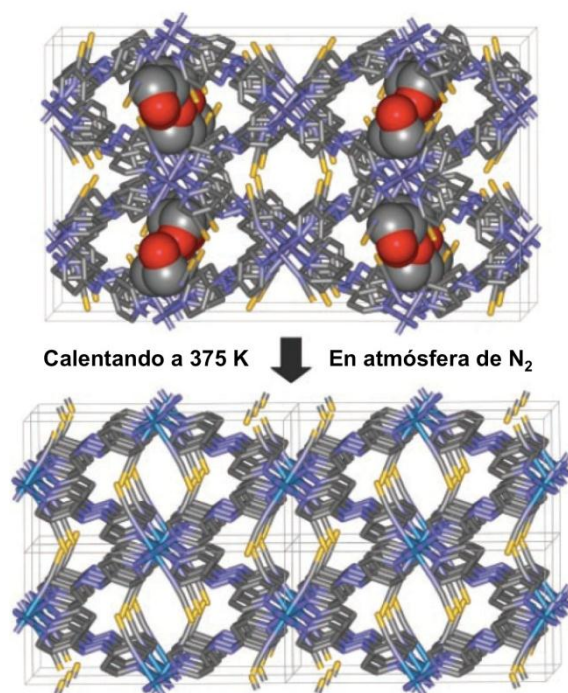


Figura 36. Vista de los canales 1D de las estructuras cristalinas de $[\text{Fe}(\text{azpy})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{EtOH}$ a 150 K (arriba) y $[\text{Fe}(\text{azpy})_2(\text{NCS})_2]$ a 375 K (abajo). Las esferas representan las moléculas huésped de EtOH. La eliminación de las moléculas huésped en $[\text{Fe}(\text{azpy})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{EtOH}$, calentando a 375 K, proporciona el compuesto $[\text{Fe}(\text{azpy})_2(\text{NCS})_2]$.

Otra fenomenología interesante se observa en el compuesto presentado por Real y colaboradores $\{\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pmd = pirimidina).^[102] Este compuesto está constituido por una red 3D triplemente interpenetrada que presenta media transición de espín a 165 K, con una histéresis de 8 K aproximadamente. La deshidratación provoca la pérdida de las moléculas de agua de solvatación así como de las de coordinación, con lo que los ligandos pirimidina pasan a coordinar a dos átomos de Fe(II) en lugar de a un átomo. Esto conlleva la expansión y contracción de la red nanoporosa y la transformación alostérica de la red triplemente interpenetrada en una única red tridimensional. Este cambio estructural tan drástico induce la pérdida de la transición de espín, pasando a ser un compuesto completamente paramagnético. Por otro lado, el compuesto análogo $\{\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$, isoestructural al de Au, muestra un proceso de deshidratación similar, pero en éste la transición no desaparece, sino que se desplaza a temperaturas menores. En ambos polímeros el proceso de deshidratación/hidratación, así como los cambios estructurales y del estado de espín que conllevan son reversibles. Los cambios estructurales y de las propiedades magnéticas para ambos polímeros se muestran en la figura 37.

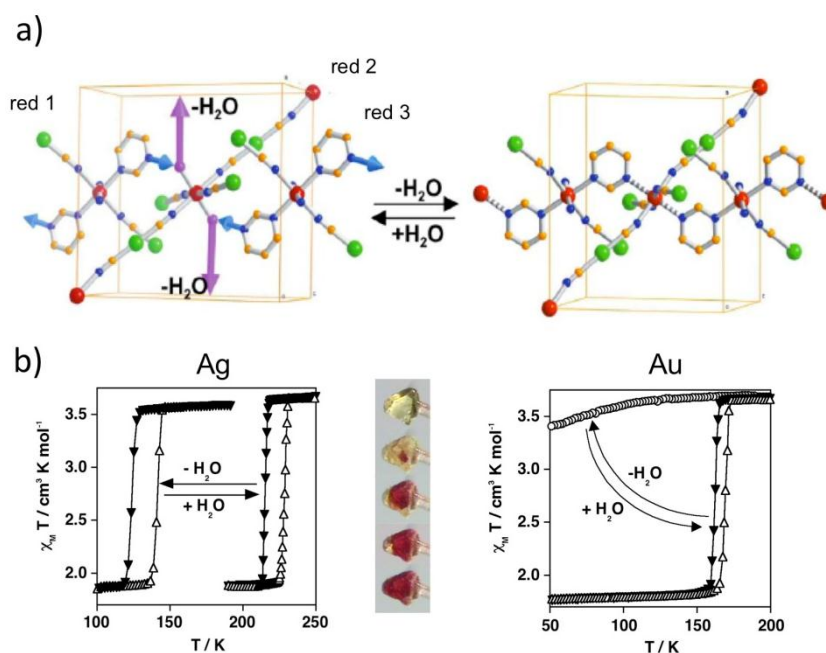


Figura 37. a) Celda unidad de $\{Fe(pmd)(H_2O)[M'(CN)_2]_2\} \cdot H_2O$ mostrando fragmentos de las tres redes interpenetradas. Las flechas en los átomos de nitrógeno no coordinados (azul) y las de las moléculas de agua coordinadas (rosa) indican el movimiento dinámico que tiene lugar durante la reacción topoquímica en estado sólido. b) Propiedades magnéticas de $\{Fe(pmd)(H_2O)[M'(CN)_2]_2\} \cdot H_2O$ y $\{Fe(pmd)[M'(CN)_2]_2\}$ con $[M' = Ag \text{ y } Au]$. La fotografía muestra el cambio de color en el monocristal cerca de la temperatura crítica (amarillo y rojo corresponde al estado de espín alto y bajo, respectivamente).

1.3.3. Polímeros de coordinación porosos actuando como sensores moleculares

Las transformaciones estructurales dinámicas que tienen lugar en muchos polímeros de coordinación porosos, tales como eliminación y readsorción selectiva de moléculas de disolvente seguidas por cambios en la red cristalina, constituyen en la actualidad una de las áreas más interesantes de la química de polímeros de coordinación porosos. Según Kitagawa y Uemura^[172] existen dos tipos de transformaciones dinámicas estructurales. Por un lado, encontramos sistemas en los que la eliminación de las moléculas de disolvente da lugar a una transformación reversible desde una fase cristalina a una fase amorfa, produciéndose el colapso del polímero. Por otro lado, otros sistemas mantienen el carácter cristalino con la desorción de las moléculas de disolvente, por lo que el proceso que tiene lugar es una simple transición de una fase cristalina a otra.

Estas transformaciones estructurales reversibles que llevan asociadas los procesos de adsorción/desorción constituyen sin duda una gran apuesta de cara al diseño de materiales multifuncionales que puedan ser empleados como sensores. De

hecho, dado que muchas de las funcionalidades que pueden exhibir los polímeros (magnetismo, conductividad, cromismo, etc.) dependen en gran medida de la estructura cristalina del compuesto, las transformaciones reversibles que manifiestan los polímeros con la adsorción/desorción de moléculas huésped pueden inducir de manera acoplada cambios en las funcionalidades asociadas.

Así pues, se está gestando una nueva generación de polímeros de coordinación porosos dirigida a la conmutación de propiedades a través de procesos de adsorción, asemejándose en este sentido y de manera simplificada al proceso de conversión existente en los órganos quimiosensoriales del gusto y el olfato, en los que el estímulo químico se traduce a una señal detectable. De la misma manera, en los polímeros de coordinación porosos, la respuesta química de la red sería crucial para producir cambios drásticos en las propiedades físicas, que permitirían detectar la presencia o ausencia de las moléculas huésped.

Desde los trabajos de Kahn en polímeros de coordinación porosos que se comportan como esponjas magnéticas moleculares, con cambio en las propiedades magnéticas y estructurales asociados a procesos de inclusión/eliminación de moléculas de disolvente, han sido muchos los ejemplos descritos sobre sólidos porosos sensores basados en cambios solvatomagnéticos. En 2003, Veciana y colaboradores describieron el sistema $[\text{Cu}_3(\text{PTMTC})_2(\text{py})_6] \cdot 2\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (py = piridina, PTMTC = ácido policlorotrifenilmetil tricarbóxico), también llamado MOROF-1, como un polímero con poros de gran tamaño (3.1 x 2.8 nm y 65% de espacio vacío) y que presenta un ordenamiento magnético alrededor de 2 K.^[173] Cuando el MOROF-1 es expuesto al aire las moléculas de disolvente se pierden, y con ellas la cristalinidad del compuesto, que pasa a ser un imán amorfo con una temperatura crítica incluso mucho menor. En la figura 38a se representan los efectos solvatomagnéticos en el compuesto MOROF-1.

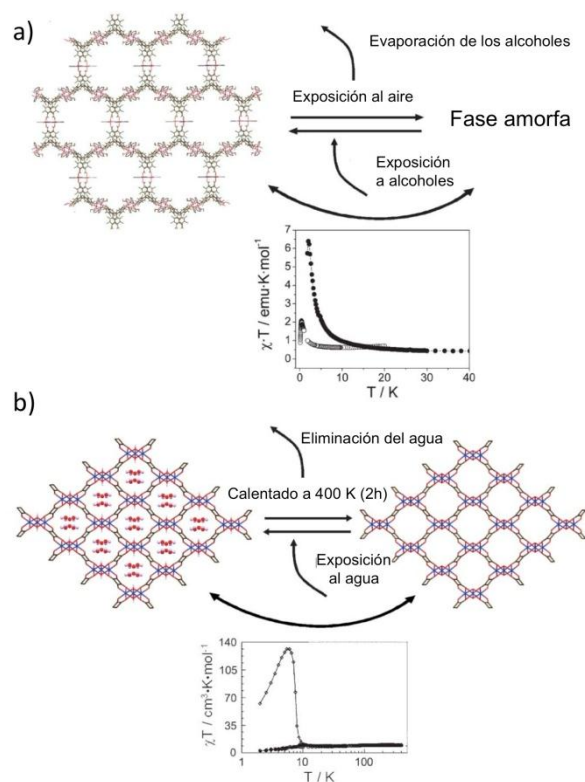


Figura 38. Representación esquemática de los cambios estructurales reversibles en el sistema $[\text{Cu}_3(\text{PTMTC})_2(\text{py})_6] \cdot 2\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (MOROF-1) (a) y $[\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b) tras los procesos de adsorción/evacuación con sus consecuentes cambios en las propiedades magnéticas. Código de colores: Cu, naranja; Co, azul; O, rojo; C, marrón; Cl, verde; N, violeta; H, blanco.

Otros sistemas muy estudiados son los presentados por Kurmoo y colaboradores, $[\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{O}_2\text{H}_{10})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,^[174] en los que el proceso reversible de deshidratación/hidratación induce transformaciones reversibles entre orden ferromagnético a antiferromagnético, y de orden ferromagnético a ferrimagnético, respectivamente, aunque lo curioso es que en este caso las transformaciones cristalinas asociadas son casi insignificantes. En la figura 1.39b se representan los efectos solvatomagnéticos en $[\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Otro de los sistemas más estudiados por Kurmoo es el $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, un sistema 3D en el que la temperatura crítica de ordenamiento puede modularse a voluntad entre 5 y 10 K en función del disolvente que se incluya en la red.^[175]

Los compuestos análogos a los azules de Prusia también pueden exhibir cambios en las propiedades magnéticas asociados a procesos de deshidratación/hidratación. Ohkoshi, Hashimoto y colaboradores publicaron el compuesto $\{\text{Co}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3}\} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, un imán de color rosa ferromagnéticamente acoplado con una T_c de 28 K, que se

transforma de manera reversible tras su deshidratación en un imán azul antiferromagnéticamente acoplado con una T_c de 22 K, por lo que el compuesto presenta cambio solvatoacrómico y solvatomagnético (figura 39).^[176]

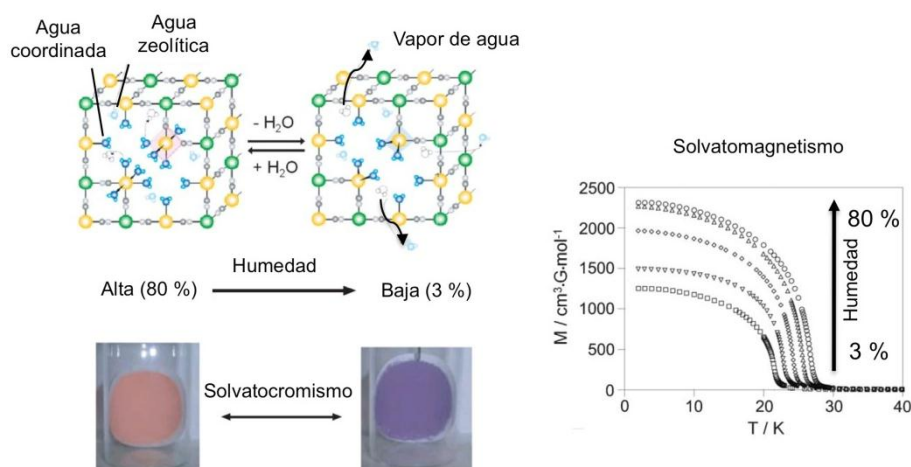


Figura 39. Solvatochromismo y solvatomagnetismo en $\{Co[Cr(CN)_6]_{2/3}\} \cdot zH_2O$. Ilustración esquemática de las variaciones en la geometría de coordinación del Co(II) (pasando de hexacoordinado a tetracoordinado cuando se produce la desorción de H_2O). Código de colores: Co, amarillo; Cr, verde; CN, gris; H_2O , azul.

Un comportamiento similar tiene lugar en el compuesto $\{Co_{1.5}[Cr(CN)_6]\} \cdot 7.5H_2O$.^[177] Más reciente, otro ejemplo de esta familia es el compuesto $\{K_{0.2}Mn_{1.4}Cr(CN)_6\} \cdot 6H_2O$, que presenta un comportamiento ferrimagnético con una T_c de 66 K, que aumenta hasta 99 K cuando tiene lugar la deshidratación.^[178]

Un trabajo pionero de sensores químicos basados en efectos solvatoópticos reversibles fue el publicado por Ozin y colaboradores en 1995 sobre una familia de calcogenuros de estaño.^[179] Entre ellos, $[QH_2Sn_3S_7]$ y $[A_2TEA_2Sn_3S_7]$, donde QH es el ión quinuclidinio ($C_7H_{13}NH^+$) y TEA es el ión tetraetilamonio (Et_4N^+), pasan a ser materiales porosos tras eliminar los iones tetrabutilamonio. De manera interesante, ambos materiales pueden adsorber/desadsorber H_2O de manera reversible, mostrando un desplazamiento de aproximadamente 20 nm en el límite del espectro de absorción óptica cuando se encuentran en su fase hidratada.

Muchos otros ejemplos de compuestos con propiedades solvatoluminiscentes capaces de detectar moléculas e iones metálicos han sido publicados en los últimos años. Entre ellos hay dos ejemplos que han demostrado ser capaces de detectar moléculas aromáticas, el $[Cu_6L_6] \cdot H_2O \cdot DMSO$ (donde L = 5,6-difenil-1,2,4-triacina-3-tiol)

y el $[(ZnCl_2)_3-(TPDPB)] \cdot 3CH_2Cl_2 \cdot 0.25C_6H_6$ (donde TPDPB es 1,3,5-tris(p-2,2'-(dipiridilamino)fenil)benceno).^[180,181] En ambos compuestos la luminiscencia inicial de los materiales porosos se pierde con la adsorción de moléculas aromáticas, pero se recupera automáticamente tras la desorción de las mismas (figura 40).

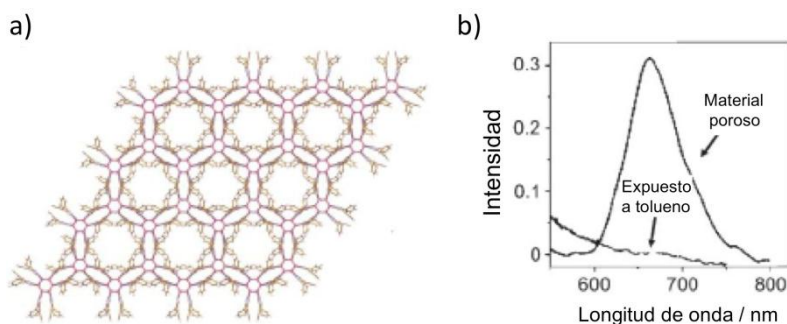


Figura 40. a) Estructura cristalina de $[Cu_6L_6] \cdot H_2O \cdot DMSO$, mostrando los canales nanotubulares, en los que para mayor claridad se han omitido las moléculas de disolvente (Cu, naranja; C, marrón; N, violeta; S, púrpura; H, blanco) b) Espectro de luminiscencia del sólido poroso y tras su inmersión en una disolución acuosa de tolueno (0.5% en peso).

Actualmente otra de las grandes líneas de trabajo en el diseño de polímeros de coordinación está orientada a la captación y almacenamiento selectivo de moléculas gaseosas de importancia medioambiental, como por ejemplo CO , CO_2 , NO , SO_2 , etc. Junto con la síntesis de redes captadoras de moléculas contaminantes, la síntesis y el diseño de compuestos capaces de retener y almacenar gases con posibles aplicaciones energéticas es, hoy por hoy, una tendencia que concentra muchos esfuerzos.

A nivel mundial existe un especial interés y una gran sensibilización en cuanto a la reducción de emisiones contaminantes en los procesos de producción, así como en la obtención de nuevas fuentes energéticas. La disminución de las reservas de combustibles fósiles necesita urgentemente soluciones y los polímeros de coordinación porosos pueden constituir una alternativa, dada su capacidad de almacenar grandes cantidades de gases tales como H_2 , CO_2 , CH_4 , CO , O_2 , NO_x o C_2H_2 . En particular, el almacenamiento de H_2 de manera segura y económica es probablemente uno de los mayores retos a los que se enfrentan los científicos. Entre los principales beneficios ecológicos del H_2 como combustible destacan la liberación única y exclusivamente de H_2O durante su uso, en lugar de gases contaminantes y contribuyentes al efecto invernadero, y el hecho de que se pueda obtener a partir de fuentes renovables.

Como combustible, el H₂ contiene mucha más energía (120 MJ/kg) por kilogramo que la gasolina (44.5 MJ/kg) y el gas natural (50 MJ/kg). Pero la densidad del H₂ líquido es mucho más baja (71 g/l comparados con los 700 g/l de la gasolina), lo que dificulta su almacenamiento por requerir un volumen diez veces mayor.^[182]

El Departamento de Energía de los Estados Unidos ha fijado recientemente los objetivos a alcanzar con respecto a la cantidad mínima de H₂ que un material debe retener de cara a tener aplicaciones como almacenador, para lo cual debe operar en un rango de temperaturas comprendido entre -20 y 50 °C, a presiones por debajo de los 100 bar y permitir una distancia de circulación de al menos 480 km. Para ello los sistemas deben ser robustos, ligeros, económicos y alcanzar capacidades de almacenamiento de 6.0% en peso y 45 g/l para 2010 y 9.0% en peso y 81 g/l para 2015.^[183]

Existen esencialmente tres maneras de almacenar H₂. En primer lugar, almacenar el gas en tanques es atractivo por su simplicidad pero requiere licuefacción a temperaturas muy bajas y/o presiones altas, además de suponer un riesgo para la seguridad. En segundo lugar, almacenar el H₂ como compuesto químico del tipo hidruro metálico o no metálico es otra opción, pero la gran inversión energética previa necesaria para la liberación del hidrógeno en esos casos da lugar a muchas complicaciones en cuanto a reversibilidad, cinética y manejo del calor generado.^[184] La tercera alternativa, y la que parece ser más prometedora es la fisisorción en polímeros de coordinación nanoporosos.^[185]

Típicamente, cuando el H₂ es adsorbido se disocia para adsorberse como hidruro. La energía de interacción entre una molécula de hidrógeno fisisorbida y un material poroso es muy débil, siendo ΔH_{ads} de 15.1 kJ/mol (298 K, 1.5-30 bar).^[186] En este sentido no existen problemas en el almacenamiento de hidruros, en cuanto a reversibilidad o gran liberación de calor. Sin embargo, la baja interacción hace que la mayoría de experiencias de adsorción de hidrógeno se den a bajas temperaturas. Con la finalidad de conseguir sistemas capaces de adsorber H₂ a temperaturas más altas se está trabajando desde dos nuevas aproximaciones. Por un lado, la modificación del ligando que constituye la red porosa y por otro el diseño de redes que presenten centros metálicos de coordinación no saturados.

En cuanto a la primera estrategia, K. L. Mulfort y J. T. Hupp han demostrado que es posible reducir el ligando puente para conseguir una mayor interacción entre la molécula invitada (H_2) y la red porosa.^[187] Mucho más elaborada y potencialmente más fructífera es la estrategia planteada por S. M. Cohen y colaboradores basada en la inserción de grupos orgánicos reactivos en las moléculas orgánicas que constituyen los pilares de la red metal-orgánica.^[188]

Con respecto a la segunda estrategia, la creación de vacantes de coordinación en la red metal-orgánica, se ha demostrado que la adsorción de hidrógeno molecular en determinadas redes porosas está relacionada con la existencia o generación de dichas vacantes.^[189] La idea de la existencia de centros de coordinación insaturados en la red metálica fue ya expuesta por O. M. Yaghi y colaboradores en 1997 en una red de Zn(II).^[190] La presencia de vacantes metálicas en la red induce un dipolo en la molécula H_2 , lo que da lugar a una interacción mayor que las fuerzas dispersivas observadas en polímeros porosos estándar.

Una manera de introducir vacantes metálicas en la red es la eliminación de moléculas de disolvente coordinadas, creándose así centros metálicos insaturados. En esta línea encontramos los trabajos de Kaye y Long sobre almacenamiento de H_2 en análogos de azul de Prusia deshidratados, $\{M_3[Co(CN)_6]_2\}$ ($M^{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$), pero realizados a 87 K.^[191] Dinca y Long ampliaron este trabajo a redes de coordinación metalorgánicas, en las que se estudió la coordinación del H_2 a centros de Mn^{2+} insaturados y la influencia del cambio de catión en el proceso de adsorción.^[192]

En todos los sistemas anteriormente propuestos para la detección de moléculas adsorbidas, haciendo uso de una respuesta magnética o termocrómica de la red, se trabaja a temperaturas muy bajas, con temperaturas críticas por debajo incluso de la temperatura de trabajo del nitrógeno líquido. Para implementar dichos procesos de conmutación química a temperaturas de trabajo del orden de temperatura ambiente, los compuestos con transición de espín se muestran como herramientas muy útiles, ya que muchos de ellos muestran transiciones a altas temperaturas, cercanas a temperatura ambiente, y en todo caso a temperaturas mucho más altas de las que tradicionalmente se consiguen en materiales magnéticos moleculares.

En este sentido, los trabajos publicados hasta ahora, entre los que destacan los comentados anteriormente de Real y Kepert por ser pioneros, han tratado siempre con sistemas cuya transición de espín no tiene lugar a temperatura ambiente, siendo la adsorción un proceso independiente y no conectado directamente con la transición de espín.^[45,102] En este tipo de polímeros la adsorción de moléculas huésped induce simplemente transiciones de espín graduales e incompletas a bajas temperaturas. Aún hoy, las estrategias básicas para el acoplamiento directo entre porosidad y conmutación magnética no están bien definidas.

Es por ello, que para establecer una nueva aproximación a la conjugación de porosidad y comportamiento de transición de espín, en este trabajo de tesis se presenta un estudio de adsorción en el sistema $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$, cuya transición de espín está centrada a temperatura ambiente y posee una histéresis de 25 K, acompañada además por un drástico cambio de color. Como resultado del estudio de adsorción en este compuesto se presenta la implementación a temperatura ambiente del efecto de conmutación inducido por moléculas huésped adsorbidas. Por otro lado, se ha llevado a cabo la síntesis y el estudio de nuevos polímeros de coordinación que exhiben transiciones de espín cerca de la temperatura ambiente, pero con un tamaño de poro mayor, gracias al empleo de los ligandos bis-monodentados 1,2-bis-(4-piridil)etileno (bpe) y 1,4-bis(piridin-4-il-etinil)benzeno (bpeben) de manera que se abren nuevas posibilidades en su química de adsorción. Además, se han formado dos nuevas familias de polímeros de coordinación porosos basados en conectores $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ y un derivado de triazoliladamantano (tr_2ad), para constituir nuevas redes tridimensionales de los sistemas $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{SCN})_4]\}$ y $\{\text{Fe}_3(\text{tr}_2\text{ad})_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, respectivamente.

Para concluir, es necesario destacar que mientras todos los efectos anteriormente citados tienen lugar sobre compuestos en forma de cristales o precipitado, es probable que nuevas aplicaciones, incluso más prometedoras, emerjan al disponer los materiales sobre superficies nanoestructuradas, como nanopartículas o películas de capa delgada. Sólo si estos materiales interactúan convenientemente con un transductor serán capaces de entrar en contacto con su entorno. Esto puede conseguirse fácilmente si son coordinados covalentemente a una superficie

funcionalizada por un sustrato, ya sea por ensamblaje secuencial, crecimiento epitaxial capa a capa o mediante el uso de plantillas. De este modo los materiales funcionales porosos tendrían también potencial como interruptores en el control de conexiones electrónicas a escala nanométrica y, en general, en la industria de dispositivos electrónicos. En este sentido, nuestro grupo de investigación ha sintetizado el compuesto $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ nanoestructurado en forma de películas de capa delgada de espesor nanométrico.

1.4. Nanoestructuración y procesamiento de materiales con transición de espín

El término “materiales moleculares” se refiere a compuestos de base molecular que muestran una propiedad, o conjunto de propiedades, lo suficientemente interesante como para ser implementados en un dispositivo de cara a una posible aplicación.^[193] En los últimos 30 años la investigación sobre materiales moleculares ha crecido enormemente, gracias principalmente al gran desarrollo de dispositivos de comunicación y a la necesidad urgente de reducir cada vez más el tamaño de los componentes electrónicos.^[194]

El número de transistores presentes en un chip se dobla cada 18 meses aproximadamente. Por otro lado, el tamaño mínimo de una componente individual de un ordenador comercial disponible al público ha pasado de 250 μm a menos de 1 μm , tamaño comparable al de un simple virus.^[195] La llamada aproximación “top-down” (la disminución de tamaño de materiales ya existentes) ha sido la base de este desarrollo tecnológico tan excepcional, si bien en la actualidad presenta ciertas limitaciones. Por un lado, la producción y manipulación de dispositivos de tamaño tan pequeño es cada vez más cara, y por otro lado comienzan a aparecer limitaciones en algunas etapas del proceso de producción, como por ejemplo la fotolitografía.^[196]

La aproximación “bottom-up”, basada en la idea de que el límite de miniaturización está en una única molécula, se presenta como una alternativa. Esta aproximación tecnológica ofrece la posibilidad de reducir enormemente el tamaño de los dispositivos, del orden de micrómetros a nanómetros, y de aumentar la velocidad de procesado, del orden de nanosegundos a femtosegundos. De hecho, actualmente existen ya ejemplos de unidades funcionales de base molecular actuando como

memorias, moduladores, rectificadores, transistores, interruptores o cables.^[197] En pocos años, la expectación generada por el uso de materiales moleculares en dispositivos ha dado lugar al campo de la Electrónica Molecular.

Para que un material pueda ser realmente empleado en la fabricación de dispositivos electrónicos éste debe ser biestable. La biestabilidad, como ya se ha citado anteriormente, es la habilidad de un sistema para cambiar entre dos estados electrónicos estables de manera reversible, como sucede en un interruptor binario, en respuesta a un estímulo o perturbación externa. Además, la transición de un estado a otro debe presentar una cierta histéresis lo que confiere al sistema un efecto memoria, de forma que el estado final en el que se encuentre dependa directamente de la historia, o situación electrónica de partida, del mismo. Por otro lado, el cambio presentado por el sistema debe, indiscutiblemente, poder ser detectado.

En este contexto, el fenómeno de la transición de espín representa un ejemplo destacado de biestabilidad molecular, y los materiales con transición de espín se revelan como excelentes candidatos para la fabricación de dispositivos electrónicos. Estos compuestos, como ya se ha puesto anteriormente de manifiesto en este capítulo, son capaces de pasar, de manera reversible del estado electrónico de espín alto (HS) al de espín bajo (LS) y viceversa como respuesta a estímulos externos tales como la temperatura, la presión, la irradiación con luz e incluso la inclusión/eliminación de analitos. Los dos estados electrónicos presentan diferencias en sus propiedades magnéticas, ópticas y su estructura cristalina, por lo que el paso de un estado a otro es fácilmente detectable. Además, en muchas ocasiones las transiciones de espín se presentan acompañadas de histéresis térmica.

Así pues, los compuestos con transición de espín podrían considerarse como interruptores moleculares, en los que sus dos estados electrónicos estables y bien diferenciados corresponderían en este contexto a dígitos binarios (0-1). Esto es especialmente importante, puesto que el procesado de datos requiere la codificación de toda la información en código binario. En este sentido, el fenómeno de transición de espín corresponde a un operador NOT, una de las tres operaciones lógicas fundamentales, que implica una única entrada y una única salida. En contraste, los

otros principales operadores, AND y OR, combinan dos entradas y una única salida.^[197d]

La idoneidad de un compuesto con transición de espín para considerar su uso en la fabricación de dispositivos electrónicos viene dada típicamente por cinco condiciones principales: La *transición de espín debe ser abrupta*, hasta tal punto que, idealmente, debería tener lugar en un intervalo de menos de 5 K; La transición debe presentar *histéresis térmica*. Entre las temperaturas críticas de bajada en el modo de enfriamiento, $T_c\downarrow$, y subida en el calentamiento, $T_c\uparrow$, pueden alcanzarse ambos estados electrónicos, el estado HS y el LS, sin importar el estado electrónico de partida. Para situarse en el estado HS, partiendo del interior del propio bucle de histéresis, será necesario un aumento de temperatura ΔT (considerando que $\Delta T > T_c\uparrow - T_c\downarrow$), de manera que nos situemos en la rama superior de la transición, seguido de una disminución del orden de $-\Delta T$, volviendo así al interior del ciclo. De manera análoga, para alcanzar el estado LS el procedimiento será justo el inverso, una disminución de temperatura $-\Delta T$ para un posterior aumento ΔT . En la figura 41 se esquematiza el camino a seguir para alcanzar tanto el estado HS como el LS partiendo indistintamente de cada uno de los dos estados. Por otro lado, la forma de la histéresis debe ser lo más rectangular posible, forma fácilmente alcanzable si la transición es lo suficientemente abrupta. En 1992, O. Kahn y colaboradores estimarían que el ancho ideal de la histéresis debería ser de 50 K, si bien, aún hoy la cantidad de compuestos capaces de satisfacer dicha condición no es muy numerosa;^[64,197e] La transición debe ocurrir *tan cerca como sea posible de temperatura ambiente*. De hecho, el compuesto ideal sería aquel que presente un bucle de histéresis cuyo punto medio esté centrado exactamente a temperatura ambiente; La transición de espín debe acompañarse de un *drástico cambio de color*. En compuestos de Fe(II) este cambio de color tiene lugar cuando la transición electrónica d-d ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ que tiene lugar en torno a 520 nm en el estado LS no está enmascarada por bandas de transferencia de carga o transferencias intraligando. Así pues, es importante la correcta elección del ligando/ligandos que formará/formarán parte del complejo. El contraste de color entre ambos estados de espín debe ser tan intenso como sea posible. Típicamente los materiales son incoloros o de colores más claros en el estado HS y más oscuros en el

estado LS. Otros factores que influyen en la intensidad de los colores son el tamaño de grano, la compactación del mismo, y la forma cristalina en la que se presente (el color para un mismo compuesto puede variar ligeramente según este se encuentre en forma de precipitado microcristalino o de monocristales); Por último, el material debe ser lo suficientemente *estable* como para no degradarse en un espacio de tiempo relativamente largo, y no debe presentar fatiga tras la realización sucesiva de gran cantidad de ciclos térmicos.

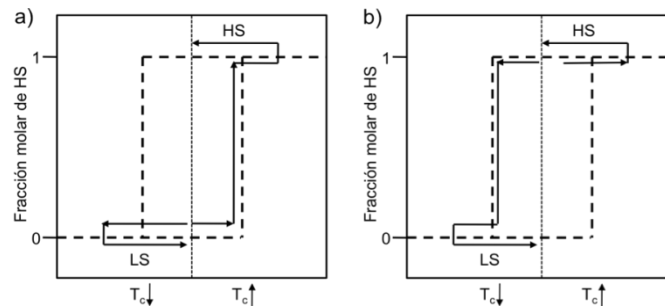


Figura 41. Procedimiento para alcanzar indistintamente ambos estados de espín, HS y LS partiendo de un estado inicial LS (a) o HS (b).

La transición debe ocurrir tan cerca como sea posible de la temperatura de trabajo. De hecho, el compuesto ideal sería aquel que presente un bucle de histéresis cuyo punto medio esté centrado exactamente a dicha temperatura (en muchos casos temperatura ambiente).

Para la implementación de los compuestos con transición de espín en aplicaciones de memoria y sensores, así como para estudios ópticos, es necesario el procesamiento de los mismos, ya sea en forma de películas (LangmuirBlodgett, “Spin-Coating”, cristales líquidos o deposición capa a capa en películas de capa delgada) o de nano-partículas. Sin embargo, a día de hoy son pocos los compuestos de transición de espín que han sido procesados.

El procesamiento de compuestos con transición en forma de compuestos nanoestructurados abre un nuevo abanico de posibilidades. Reducir el tamaño de partícula al rango nanométrico conlleva de forma inherente una reducción de los dominios, por lo que las propiedades de transición de espín que el sistema presentaba en su forma de precipitado o monocristal, pueden verse afectadas. Encontrar el menor tamaño en el cual las propiedades del sistema se mantienen es de vital

importancia para su posible aplicación. Una vez alcanzado este objetivo, cabe plantearse la estructuración de este material nanoscópico y homogéneo en distintas matrices con el objetivo de poder darle un uso real.

El primer dispositivo sobre el cual se llevó a cabo la implementación de un compuesto con transición de espín fue presentado por O. Kahn.^[195] El sustrato consiste en una placa de aluminio, sobre la cual existen puntos resistivos, organizados en filas y en columnas, y electrodos conectores. Sobre dicho sustrato se deposita una capa de un compuesto de la familia de los triazoles, característicos por presentar transiciones centradas a temperatura ambiente y con anchos bucles de histéresis, mediante serigrafía, empleando una tinta formada por una suspensión del compuesto en una resina, que sirve a su vez de soporte y de protección contra el entorno. Los puntos resistivos actúan como disipadores de calor (figura 42). A temperaturas por encima de la $T_c \uparrow$ el compuesto pasa de color violeta a blanco, y la información, traducida en forma de cambio en las propiedades ópticas, se queda almacenada en el sistema siempre que éste se encuentre dentro del bucle de histéresis. Para borrarla es necesario enfriar por debajo de $T_c \downarrow$, lo cual se consigue mediante un elemento Peltier.

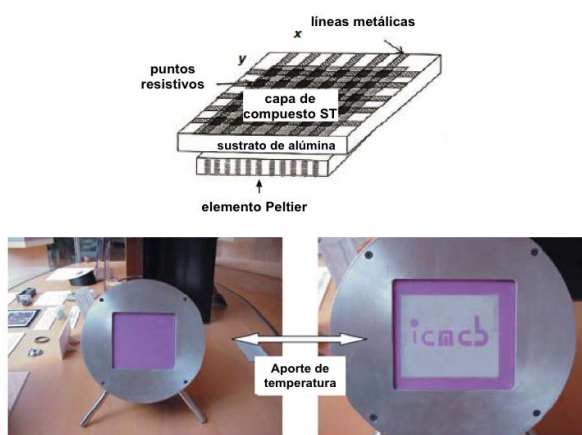


Figura 42. Representación esquemática del dispositivo ideado por Kahn para la implementación de materiales con transición de espín sobre superficies. Evidencia del cambio de color inducido por el aporte de temperatura en unos puntos localizados del dispositivo.

La técnica de Langmuir-Blodgett (LB) fue una de las primeras técnicas que se usó para el procesamiento de compuestos con transición de espín en forma de películas. Dicha técnica es capaz de conseguir depositar monocapas de un determinado compuesto, que se encuentra en disolución, sobre un sustrato sólido. Uno de los mayores inconvenientes que presenta la técnica estriba en la alta inestabilidad química que

presentan los compuestos de Fe(II) en la interfase aire-agua, si bien esto puede resolverse cambiando la parte hidrofóbica del compuesto o cambiando la subfase. A día de hoy, existen diversos trabajos en los que se describe la preparación de películas de compuestos con transición de espín mediante la técnica de LB, si bien la técnica no parece ser de las más prometedoras en cuanto al procesado de este tipo de compuestos.

En 1998 H. Soyer, M-L. Boillot y col. publicaron la obtención de películas de LB de un complejo de Fe(II) anfifílico neutro de tipo bis(tiocianato) y con un ligando dotado de largas cadenas alquílicas, $[\text{FeL}_2(\text{NCS})_2]$ ($\text{L} = 2,2'$ -bipiridina sustituida en sus posiciones 4 y 4' por largas cadenas alquílicas), utilizando una subfase de formamida-agua.^[198] La presencia de transición de espín en las películas se evidenció por experiencias de IR en función de la temperatura, demostrándose que el comportamiento de las películas es bastante similar al del compuesto en estado sólido, diferenciando principalmente en la fracción residual de HS a bajas temperaturas, debida probablemente a la reorganización superficial del compuesto inducida por la propia técnica LB.

En 1999 Létard y col. pusieron de manifiesto la existencia de efecto LIESST en una película preparada por LB.^[199] El compuesto procesado fue el cis-bis(tiocianato)bis-4-(13,13,14,14,15,15-16,16,17,17,18,18,18-tridecafluorooctadecil)-4-metil-2,2'-bipiridina de hierro(II), el $[\text{Fe}(\text{Bi-DFOD})_2(\text{NCS})_2]$. Las medidas de magnetismo demostraron la presencia de una transición de espín prácticamente completa cuando las películas se precalientan por encima de 370 K, mientras que si se precalientan por debajo de 340 K (el punto de fusión de las cadenas semifluoradas), la conversión de espín es sólo del 10%. La presencia de efecto LIESST puede confirmarse mediante medidas de UV-visible sobre la película irradiada a 10 K con luz verde. La desviación estándar resulta ser menor en las películas que en el precipitado y la población de estados excitados es más rápida. La mayor rapidez en la dinámica de relajación de las películas se atribuye a efectos de presión interna generada por la organización más compacta de las películas.

Otra manera de obtener películas homogéneas y de espesor uniforme a partir de una disolución de compuesto es la rotación de un soporte a alta velocidad, la llamada

técnica del “spin-coating”. En 2007, Matsuda y Tajima publicaron la preparación de películas del complejo con transición de espín $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$ (siendo dpp = 2,6-di(pirazolil)piridina).^[200] El análisis de las películas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) probó que el espesor de las mismas es de 30 nm y que su rugosidad media es menor de 3 nm (figura 43). Mediante las medidas de la variación de la susceptibilidad magnética y del espectro de absorción en función de la temperatura se demostró que las películas presentan transición de espín a 260 K. Este hecho demuestra que es posible la preparación de películas de compuestos con transición de espín utilizando una técnica bien sencilla, cuando los compuestos así lo permitan.

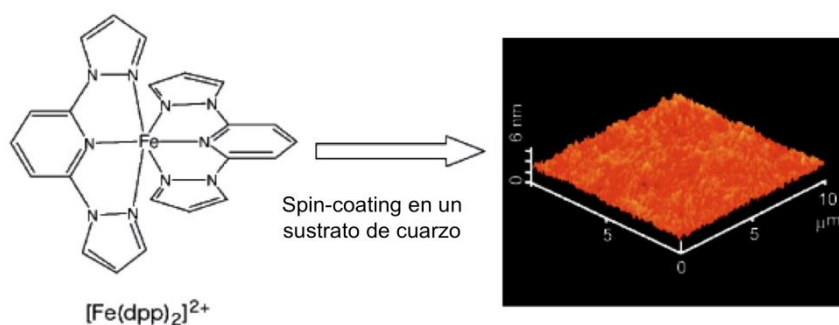


Figura 43. Estructura del catión $[\text{Fe}(\text{dpp})_2]^{2+}$ (izquierda) e imagen AFM de una película fabricada por spin-coating (derecha).

Recientemente P. Gutlich, A. B. Gaspar y colaboradores han publicado la preparación de películas de cristales líquidos de la familia de compuestos de fórmula general $[\text{Fe}(\text{C}_n\text{-trz})_3](4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (siendo n el número de carbonos de la cadena alquílica, n = 8, 10 y 12), en los que la transición de espín tiene lugar en el rango de temperaturas en el que tiene lugar la aparición de una mesofase discótica columnar D_{hd} .^[201] Los cristales líquidos poseen la habilidad intrínseca de formar fácilmente películas delgadas, lo que facilita el procesamiento de los mismos. Esto permite la obtención de películas en las que se observa un efecto termocrómico, con cambio del violeta (estado LS) al blanco (estado HS) en torno a los 60 °C, en el caso de los compuestos estudiados (figura 44).

a)

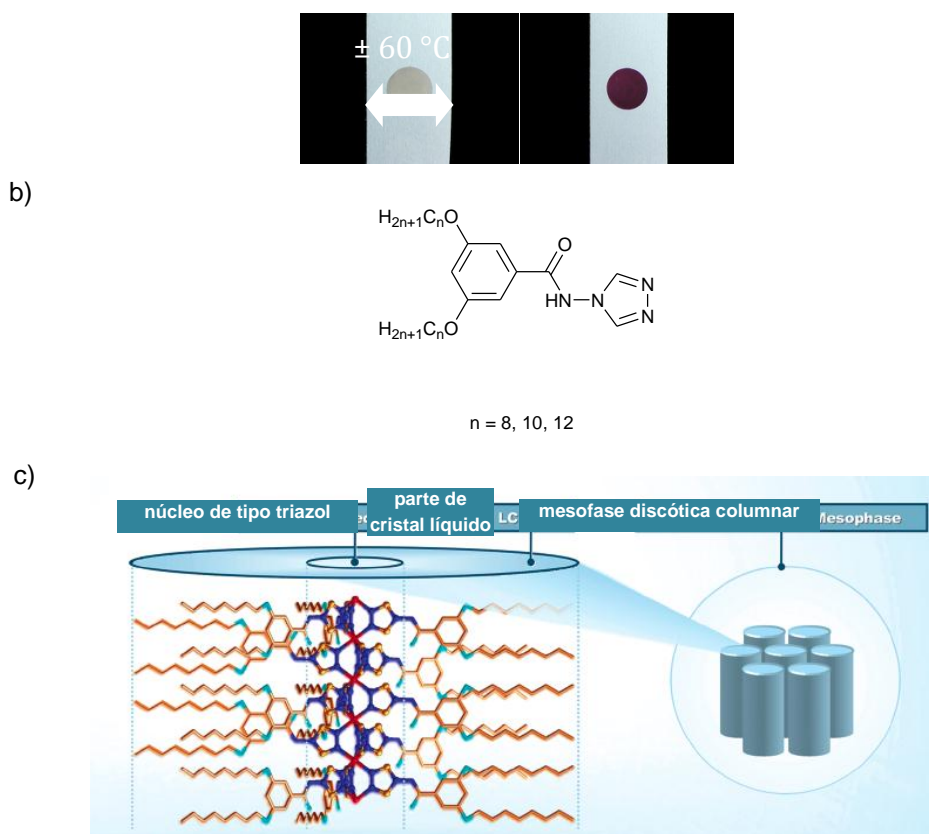


Figura 44. a) Efecto termocrómico observado en las películas de los cristales líquidos; b) representación esquemática de los ligandos de tipo triazol; c) estructura de los complejos.

Otro ejemplo de películas de compuestos con transición de espín fue el presentado por Kojima y colaboradores en 2003, que prepararon películas transparentes del compuesto $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3]\text{-Nafion}$ (siendo $\text{trz} = 1,2,4\text{-triazol}$, $\text{R} = \text{H}$ y NH_2) en los que se empleaba el Nafion como contraión.^[202] El Nafion es un polímero de la casa DuPont compuesto por una columna vertebral de politetrafluoroetileno con cadenas terminales de éteres perfluorados que terminan en grupos ácidos sulfónicos. Para la preparación de las películas se realiza la inmersión de la forma ácida del Nafion en una disolución acuosa de FeSO_4 , de manera que sólo los iones Fe^{2+} son adsorbidos por la membrana de Nafion. La inmersión posterior de dicha membrana en una disolución del ligando correspondiente en metanol a 330 K da lugar a la obtención de las películas (figura 45).

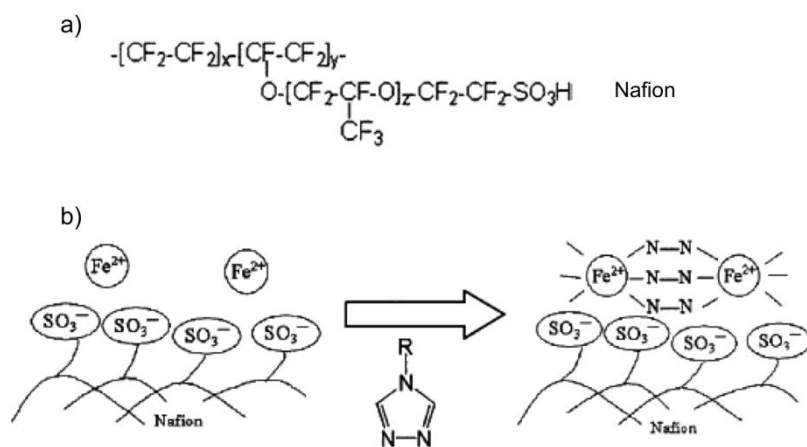


Figura 45. a) Fórmula molecular del Nafion 117 ($x = 6$, $z = 1$). b) Representación del proceso de preparación de $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3]$ -Nafion. N-N simboliza el ligando R-trz correspondiente.

Las medidas EXAFS confirman la formación de la red 1D de $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3]$ -Nafion. Por otro lado, las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura demuestran la presencia de transición de espín centrada a 260 K y con 3 K de histéresis para el $[\text{Fe}(\text{H-trz})_3]$ -Nafion, y a 198 K y sin histéresis para el $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3]$ -Nafion. En ambos casos se observa una alta fracción residual de HS a bajas temperaturas debida a los sitios terminales de Fe^{II} paramagnéticos (debido a su diferente entorno de coordinación $[\text{FeN}_3\text{O}_3]$ donde O representa una molécula de H₂O) presentes en el oligómero.

El procesado de compuestos con transición de espín en forma de compuestos nano-estructurados abre un nuevo abanico de posibilidades. Reducir el tamaño de partícula al rango nanométrico conlleva de forma inherente una reducción de los dominios, por lo que las propiedades de transición de espín que el sistema presentaba en su forma de precipitado o monocristal pueden verse afectadas. Encontrar el menor tamaño en el cual las propiedades del sistema se mantienen es de vital importancia para su posible aplicación. Una vez alcanzado este objetivo, cabe plantearse la estructuración de este material nanoscópico y homogéneo en distintas matrices con el objetivo de poder darle un uso real.

Actualmente, las dos grandes líneas en las cuales se están concentrando los esfuerzos en cuanto a la nanoestructuración de compuestos con transición de espín están basadas en la aproximación “bottom-up”: la fabricación de nanocristales y

nanopartículas y el autoensamblado de películas delgadas de tamaño nanométrico en multicapas.

Los primeros compuestos con transición de espín que fueron procesados en forma de películas de capa delgada sobre superficies de oro fueron la familia de polímeros 3D $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$). La realización de dicho trabajo se llevó a cabo en el grupo de A. Bousseksou, en colaboración con el grupo de J. A. Real.^[203] El proceso de crecimiento de las distintas capas del compuesto está basado en la inmersión sucesiva del sustrato, previamente funcionalizado con un tiol, en disoluciones de los reactivos de partida, de manera que el autoensamblado de las distintas capas tiene lugar mediante la formación de enlaces covalentes. Las medidas de espectroscopía Raman, ponen de manifiesto que estas películas presentan curvas de transición de espín similares a las de los compuestos en forma de precipitado microcristalino. Sin embargo, las medidas de AFM revelan que el espesor de estas películas, 100 nm aproximadamente para 15 ciclos, es mucho mayor de lo esperado en el caso de tratarse de un crecimiento epitaxial. Más bien se trata de un proceso de multinucleación y crecimiento cristalino tridimensional, dando lugar a películas policristalinas. Poco después se publicó el crecimiento de películas delgadas de los compuestos anteriores con estructuración micro y nanométricas, gracias al empleo de la técnica de litografía electrónica, con la que se imprime un patrón de estructuración con motivos de tamaño variado comprendidos entre 20 μm y 200 nm.^[204] Las medidas de AFM demostraron que con este método el espesor de las películas disminuía al disminuir el tamaño del motivo.

Recientemente se ha presentado también la fabricación de películas delgadas de los compuesto 3D $\{\text{Fe}(\text{azpy})[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$; azpy = 4,4'-azopiridina), análogos a los sistemas de pz, organizadas tanto en forma de películas continuas como con estructuración micro y nanométrica.^[205] El crecimiento de las mismas es análogo al de las anteriormente publicadas para la pz, sólo que en esta ocasión la superficie se funcionaliza con el propio ligando azpy, y no con un tiol. El aumento de espesor de los mismos sigue una tendencia lineal con el aumento del número de capas depositadas, siendo de aproximadamente 10 nm para cada 4 capas. Estas películas, cuyo espesor sigue siendo algo mayor de la esperado si bien de forma ya no tan acusada, presentan

transiciones de espín similares a las observadas en los correspondientes compuestos en forma de precipitado, e incluso exhiben efecto LIESST por debajo de 120 K.

Durante la última década han aparecido un gran número de publicaciones describiendo la síntesis y caracterización de nano-partículas, despertando un gran interés debido al gran potencial que presentan en una gran variedad de aplicaciones (catálisis,^[103] láseres de longitud de onda variable,^[104] células solares,^[105] bioimágenes^[106] o medicina^[107]). La reducción de las partículas al tamaño submicrométrico conlleva un aumento considerable de la fracción de materia en la superficie, que puede implicar un cambio más o menos drástico en las propiedades del material.

En este grupo de investigación, la síntesis de nanopartículas y nanocristales se ha centrado en torno a dos familias de compuestos de Fe(II), la basada en el ligando 1,2,4-triazol y la de clatratos de Hofmann 3D $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$). Ambas familias presentan transiciones de espín abruptas, alrededor de temperatura ambiente y con ciclos de histéresis bastante anchos.

Con respecto a las publicaciones de nanopartículas basadas en ligandos de tipo triazol destacan los trabajos de J. F. Létard y colaboradores, en Burdeos y E. Coronado y colaboradores, en Valencia. Los trabajos del grupo de Létard sobre nanopartículas del sistema 1D $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Br})_2$ son quizá los más tempranos en el campo de las transiciones de espín, si bien su publicación no llegó hasta 2008.^[206] En ellos se presenta la síntesis controlada de nanopartículas esféricas de 69 nm, obtenidas mediante el método de la micela inversa empleando un surfactante no iónico, el Lauropal (Ifralan D02505), que juega a su vez el papel de disolvente. La transición de espín es seguida por medidas de susceptibilidad magnética, UV-visible y espectroscopía Raman. Dichas nanopartículas presentan transición de espín a temperatura ambiente y con una histéresis térmica de 8 K ($T_{c\downarrow} = 303 \text{ K}$, $T_{c\uparrow} = 311 \text{ K}$). Este comportamiento es bastante similar al del compuesto en forma de precipitado, con la diferencia de que en las nanopartículas el ancho de la histéresis se reduce prácticamente a la mitad (figura 46). Al parecer, la reducción del tamaño de partícula en el compuesto induce una disminución en la cooperatividad, que se traduce en el estrechamiento del bucle de histéresis. A bajas temperaturas se observa una fracción

residual del 15% de centros de Fe(II) que permanecen en el HS, correspondientes a los centros situados en los extremos de las cadenas de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Br})_2$, que estarían coordinados a moléculas de H_2O en lugar de a ligandos triazol.

Létard investiga la posibilidad de anclar o insertar las nanopartículas a otro tipo de superficies aprovechando la presencia de grupos amino terminales.

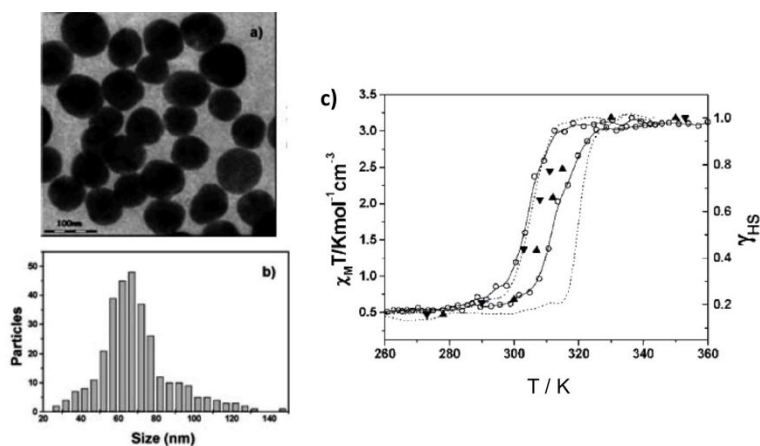


Figura 46. a) Imagen de TEM de las nanopartículas de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Br})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03\text{laupal}$. b) distribución estadística de tamaños de nanopartículas obtenidos según las medidas de TEM, mostrando un tamaño medio de 69 nm y una distribución comprendida entre 26 y 147 nm. c) Medida de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura de las nanopartículas de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Br})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03\text{laupal}$ (—) y del compuesto obtenido típicamente como precipitado microcristalino (...). Los triángulos negros representan la fracción de HS calculada a partir de medidas de Raman.

En 2007, Coronado y colaboradores publicaron la obtención de nanopartículas del sistema $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, a su vez obtenidas por el método de la micela inversa, empleando dioctil sulfosuccinato sódico como surfactante y octano como disolvente.^[207] En este caso el tamaño de las nanopartículas resulta ser de tan sólo 11 nm, y con una distribución de tamaños muy estrecha (figura 47).

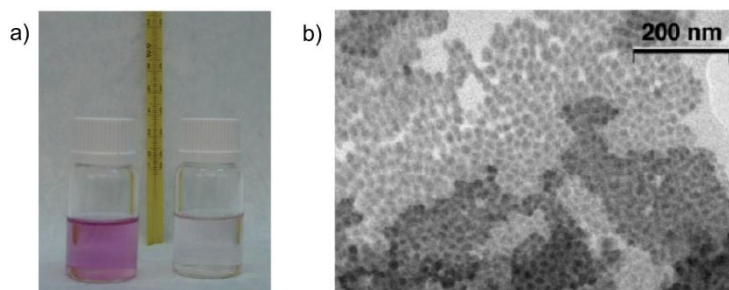


Figura 47. a) Biestabilidad de una suspensión de nanopartículas de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ en octano, mostrando los estados LS (rosa, izquierda) y HS (blanco, derecha); b) imagen de TEM de las nanopartículas.

La medida de la susceptibilidad magnética demuestra que las nanopartículas, al contrario que en los trabajos de Létard, conservan la histéresis de aproximadamente 43 K presente en el compuesto en forma de precipitado. La discrepancia existente entre estos resultados y los de Létard no ha sido abiertamente discutida todavía, si bien parece que la cooperatividad entre las cadenas y dentro de las cadenas es muy diferente en ambos ejemplos de compuestos. Probablemente, la diferencia de tamaño de los aniones (Br^- y BF_4^- respectivamente) y del tamaño de las cadenas, jueguen un papel fundamental en la cooperatividad del sistema. El efecto termocrómico debido a la transición de espín es asimismo observable cuando las nanopartículas se encuentran en disolución, y la estabilidad de las mismas es muy alta.

Con respecto a las publicaciones de nanopartículas referidas a la familia de compuestos de tipo clatrato de Hofmann 3D $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) existen tres trabajos principales, todos ellos del año 2008. Por un lado, los grupos de T. Mallah y J. A. Real publicaron la obtención de nanopartículas del compuesto $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$, y por otro A. Bousseksou y J. Larionova, las de $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$.

Las nanopartículas del compuesto $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ presentadas por Mallah^[208] fueron preparadas a partir de microemulsiones de los componentes de partida en heptano, empleando como surfactante el dioctil sulfosuccinato sódico. En su trabajo se muestran dos tamaños de nanopartícula bien definidos, 7 y 14 nm, y se presenta la capacidad de modificar el tamaño de las nanopartículas obtenidas en función de la concentración de las disoluciones de los reactantes. Al parecer, cuanto más concentradas son las disoluciones de partida mayor es el tamaño de las nanopartículas. Las partículas de menor tamaño poseen dimensiones de 7x7 nm y son bastante monodispersas ($\sigma = 1.2$), mientras que las de 14 nm presentan una forma ligeramente rectangular (14.7 nm de largo, $\sigma = 2.3$ y 12.1 nm de ancho, $\sigma = 2.1$). En el artículo no se proporcionan datos del espesor de las nanopartículas. Con respecto al comportamiento magnético de dichas nanopartículas con respecto al del compuesto obtenido como precipitado microcristalino se observa, por un lado, que al disminuir el tamaño de partícula la transición pasa a menores temperaturas, es mucho más gradual e incompleta, y su bucle de histéresis se estrecha enormemente hasta desaparecer prácticamente para las nanopartículas de 7 nm. Además, cuanto menor es el tamaño

de la nanopartícula más incompleta es la transición. Para las nanopartículas de 14 nm la medida a 0.2 K/min permite observar 6 K de histéresis, siendo las temperaturas críticas $T_{c\downarrow} = 262.1$ K y $T_{c\uparrow} = 268.2$ K (figura 48). La fracción residual de centros HS a bajas temperaturas es muy alta, presumiblemente debido a que el área superficial de las nanopartículas es muy grande en comparación con su tamaño. En consecuencia, el número de iones Fe(II) en la periferia con entornos de coordinación no saturados $[\text{FeN}_3\text{O}_3]$ o $[\text{FeN}_4\text{O}_2]$ (donde O corresponde al oxígeno de una molécula de H_2O coordinada) es muy elevado, representando más del 50% de los centros de Fe(II) de la nanopartícula.

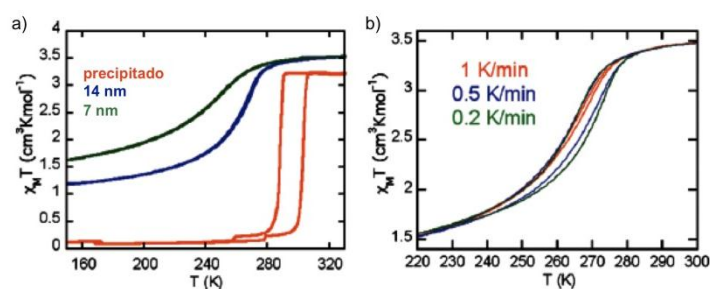


Figura 48. a) Variación térmica de la susceptibilidad magnética para el compuesto $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ en forma de precipitado (rojo) y de nanopartículas de 14 nm (azul) y 7 nm (verde). b) Medida de la variación térmica de la susceptibilidad magnética de las nanopartículas de 14 nm a distintas velocidades para determinar con exactitud el ancho de la histéresis lo más cercano posible al equilibrio termodinámico.

Simultáneamente el grupo de Real presentó la obtención de nanocristales del mismo sistema, pero con tamaños superiores, por un lado nanocristales de $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ de dimensiones 230 x 230 x 55 nm y por otro, nanocristales de $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot 2,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de 61 x 61 x 21 nm.^[209] Este trabajo resulta ser complementario al de Mallah, puesto que en ambos se abordan tamaños de partícula distintos. El método de obtención de los nanocristales es muy similar al presentado por Mallah, partiendo de microemulsiones de los componentes de partida en un medio de agua/octano y empleando como surfactante el dioctil sulfosuccinato sódico (NaAOT), pero con concentraciones y ratios distintas para todos los componentes. La síntesis con $W = 5$ constante ($W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{NaAOT}]$) permite obtener los nanocristales de mayor tamaño cuando las concentraciones de las disoluciones de Fe^{2+} y $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ son de 0.05 M, y los nanocristales más pequeños cuando son de 0.1 M. En este sentido se observa que, tal y como ocurre en el trabajo de Mallah, el tamaño de las partículas obtenidas es menor cuanto más concentradas son las disoluciones de los reactivos de

partida, lo que permite suponer un mecanismo de nucleación de las partículas similar en ambos estudios, aunque el tipo de micela utilizada sea distinta.

Respecto al comportamiento magnético de los nanocristales (figura 49) se observa una vez más que al disminuir el tamaño de partícula disminuye la temperatura de la transición, así como el ancho del bucle de histéresis, observándose una fracción residual HS a bajas temperaturas, mayor cuanto menor era el tamaño de los nanocristales. Para los nanocristales de $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (230 x 230 x 55 nm) las temperaturas críticas son $T_{c\downarrow} = 266$ K y $T_{c\uparrow} = 288$ K y para los nanocristales de $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot 2,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (61 x 61 x 21 nm) son $T_{c\downarrow} = 265$ K y $T_{c\uparrow} = 275$ K. En este caso, dado que la reducción de tamaño de partícula no es tan grande como en las nanopartículas de Mallah, el comportamiento de transición de espín se mantiene mucho más, y el desplazamiento a temperaturas menores no es tan grande, si bien la diferencia principal está en el ancho del bucle de histéresis, que aquí se mantiene.

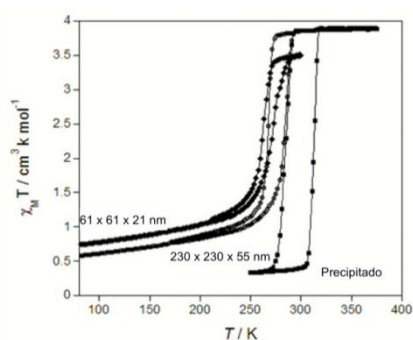


Figura 49. Variación térmica de la susceptibilidad magnética de $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ en forma de precipitado microcristalino y de los nanocristales $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (230 x 230 x 55 nm) y $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot 2,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (61 x 61 x 21 nm).

Así pues, a diferencia del trabajo de Mallah en el trabajo de Real se consigue mantener la biestabilidad electrónica de aproximadamente todos los centros de Fe(II) a temperaturas próximas a temperatura ambiente, por lo que el potencial tecnológico de las nanopartículas en vistas a su aplicabilidad es mucho mayor. Por otro lado, los nanocristales presentados por Real no están recubiertos de surfactante, por lo que se presentan como candidatos idóneos para su uso como sensores o dispositivos de memoria.

Por último, la publicación de Bousseksou y Larionova presenta nanopartículas de $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ de un tamaño de tan sólo 3.8 nm, preparadas empleando como matriz el biopolímero quitosán.^[210] El estudio de las propiedades físicas de las

nanopartículas revela que aproximadamente un tercio de los centros de Fe(II) presenta transición de espín con temperaturas críticas de $T_{c\downarrow} = 280$ K y $T_{c\uparrow} = 290$ K, y una histéresis por tanto de 10 K. Estas propiedades son reminiscentes de las del compuesto en forma de precipitado, si bien la histéresis se ve reducida en 20 K. Por otro lado, la fracción LS a temperatura ambiente y la fracción HS residual a bajas temperaturas son muy significativas.

1.5. Bibliografía

- [1] O. Kahn, *Molecular Magnetism*; VCH, New York, **1993**.
- [2] R. Feynman, *Miniturization, Ed. A. Gilbert* (Reinhold, New York), **1961**, 282.
- [3] W. A. Little, *Phys. Rev.*, **1964**, A 134, 1416.
- [4] W. A. Little, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1970**, 29.
- [5] K. E. Drexler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1981**, 78, 5275.
- [6] F. L. Cater, Ed., *Molecular Electronic Devices* (M. Dekker, New York), **1982**.
- [7] F. L. Cater, Ed., *Molecular Electronic Devices II* (M. Dekker, New York), **1987**.
- [8] J. S. Miller, *Adv. Mater.*, **1990**, 2, 378.
- [9] J. S. Miller, *Adv. Mater.*, **1990**, 2, 495.
- [10] J. S. Miller, *Adv. Mater.*, **1990**, 2, 601.
- [11] D. Goldhaber-Gordon, M. S. Montemerlo, J. C. Love, G. J. Opiteck, J. C. Ellenbogen, *Proceeding of the IEEE*, **1997**, 85, 521.
- [12] R. C. Haddon, A. A. Lamola, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1985**, 82, 1874.
- [13] O. Kahn, J. P. Launay, *Chemtronics* 3, **1988**, 151.
- [14] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [15] J. P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 151.
- [16] A. Hauser, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 2741.
- [17] a) A. Bousseksou, J. J. McGarvey, F. Varret, J. A. Real, J. P. Tuchagues, A. C. Dennis, M. L. Boillot, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 318, 419; b) N. Moliner, L. Salmon, L. Capes, M. C. Muñoz, J. F. Létard, A. Bousseksou, J. P. Tuchagues, J. J. McGarvey, A. C. Dennis, M. Castro, R. Burriel, J. A. Real, *J. Phys. Chem. B.*, **2002**, 106, 4276; c) G. Molnár, V. Niel, A. B. Gaspar, J. A. Real, A. Zwick, A. Bousseksou, J. J. McGarvey, *J. Phys. Chem. B.*, **2002**, 106, 9701; d) M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, **1974**, 35, 555.

-
- [18] a) T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J. A. Real, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5305; b) P. Gütlich, V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1811-1829.
- [19] a) E. Buhks, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 2918; b) C. L. Xie, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 6981.
- [20] A. Hauser, *Comments Inorg. Chem.*, **1995**, 17, 17.
- [21] J. J. McGarvey y I. Lawthers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 906.
- [22] a) S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 139, 1; b) S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, H. Spiering, A. Hauser, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2174.
- [23] C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2273.
- [24] M. L. Boillot, A. Sour, P. Delhaès, C. Mingotaud, H. Soyer, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190-192, 47.
- [25] H. Spiering, T. Kohlhaas, H. Romstedt, A. Hauser, C. Bruns-Yilmaz, J. Kusz, P. Gütlich, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190-192, 471.
- [26] a) C. P. Slichter, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2142; b) J. M. Honig, *J. Chem. Ed.*, **1999**, 76, 848.
- [27] *Top. Curr. Chem.*, Eds. Gütlich, Goodwin, **2004**, vol. 233-235.
- [28] a) L. Cambi, L. Szego, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **1931**, 64, 2591; b) L. Cambi, L. Szego, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **1933**, 66, 656; c) L. Cambi, L. Malatesta, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **1937**, 70, 2067.
- [29] C. D. Coryell, F. Stitt, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, 59, 633.
- [30] L. Orgel, Proc. 10th Solvay Conference, Brussels, **1956**, R. Stoops (Editor), Brussels.
- [31] P. George, J. Beetlestone, J. S. Griffith, *Haematin Enzymes*, Pergamon Press, New York, **1961**.
- [32] a) A. H. Ewald, R. L. Martin, I. Ross, A. H. White, *Proc. Roy. Soc. Ser. A.*, **1964**, 280, 235; b) A. H. White, R. Roper, E. Kokot, H. Waterman y W. C. Tennant, C. R. Kanekar, R. L. Martin, A. H. White, *J. Chem. Phys.*, **1966**, 45, 2688.
- [33] W. A. Baker, Jr. H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 1184.
- [34] E. König, K. Madeja, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 48.
- [35] E. K. Barefield, D. H. Busch, S. M. Nelson, *Quart. Rev.*, **1968**, 22, 457.
- [36] L. Sacconi, *Pure Appl. Chem.*, **1971**, 27, 161.
- [37] H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.*, **1976**, 18, 293.
- [38] P. Gütlich, *Struct. Bonding (Berlin)*, **1981**, 44, 83.

- [39] E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.*, **1985**, *85*, 219.
- [40] R. N. Muller, L. V. Elst, S. Laurent, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8405.
- [41] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science*, **1998**, *279*, 44.
- [42] a) M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, S. Reiman, Y. Galyametdinov, W. Haase, E. Rentschler, P. Gütlich, *Chem. Mat.*, **2006**, *18*, 2513; b) Y. Galyametdinov, V. Ksenofontov, A. Prosvirin, I. Ovchinnikov, G. Ivanova, P. Gütlich, W. Haase, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4269.
- [43] J. F. Létard, S. Montant, P. Guionneau, P. Martin, A. L. Calvez, E. Freysz, D. Chasseau, R. Lapouyade, O. Kahn, *Chem. Commun.*, **1997**, 745.
- [44] A. Bousseksou, G. Molnár, P. Demont, J. Menegotto, *J. Chem. Mat.*, **2003**, *13*, 2069.
- [45] a) J. A. Real, E. Andrés, M. C. Muñoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varret, *Science*, **1995**, *268*, 265; b) G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science*, **2002**, *298*, 1762.
- [46] J. A. Real, B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panama, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 4972.
- [47] B. Gallois, J. A. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 1152.
- [48] Z. J. Zhong, J. Tao, Z. Yu, C. Dun, Y. Liu, X. You, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 327.
- [49] E. König, K. Madeja, J. K. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 1146.
- [50] P. C. Healy, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 1163.
- [51] S. Mitra, C. L. Raston, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **1978**, *31*, 547.
- [52] A. Ozarowski, B. R. McGarvey, A. B. Sarkar, J. E. Drake, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 628.
- [53] G. S. Matouzenko, A. Bousseksou, S. Lecoq, P. J. van Koningsbruggen, M. Perrin, O. Kahn, A. Collet, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 5869.
- [54] a) N. Moliner, M. C. Muñoz, S. Létard, J. F. Létard, X. Solans, R. Burriel, M. Castro, O. Kahn, J. A. Real, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *291*, 279; b) N. Moliner, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, V. Niel, J. Cano, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3986; c) A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, N. Moliner, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gütlich, J. A. Real, *Monatsh. Chem.*, **2003**, *134*, 285.
- [55] a) J. A. Real, M. C. Muñoz, J. Faus, X. Solans, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 3008; b) N. Moliner, L. Salmon, L. Capes, M. C. Muñoz, J. F. Létard, A. Bousseksou, J. P. Tuchagues, J. J. McGarvey, A. C. Dennis, M. Castro, R. Burriel, J. A. Real, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 4276.
- [56] M. Hostettler, K. W. Törnroos, D. Chernyshov, B. Vangdal, H. B. Bürgi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 4589.

-
- [57] J. A. Real, M. C. Muñoz, E. Andrés, T. Granier, B. Gallois, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 3587.
- [58] R. Henández-Molina, A. Mederos, S. Dominguez, P. Gili, C. Ruiz-Pérez, A. Castiñeiras, X. Solans, F. Lloret, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 5102.
- [59] W. Vreugdenhil, J. H. van Diemen, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, A. M. van der Kraan, O. Kahn, J. Zarembowitch, *Polyhedron*, **1990**, *9*, 2971.
- [60] R. Hogg, R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 341.
- [61] R. N. Sylva, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, **1967**, *20*, 479.
- [62] G. A. Revonitch, W. A. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 6377.
- [63] G. Lemerrier, M. Verelst, A. Bousseksou, F. Varret, J. P. Tuchagues, *Magnetism: A Supramolecular Function*, ed. O. Kahn, Kluwer, Dordrecht, **1996**, p. 335.
- [64] J. G. Haasnoot, G. Vos, W. L. Groeneveld, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1977**, *32*, 1421.
- [65] A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Craco, O. Kahn, *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 1833.
- [66] A. Michalowicz, J. Moscovici, O. Kahn, *J. Phys. IV*, **1997**, *1*, 633.
- [67] K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, **1994**, *47*, 236.
- [68] a) L. G. Lavrenova, V. N. Ikorski, V. A. Varnek, G. A. Berezovskii, V. G. Bessergenev, N. V. Bausk, S. B. Ereburg, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, **1996**, *22*, 357; b) L. G. Lavrenova, V. N. Ikorski, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, **1986**, *12*, 207; c) J. Kröber, R. Audière, R. Claude, E. Cadjovi, O. Kahn, J.G. Haasnoot, F. Crolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linares, F. Varret, A. Gonthier-Vassal, *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 1404.
- [69] L. G. Lavrenova, V. N. Ikorski, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, **1986**, *12*, 207.
- [70] Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, P. Lapouyade, L. Rabardel, O. Kahn, M. Wierczorek, R. Bronisz, Z. Ciunik, M. F. Rudolf, *C. R. Acad. Sci. Paris IIc*, **1998**, *1*, 523.
- [71] Y. García, V. Niel, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Top. Curr. Chem.*, **2003**, *233*, 229.
- [72] Y. García, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Fournès, L. L. Rabardel, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gülich, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 2426.
- [73] P. J. van Koningsbruggen, *Top. Curr. Chem.*, **2003**, *233*, 123.
- [74] P. J. van Koningsbruggen, Y. Garcia, O. Kahn, L. Fournès, H. Kooijman, J. G. Haasnoot, J. Moscovici, K. Provost, A. Michalowicz, F. Renz, P. Gülich, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 891.
- [75] J. Schweifer, P. Weinberger, K. Mereiter, M. Boca, C. Reichl, G. Wiesinger, G. Hilscher, P. J. van Koningsbruggen, H. Kooijman, M. Grunert, W. Linert, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *339*, 297.

- [76] N. Moliner, M. C. Muñoz, S. Létard, L. Salmon, J. P. Tuchagues, A. Bousseksou, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 6997.
- [77] a) R. Zimmerman, E. König, *J. Phys. Chem. Solids*, **1977**, *38*, 779; b) A. Bousseksou, H. Constant-Machado, F. Varret, *J. Phys. I*, **1995**, *5*, 747; c) A. Bousseksou, J. J. McGarvey, F. Varret, J. A. Real, J. P. Tuchagues, A. C. Dennis, M. L. Boillot, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *318*, 409; d) N. Moliner, L. Salmon, L. Capes, M. C. Muñoz, J. F. Létard, A. Bousseksou, J. P. Tuchagues, J. J. McGarvey, A. C. Dennis, M. Castro, R. Burriel, J. A. Real, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 4276; e) G. Molnar, V. Niel, A. B. Gaspar, J. A. Real, V. Zwick, A. Bousseksou, J. J. McGarvey, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 9701.
- [78] G. S. Matouzenko, G. Molnar, N. Bréfuel, M. Perrin, A. Bousseksou, S. A. Borshch, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 550.
- [79] S. Hayami, K. Hashiguchi, G. Juhász, M. Ohba, H. Ohkawa, Y. Maeda, K. Kato, K. Osaka, M. Takata, K. Inoue, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 4124.
- [80] R. K. Bartlett, I. R. Humphrey, *J. Chem. Soc. C*, **1967**, 1664.
- [81] W. Vreugdenhil, J. G. Haasnoot, O. Kahn, P. Thuéry, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 5272.
- [82] A. Ozarowski, Y. Shunzhong, B. R. McGarvey, A. Mislankar, J. E. Drake, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3167.
- [83] S. Pillet, J. Hubsch, C. Lecomte, *Eur. Phys. J. B*, **2004**, *38*, 541.
- [84] a) J. P. Martin, J. Zarembowitch, A. Dworkin, J. G. Haasnoot, E. Codjovi, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 2617; b) J. P. Martin, J. Zarembowitch, A. Bousseksou, A. Dworkin, J. G. Haasnoot, F. Varret, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 6325.
- [85] Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gütlich, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 5045.
- [86] M. L. Boillot, J. Zarembowitch, J. P. Itie, A. Polian, E. Bourdet, J. G. Haasnoot, *New. J. Chem.*, **2002**, *26*, 313.
- [87] E. Codjovi, J. Jeftic, N. Menéndez, F. Varret, *C. R. Acad. Sci. IIC*, **2001**, *4*, 181.
- [88] N. Moliner, M. C. Muñoz, S. Létard, X. Solans, N. Menéndez, A. Goujon, F. Varret, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 5390.
- [89] K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Prop. Inorg. Chem.*, **1997**, *47*, 283.
- [90] a) K. A. Hofmann, F. Höchtlen, *Chem. Ber.*, **1903**, *36*, 1149; b) K. A. Hofmann and H. Arnoldi, *Chem. Ber.*, **1906**, *39*, 339; c) H. M. Powell, J. H. Rayner, *Nature (London)*, **1949**, *163*, 566; d) J. H. Rayner, H. M. Powell, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 319; e) J. H. Rayner, H. M. Powell, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3412.
- [91] a) T. Iwamoto, *Inclusion Compounds*, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, MacNicol (Editores), Academic, London, **1984**, vol. 1, cap. 2, p. 29; b) T. Iwamoto, *Inclusion Compounds*, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, MacNicol (Editores). Oxford University Press, London, UK, 1991, vol. 5, cap. 6, p. 177.

-
- [92] T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 119.
- [93] V. Niel, J. M. Martínez-Agudo, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3838.
- [94] V. Niel, A. Galet, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Chem. Commun.*, **2003**, 1248.
- [95] A. Galet, M. C. Muñoz, V. Martínez, J. A. Real, *Chem. Commun.*, **2004**, 2268.
- [96] Y. García, O. Kahn, L. Rabardel, B. Chansou, L. Salmon, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 4663.
- [97] a) P. J. van Koningsbruggen, Y. García, H. Kooijman, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, O. Kahn, J. Linares, E. Codjovi, F. Varret, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 466; b) C. M. Grunert, J. Schweifer, P. Weinberger, W. Linert, K. Mereiter, G. Hilscher, M. Müller, G. Wiesinger, P. J. van Koningsbruggen, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 155.
- [98] D. Chernyshov, M. Hostettler, K. W. Törnroos, H. B. Bürgi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3825.
- [99] G. Molnár, V. Niel, J. A. Real, L. Dubrovinsky, A. Bousseksou, J. J. McGarvey, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 3149.
- [100] V. Niel, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, A. Galet, G. Levchenko, J. A. Real, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 2246.
- [101] A. Galet, V. Niel, M. C. Muñoz, J. A. Real, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 14224.
- [102] V. Niel, A. L. Thompson, A. Galet, M. C. Muñoz, A. E. Goeta, J. A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3759.
- [103] J. C. Bailar, *Coordination Polymers, Vol.1*, Prep. Inorg. React., Jr., **1964**.
- [104] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, Wiley, New York, **1974**.
- [105] W. M. Meier, D. H. Olsen, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Elsevier, London, **1996**.
- [106] P. B. Venuto, *Microporous Mater.*, **1994**, *2*, 297.
- [107] H. de Sainte Claire Deville, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **1862**, *54*, 324.
- [108] J. V. Smith, *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 149.
- [109] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 1146.
- [110] B. M. Weckhuysen, R. R. Rao, J. A. Martens, R. A. Schoonheydt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 565.
- [111] A. K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 3466; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268.

- [112] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710.
- [113] A. Corma, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2373.
- [114] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 58; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 56.
- [115] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, **2002**, 416, 304.
- [116] R. M. Barrer, *Molecular Sieves*, American Chemical Society, Washington, **1974**.
- [117] R. E. Wilde, S. N. Ghosh, B. J. Marshall, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 2512.
- [118] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 2704.
- [119] Y. Kinoshita, I. Matsubara, T. Higuchi, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1959**, 32, 1221.
- [120] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 1546.
- [121] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 1151.
- [122] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature*, **1995**, 378, 703.
- [123] D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 11600.
- [124] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 1844; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1725.
- [125] C. Janiak, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 1499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1431.
- [126] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1460.
- [127] A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. A. Withersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 183, 117.
- [128] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 319.
- [129] O. R. Evans, W. Lin, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 511.
- [130] I. Goldberg, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 3863.
- [131] P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 2798; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2638.
- [132] A. N. Khlobystov, A. J. Blake, N. R. Champness, D. A. Lemenovskii, A. G. Majouga, N. V. Zyk, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 222, 155.
- [133] K. Kim, *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, 31, 96.
- [134] S. Kitagawa, M. Munakata, *Trends Inorg. Chem.*, **1993**, 3, 437.
- [135] S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, 71, 1739.

-
- [136] S. Kitagawa, R. Kitaura, *Comments Inorg. Chem.*, **2002**, *23*, 101.
- [137] S. Kitagawa, S. Kawata, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *224*, 11.
- [138] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 1629.
- [139] M. Munakata, *Adv. Inorg. Chem.*, **1998**, *46*, 173.
- [140] H. Okawa, M. Ohba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2002**, *75*, 1191.
- [141] O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 474.
- [142] M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, *23*, 283.
- [143] M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, **2001**, 1.
- [144] C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2003**, 2781.
- [145] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **2003**, *423*, 705.
- [146] S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, *32*, 276.
- [147] G. Férey, *Chem. Mat.*, **2001**, *13*, 3084.
- [148] M. E. Davis, *Nature*, **2002**, *417*, 813.
- [149] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2334.
- [150] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 770.
- [151] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 191.
- [152] M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, *J. Solid State Chem.*, **2000**, *152*, 3.
- [153] R. Robson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3735.
- [154] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1460.
- [155] A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 2328.
- [156] P. J. Langley y J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, *28*, 279.
- [157] a) F. Lloret, M. Julve, R. Ruiz, Y. Journaux, K. Nakatani, O. Kahn, J. Sletten, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 27; b) K. Nakatani, J. Y. Carriat, Y. Journaux, O. Kahn, F. Lloret, J. P. Renard, Y. Pei, J. Sletten, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 5739; c) S. Turner, O. Kahn, L. Rabardel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 6428.
- [158] O. Kahn, J. Larionova, J. V. Yakhmi, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 3443.
- [159] J. Larionova, S. A. Chavan, J. V. Yakhmi, A. G. Frøystein, J. Sletten, C. Sourisseau and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1997, *36*, 6374.
- [160] B. Kesanli and W. Lin, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *246*, 305.
- [161] W. Lin, *J. Solid State Chem.*, **2005**, *178*, 2486.

- [162] V. L. Pecoraro, J. J. Bodwin, A. D. Cutland, *J. Solid State Chem.*, **2000**, *152*, 68.
- [163] J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature*, **2000**, *404*, 982.
- [164] a) H. Shirakawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2574; b) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2581; c) A. J. Heeger, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2591.
- [165] a) R. L. Benard, S. T. Wilson, L. D. Vail, E. M. Bennet, E. M. Flanigen, *Zeolites: Facts, Figures, Future*, ed. P. A. Jacobs y R. A. Van Santen, Elsevier, Amsterdam, **1989**; b) J. B. Parise, *Science*, **1991**, *251*, 293; c) H.-O. Stephan, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 12226.
- [166] a) C. L. Bowes and G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **1996**, *8*, 13; b) P. Feng, X. Bu, N. Zheng, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 293; c) R. W. J. Scott, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1999**, *4*, 113; d) X. Bu, N. Zheng, P. Feng, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 3356.
- [167] a) H. Li, A. Laine, M. O'Keefe and O. M. Yaghi, *Science*, **1999**, *283*, 1145; b) H. Li, J. Kim, T. L. Groy, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 4867; c) X. Bu, N. Zheng, Y. Li, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 12646; d) X. Bu, N. Zheng, Y. Li and P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 6024; e) N. Zheng, X. Bu, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1138; C. Wang, Y. Li, X. Bu, N. Zheng, O. Zivkovic, C.-S. Yang, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 11506; f) C. L. Cahill, J. B. Parise, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1475; g) H. Ahari, A. Lough, S. Petrov, G. A. Ozin, R. L. Bedard, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 1263; h) C. L. Cahill, Y. Ko, J. B. Parise, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 19.
- [168] N. Zheng, X. Bu, B. Wang, P. Feng, *Science*, **2002**, *298*, 2366.
- [169] a) J. Pang, E. J.-P. Marcotte, C. Seward, R. Stephen Brown, S. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4042; b) Y. Bai, G.-j. He, Y.-g. Zhao, C.-y. Duan, D.-b. Dang, Q.-j. Meng, *Chem. Commun.*, **2006**, 1530; c) B. Zhao, X.-Y. Chen, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, Z.-H. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 15394; d) Y. Li, C. M. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 3527.
- [170] a) B. Ding, L. Yi, Y. Wang, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, Z.-H. Jiang, H.-B. Song, H.-G. Wang, *Dalton Trans.*, **2006**, 665; b) L.-L. Wen, D.-B. Dang, C.-Y. Duan, Y.-Z. Li, Z.-F. Tian, Q.-J. Meng, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 7161; c) X. Li, R. Cao, W. Bi, D. Yuan, D. Sun, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3156; d) J.-C. Dai, X.-T. Wu, S.-M. Hu, Z.-Y. Fu, J.-J. Zhang, W.-X. Du, H.-H. Zhang, R.-Q. Sun, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2096; e) L. Xua, B. Liua, F.-K. Zhenga, G.-C. Guoa and J.-S. Huang, *J. Solid State Chem.*, **2005**, *178*, 3306; f) M.-S. Wang, G.-C. Guo, L.-Z. Cai, W.-T. Chen, B. Liu, A.-Q. Wu, J.-S. Huang, *Dalton Trans.*, **2004**, 2230; g) C. Jiang, Z. Yu, S. Wang, C. Jiao, J. Li, Z. Wang, Y. Cui, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 3662; h) W. Chen, J.-Y. Wang, C. Chen, Q. Yue, H.-M. Yuan, J.-S. Chen, S.-N. Wang, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 944.
- [171] a) T. A. Sullensa, P. M. Almonda, J. A. Byrda, J. V. Beitzb, T. H. Braya, T. E. Albrecht-Schmitt, *J. Solid State Chem.*, **2006**, *179*, 1192; b) T. Y. Shvareva, J. V. Beitz, E. C. Duin, T. E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 6219; c) R. Fu, H. Zhang, L. Wang, S. Hu, Y. Li, X. Huang, X. Wu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3211;

-
- d) H.-X. Zhang, J. Zhang, S.-T. Zheng, G.-M. Wang, G.-Y. Yang, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 6148; e) X. Wang, L. Liu, J. Huang, A. J. Jacobson, *J. Solid State Chem.*, **2006**, *177*, 2499; f) C. S. Liang, W. T. A. Harrison, M. M. Eddy, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1993**, *5*, 917; g) H. Hou, Y. Song, H. Xu, Y. Wei, Y. Fan, Y. Zhu, L. Li, C. Du, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 999.
- [172] S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 109.
- [173] D. MasPOCH, D. Ruiz-Molina, K. WurSt, N. Domingo, M. Cavallini, F. Biscarini, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana, *Nat. Mater.*, **2003**, *2*, 190.
- [174] a) M. Kurmoo, H. Kumagai, K. W. Chapman, C. J. Kepert, *Chem. Commun.*, **2005**, 3012; b) M. Kurmoo, H. Kumagai, M. Akita-Tanaka, K. Inoue, S. Takagi, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 1627.
- [175] Z. Wang, B. Zhang, H. Fujiwara, H. Kobayashi, M. Kurmoo, *Chem. Commun.*, **2004**, 416.
- [176] S.-I. Ohkoshi, K.-I. Arai, Y. Sato, K. Hashimoto, *Nat. Mater.*, **2004**, *3*, 857.
- [177] Y. Sato, S.-i. Ohkoshi, K.-i. Arai, M. Tozawa, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 14590.
- [178] Z. Lu, X. Wang, Z. Liu, F. Liao, S. Gao, R. Xiong, H. Ma, D. Zhang, D. Zhu, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 999.
- [179] H. Ahari, C. L. Bowes, T. Jiang, A. Lough, G. A. Ozin, R. L. Bedard, S. Petrov and D. Young, *Adv. Mater.*, **1995**, *7*, 375.
- [180] J. Pang, E. J.-P. Marcotte, C. Seward, R. Stephen Brown, S. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4042.
- [181] Y. Bai, G.-j. He, Y.-g. Zhao, C.-y. Duan, D.-b. Dang, Q.-j. Meng, *Chem. Commun.*, **2006**, 1530.
- [182] A. W. C. Van den Berg, C. O. Arean, *Chem. Comm.*, **2008**, *6*, 668.
- [183] DOE Office of Energy Efficiency and Renewable Energy. Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program: Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan.
<http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp>.
- [184] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature*, **2001**, *414*, 353.
- [185] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 675.
- [186] S. K. Bathia, A. L. Myers, *Lanmuir*, **2006**, *22*, 1688.
- [187] K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 7936.
- [188] a) Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12368; b) Z. Wang, K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 296.
- [189] a) H. Ma, H.-c. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 11734; b) P. M. Forster, J. Eckert, B. D. Heiken, J. B. Parise, J. W. Yoon, S. H. Jung, J.-S. Chang, A. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 16846.

- [190] O. M. Yaghi, C. E. Davis, Guangming Li, Hailian Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 2861.
- [191] S. S. Kaye, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 6506.
- [192] a) M. Dinca, A. Dailly, Y. Liu, C. M. Brown, D. A. Neumann, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 16876; b) M. Dinca, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 11172.
- [193] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.*, **1992**, *4*, 718.
- [194] a) G. E. Moore, *Electronics*, **1965**, *38*, 114; a) G. E. Moore, *Digest of the 1975 International Electron Devices meeting*, IEEE, New York, **1975**, 1113; c) R. P. Feynman, *Eng. Sci.*, **1960**, *23*, 22; d) R. P. Feynman, *Saturday Rev.*, **1960**, *43*, 45.
- [195] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science*, **1998**, *279*, 44.
- [196] R. F. Service, *Science*, **1996**, *274*, 1834.
- [197] a) A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, *29*, 277; b) J. K. Gimzewski, C. Joachim, *Science*, **1999**, *283*, 1683; c) J. M. Tour, M. Kozaki, J. M. Seminario, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8486; d) F. M. Raymo, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 401; e) B. Weber, W. Bauer, J. Obel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 10098.
- [198] a) H. Soyer, C. Mingotaud, M. L. Boillot, P. Delhaès, *Langmuir.*, **1998**, *14*, 5890; b) A. Jaiswal, S. Floquet, M. L. Boillot, P. Delhaès, *Chem. Phys. Chem.*, **2002**, *12*, 1045.
- [199] J. F. Letard, O. Nguyen, H. Soyer, C. Mingotaud, P. Delhaès, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 3020.
- [200] M. Matsuda, H. Tajima, *Chem. Lett.*, **2007**, *36*, 700.
- [201] M. Seredyuk, Ana B. Gaspar, V. Ksenofontov, S. Reiman, Y. Galyametdinov, W. Haase, E. Rentschler, P. Gütlich., *Chem. Mat.*, **2006**, *18*, 2513.
- [202] A. Nakamoto, Y. Ono, N. Kojima, D. Matsumura, T. Yokoyama. *Chem. Lett.*, **2003**, *32*, 336-337.
- [203] S. Cobo, G. Molnár, J. A. Real, A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 5786.
- [204] G. Molnár, S. Cobo, J. A. Real, F. Carcenac, E. Daran, C. Vieu, A. Bousseksou, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 2163.
- [205] G. Agustí, S. Cobo, A. B. Gaspar, G. Molnár, N. O. Moussa, P. A. Szilágyi, V. Pálfi, C. Vieu, M. C. Muñoz, J. A. Real, A. Bousseksou, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 6721.
- [206] T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S. Mouri, K. Tanaka, O. Fouché, E. Freysz, J. F. Létard, *Chem. Comm.*, **2008**, 4327.
- [207] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. García-Martínez, P. Pardo-Ibáñez, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 1359.
- [208] F. Volatron, L. Catala, E. Rivière, A. Gloter, O. Stéphan, T. Mallah, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 6584.

-
- [209] I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Martínez, P. Pardo-Ibañez, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gütllich, J. A. Real, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **2008**, *47*, 6433.
- [210] J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnár, A. Bousseksou, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **2008**, *47*, 8236.

CAPÍTULO 2

**ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS DE
TIOUREA, DIÓXIDO DE AZUFRE E HIDRÓGENO
EN LOS POLÍMEROS DE COORDINACIÓN
POROSOS {Fe(pz)[M(CN)₄]} (M(II) = Ni, Pd, Pt Y
pz = PIRAZINA)**

CAPÍTULO 2: ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS DE TIOUREA, DIÓXIDO DE AZUFRE E HIDRÓGENO EN LOS POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M}(\text{II}) = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ Y $\text{pz} = \text{PIRAZINA}$)

2.1. Motivaciones y objetivos

La química de los polímeros de coordinación porosos (PCPs) se ha desarrollado enormemente en las últimas décadas. Los polímeros de coordinación porosos se han revelado como nuevos materiales porosos que aportan, a través de sus enlaces de coordinación, una porosidad más dinámica y flexible que los materiales inorgánicos porosos ya existentes. Además, los polímeros de coordinación porosos permiten un diseño racional y una gran versatilidad, por lo que se han revelado como firmes candidatos en aplicaciones como el almacenamiento de gases, procesos de separación, catálisis heterogénea y sensores.^[1, 2]

En la actualidad la química de los PCPs está orientada hacia la búsqueda de la multifuncionalidad mediante la activación o desactivación de determinadas propiedades físico-químicas (como conductividad, magnetismo, luminiscencia, óptica no lineal, etc.) con la inclusión de moléculas huésped. Sin embargo, el mayor inconveniente de los sistemas diseñados hasta ahora, en los que tiene lugar, por ejemplo, un cambio en las propiedades magnéticas, es que en la mayoría de ellos dicha propiedad se manifiesta a temperaturas muy bajas (por debajo de la temperatura de trabajo con nitrógeno líquido, $T < 77 \text{ K}$) y rara vez presentan cambios en las propiedades ópticas. Es por ello que los compuestos con transición de espín se presentan como la solución idónea para implementar la adsorción acoplada a la conmutación de propiedades pero a temperaturas de trabajo mayores, próximas a la temperatura ambiente.

El primer PCP que mostraba transición de espín, el compuesto $[\text{Fe}(\text{bpe})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (bpe = 1,2-bis-(4-piridil)etileno) fue presentado en 1995 por nuestro grupo de investigación.^[1] Sin embargo, no fue hasta dos años más tarde, en 1997, cuando Kepert y colaboradores harían un estudio de enfoque similar en el sistema análogo $[\text{Fe}(\text{azpy})_2(\text{NCS})_2] \cdot n\text{Solv}$ (ligando azpy = 4,4'-azopiridina, $n = \text{número}$

de moléculas, Solv = disolvente). En este compuesto se advierte el papel de las moléculas huésped (moléculas de disolvente, en particular alcoholes) sobre la transición de espín.^[1b] No obstante, estos polímeros presentan dos desventajas: por un lado, presentan unas bandas intensas de transferencia de carga metal-ligando en la región visible, lo que les confiere un color marrón oscuro, y es por ello que no se aprecia ningún cambio de color al tener lugar la transición de espín. Por otro lado, los ligandos no son lo suficientemente rígidos, por lo que las transiciones no son suficientemente cooperativas.

En cambio la familia de compuestos de coordinación porosos tridimensionales del tipo clatrato de Hofmann $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ (pz = piracina, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) presentan transiciones de espín con alto carácter cooperativo, cercanas a la temperatura ambiente y acompañadas por un cambio drástico de color.^[3] En particular, el compuesto más ampliamente estudiado es el $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot n\text{G}$ (Figura 1), el cual presenta una transición de espín con histéresis térmica de 25 K de ancho con temperaturas críticas $T_c^\downarrow = 285 \text{ K}$ en el modo enfriamiento y $T_c^\uparrow = 309 \text{ K}$, en el modo de calentamiento. Dichas propiedades se mantienen cuando el polímero se dispone en forma de películas delgadas o como nanopartículas.^[4]

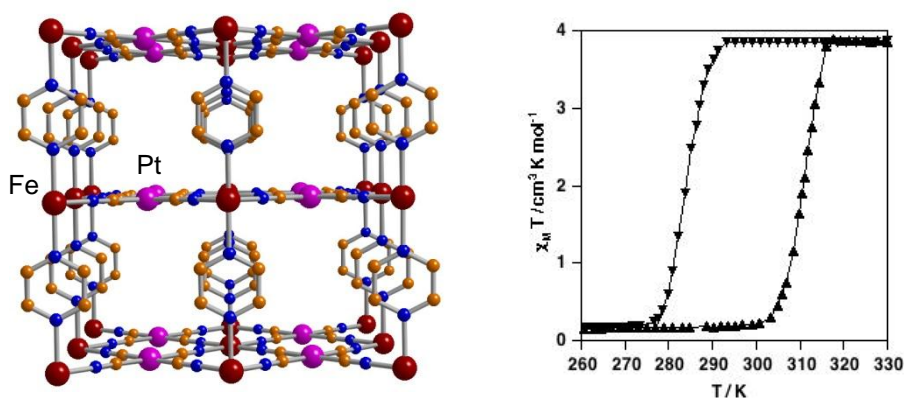


Figura 1. Estructura cristalina del polímero 3D $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (izquierda) y propiedades magnéticas (derecha). Código de colores: Fe, rojo; Pt, rosa.

Sobre este polímero se ha realizado un estudio riguroso de la química anfitrión-huésped,^[4, 5] en el cual se comprueba que las propiedades magnéticas, ópticas y estructurales están fuertemente influenciadas por la naturaleza química de las moléculas huésped insertadas en la red.

Los disolventes hidroxílicos junto con las moléculas aromáticas de anillos de cinco y seis miembros actuando como huéspedes estabilizan el estado de espín alto (color amarillo) en tanto que el CS_2 para $M = \text{Pt}$ o el CH_3CN para $M = \text{Ni}$, favorece el espín bajo (color rojo), tal y como se ilustra en la siguiente figura:

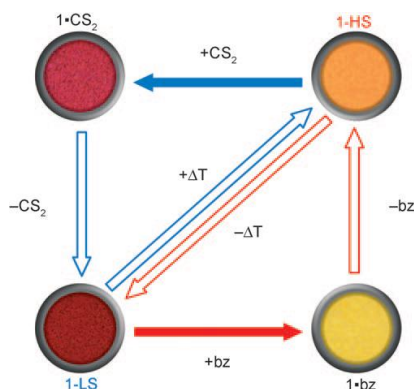


Figura 2. Estudio de la química anfitrión-invitado en los polímeros de coordinación $\{\text{Fe}(\text{pz})\text{M}(\text{CN})_4\}\cdot\text{bz}$, siendo $\text{bz} = \text{benceno}$ y $\{\text{Fe}(\text{pz})\text{M}(\text{CN})_4\}\cdot\text{CS}_2$. El estado de espín alto viene representado por el color amarillo en tanto que el estado de espín bajo presenta una coloración roja.

La adsorción del benceno (bz) induce el cambio de estado de espín de los centros metálicos de $\text{Fe}(\text{II})$ del estado de espín bajo (LS) al estado de espín alto (HS) quedando este último estabilizado temporalmente. Tras la desorción del bz bajo presión reducida aún se observa el estado de espín alto. Enfriando a una temperatura menor a la temperatura crítica de transición ($T < T_c$) el compuesto vuelve al estado inicial de espín bajo LS (color rojo).

La adsorción de CS_2 favorece la situación contraria, es decir, los centros metálicos de $\text{Fe}(\text{II})$ en el estado de espín alto transitan al estado de espín bajo tras la inclusión de las moléculas huésped de CS_2 . La desorción de CS_2 trabajando a vacío y el posterior calentamiento del compuesto a una temperatura superior a $T > T_c$ hacen que el sistema recobre el estado inicial de espín alto (HS).^[5]

El hecho de que el compuesto presente bi-estabilidad entre los estados de espín alto y bajo acompañado por un ancho ciclo de histéresis térmico le confieren al compuesto la propiedad de memoria. Es decir, si las moléculas invitadas no son desadsorbidas el sistema no recupera el estado de espín inicial, sino que mantiene el estado de espín inducido por la adsorción de la molécula invitada, con las propiedades magnéticas, ópticas y estructurales correspondientes al estado de espín LS o HS.

Por otro lado, la insaturación de los centros metálicos de platino(II) en el polímero $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ confieren al polímero una selectividad específica frente a la adsorción de halógenos. Si el polímero es expuesto a vapores de Cl_2 , Br_2 o I_2 tiene lugar una adsorción oxidativa de los halógenos, donde el Pt(II) se oxida a Pt(IV) y el dihalógeno se reduce al correspondiente haluro para dar lugar al polímero de fórmula $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}\cdot\text{X}$, siendo $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- .^[6]

En este capítulo de tesis doctoral se pretende acometer el estudio de la adsorción de moléculas como son la tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$), el dióxido de azufre (SO_2) y el hidrógeno (H_2) sobre la red polimérica porosa $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ donde $\text{M} = \text{Pd}(\text{II})$ y $\text{Pt}(\text{II})$, así como estudiar la influencia que tienen estas moléculas huésped sobre la biestabilidad magnética, estructural y óptica de la red anfitriona.

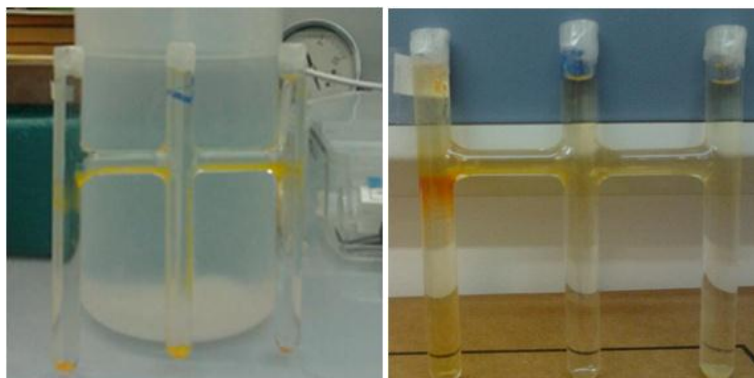
2.2. Síntesis y caracterización química de los polímeros de coordinación porosos $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}\cdot 0.5\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (**1**), $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (**2**), $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}\cdot 0.5\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (**2'**)

La composición química de los polímeros de coordinación porosos **1**, **2** y **2'** se muestra en la tabla 1.

$\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]\}\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot \text{G}$	$n\cdot\text{H}_2\text{O}$	M	G = tiourea CS(NH₂)₂
$\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}\cdot 0.5\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (1)	0	Pt	0.5
$\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (2)	1.5	Pd	0.5
$\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}\cdot 0.5\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (2')	0	Pd	0.5

Tabla 1. Composición y códigos de los polímeros de coordinación porosos $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]\}\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ para $\text{M} = \text{Pt}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II})$.

Los polímeros de coordinación porosos **1** y **2** se han sintetizado a partir de la técnica de cristalización por difusión lenta en un dispositivo especial diseñado para contener las distintas especies químicas (tubos multi-brazo). Este dispositivo está construido a partir de tres tubos de dimensiones ($L = 110$ mm y $\phi = 10$ mm de diámetro externo) conectados entre ellos horizontalmente por tubos de idéntico diámetro externo, separados por una distancia de 3 cm, (Esquema 1).



Esquema 1. Dispositivo especial para la cristalización de los compuestos **1** y **2**. A la izquierda, el compuesto **1** de coloración amarilla; A la derecha, el compuesto **2** de coloración anaranjada.

Para la cristalización del polímero de coordinación **1** se procede de la siguiente manera: En un tubo lateral, se introduce una disolución acuosa (0.5 mL) de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (50 mg, 0.127 mmol) y una pequeña cantidad de ácido ascórbico para evitar la oxidación del hierro. El siguiente tubo contiene una disolución acuosa (0.25 mL) de pirazina (12.25 mg, 0.153 mmol). En el último tubo se introduce una disolución acuosa (0.5 mL) de $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. El dispositivo se rellena con una solución acuosa saturada (10.75 mL) de tiourea (0.5 g). Transcurridas tres semanas se obtiene el polímero de coordinación **1** en forma de monocristales color amarillo con calidad suficiente para resolver la estructura cristalina por difracción de rayos X y con un rendimiento de 25%.

Para la cristalización del polímero de coordinación poroso **2** el procedimiento sintético es similar salvo que en este caso se utiliza la sal potásica de paladio(II). El dispositivo experimental tiene idénticas dimensiones y las cantidades de reactivos utilizadas son las mismas, a excepción de que se sustituye la disolución acuosa de la sal de platino(II) por una disolución acuosa (0.5 mL) de $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (36.8 mg, 0.127 mmol). Al igual que para el compuesto **1** después de tres semanas se obtienen cristales amarillo-anaranjados del compuesto **2** de calidad adecuada para resolver la estructura cristalina por difracción de rayos X y con un rendimiento de 27%.

El polímero de coordinación $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\} \cdot 0.5\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (**2'**) se obtiene al deshidratar el compuesto **2** a la temperatura de 433 K durante 24 horas. El análisis termogravimétrico corrobora que la deshidratación se alcanza de manera completa.

Los resultados de los análisis elementales de C, H, N, S para los compuestos **1**, **2** y **2'** concuerdan con los porcentajes de C, H, N, S calculados para las fórmulas propuestas, con una desviación para todos los análisis elementales presentados de %C 0.26, %H 0.21, %N 0.25, %S 0.35 y un alcance validado de %C 0.5-94.7, %H 0.5-7.6, %N 0.5-23, %S 0.5-30.6. La compilación de estos datos se muestra en la tabla 2.

{Fe(pz)[Pt(CN)₄]}·0.5CS(NH₂)₂ (1) C_{8.5}H₆N₇S_{0.5}FePt	%C	%H	%N	%S
teórico	21.58	1.28	20.72	3.39
experimental	20.26	1.88	19.77	4.02
{Fe(pz)[Pd(CN)₄]}·1.5H₂O·0.5CS(NH₂)₂ (2) C_{8.5}H₉N₇S_{0.5}O_{1.5}FePd	%C	%H	%N	%S
teórico	24.81	2.20	23.83	3.90
experimental	23.25	2.42	22.54	4.18
{Fe(pz)[Pd(CN)₄]}·0.5CS(NH₂)₂ (2') C_{8.5}H₆N₇S_{0.5}FePd	%C	%H	%N	%S
teórico	26.55	1.57	25.50	3.96
experimental	26.15	1.61	25.57	4.18

Tabla 2. Análisis elemental de C, H, N, S teórico y experimental de los compuestos **1**, **2** y **2'**.

La proporción de metales en los compuestos se determinó a partir de microscopía electrónica de barrido mediante dispersión de energías de rayos X (EDXA), mostrando una relación Fe:Pt y Fe:Pd (1:1), la cual se especifica en la tabla 3.

Relación Fe:Pt (1)	Fe (% atómico)	Pt (% atómico)
teórico	50	50
experimental	49.6	50.4
Relación Fe:Pd (2)	Fe (% atómico)	Pd (% atómico)
teórico	50	50
experimental	49.8	50.2
Relación Fe:Pd (2')	Fe (% atómico)	Pd (% atómico)
teórico	50	50
experimental	49.8	50.2

Tabla 3. Proporción de metales en los compuestos **1**, **2** y **2'** deducido a partir de medidas de microscopía electrónica de barrido por dispersión de rayos X (EDXA).

Las bandas más características de los compuestos **1** y **2** en el infrarrojo son la vibración de tensión del triple enlace del cianuro $\nu(-C\equiv N-)$ situada a 2167 cm^{-1} y la vibración del enlace $\nu(-C=N-)$ en un anillo aromático localizada a 1489 cm^{-1} . Comparando estas bandas con el polímero sin enclatrar (2171 cm^{-1} y 1493 cm^{-1}) se puede observar que las frecuencias han disminuido, e incluso también en intensidad respecto la banda correspondiente a la vibración $\nu(-C=N-)$.

2.3. Estructura cristalina de los compuestos **1** y **2**

Las estructuras cristalinas de los polímeros de coordinación porosos **1** y **2** se han caracterizado por difracción de rayos X sobre monocristal y han sido resueltas en el sistema cristalino tetragonal, en el grupo espacial P4/mmm, a 120 K. Además, para el compuesto **1** se ha resuelto la estructura cristalina a 250 K, observándose que no hay cambio de grupo espacial aunque las distancias de enlace Fe-N se han alargado debido al paso del estado de espín bajo al estado de espín alto. Una selección de los datos cristalográficos para los compuestos **1** y **2** se muestra en la tabla 4.

	1	1	2
T (K)	120	250	120
Fórmula empírica	C _{8.5} H ₆ N ₇ FePtS _{0.5}	C _{8.5} H ₆ N ₇ FePtS _{0.5}	C _{8.5} H ₆ N ₇ FePdS _{0.5}
Mr (g·mol⁻¹)	473.17	473.17	384.48
Sistema cristalino	tetragonal	tetragonal	tetragonal
Grupo espacial	P 4/mmm	P 4/mmm	P 4/mmm
a = b (Å)	7.1910(4)	7.4564(3)	7.2070(12)
c (Å)	6.8020(4)	7.2671(9)	6.798(3)
V (Å³)	351.73(3)	404.04(6)	353.09(15)
Z	1	1	1
D_c (mg·cm⁻³)	2.234	1.945	1.808
F(000)	218	218	186
μ (Mo-Kα) (mm⁻¹)	0.71073	0.71073	0.71073
Tamaño cristal (mm)	0.06x0.02x0.02	0.06x0.02x0.02	0.04x0.02x0.02
No. de reflexiones únicas	378	357	401
No. de reflexión [<i>I</i>>2σ(<i>I</i>)]	377	338	198
R₁ [<i>I</i>>2 σ(<i>I</i>)]	0.0260	0.0520	0.0485
wR [<i>I</i>>2 σ(<i>I</i>)]	0.0620	0.1106	0.1120
S	1.086	1.027	0.894
$R_1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o ; wR = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2};$ $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (m P)^2 + n P] \text{ donde } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3;$ m = 0.0422 (1 , 120 K), 0.0773 (1 , 250 K) y 0.1077 (2); n = 0.0000 (1 , 120 K), 0.0000 (1 , 250 K) y 12.5688(2).			

Tabla 4. Datos cristalográficos para los compuestos **1** y **2**.

La estructura cristalina del polímero de coordinación poroso **1** también se ha estudiado a 320 K pero desafortunadamente los cristales se deterioraron durante el experimento y solamente se pudieron obtener los parámetros de la celda unidad. Se aprecia una variación en el volumen de la celda unidad de 47.5 Å³. De igual manera, para el caso del compuesto **2** a 295 K solamente ha sido posible determinar los parámetros estructurales de la celda unidad. Se aprecia un aumento en el volumen de la celda unidad de 50.9 Å³ y además se observa una variación de 0.2 Å

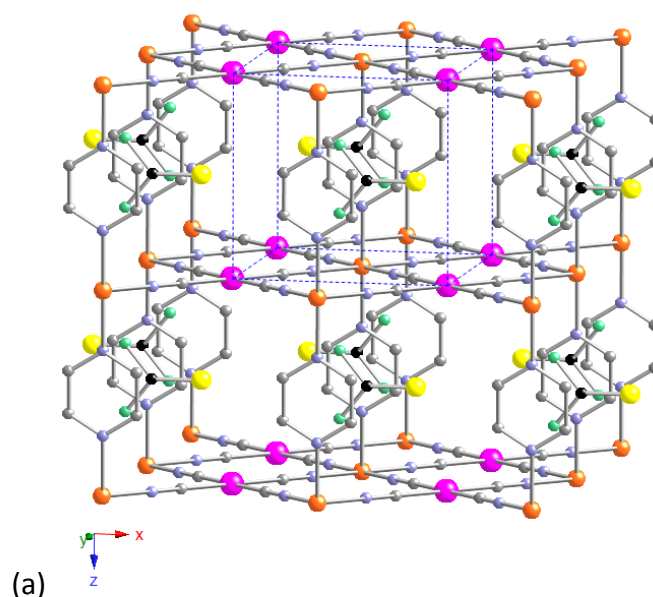
aproximadamente en las distancias de enlace Fe-N, como cabía esperar en el paso de la interconversión del estado de espín bajo al estado de espín alto.

En la tabla 5 se recogen los datos cristalográficos para los compuestos **1** y **2** a 320 K y 295 K, respectivamente.

	1	2
T (K)	320	295
Fórmula empírica	C _{8.5} H ₆ N ₇ FePtS _{0.5}	C _{8.5} H ₆ N ₇ FePdS _{0.5}
Mr(g·mol⁻¹)	473.17	384.48
Sistema cristalino	tetragonal	tetragonal
Grupo espacial	P 4/mmm	P 4/mmm
a (Å)	7.42(6)	7.471(3)
c (Å)	7.25(5)	7.246(13)
V (Å³)	399.2(6)	404(1)

Tabla 5. Datos cristalográficos para los compuestos **1** y **2** a 320 K y 295 K, respectivamente.

La figura 3 ilustra las estructuras cristalinas de los compuestos **1** y **2**. Estas representaciones son consistentes con la fórmula molecular propuesta. En esta representación se dibuja una de las dos orientaciones ortogonales posibles del anfitrión y la red huésped (generada por las rotaciones del eje C₄) y se omiten las moléculas de tiourea redundantes (generadas por simetría) con tal de esclarecer la visión de la red tridimensional de los polímeros **1** y **2**.



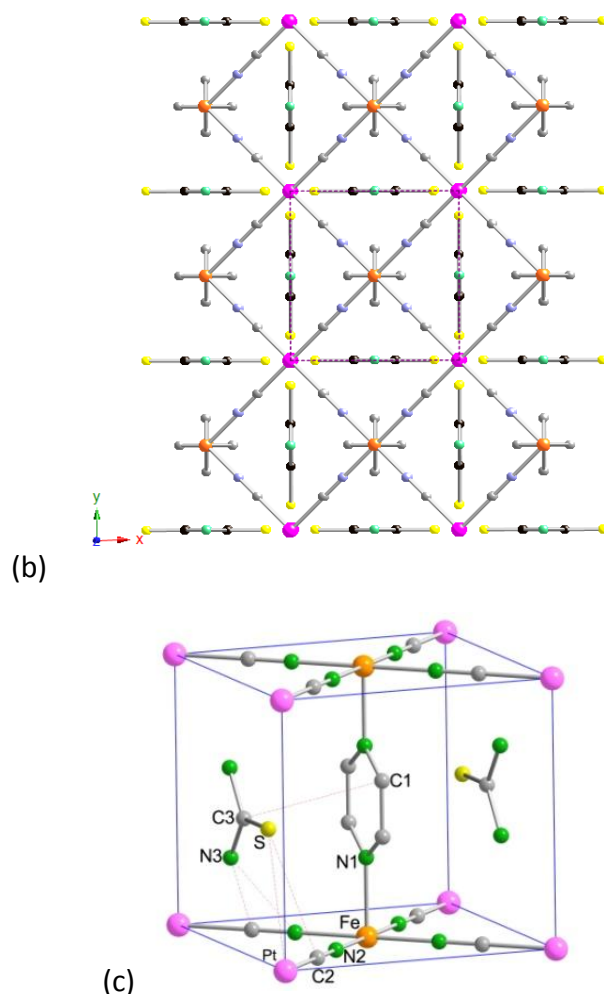


Figura 3. (a) Estructura cristalina del compuesto **1** en la dirección [010]. Código atómico Fe (naranja), Pt (rosa), N (azul), C (gris), N de la molécula huésped (verde), C de la molécula huésped (negro) y S del huésped (amarillo); (b) Vista de la estructura a lo largo de la dirección [001]; (c) Celda unidad del compuesto **1** con la numeración atómica correspondiente.

Los átomos de hierro(II) en los compuestos **1** y **2** presentan un entorno de coordinación octaédrico donde los átomos de nitrógeno de los grupos ciano de los aniones planocuatros $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ ocupan las posiciones ecuatoriales de los octaedros tipo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_6]$. Cuatro átomos de hierro(II) quedan coordinados por cada anión $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ constituyendo una red bidimensional $\{\text{Fe}[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}_\infty$ formada por uniones M-CN-Fe en el plano (001) originando la entidad $[\text{Fe}_2\text{Pt}_2]$. Los ligandos puente pirazina ocupan las posiciones axiales del octaedro de coordinación del hierro(II), actuando como ligando pilar (colineal al eje C_4) y conectando capas consecutivas a lo largo de la dirección [001], lo que origina canales paralelos en las direcciones [100] y [010] de un tamaño de $3.4 \times 3.9 \text{ \AA}^2$ en el estado de espín bajo. En el interior de estos canales se sitúa la molécula huésped de tiourea con un factor ocupacional de 0.5.

A 120 K el entorno de coordinación del hierro(II) es prácticamente un octaedro regular, en tanto que a 250 K las distancias de enlace Fe-N axial y Fe-N ecuatorial presentan un aumento de 0.231 Å y 0.195 Å, respectivamente para el compuesto **1**. La variación de volumen del octaedro es de 52.31 Å³ (**1**) y 50.9 Å³ (**2**) a 295 K. La variación en las distancias de enlace Fe-N y la variación de volumen asociada al cambio de espín representadas en las tablas 5 y 6 es coherente con lo observado para compuestos de coordinación octaédricos de hierro(II) con transición de espín.

	120 K (1)	250 K (1)	120 K (2)
N(3)-C(3)	1.451(10)	1.53379(12)	1.447(10)
C(3)-S	1.650(10)	1.7109	1.644(10)
N(3)-C(3)-S	127.8(13)	126.892(4)	131.2(17)
N(3)-C(3)-N(3)	104(3)	106.216(7)	98(3)
Fe-N(1) axial	1.999(7)	2.23(2)	2.011(13)
Fe-N(2) ecuatorial	1.939(6)	2.134(14)	1.943(10)

Tabla 6. Distancias de enlace [Å] y ángulos de enlace (°) para los compuestos **1** y **2**.

En el compuesto **2** ha sido imposible determinar la presencia de 1.5 moléculas de agua, debido fundamentalmente al gran desorden de las mismas en el interior de la estructura, incluso a 120 K. No obstante, por análisis termogravimétrico ha sido posible identificar dicha cantidad de agua.

Las moléculas huésped de tiourea están interactuando con la red anfitriona, presentando los siguientes contactos intermoleculares: C...N [3.44-3.79 Å], N...N [3.45-3.61 Å], S...Pt [3.56 Å], S...Pd [3.61 Å] y S...C [3.69-3.95 Å]. Estas interacciones intermoleculares anfitrión-huésped, que se ilustran en la tabla 7 son débiles. En el estado de espín alto, estos contactos intermoleculares son aproximadamente 0.2 Å mayores respecto el estado de espín bajo.

120 K (LS)	1	2	250 K (HS)	1
C(2)...N(3)	3.44(2)	3.48(2)	C(2)...N(3)	3.628(7)
C(1)...N(3)	3.794(4)	3.797(6)	C(1)...N(3)	3.928(8)
C(1)...C(3)	3.666(4)	3.676(3)	C(1)...C(3)	3.800(6)
N(1)...N(3)	3.605(2)	3.616(3)	N(1)...N(3)	3.733(2)
N(2)...N(3)	3.45(2)	3.49(2)	N(2)...N(3)	3.605(7)
S...Pt	3.561(8)		S...Pt	3.795(4)
S...Pd		3.544(9)	S...Pd	
S...C(2)	3.698(3)	3.700(5)	S...C(2)	3.908(4)

Tabla 7. Contactos intermoleculares (Å) en las redes porosas {Fe(pz)[Pt(CN)₄]}·0.5CS(NH₂)₂ (**1**) y {Fe(pz)[Pd(CN)₄]}·1.5H₂O·0.5CS(NH₂)₂ (**2**) a 120 K y 250 K.

2.4. Análisis termogravimétrico de los compuestos **1**, **2** y **2'**

Se han realizado los análisis termogravimétricos en atmósfera de nitrógeno N_2 para evidenciar la existencia de moléculas de disolvente (agua) y huésped (tiourea) en los compuestos **1**, **2** y **2'**, así como para determinar la temperatura de descomposición de los mismos.

Los análisis termogravimétricos llevados a cabo demuestran que para los compuestos **1** y **2'** no existe agua, en tanto que para el compuesto **2** se detecta la pérdida de 1.5 moléculas de agua por átomo de hierro(II), tal y como se observa en la figura 4. La desorción del agua sucede a temperaturas relativamente bajas, entre 300 y 400 K, seguida de una pérdida paulatina de media molécula de tiourea, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 420 y 490 K. Posteriormente, se observan las pérdidas de peso asociadas a la pérdida de los ligandos pirazina y de grupos cianuro CN^- ; el comienzo de la descomposición de las redes poliméricas porosas tiene lugar a 510 K para los compuestos **1**, **2** y **2'**.

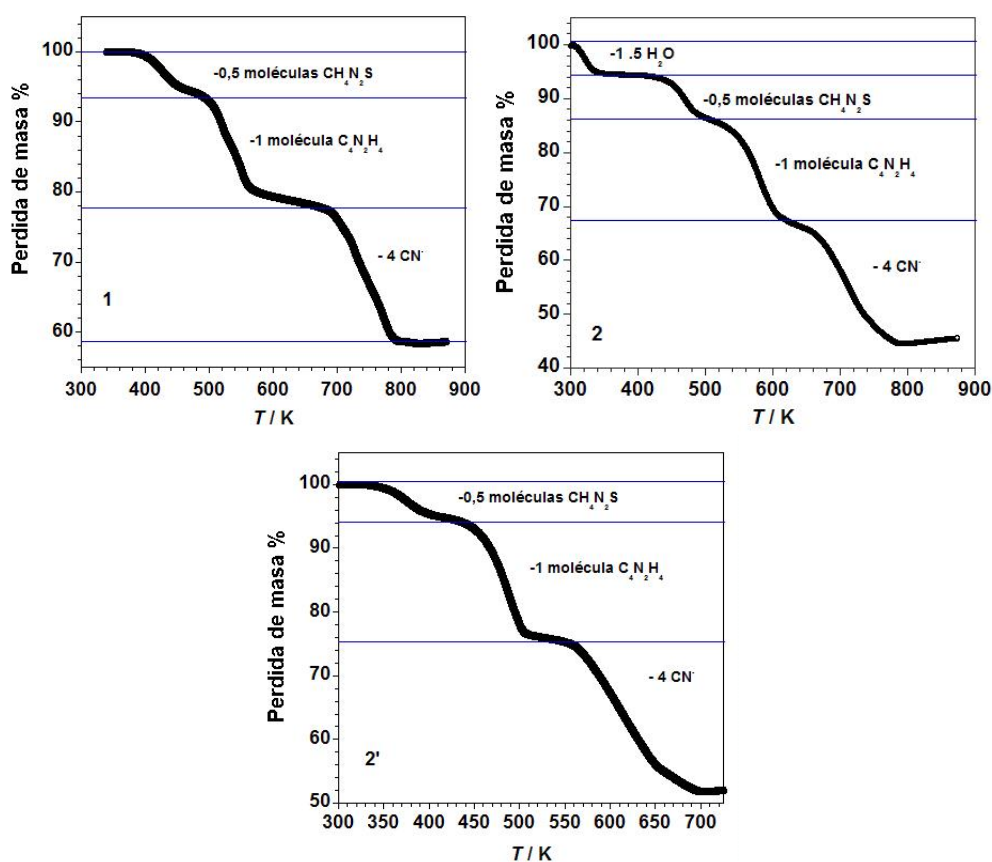


Figura 4. Análisis termogravimétrico de los compuestos **1**, **2** y **2'**.

2.5. Propiedades magnéticas de los compuestos 1, 2 y 2'

Se llevaron a cabo las medidas de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para los compuestos **1**, **2** y **2'**, en los modos de calentamiento y de enfriamiento, a una velocidad de 2 K/min. En la figura 5 se muestran las propiedades magnéticas de **1** y **2** expresadas como $\chi_M T$ vs T , donde χ_M es la susceptibilidad magnética molar y T la temperatura. En todos estos compuestos la transición de espín viene acompañada por un cambio de coloración notable, pasando del color rojo, característico del estado de espín bajo, al color amarillo-anaranjado del estado de espín alto.

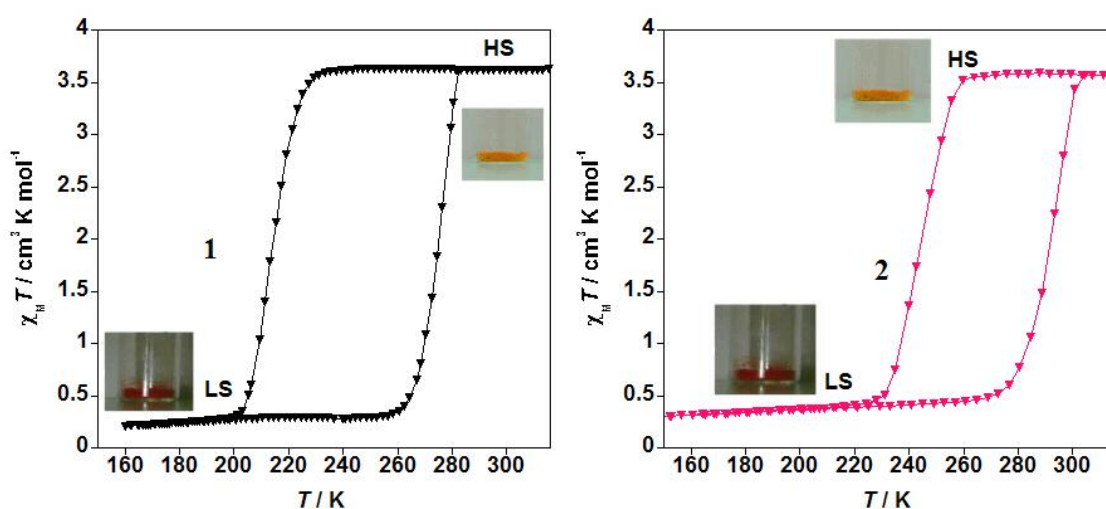


Figura 5. Gráficas de $\chi_M T$ vs T para los compuestos **1** y **2**. Cambio de coloración que acompaña a la transición de espín de los compuestos **1**, **2** y **2'**; rojo (LS) estado de espín bajo y naranja (HS) estado de espín alto.

Una forma precisa para determinar las temperaturas críticas de transición de espín en el modo de enfriamiento (T_c^\downarrow) y en el modo de calentamiento (T_c^\uparrow) es mediante la derivada de $\chi_M T$ vs. T , como se indica en la figura 6. Con este método es posible dilucidar las temperaturas críticas de transición en el modo de enfriamiento de 213 K y 248 K para los compuestos **1** y **2**, respectivamente y deducir las temperaturas críticas 277 K y 294 K en el modo de calentamiento para los compuestos **1** y **2**, respectivamente.

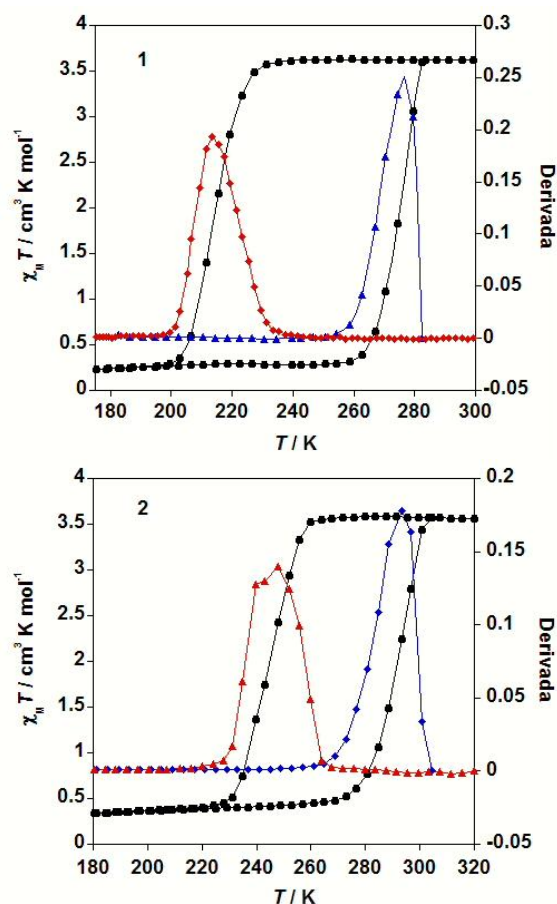


Figura 6. Derivada de las propiedades magnéticas de los compuestos **1** y **2** en el modo de enfriamiento (rojo) y en el modo de calentamiento (azul).

A 300 K el valor de $\chi_M T$ es de $3.63 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ para el compuesto **1** y $3.55 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ para el compuesto **2**. Estos valores quedan comprendidos entre los valores teóricos esperados para un centro de coordinación de hierro(II) octaédrico en el estado de espín alto. El valor de $\chi_M T$ permanece prácticamente constante hasta llegar a la proximidad de la temperatura crítica de transición en el modo de enfriamiento (T_c^\downarrow). A partir de esta temperatura, el valor de $\chi_M T$ disminuye drásticamente hasta valores de $0.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, característicos de un estado de espín bajo. La temperatura crítica T_c^\downarrow es de 213 K y 248 K para **1** y **2**, respectivamente. La dependencia térmica de la susceptibilidad magnética en el modo de calentamiento no coincide con la del modo de enfriamiento, siendo las temperaturas críticas en el modo de calentamiento (T_c^\uparrow) de 277 K (**1**) y 294 K (**2**). Los ciclos de histéresis térmica para los clatratos de Hofmann **1** y **2** son de 64 K y 47 K, respectivamente.

Se ha estudiado la dependencia de la anchura de la histéresis térmica con la velocidad de medida. Para este fin los compuestos se han medido a 4 K/min y 1K/min. Las curvas de $\chi_M T$ vs T a estas velocidades se muestran en la figura 7.

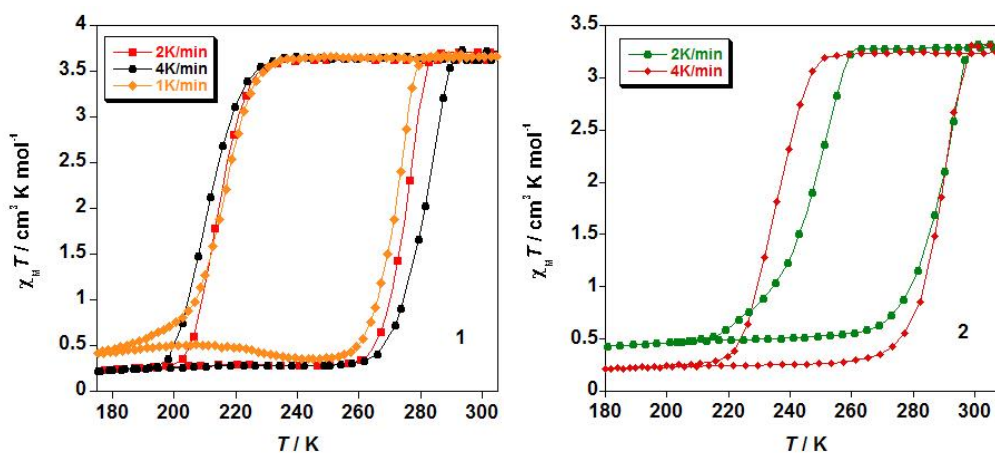


Figura 7. Estudio de la histéresis térmica para los compuestos **1** y **2** a distintas velocidades.

Para el compuesto **1**, al medir a una velocidad de 1 K/min se observa un ancho de histéresis térmica de 56 K; para 2 K/min un ancho de 64 K y a la velocidad de 4 K/min, una anchura de 70 K. Para el compuesto **2** se muestra un comportamiento similar respecto a la variación en la anchura de la histéresis con la velocidad de barrido. A una velocidad de 2 K/min se aprecia una anchura de 47 K en el ciclo de histéresis, en tanto que a 4 K/min existe un ligero aumento hasta 54 K.

Por otro lado, se ha estudiado el comportamiento magnético del compuesto **1** en forma de monocristal y de polvo microcristalino, el cual se presenta en la figura 8. Tanto para los monocristales como para el polvo, apenas existe cambio en la anchura de la histéresis térmica, pero las temperaturas críticas tanto en el modo de calentamiento como en el modo de enfriamiento se han desplazado 10 K a temperaturas más bajas. La reducción del tamaño de partícula produce una disminución de la presión química en los centros metálicos que presentan transición de espín, y esto provoca un desplazamiento de la temperatura crítica de transición en el modo de enfriamiento a más bajas temperaturas.^[4]

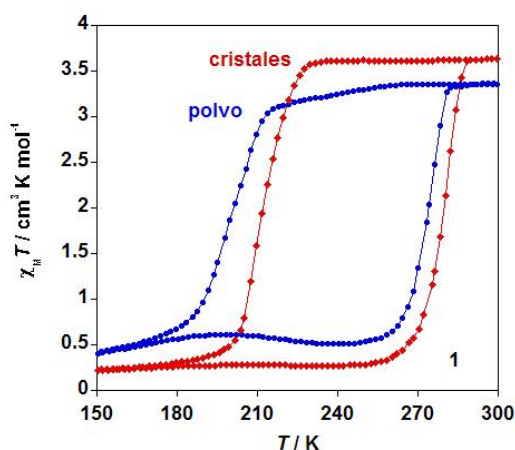


Figura 8. Variación de $\chi_M T$ vs T para el compuesto **1** en forma de monocristal y polvo microcristalino.

La influencia de las moléculas de agua sobre la transición de espín del compuesto **2** y **2'** ha sido estudiada y se presenta en la figura 9. La curva de $\chi_M T$ vs T para el compuesto **2'** claramente indica un desplazamiento de las temperaturas críticas de transición en los modos de enfriamiento ($T_c^\downarrow = 273$ K) y calentamiento ($T_c^\uparrow = 304$ K) a mayores temperaturas ($T_c^\downarrow = 273$ K y $T_c^\uparrow = 304$ K).

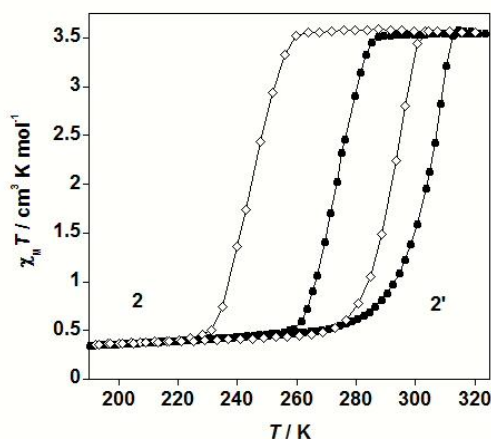


Figura 9. Propiedades magnéticas de los compuestos **2** y **2'** en la forma de $\chi_M T$ vs T .

La forma deshidratada (**2'**) presenta una menor cooperatividad frente la forma hidratada (**2**), siendo la anchura de la histéresis térmica de 31 K. Se hace difícil explicar cómo las moléculas de agua estabilizan el estado de espín alto, ya que no es posible localizarlas en la estructura por su gran desorden debido a la simetría del cristal. No obstante, cabe pensar en el agua como un invitado capaz de interactuar con la red polimérica tridimensional y con la molécula de tiourea a través de puentes de hidrógeno. Las moléculas de agua junto con la tiourea, ocupan los canales de la red tridimensional del clatrato, dejando poco espacio vacío en los poros de la estructura.

Esta situación se refleja en una mayor resistencia de la red a contraer las distancias de enlace Fe-N (necesarias para adoptar la configuración del estado de espín bajo).

2.6. Medidas de calorimetría diferencial de barrido de los compuestos **1** y **2**

Las medidas de calorimetría se realizan para evaluar las variaciones de entalpía (ΔH) y entropía (ΔS) asociadas a las transiciones de espín de los compuestos **1** y **2**. Estas medidas se han llevado a término a una velocidad de 10 K/min en el intervalo de temperaturas donde tiene lugar la conversión del estado de espín y se muestran en la figura 10.

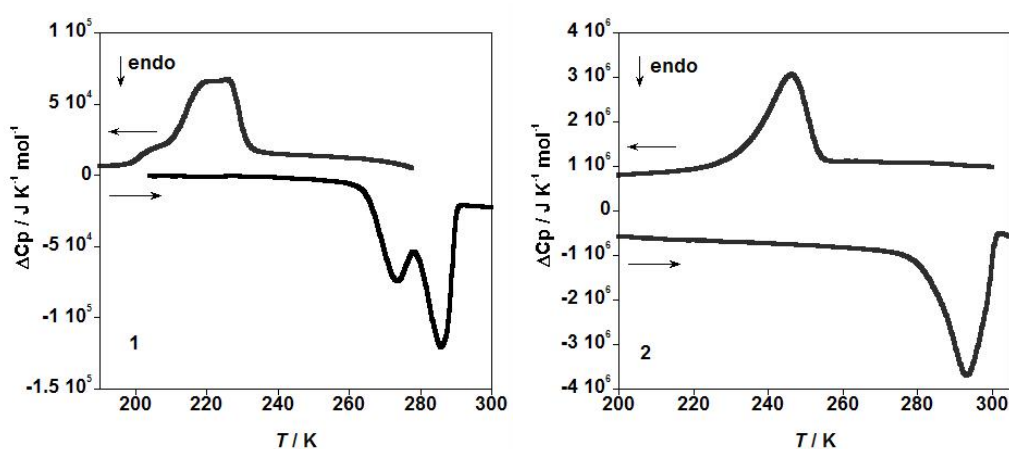


Figura 10. Dependencia térmica del calor específico molar respecto la temperatura para los compuestos **1** y **2** deducido a partir de medidas de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La variación de ΔC_p vs T para **1** y **2** muestra que la aparición de picos en los modos de enfriamiento y calentamiento se atribuyen al fenómeno de la transición de espín. Comparando los picos observados en las medidas de calorimetría diferencial de barrido frente a las curvas de magnetismo se aprecia una buena correlación con las temperaturas críticas de transición en los modos de calentamiento y de enfriamiento. Las pequeñas variaciones pueden atribuirse a la diferente velocidad con que se ha realizado la medida.

Para los compuestos **1** y **2**, la variación de entalpía es de 22.06 kJ·mol⁻¹ y 22.47 kJ·mol⁻¹, respectivamente. Las variaciones de entropía son de 89.5 J·K·mol⁻¹ (**1**) y 83.4 J·K·mol⁻¹ (**2**). Estos valores quedan comprendidos dentro del intervalo esperado para sistemas de transición de espín basados en ligandos puente CN⁻.^[7]

Las distintas variaciones anómalas en el calor específico molar ΔC_p respecto a la temperatura en los modos de enfriamiento y de calentamiento reflejan cambios en la cooperatividad que son relacionados con sutiles modificaciones estructurales acontecidas durante el fenómeno de la interconversión de los estados de espín bajo y alto.

2.7. Estudio teórico de las interacciones anfitrión-huésped para los compuestos **1** y **2**

Un estudio teórico realizado para evaluar las interacciones anfitrión-huésped ha sido llevado a término con el programa Siesta.^[8] Este programa está basado en la teoría de densidad de estados. Otros programas como son el PBEsol funcional junto con las bases numéricas, de pseudopotencial y las curvas de desplazamiento orbital cristalino (COD), también han sido utilizados en este trabajo.^[9, 10] La información aportada por estos programas sobre la optimización de los parámetros de red, las distancias y los ángulos de enlace se recoge en la tabla 8.

Los parámetros de la celda unidad y las distancias de enlace están en concordancia con los datos experimentales encontrados para **1** y **2** en el estado de espín bajo. Los parámetros optimizados para el estado de espín alto son alrededor de 0.3 Å mayores que para el estado de espín bajo, debido a la elongación de las distancias de enlace Fe-N asociadas a la conversión de espín.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	d(Fe-NC)	d(Fe-Npz)	d(X-CN)
M = Pd									
Opt HS	7.078	7.383	7.566	90.0	90.0	90.1	2.112	2.126	1.986
Opt LS	6.760	7.133	7.237	90.0	90.0	90.1	1.903	1.964	1.994
Exp LS	6.798	7.207	7.207	90.0	90.0	90.0	1.939(6)	1.999(7)	1.991(7)
M = Pt									
Opt HS	7.092	7.318	7.578	90.0	90.0	90.1	2.112	2.134	1.974
Opt LS	6.766	7.090	7.238	90.0	89.9	90.1	1.903	1.966	1.977
Exp LS	6.800	7.190	7.190	90.0	90.0	90.0	1.941	1.996	1.980

Tabla 8. Optimización de los parámetros de red, distancias y ángulos de enlace ([Å] y grados para los compuestos **1** y **2** utilizando los programas Siesta, PBEsol funcional y bases numéricas pseudopotenciales.

Para estudiar las interacciones anfitrión-huésped se han calculado las energías de interacción para los estados de espín bajo y alto. La energía de interacción anfitrión-visitado para el compuesto **1** es del orden de $-20.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, en ambos estados de

espín, a pesar de las diferencias de tamaño de los canales. Las energías de interacción para el compuesto **2** son similares, presentando una energía de $-21.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el estado de espín alto en tanto que para el estado de espín bajo esta energía es de $-22 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La tiourea como molécula huésped no induce variaciones significativas sobre la estabilidad relativa de los estados de espín bajo y alto en el compuesto **1** en tanto que, para el compuesto de paladio(II) la mayor energía de interacción encontrada para el estado de espín bajo está de acuerdo con el hecho de que la temperatura crítica de transición experimental sea mayor que para el compuesto de platino(II). Este hecho se corrobora con la diferencia energética calculada para el paso del estado de espín bajo al estado de espín alto. La variación energética es de $25.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**1**) y $26 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**2**).

La diferencia energética entre los estados de espín alto y bajo para los polímeros sin enclatrar corresponde a $24.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ y $24.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}$. Estos valores son consistentes con las variaciones de temperatura de transición críticas (T_c) observadas de forma experimental para **1** y **2**.

Para conocer si la molécula huésped interacciona principalmente con los planos descritos tipo $[\text{FeM}(\text{CN})_4]_\infty$, siendo $M = \text{Pt}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II})$, o con los ligandos pirazina en posición axial, se calculan las energías de interacción en un modelo que obvia la coordinación de la pirazina. Se observan nuevamente energías negativas de $-13.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $-15 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, para el compuesto **1**, en los estados de espín bajo y alto, respectivamente. Para el compuesto **2** se realizan el mismo tipo de cálculos. La mayor estabilidad del compuesto **2** en el estado de espín bajo se constata por una mayor interacción, siendo la energía de $-16.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Así pues, podemos concluir afirmando que la inclusión de la tiourea en estos polímeros de coordinación porosos que presentan el fenómeno de la transición de espín estabiliza el sistema, interactuando simultáneamente con la pirazina y los planos $[\text{Fe}(\text{M}(\text{CN})_4)]_\infty$, siendo particularmente fuerte la interacción de la molécula huésped tiourea con las capas descritas por $[\text{FePd}(\text{CN})_4]_\infty$ en el estado de espín bajo.

Los resultados de estos estudios evidencian la interacción orbital de los orbitales dz^2 del platino con los orbitales p de los átomos de azufre y además, la contribución orbital π enlazante de los grupos cianuro CN^- con los los átomos de azufre.

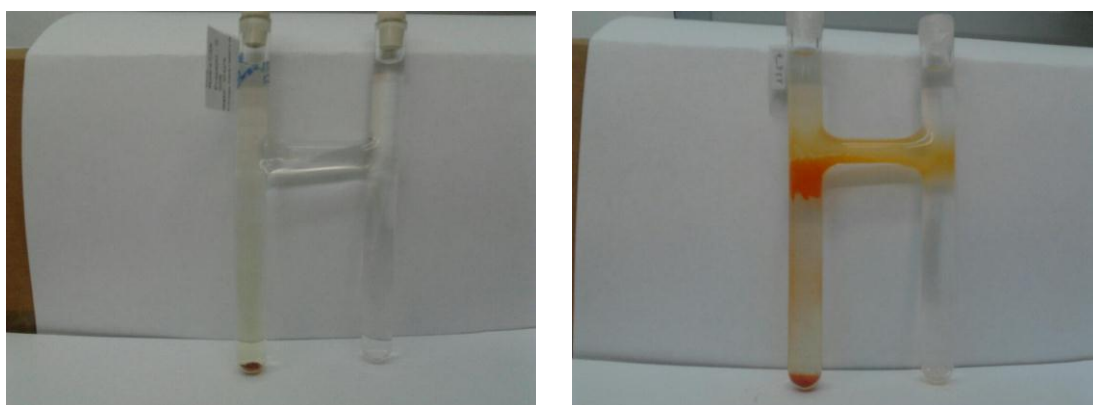
2.8. Síntesis y caracterización química de los polímeros de coordinación porosos $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\cdot 0.25SO_2$ (**3**), $\{Fe(pz)[Ni(CN)_4]\cdot 1H_2O$ (**4**) y $\{Fe(pz)[Pd(CN)_4]\cdot 1H_2O$ (**5**)

La composición química de los polímeros de coordinación porosos $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\cdot 2H_2O$, **3**, **4** y **5** se muestra en la tabla 9.

$\{Fe(pz)[M(CN)_4]\cdot nG \cdot xH_2O$	xH_2O	M	G = SO_2
$\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\cdot 2H_2O$	2	Pt	0
$\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\cdot 0.25SO_2$ (3)	0	Pt	≥ 0.25
$\{Fe(pz)[Ni(CN)_4]\cdot 1H_2O$ (4)	1	Ni	0
$\{Fe(pz)[Pd(CN)_4]\cdot 2H_2O$ (5)	1	Pd	0

Tabla 9. Composición y códigos de los polímeros de coordinación porosos $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\cdot 0.25SO_2$, $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\cdot 2H_2O$ y $\{Fe(pz)[M(CN)_4]\cdot nH_2O$, para M = Ni(II), Pd(II).

Los polímeros de coordinación porosos **3**, **4** y **5** se han sintetizado a partir de la técnica de cristalización por difusión lenta en tubo en H. Este dispositivo se diseña a partir de dos tubos de longitud $L = 110$ mm y diámetro externo $\Phi = 10$ mm, conectados entre sí horizontalmente por un tubo de dimensiones similares, separados por una distancia de 2 cm y cuya capacidad total es 10 mL. A continuación, se muestra el dispositivo en el siguiente esquema.



Esquema 2. A la izquierda, tubo de difusión en H para la cristalización del compuesto **3**; A la derecha, tubo en H para la cristalización de los compuestos $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\cdot 2H_2O$, **4** y **5**, de color anaranjado.

Para la cristalización del polímero de coordinación **3** se puede proceder según dos métodos: cristalización por difusión en tubo en H mediante una disolución acusa al

6% de SO₂ o bien, obteniendo monocristales de {Fe(pz)[Pt(CN)₄]}·2H₂O por difusión lenta en tubo en H, deshidratando el compuesto durante una hora a 413 K, acompañado de vacío, seguido de una corriente de SO₂, haciendo pasar SO₂ periódicamente una hora al día, durante un mes. En ambos métodos se consiguen cristales de calidad óptima para su estudio por difracción de rayos X.

Aplicando el primer método en la síntesis de monocristales del compuesto **3** se procede de la siguiente manera: En un tubo, se introduce una disolución acuosa (0.5 mL) de (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O (25 mg, 0.063 mmol) y piracina (5 mg, 0.063 mmol), junto con una pequeña cantidad de ácido ascórbico para evitar la oxidación del hierro(II). El otro tubo contiene una disolución acuosa (0.5 mL) de la sal potásica de platino(II) K₂Pt(CN)₄·3H₂O (24 mg, 0.063 mmol). El dispositivo se rellena con una mezcla de agua desionizada (7 mL) y una disolución acuosa (2 mL) al 6% en SO₂ (1.93 mmol), procedente de fuentes comerciales. Después de tres semanas se obtienen monocristales de color anaranjado correspondientes al clatrato **3**, con un rendimiento de 50%.

Gran parte del contenido en SO₂ se pierde al sacar los monocristales del tubo en H y dejarlos secar. Con esto, se pierde información sobre la cantidad exacta de moléculas albergadas en el compuesto **3** y es posible determinar un menor número de éstas en la resolución de la estructura.

Los compuestos {Fe(pz)[Pt(CN)₄]}·2H₂O, {Fe(pz)[Ni(CN)₄]}·1H₂O (**4**) y {Fe(pz)[Pd(CN)₄]}·1H₂O (**5**) se obtienen a través del segundo método.

En la obtención del compuesto {Fe(pz)[Pt(CN)₄]}·2H₂O se utiliza el tubo de difusión en H. En un tubo se introduce una solución acuosa (0.5 mL) de (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O (40 mg, 0.102 mmol) y piracina (8.17 mg, 0.102 mmol), junto con unos cristales de ácido ascórbico. En el otro tubo, se presenta una disolución acuosa (0.5 mL) de K₂Pt(CN)₄·3H₂O (44 mg, 0.102 mmol). Finalmente, el dispositivo se rellena con una solución metanol-agua (1:1), con un rendimiento de 75%.

Para la cristalización del polímero de coordinación poroso {Fe(pz)[Pd(CN)₄]}·1H₂O el procedimiento sintético es muy similar salvo que, en este caso se utiliza una solución acuosa (0.5 mL) de la sal potásico de paladio(II)

$\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (29.45 mg, 0.102 mmol). Transcurridas tres semanas se obtienen monocristales naranja oscuros, con un rendimiento de 72%.

Para la cristalización del polímero $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]\} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ se utiliza la difusión lenta por tubo en H. En un tubo del dispositivo se introduce una disolución acuosa (0.5 mL) de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (20 mg, 0.079 mmol); en el otro tubo se prepara una disolución acuosa (0.5 mL) de $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (18.9 mg, 0.079 mmol) y piracina (6.3 mg, 0.079 mmol). El resto del dispositivo se rellena con una solución metanol-agua (1:1). Al cabo de tres semanas se obtienen monocristales anaranjados del compuesto de níquel, con un rendimiento de 34%.

Una vez sintetizados los compuestos $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **4** y **5**, se deshidratan en la estufa a la temperatura de 413 K durante una hora. Posteriormente, estos monocristales o polvos microcristalinos se depositan en viales de vidrio de capacidad reducida (3 mL). Se taponan con algodón y se introducen en un schlenk, cerrado en la salida por un tapón, respectivamente. Una vez sellado herméticamente, se aplica vacío (10^{-2} Torr) durante una hora. Seguidamente, se conecta una bala de SO_2 de 12 Kg licuado a presión y se hace pasar una corriente del gas por un tiempo no inferior a una hora. En los días sucesivos se aplica, durante una hora al día, una corriente de SO_2 para un tiempo total de exposición de un mes. A la salida del sistema de montaje se coloca un frasco lavador que contiene una disolución acuosa de NaOH, con la finalidad de reducir la emisión de SO_2 a la atmósfera, produciendo Na_2SO_3 en disolución. Entre este frasco lavador se coloca otro vacío que actúa como trampa. Tras una hora de exposición al gas, se corta el paso de corriente y el schlenk se cierra completamente mediante una llave de paso.

Todas estas exposiciones a corrientes de SO_2 se han realizado a temperatura ambiente, es decir, en el estado de espín alto. Sin embargo, transcurridos unos minutos en atmósfera de SO_2 , se observa un oscurecimiento de las muestras, pasando de naranja (color característico de las muestras en el estado de espín alto) a marrón oscuro, indicando una interconversión de los centros metálicos de hierro(II) desde el estado de espín alto (HS) al estado de espín bajo (LS), como se refleja en la figura 11.



Figura 11. Coloración marrón oscura adoptada por una muestra de **3** (izqda.) tras la adsorción de SO_2 y amarillo-anaranjada (dcha.) al introducirla en un sistema de exposición con SO_2 (aún sin adsorber).

La pérdida de SO_2 se inicia ya, a temperatura ambiente. Por este motivo, no en todas las muestras puede definirse un número estricto de moléculas de SO_2 para cada compuesto. La diferencia entre muestras de un mismo compuesto puede atribuirse al tiempo transcurrido entre la medida y el momento en el que se ha sacado la muestra de la atmósfera de SO_2 .

Desafortunadamente, no ha sido posible determinar la presencia de SO_2 por difracción de rayos X sobre monocristal para los compuestos $4 \cdot n\text{SO}_2$ y $5 \cdot \text{SO}_2$. Al sacar los monocristales de las difusiones a temperatura ambiente, la cantidad de huésped que haya podido quedar retenida inicialmente en el interior de la red anfitriona, se ha liberado a la atmósfera. No obstante, se observa visualmente un cambio de coloración tras ser expuestos estos compuestos al medio ambiente, hacia el color previo a la inclusión de SO_2 . Este fenómeno evidencia la adsorción previa y posterior desorción del SO_2 .

La proporción de metales en los compuestos se determinó a partir de microscopía electrónica de barrido mediante dispersión de rayos X (EDXA), mostrando una relación Fe:Pt, Fe:Pd y Fe:Ni (1:1), la cual se muestra en la tabla 10.

Relación Fe:Pt (3)	Fe (% atómico)	Pt (% atómico)
teórico	50	50
experimental	49.7	50.3
Relación Fe:Pt ({Fe(pz)[Pt(CN)₄]}·2H₂O)	Fe (% atómico)	Pt (% atómico)
teórico	50	50
experimental	49.8	50.2
Relación Fe:Ni (4)	Fe (% atómico)	Ni (% atómico)
teórico	50	50
experimental	49.7	50.3
Relación Fe:Pd (5)	Fe (% atómico)	Pd (% atómico)
teórico	50	50
experimental	49.9	50.1

Tabla 10. Proporción de metales en los compuestos **3**, {Fe(pz)[Pt(CN)₄]}·2H₂O, **4** y **5** deducido a partir de medidas de microscopía electrónica de barrido por dispersión de rayos X (EDXA).

2.9. Análisis termogravimétrico de los compuestos **3**, **4** y **5**

Se han realizado los análisis termogravimétricos en atmósfera de nitrógeno para evidenciar la existencia de moléculas de disolvente (agua) y huésped (SO₂), así como para determinar la temperatura de descomposición de estos polímeros.

En el análisis realizado sobre el compuesto **3** se observa una pérdida de masa correspondiente a 0.8 moléculas de SO₂ adsorbidas por la red polimérica {Fe(pz)[Pt(CN)₄]} a 426 K. La desorción de las moléculas de SO₂ comienza a temperatura ambiente. Posteriormente, a 478 K comienza la descomposición de la red polimérica y a la temperatura de 571 K se asocia la pérdida de una molécula de piracina seguida de la pérdida de los ligandos cianuro. En la figura siguiente se muestran los análisis termogravimétricos en función de las moléculas de SO₂ adsorbidas para el polímero de coordinación **3**.

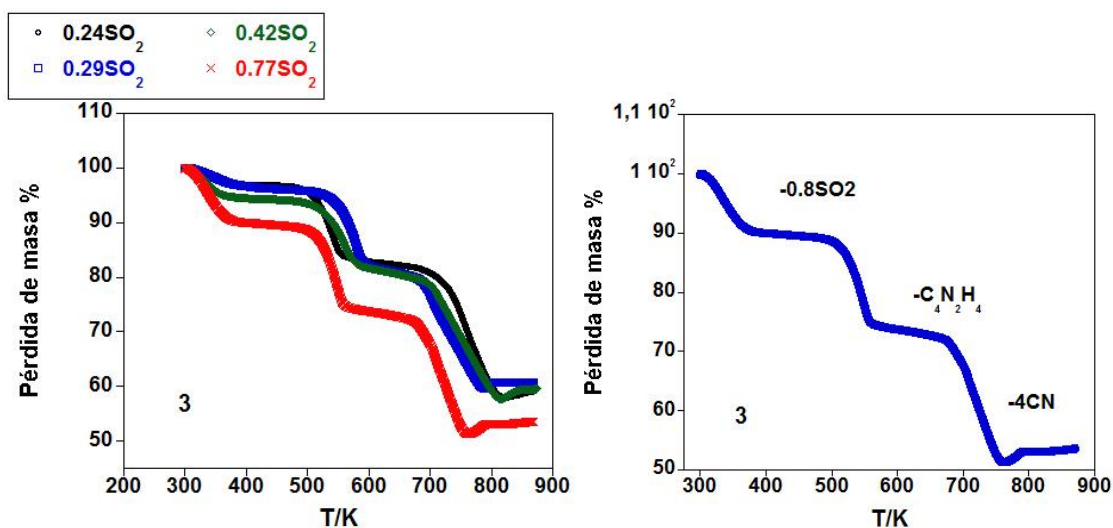


Figura 12. (Izqda.) Análisis termogravimétrico del compuesto **3** en función del número de moléculas de SO₂ adsorbidas; (Dcha.) Análisis termogravimétrico de la muestra con mayor contenido en SO₂.

En los compuestos **4** y **5**, se detecta desde temperatura ambiente hasta 420 K, la pérdida paulatina asociada a una molécula de agua. A 478 K comienza la descomposición de los polímeros **4** y **5**. A 575K se aprecia un salto correspondiente a una molécula de piracina y seguidamente, la pérdida de los ligandos cianuro en torno a 643 K, como puede verse en la figura 13.

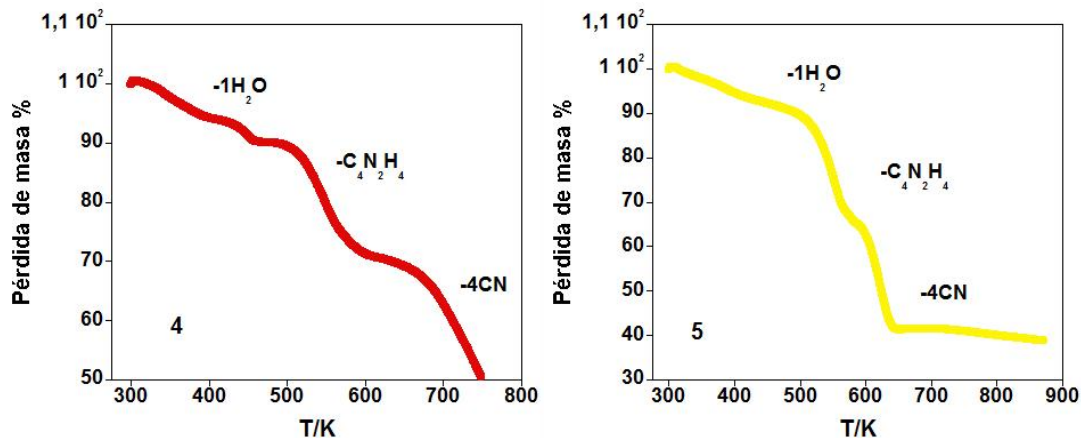


Figura 13. Análisis termogravimétrico de los compuestos **4** y **5**.

2.10. Estructura cristalina de los compuestos 3, 4 y 5

Para evitar la pérdida de SO₂ en los monocristales, se recogen de la solución madre e inmediatamente se transfieren a un aceite de parafina. Seguidamente, el monocristal a medir se deposita en el goniómetro a 120 K, utilizando nitrógeno líquido como fluido criogénico. La estructura cristalina del polímero de coordinación poroso **3** se ha caracterizado por difracción de rayos X sobre monocristal y ha sido resuelta a 120 K en el sistema cristalino tetragonal, en el grupo espacial P4/mmm. La estructura del compuesto **3** fue resuelta a 120 K para evitar el desorden posicional y la mayor pérdida de huésped. Es importante resaltar que, gran parte del contenido en SO₂ de estos cristales se ha perdido antes de la resolución de la estructura. La estructura cristalina se resolvió a partir de monocristales del compuesto **3** deshidratados y expuestos a una corriente de SO₂. Aún así, el contenido máximo de SO₂ sobre los cristales medidos a 120 K que suele atraparse en la red por término medio es de 0.25 moléculas de SO₂ por átomo de hierro(II).

Una selección de los parámetros cristalográficos más importante de los compuestos **3** y **5** se presenta en la tabla 11, y a continuación, se muestran las distancias de enlace del entorno de coordinación del ión metálico de hierro(II), junto con la distancia platino(II)-azufre en la tabla 12.

	3	5
T (K)	120 K	120 K
Fórmula empírica	C ₈ H ₈ FeN ₆ O _{0.5} PtS _{0.25}	C ₈ H ₄ FeN ₆ O ₂ Pd
Mr (g·mol⁻¹)	455.16	378.42
Sistema cristalino	tetragonal	tetragonal
Grupo espacial	P 4/mmm	P 4/mmm
a = b (Å)	7.1620(2)	7.1720(4)
c (Å)	6.7490(4)	6.7540(8)
V (Å³)	346.18(2)	347.41(5)
Z	1	1
D_c (mg·cm⁻³)	2.183	1.809
F(000)	210	182
μ (Mo-Kα) (mm⁻¹)	0.71073	0.71073
Tamaño del cristal	0.06x0.06x0.04	0.02x0.04x0.04
No. de reflexiones únicas	394	276
No. de reflexiones [<i>I</i>>2σ(<i>I</i>)]	392	238
R₁ [<i>I</i>>2σ(<i>I</i>)]	0.0287	0.0713
wR [<i>I</i>>2σ(<i>I</i>)]	0.0619	0.1943
S	1.118	1.087

Tabla 11. Datos cristalográficos para los compuestos **3** y **5**.

	120 K (3)	120 K (5)
Pt-S	2.585(4)	
Fe-N(1) axial	1.984(4)	1.99(2)
Fe-N(2) ecuatorial	1.924(3)	1.930(12)

Tabla 12. Distancias de enlace [Å] para los compuestos **3** y **5**.

Las distancias de los enlaces Fe-N axiales y Fe-N ecuatoriales, 1.984(4) y 1.924(3) Å, respectivamente, corresponden a distancias típicas para un átomo de hierro(II) en el estado de espín bajo (LS). Las moléculas de SO₂ se encuentran en el centro de los canales a lo largo de la dirección [010]. No existe contacto entre las moléculas de SO₂ y los centros de hierro(II), puesto que la distancia de enlace es muy grande. Existe 0.25 moléculas de SO₂ por átomo de hierro. Las moléculas de SO₂ se sitúan en el eje cuaternario que pasa por los átomos de platino. En la fig. 14a se representa una de las dos orientaciones ortogonales de la pirazina y las moléculas de SO₂ generadas por el eje cuaternario. Para una mayor claridad se han eliminado las moléculas de SO₂ generadas por los planos especulares. Esta disposición hace que el SO₂ aparezca desdoblado en cuatro moléculas, las cuales comparten el átomo central de azufre, que constituye un centro de inversión. Los átomos de oxígeno apuntan en la dirección de los átomos de platino superior e inferior, como se indica en la figura 14. La distancia de enlace S-O es de 1.450 Å y el ángulo O-S-O resultante es de 114.0(4) °.

Las moléculas de SO₂ interactúan únicamente con los átomos de platino. De hecho, la molécula de SO₂ está axialmente coordinada a los centros metálicos de platino(II), con una distancia Pt...S de 2.585(4) Å, describiendo la pirámide de base cuadrada [PtN₄S]. La afinidad del platino por el oxígeno es bastante baja, por lo que todo indica que la interacción más fuerte sea la establecida con el azufre, y además la apetencia del platino por el átomo de azufre es mayor que por el oxígeno. Tenemos prácticamente una interacción de naturaleza covalente.

En la figura 14 se representa una perspectiva de la cavidad básica de **3**, su proyección tridimensional y las interacciones establecidas por los átomos de azufre con los átomos de platino (marcadas con una línea discontinua).

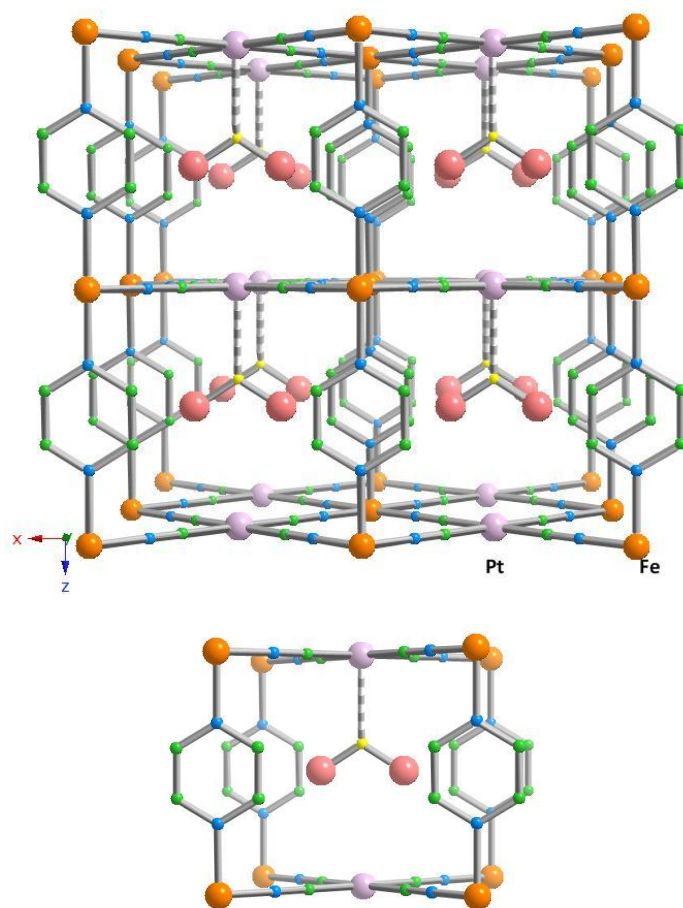


Figura 14. (a) Estructura cristalina del compuesto **3** en la dirección [010]. Código de colores: Pt (morado), Fe (naranja), N (Azul), C (verde), O (rojo), S (amarillo). (b) Cavity básica del compuesto **3** e interacción del SO₂ con el platino.

Cuando los cristales pierden todas las moléculas de SO₂, por calentamiento o simplemente por exposición al aire, se recupera el polímero de coordinación poroso {Fe(pz)[Pt(CN)₄]} tridimensional. Los parámetros cristalográficos que se obtienen al resolver la estructura sobre el polímero recuperado coinciden con los observados anteriormente a la exposición de los vapores del huésped.

Los clatratos {Fe(pz)[Pt(CN)₄]}·2H₂O, **4** y **5** fueron sintetizados y caracterizados por nuestro grupo de investigación en un trabajo previo a esta tesis.^[6] Se observa la misma cristalización en el sistema tetragonal, en el grupo cristalino P4/mmm.

2.11. Isotermas de adsorción de SO₂ para {Fe(pz)[M(CN)₄]} (M(II) = Ni, Pd y Pt)

La emisión de dióxido de azufre a la atmósfera es un problema medioambiental importante.^[11] El SO₂ es el principal intermedio en el ciclo de oxidación de especies sulfonadas, que provocan el smog fotoquímico y la lluvia ácida.^[12] Se pretende abordar el problema de las emisiones naturales y antropogénicas de SO₂ desde su origen. Este hecho ha motivado la búsqueda de materiales microporosos tales como, carbón activo,^[13] zeolitas,^[14] óxidos metálicos,^[15] complejos^[16] y superficies metálicas^[17] capaces de almacenar y retener moléculas de SO₂ en su interior o bien, de transformarlas.

Los polímeros de coordinación porosos son una nueva clase de materiales porosos con cierta flexibilidad en el interior de su estructura, permitiendo la adsorción de moléculas huésped. Estos compuestos presentan una gran capacidad para almacenar moléculas en su interior debido a su elevada superficie interna.^[2] La eficiencia de estos adsorbentes^[18] ha sido poco estudiada hasta ahora respecto la adsorción de SO₂ y se ha investigado en seis compuestos basados en policarboxilatos (MOF-5, IRMOF-3, MOF-74, MOF-177, MOF-199, IRMOF-62)^[19] y en azules de Prusia tipo M₃[Co(CN)₆]₂·nH₂O, para M(II) = Co, Zn.^[20]

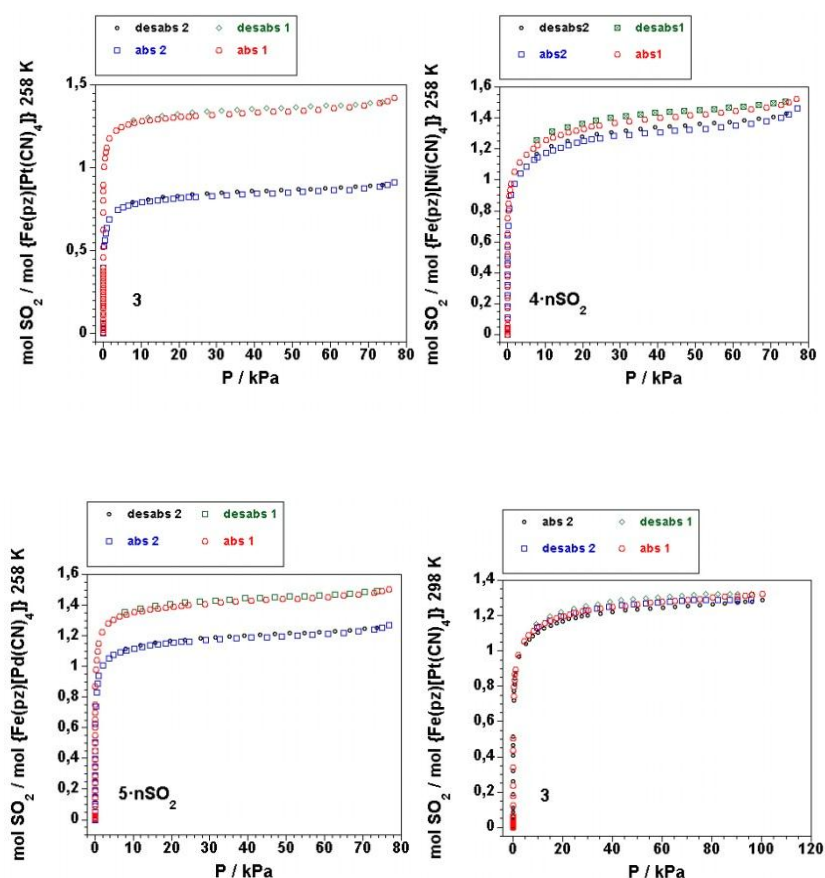
Los clatratos de Hofmann tipo {Fe(pz)[M(CN)₄]}, para M(II) = Ni, Pd, Pt son una alternativa a los anteriores polímeros de coordinación porosos.^[21] Estos compuestos varían sus propiedades magnéticas y ópticas en respuesta a la adsorción de SO₂ a temperatura ambiente.^[3, 5-6, 22] En este capítulo se presenta el estudio de adsorción de SO₂ sobre la familia {Fe(pz)[M(CN)₄]}, y la influencia ejercida en el estado de espín del centro metálico de hierro(II), en el compuesto {Fe(pz)[Pt(CN)₄]}.^[21]

En la figura 15, se muestran las isotermas de adsorción-desorción del SO₂ medidas a 258 K y 298 K para los compuestos **3**, **4·nSO₂** y **5·nSO₂**. Los experimentos se realizaron con un tiempo de equilibrio de 600 s, siendo la presión de vapor de saturación, P₀, para el SO₂ de 80.72 kPa (258 K), 331.60 kPa (298 K).

Las isotermas de adsorción y desorción del SO₂, muestran un comportamiento tipo I, caracterizado por una saturación rápida. Las isotermas de adsorción-desorción para cada experimento quedan prácticamente superpuestas y esto se refleja en la

ausencia de histéresis, como se observa en la figura 20. En la isoterma de adsorción del SO₂ a 258 K podemos observar que la saturación se alcanza a valores de presión muy bajos, y se hace máxima a 77 kPa, con una cantidad de 1.42 (3) 1.52 (4·nSO₂) y 1.50 (5·nSO₂) moles de SO₂ por mol de compuesto, respectivamente. Tras un segundo ciclo de absorción-desorción, la capacidad de las redes para incluir moléculas de SO₂ se atenúa ligeramente, con una saturación máxima de 0.91 (3), 1.25 (4·nSO₂) y 1.46 (5·nSO₂) moles de SO₂, respectivamente.

A 298 K, la capacidad máxima de almacenamiento sobre estos compuestos es de 1.34 (3) 1.40 (4·nSO₂) y 1.42 (5·nSO₂) moles de SO₂ por mol de compuesto, respectivamente. Al realizar una segunda adsorción, apenas se observa un cambio en las isothermas. Comparando las isothermas de adsorción recogidas a 258 K y 298 K, la adsorción de las moléculas de SO₂ es menor a temperatura ambiente, como cabría esperar a mayores temperaturas.



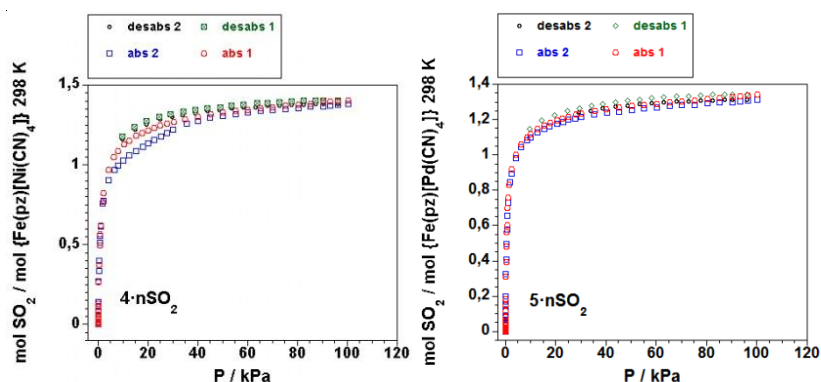
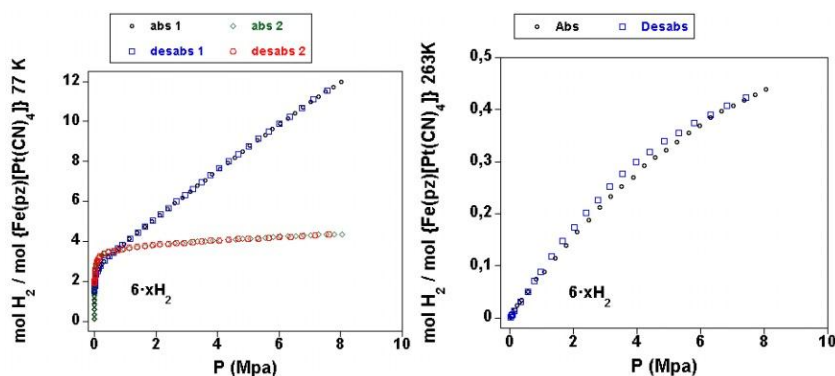


Figura 15. Isothermas de adsorción-desorción para el SO_2 a 258 K y 298 K partiendo de los compuestos **3**, $4 \cdot n\text{SO}_2$ y $5 \cdot n\text{SO}_2$.

También se ha estudiado la isoterma de adsorción de hidrógeno sobre el polímero $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ (**6**). A 77 K, la primera adsorción es continua y refleja una cantidad importante de moles hidrógeno por átomo de compuesto, concretamente de 12.02 moles de H_2 por mol de **6**, con una presión interna de 8.045 MPa. En un segundo ciclo, el compuesto ya no es capaz de retener tanto hidrógeno en su interior y admite una cantidad máxima de 4.39 moles de H_2 por mol de compuesto, a 8.017 MPa .

A 263 K, la cantidad adsorbida de hidrógeno por mol de compuesto se reduce considerablemente a 0.44 moles, con una presión interna de 8.083 MPa. Conforme se aumenta la presión del sistema de medida, se incrementa el contenido en H_2 de la muestra. La isoterma de desorción describe el mismo comportamiento.

Finalmente, a 298 K, la saturación máxima de hidrógeno sobre el compuesto **6**, se consigue a 8.192 MPa, con un contenido de 0.24 moles de H_2 por mol de compuesto. Estas isothermas de adsorción se ilustran en la figura 16.



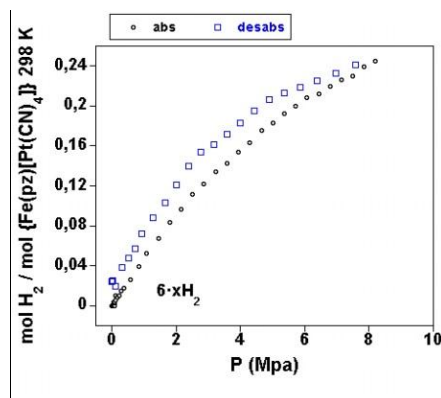


Figura 16. Isotermas de adsorción-desorción para el compuesto $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot x\text{H}_2$ (6).

2.12. Estudio de la cinética de desorción a temperatura ambiente de $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot n\text{SO}_2$

Dada la alta variación en el contenido de SO_2 de las muestras se decidió estudiar la desorción del mismo a temperatura ambiente. Conforme se sacó la muestra de la exposición a los vapores de SO_2 , se inició la medida de la variación de la masa con el tiempo a temperatura constante, por análisis termogravimétrico.

La saturación máxima observada para el compuesto **3** es de 0.8 moléculas de SO_2 . Dicha cantidad es la que se observa cuando se realiza el ATG de una muestra, ya sea de cristales o de precipitado, instantes después (aproximadamente 5 minutos) de sacarla de la atmósfera de SO_2 .

En la figura 17 se muestra la pérdida de masa relativa del compuesto **3** en función del tiempo a una temperatura constante de 298 K. Como se puede ver en la gráfica, después de 24 h ya se han perdido las 0.8 moléculas de SO_2 que se habían calculado para el contenido máximo de SO_2 de la muestra.

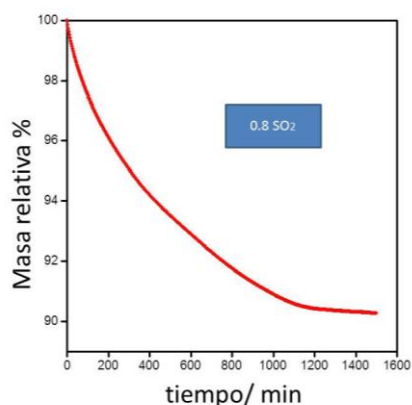


Figura 17. Masa relativa del compuesto **3** en función del tiempo a $T = 298 \text{ K}$.

Así pues, al realizar el ajuste de mínimos cuadrados para la curva de desorción ésta se ajusta mejor al utilizar una combinación de dos procesos de primer orden en lugar de un único proceso de desorción. Según lo descrito con base en un modelo publicado anteriormente en la bibliografía,^[23] se realizó un ajuste de mínimos cuadrados aplicando la expresión:

$$m_{SO_2}(t) = B + a \exp(-k_1 t) + b \exp(-k_2 t)$$

donde: B es la corrección de la línea base; a y b, son las masas relativas (en gramos) asociadas a los dos procesos de desorción 1 y 2; k_1 y k_2 son las constantes de velocidad de cada uno de estos procesos.

En la figura 18 se comparan la curva experimental y la resultante del ajuste de mínimos cuadrados. Los valores de los parámetros que resultan del ajuste se muestran en la siguiente tabla:

B	a	b	K_1	K_2
-0.0505	0.501	0.504	3.4e-5	1.8e-4

Tabla 13. Valores de los parámetros del ajuste de la desorción de **3**.

Del ajuste se obtiene un $R = 1.9e-3$, siendo $R = \frac{\sum(m_{exp} - m_{calc})^2}{\sum(m_{exp})^2}$. Así pues, se entiende que cuanto más próxima sea la función experimental a la calculada, más cercano a 0 será el R.

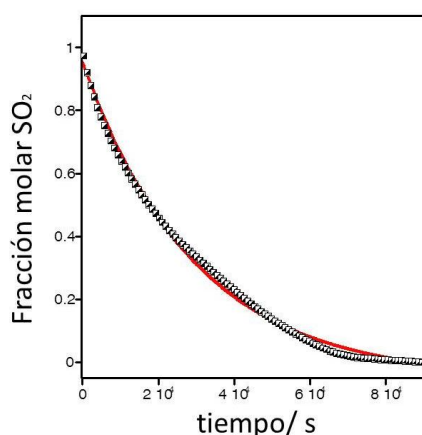


Figura 18. Comparación de la curva experimental (cuadrados) y el ajuste calculado (línea roja) de la desorción de **3**.

Los dos tipos de comportamiento de desorción introducidos en el ajuste podrían interpretarse como la combinación de dos etapas sucesivas que completarían la

desorción del SO_2 . Por un lado, una etapa inicial que sería más rápida, en la cual tuviera lugar la desorción de las moléculas situadas en las partes más superficiales del cristal, y por otro lado, una segunda etapa en la que el proceso se ralentizaría y que correspondería a la desorción de las moléculas situadas en partes más internas de la red.

2.13. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot n\text{SO}_2$

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se ha utilizado para una mejor caracterización del compuesto **3** a una temperatura de 290 K. A pesar del alto vacío empleado en estos experimentos, para el espectro en la región de los electrones situados en los orbitales de azufre 2p, se detecta claramente la presencia de una banda débil centrada a 169 eV, que se asocia a la presencia de moléculas de SO_2 . Sin embargo, en la región de los orbitales 4f, respecto al platino, los espectros de las muestras enclatradas y sin enclatrar son idénticas. Esto indica un efecto electrónico despreciable tras la coordinación de la molécula de SO_2 , tal y como se refleja en la figura 19.

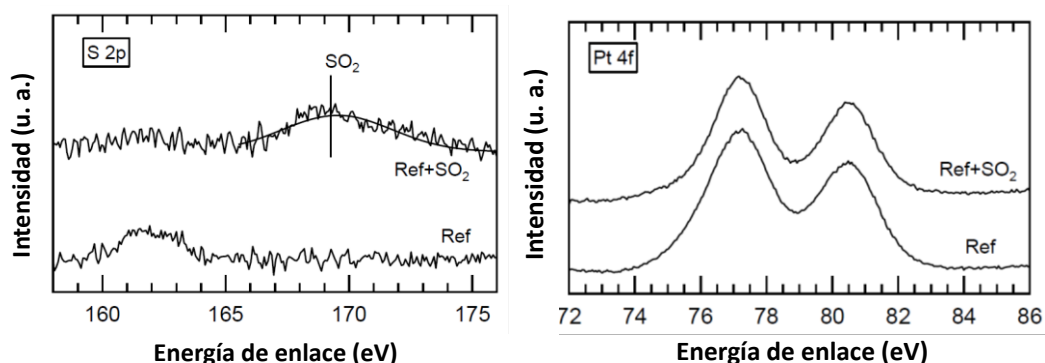


Figura 19. Espectrometría de rayos X fotoelectrónica sobre los orbitales 2p del azufre y 4f del ión metálico platino(II) en el compuesto **3** y el compuesto $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$.

Por otra parte, el espectro de XPS para los orbitales 2p del hierro(II) en una muestra sin SO_2 enclatrado, presenta un pico centrado a 714 eV, que corresponde a un hierro(II) en el estado de espín alto. Para una muestra cargada con SO_2 , se observa que el pico de espín alto se transforma en un hombro de mayor intensidad, centrado a 711 eV, que corresponde a un centro de hierro(II) en el estado de espín bajo, como se muestra en la figura 20. La presencia de ambos picos a la misma temperatura es

consistente con la detección de moléculas residuales de SO₂ coordinadas a los centros metálicos de platino(II).

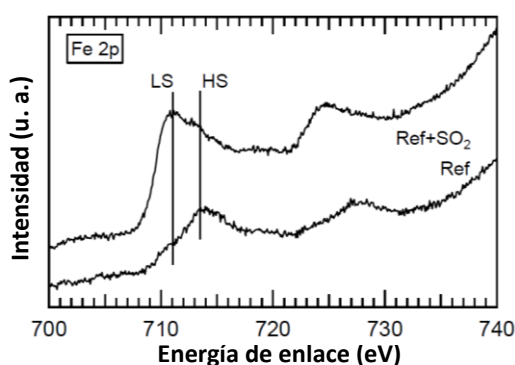


Figura 20. Espectrometría de rayos X fotoelectrónica sobre los orbitales 2p del ión metálico hierro(II) en el compuesto **3** y el compuesto {Fe(pz)[Pt(CN)₄]}.

2.14. Propiedades magnéticas de los compuestos **3**, **4** y **5**

Se realizaron medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para los compuestos **3**, **4** y **5** a una velocidad de 2 K/min en los modos de enfriamiento y calentamiento. Se observa un cambio de coloración en la transición de espín, pasando del rojo característico del estado de espín bajo, al anaranjado del estado de espín alto. Respecto el compuesto **3**, la coloración es parda debido a la interacción existente del platino con el azufre de la red polimérica.

Comparando los ciclos de histéresis para el polímero de {Fe(pz)[Pt(CN)₄]}·2H₂O y el compuesto **3**, existe un desplazamiento de la curva de magnetismo hacia mayores temperaturas, estabilizándose el estado de espín bajo. Este hecho puede apreciarse en la representación de la susceptibilidad magnética para los diversos experimentos de inclusión de SO₂ en la figura 21. Conforme aumenta el número de moléculas de huésped incluidas en la red porosa {Fe(pz)[Pt(CN)₄]} mayor es el desplazamiento de la curva magnética hacia temperaturas más altas, tanto en el modo de enfriamiento como en el modo de calentamiento.

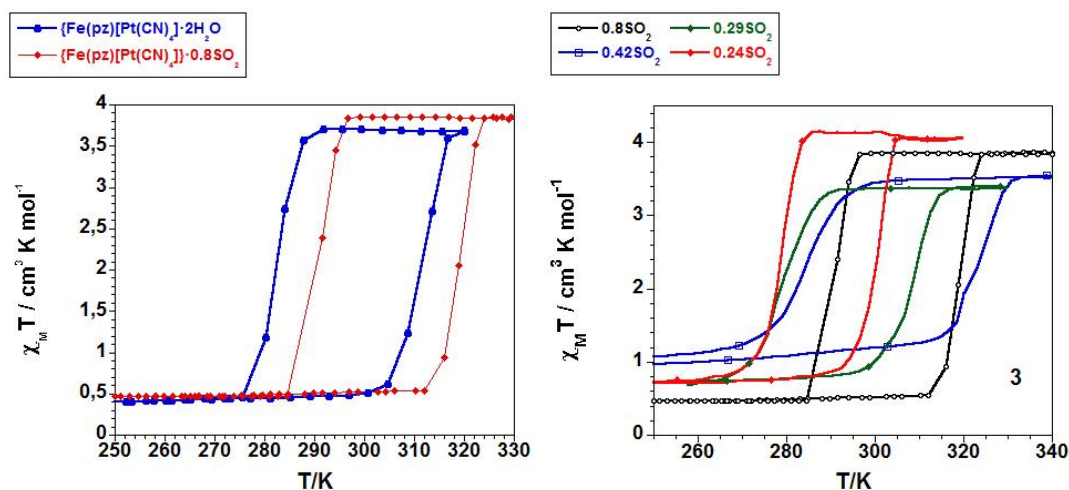


Figura 21. (Izqda.) Gráficas de $\chi_M T$ vs T en función de las moléculas de SO_2 incluidas en **3**; (Dcha.) Gráficas de $\chi_M T$ vs T para los compuestos **3**·(0.8SO_2) y $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A 320 K el valor de $\chi_M T$ es de $3.69 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $3.84 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ para $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y **3**, respectivamente. Estos valores quedan comprendidos dentro del intervalo de valores teóricos esperados para un entorno octaédrico de hierro(II) en el estado de espín alto. Las diferencias de la susceptibilidad magnética por la temperatura observadas en el producto **3**, pueden ser debidas a defectos estructurales en la red cristalina. Por debajo de la temperatura crítica el valor de $\chi_M T$ disminuye bruscamente hasta valores de $0.46 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (valor esperado para un hierro(II) octaédrico en estado de espín bajo). La dependencia térmica de la susceptibilidad magnética en el modo de calentamiento no coincide con la del modo de enfriamiento, siendo las temperaturas críticas en el modo de calentamiento de 312 K para $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 319 K (**3**). Los ciclos de histéresis térmica para estos clatratos son de 29 K, es decir, únicamente varía la posición de las temperaturas críticas de transición, que son desplazadas a mayores temperaturas por el efecto estabilizador de la molécula SO_2 hacia el estado de espín bajo.

Para los compuestos **4** y **5**, a la temperatura de 320 K el valor de $\chi_M T$ es de $3.38 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $3.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. Las temperaturas de transición en el modo de calentamiento son 312 K (**4**, **5**). La anchura de los ciclos de histéresis son de 26 K (**4**) y 33 K (**5**). A la temperatura de 250 K, el valor de $\chi_M T$ ha disminuido considerablemente hasta $0.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**4**) y $0.52 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**5**). En la figura 22 se ilustran los comportamientos magnéticos de estos PCPs los cuales presentan transición de espín.

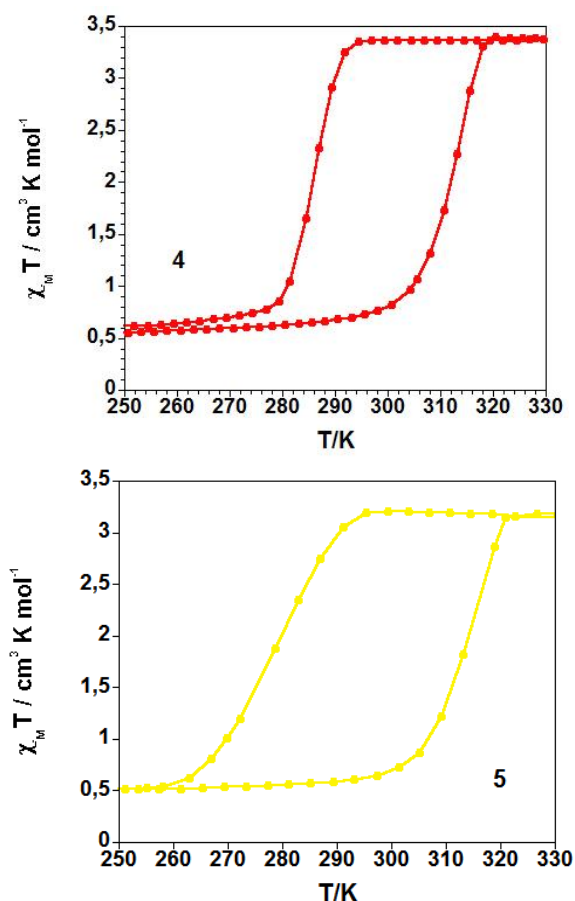


Figura 22. Gráficas de $\chi_M T$ vs T para los compuestos **4** (arriba) y **5** (abajo).

2.15. Estudio teórico de las interacciones anfitrión-huésped para el compuesto **3**

Un estudio teórico para evaluar las interacciones anfitrión-huésped del compuesto **3** ha sido llevado a término, usando la teoría de densidad de estados con el programa Siesta. Otros programas como son el PBEsol funcional junto con las bases numéricas y de pseudopotencial también han sido utilizados en este estudio.

Los parámetros de la celda unidad y las distancias de enlace están en concordancia con los datos experimentales encontrados para **3** en el estado de espín bajo. Los parámetros optimizados para el estado de espín alto son alrededor de 0.3 Å mayores que para el estado de espín bajo, debido a la elongación de las distancias de enlace Fe-N asociadas a la conversión de espín.

Para estudiar las interacciones anfitrión-huésped se han calculado las energías de interacción para los estados de espín bajo y alto. La diferencia energética entre los estados de espín alto y bajo, es ligeramente mayor cuando el SO_2 está enclatrado en la red cristalina, con un valor de $26.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, que cuando no existe la molécula de SO_2

($24.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). La energía de interacción del SO_2 con la red es de $-20.94 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ en el estado de espín alto, en tanto que en el estado de espín bajo es de $-22.52 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Estos valores justifican los desplazamientos experimentales de las temperaturas críticas de transición a mayores temperaturas y la baja estabilidad de **3** a 298 K.

Las curvas de desplazamiento orbital cristalino (COD) y las curvas del desplazamiento orbital cristalino proyectado (PDOS) describen la estabilización de los orbitales ocupados de los átomos de platino(II) y la desestabilización de un orbital S ocupado, junto con la desestabilización y mezcla de uno de los orbitales S vacíos. Estos resultados son consistentes con los valores experimentales, que indican un modo de coordinación tipo η^1 -planar.^[17] Este modo de coordinación representa la electrodonación a través del enlace tipo sigma del orbital completamente ocupado (HOMO) del SO_2 , $8a_1$ - σ al orbital d_{z^2} del platino(II) y la retrodonación de éste por medio de sus orbitales d_{xz} o d_{yz} degenerados, hacia el orbital LUMO $3b_1$ - π^* del SO_2 .^[17] El intercambio electrónico transcurre simultáneamente y se representa en la figura 23.

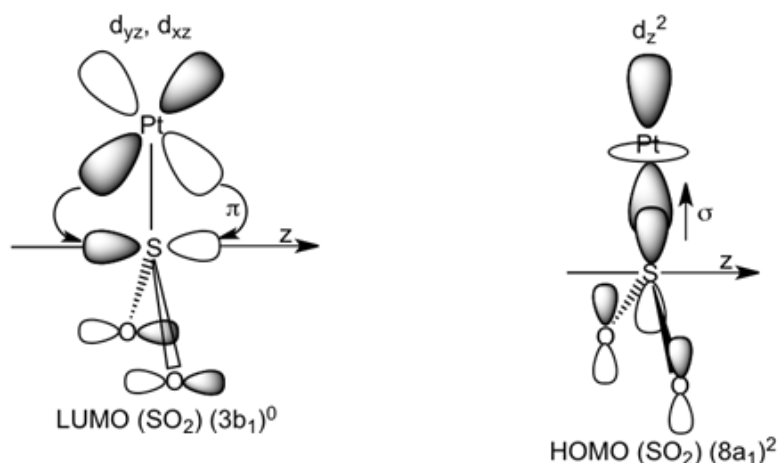


Figura 23. Interacción orbital entre el platino(II) y la molécula de SO_2 .

2.16. Discusión

El polímero de coordinación poroso con transición de espín $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ tipo clatrato de Hofmann para $\text{M} = \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II})$ se ha elegido con el fin de investigar la inclusión de otras moléculas huésped como son la tiourea, el dióxido de azufre y el hidrógeno junto con el efecto que produce la enclatración en sus propiedades magnéticas, ópticas y estructurales.

El polímero de coordinación poroso $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot 0.5\text{tiourea}$ se encuentra en su forma deshidratada, en tanto que para el caso del polímero de coordinación $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{tiourea}$ puede encontrarse en su forma deshidratada $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\} \cdot 0.5\text{tiourea}$ o bien, rodeada por 1.5 moléculas de agua en su esfera de coordinación $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{tiourea}$. La forma más estable en el polímero del paladio es la que presenta 1.5 moléculas de agua. En estos tres casos ha sido propicia la inclusión de la molécula tiourea, puesto que se ha aumentado el ciclo de histéresis térmica que venía asociada a los compuestos sin enclatrar. Con esto, se ha ampliado el fenómeno de la biestabilidad en un intervalo mayor de temperaturas.

Con la inclusión de las moléculas de tiourea en el interior de la red polimérica $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ se favorece la estabilización del estado de espín alto, dado que se ha aumentado el ciclo de histéresis a 60 K de anchura. La curva de magnetismo en comparación con la red anfitriona sin enclatrar ha sido desplazada a menores temperaturas y centrada a temperaturas próximas a la temperatura ambiente.

La transición de espín viene acompañada de un cambio en la coloración pasando del rojo (estado de espín bajo) al amarillo anaranjado (estado de espín alto).

Debido a la propiedad de interconversión de espín y a la elevada cooperatividad se podría pensar en este polímero de coordinación poroso como una posible memoria óptica, térmica o de presión incluso a escala nanométrica, y sería de especial interés a temperatura ambiente.

En estos polímeros de coordinación porosos, la hidratación-deshidratación es totalmente reversible, recuperando las propiedades iniciales del polímero. En general, la inclusión de moléculas de agua tienden a estabilizar el estado de espín bajo en los centros octaédricos de hierro(II). Las moléculas de disolvente pueden provocar

cambios drásticos sobre la transición de espín por sutiles efectos electrónicos o modificaciones estructurales. En otros trabajos, se ha observado cambios drásticos para los ligandos pilares como azpy, bpe y bpac. No obstante, es difícil explicar la función del disolvente en términos de anfitrión-huésped, y más cuando existe tanto desorden de las moléculas de agua en la estructura.

Se ha probado la inclusión de moléculas pequeñas como el SO₂, pero el mayor tamaño de poro hace que este tipo de moléculas no se incluyan de manera estable y se desorban con gran rapidez, dada la ausencia de interacciones fuertes entre la red y las moléculas huésped, lo cual hace que esta inclusión se encuentre desfavorecida térmicamente. No obstante, ha sido posible la medida de propiedades físicas del clatrato con SO₂ incluido en la estructura polimérica antes de su completa desorción.

Como se ha mencionado anteriormente, se observó la desestabilización del estado de espín bajo con la inclusión de la molécula tiourea en el interior del polímero de coordinación poroso {Fe(pz)[Pt(CN)₄]}. Sin embargo, tras la inclusión de una molécula de SO₂, se favorece la estabilización del estado de espín bajo.

Se ha demostrado una estrategia alternativa para mejorar la cooperatividad en los átomos de hierro(II) en polímeros de coordinación porosos con transición de espín, basados en la estructura química de interacción anfitrión-huésped. La inclusión de moléculas huésped capaces de interactuar con el ligando orgánico pilar y las vacantes de coordinación del metal insaturadas por interacciones intermoleculares débiles tienden a una elevada cooperatividad presentando grandes ciclos de histéresis térmicos. La cooperatividad en estos compuestos se hace muy importante y se demuestra en el hecho de que las interacciones intermoleculares exhiben picos múltiples viendo la calorimetría diferencial de barrido. Las moléculas han de reorganizarse hacia un proceso de transición de espín donde las dimensiones del tamaño del poro en la red son diferentes para los estados de espín bajo y alto.

En trabajos posteriores, se aborda la generación de cavidades mayores en el interior de los PCPs, partiendo de la sustitución del ligando pirazina por otro ligando nitrógeno dador piridilo. Con esto, en el siguiente capítulo, se investiga la inclusión de moléculas más grandes como la fenacina, naftaleno, antraceno, etc, sobre el polímero {Fe(bpe)[Pt(CN)₄]}. Estas moléculas son capaces de adaptarse de forma

más eficaz a los huecos de la red, interaccionando con los pilares definidos por los ligandos bpe. Además, una vez comprobada la capacidad para albergar moléculas de mayor tamaño, se abre la puerta para la inclusión de moléculas con ciertas características como son la fluorescencia, un elevado momento dipolar, un comportamiento redox, conductividad, etc., que puedan proporcionar multifuncionalidad a la red.

2.17. Bibliografía

- [1] a) J. A. Real, E. Andrés, M. C. Muñoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varret, *Science*, **1995**, 268, 265. b) G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubarak, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science*, **2002**, 298, 1762.
- [2] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334.
- [3] V. Niel, J. M. Martínez-Agudo, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3838.
- [4] I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Martinez, P. Pardo-Ibañez, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gülich, J. A. Real, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **2008**, 47, 6433.
- [5] M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **2009**, 48, 4767.
- [6] G. Agustí, R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, M. Ohba, J. F. Sánchez-Royo, M. C. Muñoz, S. Kitagawa, J. A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 8944.
- [7] J. A. Real, M. C. Muñoz, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 2068.
- [8] a) J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, *J. Phys. Codens. Matter.*, **2002**, 14, 2745. b) D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, J. M. Soler, *Int. J. Quant. Chem.*, **1997**, 65, 453.
- [9] a) J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865. b) J. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 100, 136406.
- [10] a) E. Ruiz, S. Álvarez, R. Hoffmann, J. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 8207. b) E. Ruiz, S. Álvarez, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 3260. c) A. Ibarz, E. Ruiz, S. Álvarez, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 1893.
- [11] a) J. Lelieveld, J. Heintzenberg, *Science*, **1992**, 258, 117. b) R. J. Charlson, J. E. Lovelock, M. O. Andreae, S. G. Warren, *Nature*, **1987**, 326, 655. c) K. Capaldo, J. J. Corbett, P. Kasibhatia, P. Fischbeck, S. N. Pandis, *Nature*, **1999**, 400, 743. d) R. J. Charlson, *The Changing Atmosphere* (Eds.: F. S. Rowland, I. S. A. Isaksen), Wiley, Chichester, **1988**, p. 79. e) M. O. Andreae, *The Biogeochemical Cycling of Sulfur and Nitrogen in the Remote Atmosphere* (Eds.: J. N. Galloway, R. J. Charlson, M. O. Andreae, H. Rohde), Reidel, Dordrecht, **1985**, p. 5. f) P.

- Brimblecombe, C. Hammer, H. Rohde, A. Ryaboshapko, C. F. Boutron, Evolution of the Global Biogeochemical Sulphur Cycle (Eds.: P. Brimblecombe, A. Y. Lein), Wiley, NewYork, **1989**, p. 77.
- [12] C. R. Usher, A. E. Michel and V. H. Grassian, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 4883.
- [13] a) C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, E. Utrera-Hidalgo, J. Rivera-Utrilla, Langmuir, **1993**, *9*, 1378. b) P. Zhang, H. Wanko, J. Ulrich, *Chem. Eng. Technol.*, **2007**, *30*, 635. c) P. Davini, *Carbon*, **1990**, *28*, 565. d) A. Lisovskii, R. Semiat, C. Aharoni, *Carbon*, **1997**, *35*, 1639. e) V. Gaur, A. Sharma, N. Verma, *Can. J. Chem. Eng.*, **2007**, *85*, 188.
- [14] a) S. V. Gollakota, C. D. Chriswell, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1988**, *27*, 139. b) A. Srinivasan, M.W. Grutzeck, *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, *33*, 1464. c) S. D. Kirik, A. A. Dubkov, S. A. Dubkova, O.M. Sharonova, A. G. Anshits, *Zeolites*, **1992**, *12*, 292-298. c) C. E. A. Kirschhock, A. Sultana, E. Godard, J. A. Martens, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3722.
- [15] a) J. Baltrusaitis, D. M. Cwiertny, V. H. Grassian, *Phys. Chem. Phys.*, **2007**, *9*, 5542. b) C. Guimon, A. Gervasini, A. Auroux, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 10316.
- [16] a) M. Albrecht, G. van Koten, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 171. b) M. Albrecht, R. A. Gossage, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 1431. c) M. Albrecht, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Nature*, **2000**, *406*, 970.
- [17] J. Haase, *J. Phys.: Condens Matter*, **1997**, *9*, 3647.
- [18] a) R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 4966. b) J. R. Li, R. J. Kuppler, H. C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1477.
- [19] B. Britt, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi, *P. Natl. Acad. Sci., USA*, **2008**, *105*, 11623.
- [20] P. K. Thallapally, R. K. Motkuri, C. A. Fernandez, B. P. McGrail, G. S. Behrooz, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 4909.
- [21] a) K. A. Hofmann, F. Z. Kuspert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1897**, *15*, 204. b) H. M. Powell, J. H. Rayner, *Nature (London)*, **1949**, *163*, 566. b) J. H. Rayner, H. M. Powell, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 319. c) J. H. Rayner, H. M. Powell, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3412. d) T. Iwamoto en: J. L. Atwood, J. E.- D. Davies, MacNicol (eds.) *Inclusion compounds*, **1984**, *vol 1*. Academic, London, chap. 2, p 29. e) T. Iwamoto T en: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, MacNicol (eds.) *Inclusion compounds*, *vol 5*. Oxford University Press, London, UK, chap. 6, p 177.
- [22] a) P. D. Southon, L. Liu, E. A. Fellows, D. J. Price, G. J. Halder, K. W. Chapman, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. F. Létard, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 10998. b) R. Ohtani, K. Yoneda, S. Furukawa, N. Horike, S. Kitagawa, A. B. Gaspar, M. Carmen Muñoz, J. A. Real, M. Ohba, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 8600. c) J. A. Rodríguez-Velamazán, M. A. González, J. A. Real, M. Castro, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, R. Ohtani, M. Ohba, K Yoneda, Y. Hijikata, N. Yanai, M. Mizuno, H. Ando, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 5083.

-
- [23] a) J. T. Culp, M. R. Smith, E. Bittner, J. L. B. Bockrath, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 12427. b) M. R. Smith, J. T. Culp, E. Bittner, B. Parker, J. L. B. Bockrath, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**, *106*, 115.

CAPÍTULO 3

**NUEVOS POLÍMEROS DE COORDINACIÓN
POROSOS DE Fe(II) BASADOS EN EL LIGANDO
BPE: $\{\text{Fe}(\text{bpe})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{NH}_2\text{O} \cdot \text{G}$**

CAPÍTULO 3: NUEVOS POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS DE Fe(II) BASADOS EN EL LIGANDO BPE: $\{Fe(bpe)[Pt(CN)_4]\} \cdot nH_2O \cdot G$

3.1. Motivaciones y objetivos

La gran motivación para la síntesis y caracterización de materiales de coordinación porosos es la incorporación de propiedades físicas y químicas diversas en el interior del polímero. Compuestos metal-orgánicos con transición de espín, generalmente, incorporan la propiedad de sistema poroso, y con esto, la adsorción-desorción de moléculas huésped, alterando el entorno de coordinación del hierro(II).^[1-6] Sutiles perturbaciones entre las interacciones anfitrión-huésped pueden provocar efectos desproporcionados en las propiedades físico-químicas.^[4, 7] Partiendo de un material poroso, se abre un camino hacia la investigación en el intercambio de huéspedes para una misma estructura cristalina. Los compuestos metal-orgánicos porosos nos permiten una gran versatilidad estructural en la química molecular, un diseño racional y un ensamblaje de entidades discretas, que juntas crean nuevas topologías y propiedades anfitrión-huésped.^[7-12]

La generación de compuestos cooperativos que muestren biestabilidad y así, histéresis térmica se utilizan en dispositivos de almacenamiento.^[13] Un importante enfoque de interacciones cooperativas, estéricas y magnéticas es la unión directa de los iones metálicos. Al introducir centros metálicos que puedan presentar transición de espín, se estudia los posibles efectos sinérgicos entre la interconversión de espines y la química de anfitrión-huésped.^[8-10, 14]

Durante las últimas dos décadas se han propuesto diversos métodos sintéticos para obtener estas propiedades. Se utilizaron ligandos bis-monodentados derivados de la piridina, triazolatos y tetrazolatos. Más recientemente, se han introducido aniones cianometalato que actúan como ligandos puente, obteniendo nuevos clatratos de Hofmann con interconversión de espín.^[15]

En la síntesis de clatratos de Hofmann, Kitazawa y col. caracterizaron el compuesto bidimensional $\{Fe(py)_2[Ni(CN)_4]\}$, siendo py = piridina, que presenta transición de espín.^[16] Este compuesto presenta una transición de espín entre 210 y

170 K, con un ciclo de histéresis térmica de 6 K de ancho. Posteriormente, se han sintetizado otros polímeros de $\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{M}(\text{CN})_4]\}$, para $\text{M}(\text{II}) = \text{Pd}, \text{Pt}$,^[17] los cuales también presentan interconversión de espines entre 280-160 K. Además, con estos compuestos bidimensionales con transición de espín se pueden estudiar los posibles cambios que puedan ocurrir en la cooperatividad cuando la dimensionalidad aumenta, de bidimensional a tridimensional, con ligeras modificaciones generadas sobre el ligando orgánico axial, remplazándolo por otros similares de mayor tamaño. De este modo, se sustituye la piridina por la pirazina, originando la familia de polímeros de coordinación porosos tridimensionales $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]\cdot n\text{H}_2\text{O}$, para $\text{M}(\text{II}) = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$, mencionados en el capítulo anterior.

El ciclo de histéresis para estos compuestos se desplaza hacia temperaturas próximas a la ambiente y aumenta de 7 K a 33 K.^[17] En estos polímeros tridimensionales, se observan transiciones de espín cooperativas a temperaturas elevadas, acompañadas de amplios ciclos de histéresis térmica, cambios de color, modificaciones estructurales, porosidad en el polímero e interacciones anfitrión-huésped, que aportan una estabilidad extra y una variación en las propiedades magnéticas.^[18, 19]

Continuando con el estudio de los clatratos de Hofmann llevados a cabo desde los años 70's por Iwamoto y col.^[20] se ha decidido investigar los cianuro-complejos tipo $[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$ (para $\text{M}(\text{I}) = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$), junto con el ión metálico de hierro(II) y los ligandos nitrógeno dadores, así como el fenómeno de la transición de espín en el Fe(II).

Nuestro grupo de investigación ha sintetizado el polímero $\{\text{Fe}(\text{bpe})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}$,^[21] a partir del ligando nitrógeno dador 1,2-bis(4-piridil)etileno (bpe), el ión metálico de hierro(II) y el anión $[\text{Ag}(\text{CN})]^-$. Los nitrógenos terminales del grupo $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ocupan el plano basal del entorno octaédrico distorsionado $[\text{FeN}_6]$ de hierro(II) paralelo al plano [010]. El ligando puente orgánico bpe une las capas de $\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}_n$ axialmente, y enlaza los pares de átomos Fe-Ag. Dos capas bidimensionales paralelas a la dirección [101] se apilan constituyendo redes tridimensionales interpenetradas como se muestra en la figura 1. Los átomos de hierro están en un centro de inversión de un octaedro fuertemente distorsionado, con unas

longitudes de enlace Fe-N(1) = 2.129(7) Å, Fe-N(2) = 2.172(9) Å y Fe-N(3) = 2.232(7) Å. Estos valores son típicos para un ión metálico de hierro(II) en el estado de espín alto.

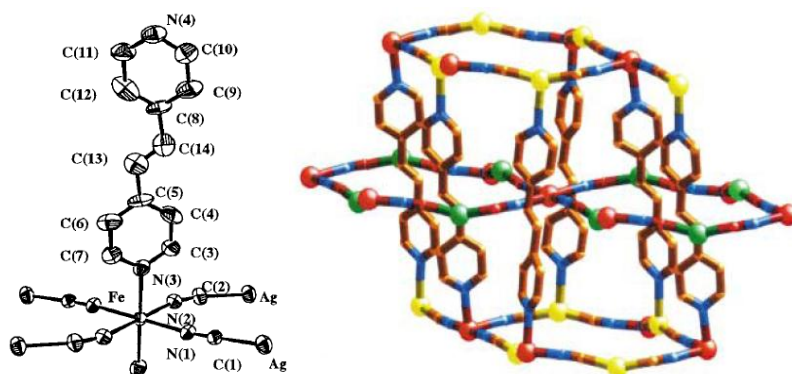


Figura 1. (Izqda.) Entorno de coordinación del hierro(II). (Dcha.) Vista de la estructura interpenetrada del compuesto $\{\text{Fe}(\text{bpe})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}$ (Se omiten los bpe contiguos para una mayor claridad en la estructura). Código de colores: Fe (rojo), Ag de la subred 1 (amarillo). Subred 2: Ag (verde), N (Azul), C (marrón).

A 300 K, se observa un comportamiento paramagnético, con un $\chi_M T$ de $3.6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Este valor cae dentro del valor esperado para un átomo de hierro(II) en el estado de espín alto. Conforme decrece la temperatura hasta 150 K, el valor de $\chi_M T$ permanece constante. Posteriormente, el valor disminuye abruptamente, de 150 K a 95 K, con un valor de $\chi_M T = 1.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Este valor indica una interconversión de espín incompleta, con un 30% de los centros de hierro(II) atrapados en el estado de espín alto, a 30 K. El compuesto presenta una transición de espín cooperativa, con un ciclo de histéresis térmico de 95 K de anchura, entre 120 K y 215 K. Conforme se realizan más ciclos de calentamiento y enfriamiento, aumenta el número de moléculas atrapadas en el estado de espín alto, a temperaturas por debajo de 100 K, pasando de $\chi_M T = 1.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a $1.7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, como se refleja en la figura 2.

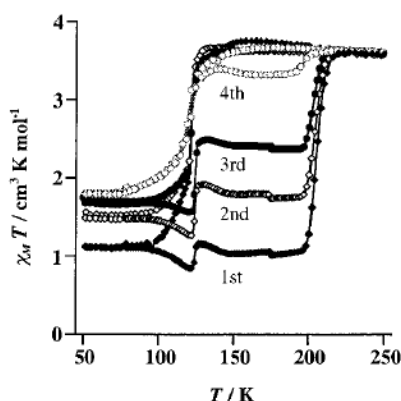


Figura 2. Propiedades magnéticas ($\chi_M T$ vs T) del compuesto $\{\text{Fe}(\text{bpe})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}$.

Keper, col. y nuestro grupo de investigación continuamos estudiando los compuestos con transición de espín, basados en iones metálicos de hierro(II), ligandos dipiridilo y aniones sulfocianuro. Un ejemplo es el compuesto de coordinación poroso $[\text{Fe}(\text{bpe})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$.^[13] Los átomos de hierro(II) se encuentran en un entorno de coordinación octaédrico comprimido, con dos ligandos tiocianato en posiciones axiales, y cuatro nitrógenos piridínicos que conforman el plano basal, con unas longitudes de enlace de $\text{Fe}-\text{N}(\text{CS}) = 2.061 \text{ \AA}$, $\text{Fe}-\text{N}(\text{bpe}) = 2.196 \text{ \AA}$. Los dos anillos piridilo y el grupo etileno, por cada bpe son coplanares. Se forma un ángulo diedro de 51.8° . Cada bpe se une a dos hierros, describiendo la entidad rómbica $[\text{Fe}(\text{II})]_4$. Finalmente, se constituye dos redes bidimensionales perpendiculares encajadas plenamente, como puede verse en la figura 3. Esta definición queda dentro de la familia de los catenanos.

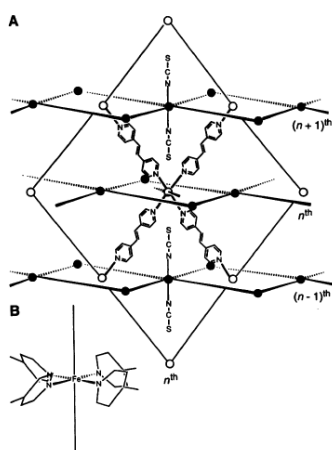


Figura 3. (Arriba) Capas interpenetradas orientadas en la dirección $[110]$, mostrando la disposición rómbica en torno a la dirección $[001]$. Esferas blancas y negras representan iones de hierro(II), de diferentes redes perpendiculares. Las líneas representan el ligando bpe. (Abajo) Entorno de coordinación octaédrico de hierro(II).

La pendiente de la transición de espín es muy sensible al método de preparación de la muestra y se refleja en fracciones residuales de espín a bajas y altas temperaturas. Como se muestra en la figura 4, el valor de $\chi_M T$ permanece prácticamente constante hasta 250 K, y seguidamente decrece a un plató, con un paramagnetismo residual. Estas fracciones residuales se atribuyen, generalmente, a defectos cristalinos en el interior de la estructura, o bien, por la distribución heterogénea en la inclusión de moléculas huésped o de disolvente.

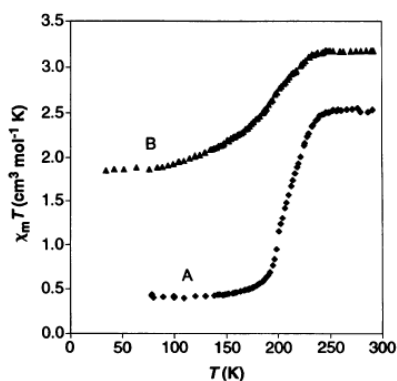


Figura 4. $\chi_M T$ vs T gráficas de dos muestras del compuesto $[\text{Fe}(\text{bpe})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$.

Un reducido número de compuestos porosos con transición de espín se ha investigado hasta ahora que contengan centros metálicos de hierro(II) enlazados por ligandos puente tipo dipiridilo^[1, 13] o ligandos tipo cianometalato.^[5-6, 22]

Otro ligando muy similar al bpe es el 2,3-bis(4'-piridil)-2,3-butanodiol (bpbd). A partir de este ligando puente dipiridilo, el ligando sulfocianuro e iones de hierro(II), se forma el compuesto $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpbd})_2] \cdot (\text{acetona})$.^[23] Los centros de hierro(II) se unen a los ligandos tiocianato axialmente, a través de nitrógenos terminales N(CS), y por cuatro nitrógenos en ecuatorial, procedentes de los grupos piridilo (nitrógeno dadores), constituyendo gradillas bidimensionales rómbicas, como puede verse en la figura 5. Existen dos redes interpenetradas, en un ángulo diedro de 90°, formando una estructura pseudo-tridimensional, con unos canales descritos a lo largo del eje c, con un tamaño de poro de 14.5 x 14.5 Å². El volumen ocupado en el interior de la estructura es de 27.3%.

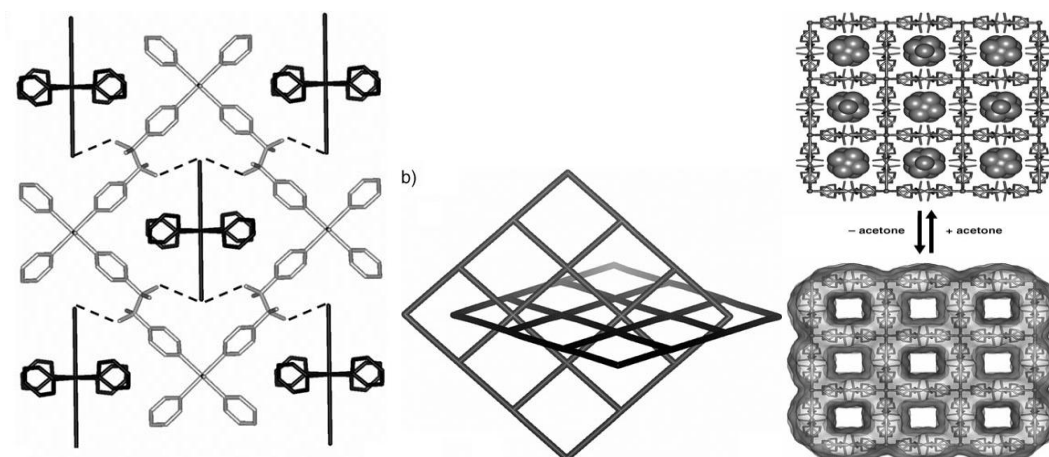


Figura 5. (Izqda.) Gradillas interpenetradas del compuesto $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpbd})_2] \cdot (\text{acetona})$. (En medio) Topología de las redes bidimensionales interpenetradas. (Dcha.) Adsorción-desorción de la molécula acetona sobre la estructura pseudo-tridimensional del compuesto $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpbd})_2] \cdot (\text{acetona})$.

La estructura interpenetrada queda estabilizada por interacciones de enlace de hidrógeno entre los grupos diol del ligando bpbd y los átomos de azufre del tiocianato. Tal característica no está presente en las redes similares de ligandos puente bpe y azpy = 4,4'-azopiridina. Estos ligandos se muestran en la figura 6.

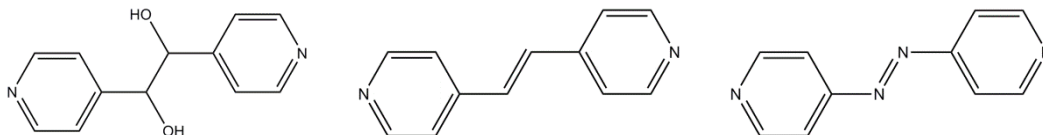


Figura 6. Ligandos dipiridilo bis-monodentados: (izqda.) bpbd; (centro) bpe; (dcha.) azpy.

En el compuesto $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpbd})_2]$ se hacen presentes las interacciones por enlaces de hidrógeno anfitrión-huésped y anfitrión-anfitrión, con el grupo funcional diol del ligando bpbd. Este compuesto presenta una transición de espín sensible a la presencia de las moléculas de huésped incluídas en la red.^[1] Con estas interacciones se aumenta la estabilidad del polímero de coordinación. Además, se ha demostrado que las interacciones por enlaces de hidrógeno influyen tanto en la temperatura crítica de transición como en la naturaleza de las transiciones de espín, a través de su influencia con el entorno de coordinación y sobre la cooperatividad.^[1, 15e, 24]

El valor de $\chi_{MT} = 3.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ permanece prácticamente constante desde 300-200 K. Por debajo de 200 K, aparece una transición de espín abrupta, con una temperatura crítica de transición $T_c = 162 \text{ K}$ y finalmente, decrece el valor de χ_{MT} gradualmente hasta $0.14 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Es un valor consistente para una transición de espín completa. El χ_{MT} es muy similar al desolvatarse la acetona, como puede apreciarse en la figura 7.

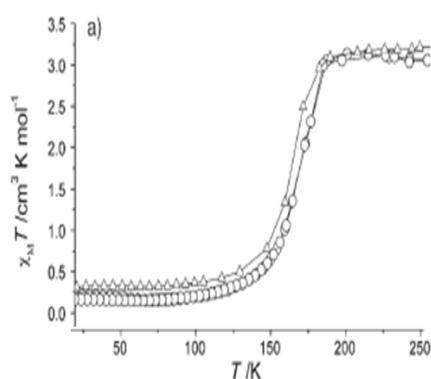


Figura 7. χ_{MT} vs T gráfica del compuesto $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpbd})_2](\text{acetona})$ y del compuesto desolvatado.

Las moléculas de acetona, para el compuesto $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpbd})_2](\text{acetona})$, no participan en ningún enlace de hidrógeno con el grupo diol, aunque esos grupos sobresalgan en las cavidades de la estructura.

El compuesto $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpdb})_2](\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$ se ha estudiado también,^[25] a base de rejillas bidimensionales rómbicas tipo (4, 4), con los ligandos en disposición trans-, respecto los centros metálicos de hierro(II), y con los ligandos puente bpbd, formando el plano basal ecuatorial. En la figura 8, se observa capas interpenetradas con un ángulo de 85.2° , definiendo canales monodimensionales a lo largo del eje c, con un volumen de ocupación de 31%. Estas cavidades presentan unas dimensiones de $8.4 \times 4.7 \text{ \AA}^2$, separadas por poros estrechos de $6.4 \times 6.3 \text{ \AA}^2$. Dos moléculas de etanol ocupan las cavidades y otra molécula de etanol queda desordenada en el otro tipo de poro.

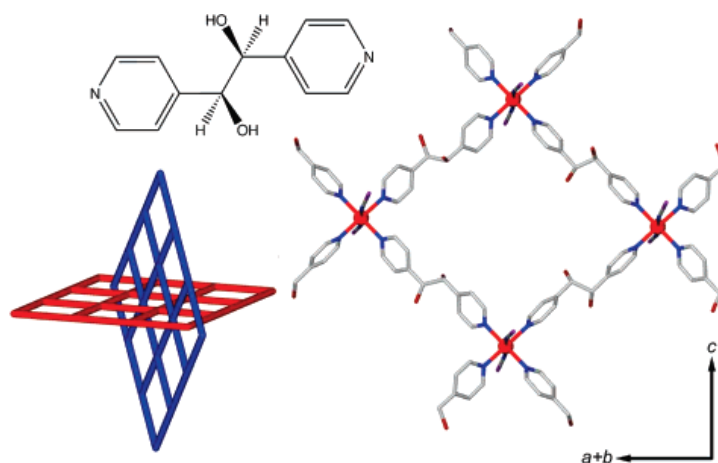


Figura 8. Representación de la topología de las redes bidimensionales interpenetradas.

El valor de $\chi_M T = 3.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ permanece prácticamente constante entre 280-180 K, valor dentro del intervalo esperado para un ión metálico de hierro(II) en el estado de espín alto. Por debajo de 180 K, se observa una transición de espín incompleta, que a 70 K tiene un valor de $\chi_M T = 1.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. La temperatura intermedia de transición es de 137 K. A temperaturas menores de 70 K se hacen presentes fracciones de espín residuales paramagnéticas, como se muestra en la figura 9. Al desolvatarse el etanol de la red porosa, la interconversión de espín sucede de forma más gradual.

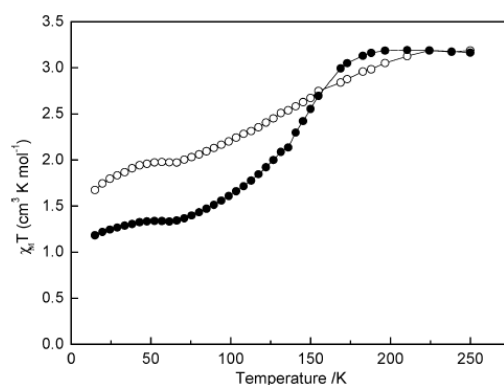


Figura 9. $\chi_M T$ vs T gráfica del compuesto $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpbd})_2](\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$ (círculos negros) y del compuesto desolvatado (círculos blancos).

Sobre el compuesto $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpbd})_2]$, para una misma conectividad estructural, se realizan adsorciones de acetonitrilo, acetona, metanol, etanol y propanol.^[26] Para los disolventes apróticos, no existen interacciones significativas, mientras que para los disolventes próticos (metanol, etanol, propanol), se presentan las interacciones anfitrión-huésped de enlace de hidrógeno $\text{OH}\cdots\text{S}(\text{CN})$.

El desarrollo de materiales funcionales con propiedades físicas que pueden ser controladas a nivel molecular es un objetivo importante para la fabricación de dispositivos a escala nanométrica.^[27a, 28] Para este fin, compuestos con interconversión de espines que muestran cambios en las propiedades (incluida la biestabilidad molecular) tras una perturbación externa se han investigado ampliamente.^[24b, 27a-b] También se estudia la influencia de especies aniónicas, ligandos multifuncionales y la inclusión de moléculas huésped, en compuestos con transición de espín.^[15g, 23, 28] El reciente desarrollo de redes nanoporosas con transición de espín abre una nueva línea de investigación. La geometría de estos compuestos es débilmente modificada por otras especies moleculares, que en el caso de huéspedes neutros, pueden modificarse convenientemente in situ, mediante adsorción-desorción.^[1, 3-4, 25, 29-30]

Keper y col. sintetizaron el compuesto nanoporoso $[\text{Fe}_2(\text{azpy})_4(\text{NCS})_4]\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$,^[1] partiendo del ligando azpy (nitrógeno dador), el ión metálico de hierro(II) y el anión NCS^- . Se crea una doble rejilla bidimensional rómbica interpenetrada tipo (4, 4), unida por enlaces Fe-N(azpy), como se indica en la figura 10.

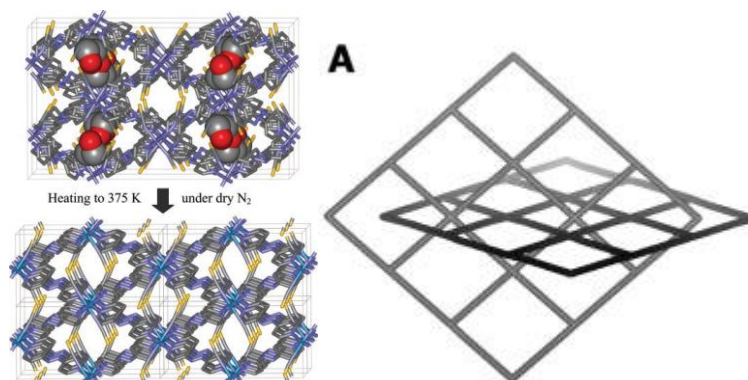


Figura 10. (Izqda.) Cavidades de la estructura cristalina $[\text{Fe}_2(\text{azpy})_4(\text{NCS})_4] \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ con etanol adsorbido y desorbido tras calentar. (Dcha.) Doble rejilla rómbica interpenetrada bidimensional que forma una estructura pseudo-tridimensional.

Los centros de hierro(II) octaédricos comprimidos se unen a los ligandos tiocianato, a través del nitrógeno. Se generan canales monodimensionales paralelos al eje c , donde la mitad de esos canales está ocupada por moléculas de etanol. Esta distribución hace que la estructura esté distorsionada, con algunos canales ocupados y otros vacíos de dimensiones $10.6 \times 4.8 \text{ \AA}^2$ y $7.0 \times 2.1 \text{ \AA}^2$, respectivamente.

Otra familia de clatratos de Hofmann con transición de espín caracterizados por nuestro grupo de investigación, se basa en aniones tetracianometalatos puente tipo $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ y otros ligandos orgánicos piridilo, junto con los iones metálicos de hierro(II), son los polímeros de coordinación porosos $\{\text{Fe}(\text{azpy})[\text{M}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$,^[31] para $\text{M}(\text{II}) = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$.

El compuesto $\{\text{Fe}(\text{azpy})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ cristaliza en el sistema cristalino tetragonal, en el grupo espacial $P4/mmm$. El centro metálico de hierro(II) forma un octaedro casi regular. Cuatro aniones planocuadrados $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ ocupan las posiciones ecuatoriales del octaedro $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_6]$. Cuatro átomos de hierro(II) quedan coordinados por cada anión $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$, definiendo capas bidimensionales apiladas, a través del ligando azpy, que las une por la posición axial del octaedro. Un resumen de los parámetros estructurales se muestran en la tabla 1.

120 K	{Fe(azpy)[Pt(CN) ₄]}·H ₂ O
Fórmula Empírica	C ₁₄ H ₁₀ N ₈ FeOPt
Mr(g·mol ⁻¹)	557.24
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	P 4/mmm
a (Å)	7.1670(5)
c (Å)	13.0320(13)
V (Å ³)	669.40(9)
Z	1
D _c (mg·cm ⁻³)	1.382
F(000)	262
μ (Mo-K _α) (mm ⁻¹)	5.773
Tamaño del cristal (mm)	0.08x0.10x0.10
No. de Reflexiones únicas	515
No. reflexión [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	505
R ₁ [<i>I</i> >2 σ(<i>I</i>)]	0.0770
wR [<i>I</i> >2 σ(<i>I</i>)]	0.1949
S	1.198

Tabla 1. Datos cristalográficos para el compuesto {Fe(azpy)[Pt(CN)₄]}·H₂O.

$$R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; wR = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2};$$

$$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (m P)^2 + n P] \text{ donde } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3;$$

$$m = 0.1740; n = 0.0000.$$

Las distancias de los enlaces Fe-N axial y ecuatorial son Fe-N(1) = 2.01(2) Å y Fe-N(2) = 1.9359(2) Å, respectivamente. La distancia Fe...Fe a través del ligando azpy por el eje c, es de 13.0320(13) Å. Hay una molécula de agua aislada, con un factor de ocupación en la red de 0.5. En esta estructura, los ligandos azpy están fuertemente desordenados, como se ilustra en la figura 11.

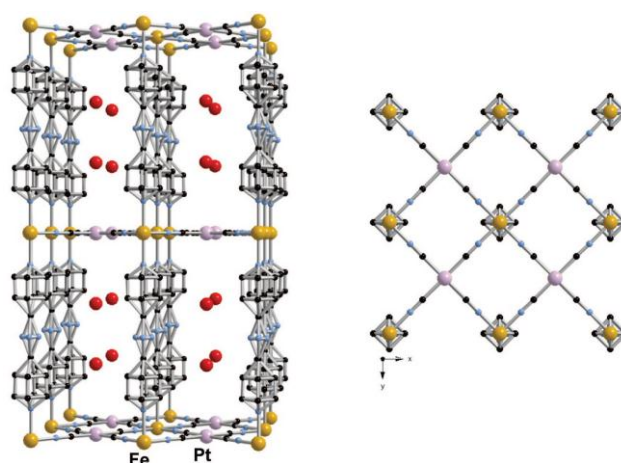


Figura 11. (Izqda.) Estructura cristalina del compuesto {Fe(azpy)[Pt(CN)₄]}·H₂O a través de la dirección [101]. (Dcha.) Vista de la red cristalina a través de la dirección [001]. Código de colores: Fe (naranja), Pt (rosa), O (rojo), N (azul), C (negro).

La dependencia térmica de χ_{MT} a 300 K, es de 2.9, 3.2 y 3.2 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$, para los compuestos de níquel, paladio y platino respectivamente, tanto para los compuestos hidratados como deshidratados. Este valor nos indica que casi todos los iones de hierro(II) están en el estado de espín alto ($S = 2$).

En el caso del compuesto de níquel, de 300 a 250 K, el valor de χ_{MT} disminuye hasta 2.72 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ y posteriormente, de modo más abrupto a 0.8 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ a la temperatura de 200 K. Entre 200-100 K, el valor de $\chi_{MT} = 0.7 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$. La transición de espín es moderadamente cooperativa e incompleta, y presenta una temperatura de transición de espín de $T_c = 245 \text{ K}$. Por debajo de 50 K, la disminución del valor de χ_{MT} se asocia al desdoblamiento a campo cero de los iones de hierro(II) y/o interacciones antiferromagnéticas.

Para los polímeros de coordinación de paladio y platino se observa una transición de espín de primer orden, con ciclo de histéresis térmica, con unas temperaturas críticas de enfriamiento de 287 K, 275 K, y unas temperaturas críticas de calentamiento de 296 K y 285 K, para los compuestos de paladio y platino, respectivamente. Sin embargo, las transiciones no son completas y el valor de χ_{MT} a 100 K es de 0.8 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$. Este valor es ligeramente mayor al esperado para un estado electrónico de espín bajo. Existe una fracción residual de espín alto a baja temperatura.

Los polímeros deshidratados también presentan transición de espín. No obstante, el comportamiento magnético es diferente. Se han desplazado las T_c unos 100 K, a 181 K y 175 K, en el modo de enfriamiento, y de 202 K y 190 K, en el modo de calentamiento, para los compuestos de paladio y platino, respectivamente. La histéresis de 10 Kelvin más ancha en comparación con los polímeros hidratados. Como puede apreciarse en la figura 12, en este caso, la presencia de las moléculas de agua estabilizan en estado de espín bajo.

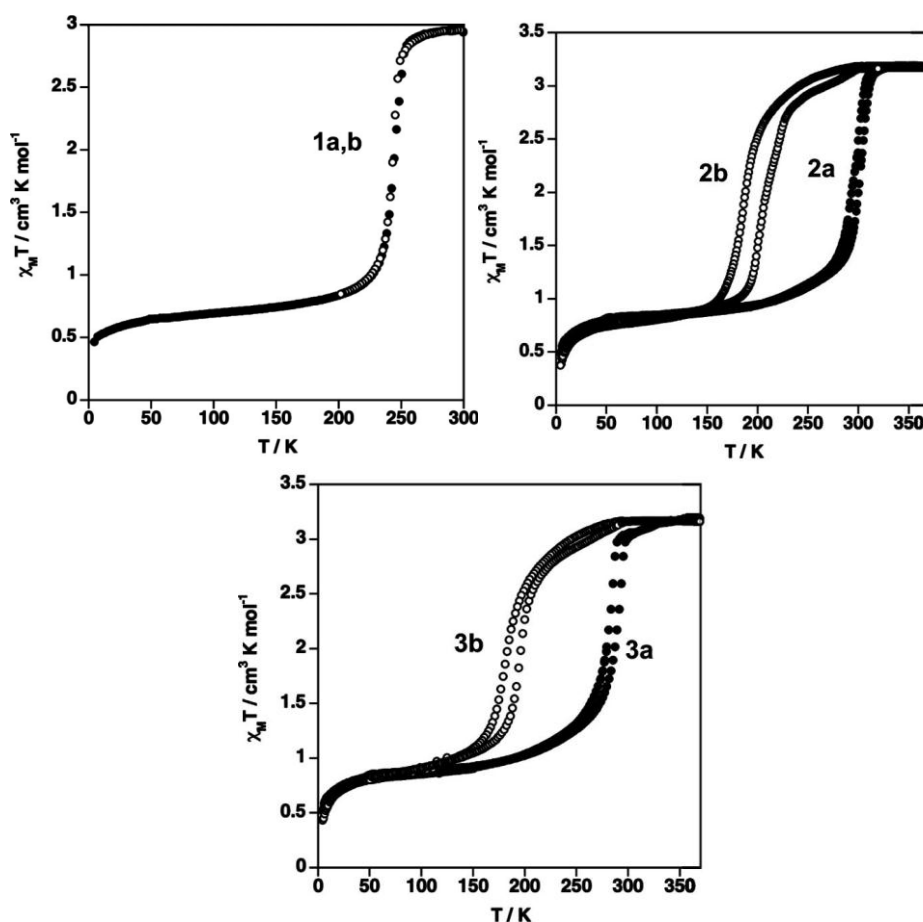


Figura 12. $\chi_M T$ vs T gráficas de los compuestos $\{\text{Fe}(\text{azpy})[\text{M}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, para $\text{M}(\text{II}) = \text{Ni}$ (1), Pd (2), Pt (3) en sus formas hidratada (a) y deshidratada (b).

En este capítulo, vemos cómo la sustitución del ligando pirazina por el ligando bis-monodentado $\text{bpe} = 1,2\text{-bis}(4\text{-piridil})\text{etileno}$ de longitud mayor, origina nuevos sistemas de coordinación porosos tridimensionales, con mayor tamaño de poro. Esta característica permite la inclusión de moléculas de mayor tamaño, abriendo así, un camino hacia la multifuncionalidad, dada la posibilidad de incluir otros tipos de moléculas con propiedades tales como la fluorescencia, fosforescencia, óptica no lineal, comportamiento redox, conductividad, etc. Como resultado se obtienen nuevos materiales multifuncionales en los cuales, la transición de espín coexiste con otras propiedades de interés y, además, con aplicaciones tales como sensores y separadores moleculares.

La dificultad en el estudio de la cooperatividad reside en su naturaleza intermolecular. El control de las interacciones no covalentes, entre unidades individuales que constituyen un sólido, no es posible predecir con exactitud, ni siquiera si una disposición en una red va a ser más o menos efectiva que otra desde el punto de

vista de la cooperatividad, o incluso si va a favorecer o impedir la interconversión de espines.

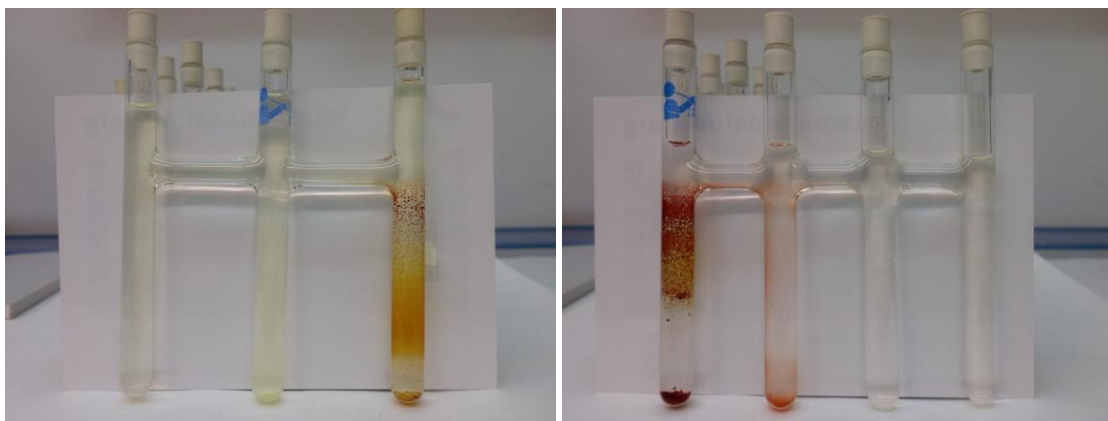
Tomando como referencia los estudios de estas familias de compuestos piridínicos y, continuando con el estudio de la formación de compuestos de coordinación porosos con transición de espín, utilizando ligandos orgánicos funcionales tipo bpe, aniones tetracianometalato, para $M(II) = Ni, Pd, Pt$, e iones metálicos de hierro(II), en este capítulo de tesis se lleva a cabo un estudio de adsorción completo sobre el polímero de coordinación poroso $\{Fe(bpe)[Pt(CN)_4]\}$, con moléculas de diferente naturaleza química. Se pretende observar la influencia que ejercen las moléculas huésped sobre las propiedades magnéticas, ópticas y estructurales.

3.2. Síntesis y caracterización química del polímero de coordinación poroso $\{Fe(bpe)[Pt(CN)_4]\} \cdot nH_2O \cdot G$ ($n = 0$ y $G = 0.5bpe$ (1); $n = 1$ y $G = 0.5bpe$ (2); $n = 0$ y $G =$ fenacina (3); $n = 0$ y $G =$ antraceno (4); $n = 0$ y $G =$ naftaleno (5))

El polímero de coordinación poroso $\{Fe(bpe)[Pt(CN)_4]\} \cdot (0.5bpe)$ (1), donde bpe es el ligando 1,2-bis-(4-piridil)etileno, reúne las propiedades de transición de espín y de polímero de coordinación poroso. Normalmente, se encuentra en su forma monohidratada $\{Fe(bpe)[Pt(CN)_4]\} \cdot (0.5bpe) \cdot (H_2O)$ (2). Esta molécula de agua puede ser desabsorbida de forma reversible dando lugar de nuevo al compuesto $\{Fe(bpe)[Pt(CN)_4]\} \cdot (0.5bpe)$ (1).

Los correspondientes clatratos con fenacina, antraceno y naftaleno tienen la fórmula $\{Fe(bpe)[Pt(CN)_4]\} \cdot (fenacina)$ (3), $\{Fe(bpe)[Pt(CN)_4]\} \cdot (antraceno)$ (4), $\{Fe(bpe)[Pt(CN)_4]\} \cdot (naftaleno)$ (5), respectivamente.

Los polímeros de coordinación porosos 2-5 se han sintetizado a partir de la técnica de cristalización por difusión lenta en un dispositivo especial diseñado para contener las distintas especies químicas. Este dispositivo consta de tres o cuatro tubos de longitud 110 mm y diámetro externo 10 mm, unidos entre sí, horizontalmente por un tubo de idéntico diámetro y, entre estos tubos existe una longitud de 3 cm. La capacidad de este dispositivo multitubo es de 15 mL y sus dimensiones se reflejan en el siguiente esquema:



Esquema 1. Dispositivo especial para la cristalización de los polímeros **2** (izqda., dispositivo de tres tubos) y **3-5** (dcha., dispositivo de cuatro tubos).

La composición de estos polímeros se muestra en la tabla 2.

$\{\text{Fe}(\text{bpe})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{G}$	$n\text{H}_2\text{O}$	G = Huésped
compuesto 1	0	0.5 bpe (bpe = 1,2-bis-(4-piridil)etileno)
compuesto 2	1	0.5 bpe
compuesto 3	0	fenacina
compuesto 4	0	antraceno
compuesto 5	0	naftaleno

Tabla 2. Composición y códigos de los polímeros de coordinación $\{\text{Fe}(\text{bpe})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{G}$.

Para la cristalización del compuesto **2**, se procede de la siguiente manera: En un tubo lateral se introduce una disolución acuosa (0.5 mL) de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (50 mg, 0.127 mmol) junto a una pequeña cantidad de ácido ascórbico para evitar la oxidación del hierro. El siguiente tubo contiene una disolución metanólica (0.25 mL) de bpe (23 mg, 0.127 mmol) como ligando. En el último tubo se introduce una disolución acuosa (0.5 mL) de $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (55 mg, 0.127 mmol). El tubo se rellena con una disolución de metanol-agua (1:1). Después de tres semanas se obtienen monocristales de color naranja correspondientes al polímero de coordinación **2** con un rendimiento de 30% de calidad suficiente para poder resolver la estructura cristalina por difracción de rayos X.

Si se deshidrata el polímero de coordinación **2** a 433 K durante 30 minutos se obtiene el compuesto $\{\text{Fe}(\text{bpe})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot (0.5\text{bpe})$ (**1**), de color también anaranjado. Por un análisis termogravimétrico se puede corroborar que la deshidratación es completa.

Los resultados de los análisis elementales de C, H, N, recogidos en la tabla 3, para los compuestos **1** y **2**, concuerdan con los porcentajes de C, H, N esperados para la fórmula propuesta, con una desviación para todos los análisis elementales presentados de % C 0.26, % H 0.21, % N 0.25 y un alcance validado de % C 0.5-94.7, % H 0.5-7.6, % N 0.5-23.

{Fe(bpe)Pt(CN)₄}(0.5bpe) (1)	%C	%H	%N
C ₂₂ H ₁₅ FeN ₇ Pt teórico	41.92	2.72	15.55
experimental	42.05	2.41	15.60
{Fe(bpe)Pt(CN)₄}(0.5bpe)·(H₂O) (2)	%C	%H	%N
C ₂₂ H ₁₇ FeN ₇ OPt teórico	40.75	2.95	15.12
experimental	40.88	2.65	15.17

Tabla 3. Análisis elemental de C, H, N teórico y experimental de los compuestos **1** y **2**.

La proporción de metales en los compuestos se determinó a partir de medidas de microscopía electrónica de barrido mediante dispersión de energías de rayos X (EDXA), mostrando en la tabla 4, una relación Fe:Pt (1:1).

Relación Fe:Pt (1)	Fe (% atómico)	Pt (% atómico)
teórico	50	50
experimental	48.9	51.1
Relación Fe:Pt (2)	Fe	Pt
teórico	50	50
experimental	48.7	51.3

Tabla 4. Porcentaje atómico de Fe y Pt deducido a partir de medidas de microscopía electrónica de barrido por dispersión de rayos X (EDXA).

Las bandas más características de los compuestos **2** y **1** en el infrarrojo IR son la vibración de tensión del triple enlace del cianuro, $\nu(-C\equiv N-)$, a 2170 cm^{-1} y la vibración de tensión del enlace $-C=N-$ en un anillo aromático, $\nu(-C=N-)$, a 1609 cm^{-1} .

Los compuestos **3-5**, como se ha comentado son obtenidos por la técnica de difusión lenta en dispositivos multi-tubo. En este dispositivo, en el primer tubo se introduce una disolución acuosa (0.25 mL) de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20 mg, 0.051 mmol), junto una pequeña cantidad de ácido ascórbico. En el tubo siguiente, se introduce 0.5 mL de una disolución de metanol-agua (1:1) del ligando bpe (9.29 mg, 0.051 mmol). En el fondo del tubo contiguo, se añade en fase sólida el huésped correspondiente (45.45 mg, 0.252 mmol), bien sea fenacina, antraceno o naftaleno. En el último tubo, se prepara una disolución acuosa (0.5 mL) de $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (22 mg, 0.051 mmol). Una vez rellenados los tubos hasta la línea de interconexión horizontal

con una solución 1:1 (metanol:agua) se continúa rellenando el resto del dispositivo lentamente con una solución metanol-agua (2:1). Transcurridas tres semanas se aíslan los cristales cuadrados de color naranja correspondientes a los clatratos de fenacina **3**, de antraceno **4** y de naftaleno **5**.

El análisis elemental de C, H, N experimental para **3-5** se recoge en la siguiente tabla:

Análisis Elemental C, H, N	%C	%H	%N
C ₂₈ H ₁₈ FeN ₈ Pt (3) teórico	46.88	2.53	15.62
experimental	46.49	2.49	15.57
C ₃₀ H ₂₀ FeN ₆ Pt (4) teórico	50.36	2.82	11.75
experimental	50.14	2.79	11.70
C ₂₆ H ₁₈ FeN ₆ Pt (5) teórico	46.93	2.73	12.63
experimental	45.55	2.86	12.60

Tabla 5. Análisis elemental de C, H, N de los compuestos **3-5**.

Al igual que lo observado para **2**, los compuestos **3-5** presentan una proporción atómica de Fe:Pt (1:1), que se ilustra en la tabla 6.

Relación Fe:Pt	Fe (% atómico)	Pt (% atómico)
teórico 3	50	50
experimental	49.6	50.4
teórico 4	50	50
experimental	48.7	51.3
teórico 5	50	50
experimental	49.7	50.3

Tabla 6. Porcentaje atómico de Fe y Pt en **3-5** deducido a partir de la microscopía electrónica de barrido por dispersión de rayos X (EDXA).

Respecto el espectro infrarrojo, las bandas correspondientes a la vibración de tensión del triple enlace del cianuro, $\nu(-C\equiv N-)$, a 2170 cm^{-1} y la vibración de tensión del enlace $-C=N-$ en un anillo aromático, $\nu(-C=N-)$, a 1609 cm^{-1} , no han variado.

3.3. Estructura cristalina de los compuestos **2** y **3**

Se han resuelto las estructuras cristalinas por difracción de rayos X sobre monocristal de **2** y **3**. La estructura cristalina de **2** se caracteriza en el sistema cristalino tetragonal y en el grupo espacial P4/mmm a 120 K. Una selección de los parámetros estructurales para **2** y **3** se muestra en la tabla 7, ilustrando los datos cristalográficos, distancias y ángulos de enlace. La estructura cristalina de **2** también se ha estudiado a 293 K, pero desafortunadamente los cristales se deterioraron durante el experimento y solamente se pudieron obtener los parámetros de la celda unidad divergiendo estos en 0.291 Å y 0.365 Å, para $a = b$ y c , respectivamente, frente a la estructura resuelta a 120 K. Estos cambios estructurales son debidos principalmente al aumento en la distancia de enlace Fe-N de aproximadamente 0.2 Å. Este hecho se justifica por el paso del estado de espín bajo al estado de espín alto durante el fenómeno de la transición y de la expansión térmica. La celda unidad presenta distinto volumen en los estados de espín alto y bajo, siendo esta diferencia de 77 Å³ aproximadamente.

La estructura cristalina del clatrato **3** se ha resuelto a 120 K también en el grupo espacial tetragonal P4/mmm.

120 K	2	3
Fórmula Empírica	C ₂₂ H ₁₇ N ₇ FeOPt	C ₂₈ H ₁₈ N ₈ FePt
Mr(g·mol⁻¹)	646.34	717.42
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal
Grupo espacial	P 4/mmm	P 4/mmm
a (Å)	7.1490(2)	7.1450(2)
c (Å)	13.3920(6)	13.3690(6)
V (Å³)	684.44(4)	682.50(4)
Z	1	1
D_c (mg·cm⁻³)	1.517	1.746
F(000)	297	346
μ (Mo-K_α) (mm⁻¹)	0.5652	0.5682
Tamaño del cristal (mm)	0.02x0.06x0.06	0.02x0.02x0.04
No. de Reflexiones únicas	755	751
No. reflexión [$I > 2\sigma(I)$]	744	741
R₁ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0394	0.0449
wR [$I > 2\sigma(I)$]	0.1447	0.1120
S	0.879	0.997

Tabla 7. Datos cristalográficos para (**2**) y (**3**).

$$R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; wR = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2};$$

$$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (m P)^2 + n P] \text{ donde } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3;$$

$$m = 0.1671 \text{ (2) y } 0.0725 \text{ (3); } n = 165.6873 \text{ (2) y } 12.5688 \text{ (3).}$$

La estructura cristalina del compuesto **3** no presenta diferencias significativas respecto **2**, de hecho, los parámetros de la celda unidad son prácticamente los mismos.

Para los compuestos **2** y **3**, las distancias de enlace Fe-N ecuatorial (tabla 8), son ligeramente más cortas que en axial, y son 2.005(14) y 1.992(11) Å, respectivamente.

120 K	[Fe(bpe)Pt(CN) ₄](0.5bpe)(H ₂ O) (2)	(3)
Fe-N(1) axial	2.005(14)	1.992(11)
Fe-N(2) ecuatorial	1.925(9)	1.924(7)

Tabla 8. Distancias de enlace [Å] para (2) y (3).

En ambos compuestos los centros de hierro Fe(II) presentan una simetría octaédrica axialmente distorsionada con una esfera de coordinación de seis átomos de nitrógeno. La distancia de enlace promedio Fe-N es de 1.952(9) Å, dato consistente para un estado de espín bajo (LS).^[1] Los átomos de nitrógeno de los grupos ciano en los aniones planocuadrados [Pt(CN)₄]²⁻ ocupan las posiciones ecuatoriales de los octaedros tipo [Fe^{II}N₆] con una distancia de enlace Fe-N de 1.925(9) Å (**2**). Cuatro átomos de hierro quedan coordinados por cada anión [Pt(CN)₄]²⁻ definiendo una red bidimensional formada por uniones Pt-CN-Fe a través del plano (001) formando la entidad [Fe₂Pt₂]. Los ligandos puente bpe ocupan la posición axial del octaedro de coordinación del hierro Fe(II) uniendo capas consecutivas a lo largo de la dirección [001], lo que origina canales paralelos en las direcciones [010] y [100] de un tamaño de 13.392 x 7.149 Å² en el estado de espín bajo.

A continuación, en la figura 13, se representa la estructura cristalina del polímero de coordinación poroso **2**, junto con los contactos intermoleculares del bpe enclatrado y el bpe como ligando pilar en el polímero {Fe(bpe)[Pt(CN)₄]}·H₂O·0.5bpe, que se muestran en la figura 14.

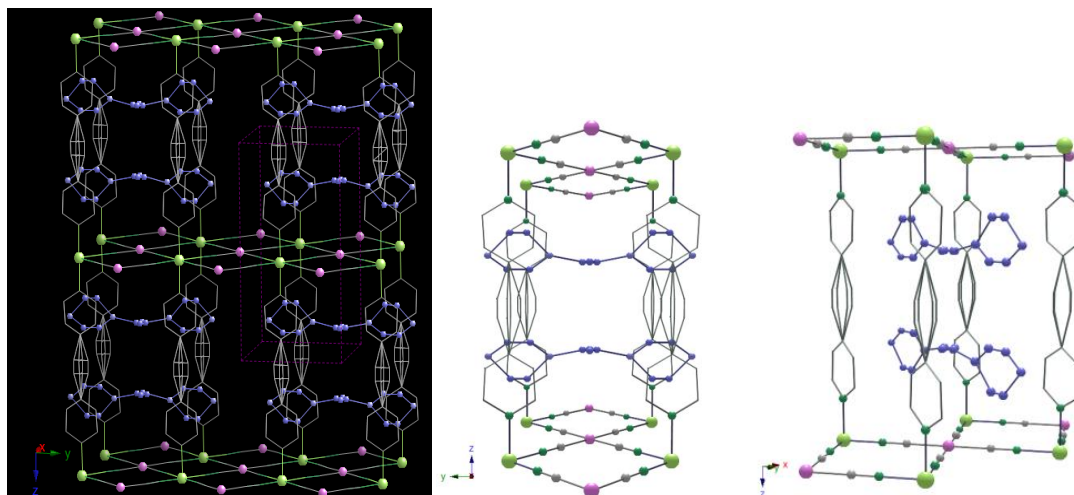


Figura 13. Estructura cristalina de **2**. Muestra de un fragmento del polímero de coordinación poroso en la dirección próxima a [100] (izqda.). Ilustración de la inclusión del ligando bpe en los canales paralelos a la dirección [100] y [010] (medio y derecha, respectivamente). Código atómico Fe (verde), Pt (rosa), N (verde fuerte), C (gris), C y N en las moléculas de ligando enclatrado bpe (azules).

120 K	2	
(estado LS)		
C(1)⋯N(6)	3.98(3)	
C(2)⋯N(6)	3.64(5)	
C(3)⋯N(6)	3.99(2)	
C(8)⋯N(1)	3.91(3)	
C(1)⋯C(8)	3.67(6)	
C(2)⋯C(7)	3.74(8)	
C(2)⋯C(8)	3.65(6)	
C(3)⋯C(7)	3.63(9)	

Figura 14. Contactos intermoleculares en la red porosa $\{\text{Fe}(\text{bpe})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (0.5\text{bpe})$ (**2**).

Seguidamente se ilustra en la figura 15, la estructura cristalina del polímero de coordinación poroso $\{\text{Fe}(\text{bpe})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot (\text{fenacina})$ (**3**), donde se observan claramente las cavidades ocupadas por las moléculas de fenacina.

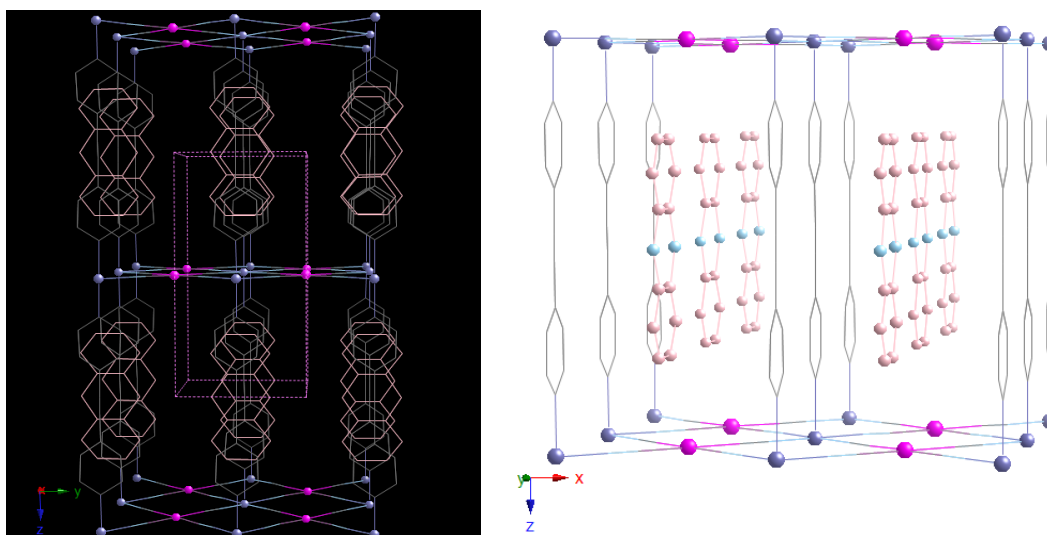


Figura 15. Estructura cristalina de **3**. Vista de un fragmento de la red en la dirección [100] (izquierda). Ilustración de la inclusión de la fenacina a través de los canales paralelos a la dirección [010] (derecha). Código de colores atómico: Fe (azul oscuro), Pt (rosa), N (azul claro), C (gris), C y N de la fenacina como moléculas de huésped (rosa pálido y azul turquesa).

En el interior de los canales de la estructura del polímero de coordinación poroso **2** existe media molécula de ligando bpe por cada átomo de Fe(II). Esta molécula huésped está interactuando con la red anfitriona, siendo los contactos intermoleculares C \cdots N [3.91-3.99 Å] y C \cdots C [3.67-3.74 Å]. Debido a la elevada simetría en **2**, existe un desorden en los ligandos bpe enclatrados y, en particular, los dos átomos de carbono pertenecientes al grupo C=C están muy desordenados. Además, cabe destacar que incluso a 120 K existe un gran desorden en las moléculas de agua y su localización ha sido imposible de determinar. El volumen de la red sin ocupar es de 272.7 Å³, el cual corresponde al 40% del volumen de la celda unidad a 120 K (684.4 Å³).

Para el compuesto **3** la distancia promedio de 1.95 Å denota claramente que los hierros Fe(II) están en el estado de espín bajo (LS). A 120 K una molécula de fenacina huésped por átomo de hierro (II) se sitúa en el plano (100), entre los ligandos bpe.

En la figura 16, para el polímero de coordinación poroso **3** se observan interacciones débiles C \cdots C (3.6-3.7 Å) entre las moléculas de fenacina y los ligandos bpe. La distancia a lo largo del eje x es de 3.96 Å.

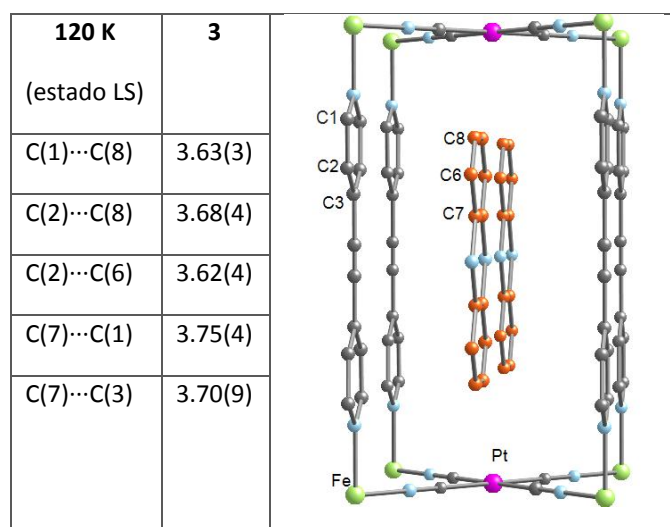


Figura 16. Contactos intermoleculares en el compuesto **3**.

Todos los intentos de cristalización de los polímeros **4** y **5** han resultado infructuosos. Teniendo en cuenta los datos analíticos de los polímeros **4** y **5** (IR, (EDXA) energía de dispersión de rayos X por microanálisis, y análisis elemental de C, H, N) es razonable proponer una estructura similar que la resuelta para **2** y **3**. De hecho, a continuación se presentan los difractogramas de rayos X sobre polvo microcristalino para **4** y **5** y se observa que estos son muy similares a los de **2** y **3**.

3.4. Difractogramas de rayos X sobre polvo microcristalino de los compuestos 3-5

Los polímeros de coordinación porosos **2-5**, observados en la figura 17, presentan unos difractogramas de rayos X en polvo muy similares, con los picos más significativos situados a $2\theta = 6.5^\circ$, 13.20° , 14° , 17.5° , 18.10° , 18.70° . Los picos situados a 6.50° corresponden a la separación entre los planos definidos por $\{\text{Fe}[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}_\infty$.

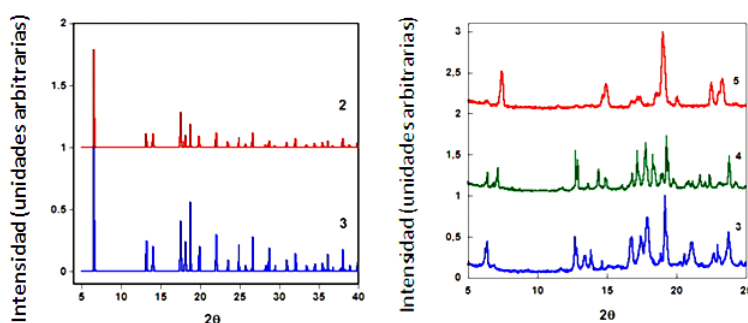


Figura 17. Difractograma en polvo teórico para **2** y **3** deducido de la estructura cristalina resuelta a 120 K (arriba). Difractogramas de rayos X sobre polvo microcristalino experimentales para **3-5** (abajo) medidos a 293 K.

3.5. Análisis termogravimétrico de los compuestos 1-5

Se han realizado los análisis termogravimétricos en atmósfera de N_2 para evidenciar la existencia de disolvente y huésped en la red, así como para determinar la temperatura de descomposición de los compuestos.

Los análisis termogravimétricos llevados a cabo, se muestran en la figura 18 y confirman la existencia de una molécula de agua atrapada en la red, para el compuesto **2**. El compuesto **2** es la forma más estable de la red; para obtener el compuesto **1** se calienta **2** a 433 K durante 30 minutos.

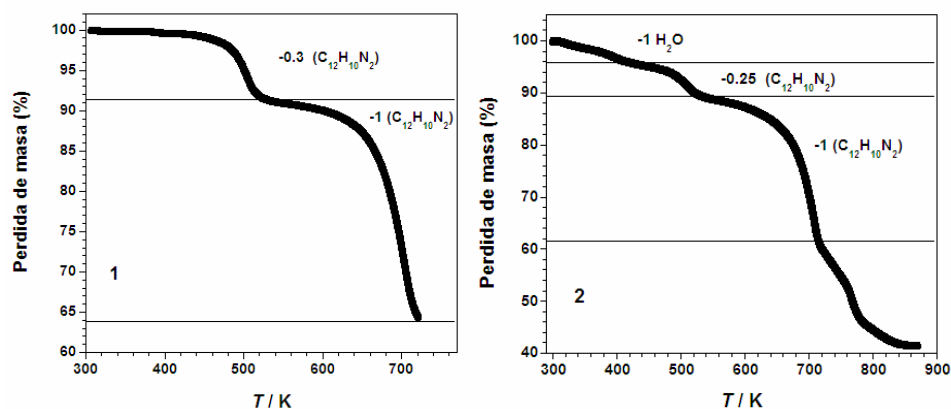


Figura 18. Análisis termogravimétrico de **1** y **2**.

Para **2**, la pérdida de agua sucede de forma progresiva por debajo de los 400 K seguida de una desorción de moléculas de ligando bpe entorno a 430 K como se refleja también para **1**. Parte del ligando bpe se desabsorbe antes de la descomposición de la red. La descomposición ésta sucede en diferentes etapas; se observa primero la pérdida del ligando base bpe en un intervalo de temperaturas comprendido entre 530-710 K y seguidamente se observa una pérdida de peso asociada a la pérdida de los grupos ciano CN^{\cdot} .

Las desorciones parciales de los huéspedes como la fenacina, antraceno y el naftaleno enclatrados en el interior de las estructuras cristalinas de cada compuesto comienzan a 464 K, 410 K, 435 K, para **3-5**, respectivamente, tal y como se refleja en la figura 19.

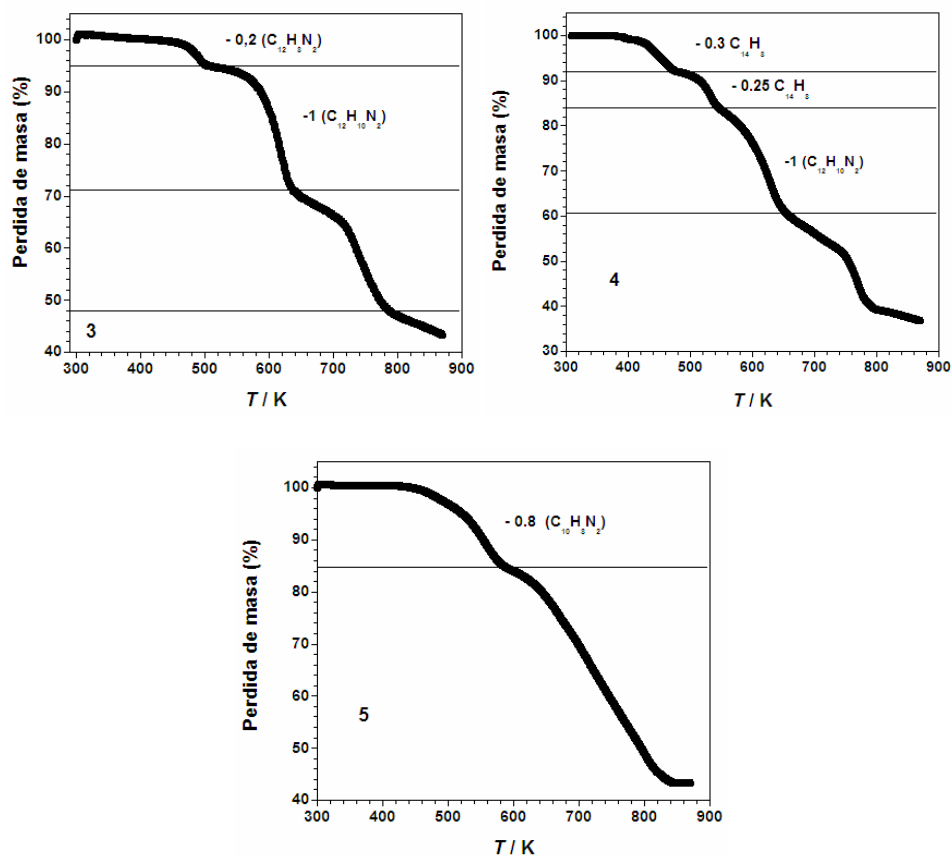


Figura 19. Análisis termogravimétrico de 3-5.

3.6. Propiedades magnéticas de los compuestos 1-5

Se llevaron a cabo las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura de los compuestos **1-5**, en los modos de calentamiento y enfriamiento, a una velocidad de 2 K/min.

En todos estos compuestos estudiados la transición de espín viene acompañada por un cambio de coloración notable, que se observa en la figura 20. El color rojo es característico del estado de espín bajo y el naranja del estado de espín alto.^[2]



Figura 20. Cambio de color que acompaña a la transición de espín en **1-4**; rojo oscuro (LS) estado de espín bajo y naranja (HS) estado de espín alto.

En la siguiente figura se muestra el comportamiento magnético de **1** y **2** en la forma de $\chi_M T$ vs. T donde χ_M es la susceptibilidad magnética molar y T la temperatura.

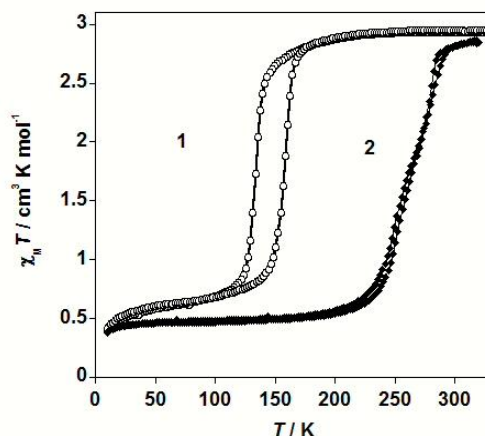


Figura 21. $\chi_M T$ vs T gráficas para **1** y **2**.

El compuesto **1** presenta una transición de espín muy cooperativa situada a $T_c^\downarrow = 135$ K y $T_c^\uparrow = 150$ K, observando en el modo calentamiento un ciclo de histéresis de 15 K.

Por el contrario, el compuesto **2** muestra una transición de espín en dos etapas en el intervalo de 275-240 K. El comportamiento magnético tanto en el modo de enfriamiento como en el de calentamiento es prácticamente el mismo.

Los polímeros de coordinación porosos representados en la figura 22, con moléculas orgánicas grandes que actúen como huésped, tipo fenacina (**3**), antraceno (**4**) y naftaleno (**5**), exhiben diferente comportamiento magnético. El hecho de que los clatratos presenten transiciones de espín abrupta, incompleta o en dos etapas, o bien un comportamiento paramagnético está relacionado estrechamente con el tamaño, la forma, la localización y las interacciones de las moléculas invitadas con la red.^[3]

El compuesto **3** presenta una transición de espín en dos etapas relativamente cooperativas con histéresis térmica. Este resultado se traduce en dos entornos de coordinación de hierro (II) diferentes, ya que no transitan todos los centros de hierro (II) simultáneamente. Uno de los Fe(II) muestra una temperatura crítica $T_c^{1\downarrow}$ de 181 K y el otro a $T_c^{2\downarrow} = 97$ K en el modo enfriamiento, con una histéresis de 7 y 24 K de anchura respectivamente. Así pues, en el modo calentamiento la temperatura crítica es $T_c^{1\uparrow} = 188$ K y $T_c^{2\uparrow} = 121$ K.

En el compuesto **4** la curva de $\chi_M T$ refleja que la mitad de los centros de hierro(II) transitan al estado de espín bajo de modo continuo con una $T_{1/2} = 140$ K. Por debajo de esta temperatura la transición de espín está cinéticamente bloqueada y se aprecia una disminución de $\chi_M T$ asociada al desdoblamiento a campo cero de los iones Fe(II), que permanecen en el estado de espín alto (HS).

Para **5**, a 250 K el valor de $\chi_M T$ es del orden de 3.50 - 3.15 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$. $\chi_M T$ prácticamente permanece constante y va disminuyendo progresivamente hasta 2.46 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ a 10 K debido al desdoblamiento a campo cero de los iones Fe(II) paramagnéticos.

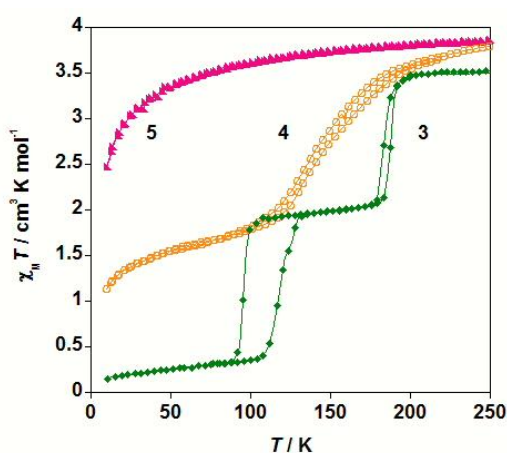


Figura 22. Propiedades magnéticas de los compuestos **3-5** de $\chi_M T$ vs T .

3.7. Medidas de calorimetría diferencial de barrido de 2-4

Las medidas de calorimetría se realizan para evaluar las variaciones de entalpía (ΔH) y entropía (ΔS) asociadas a las transiciones de espín de los compuestos **2-4**.

Para el compuesto **2** los parámetros termodinámicos de entalpía son $\Delta H = 12.10$ kJ mol^{-1} (**2**) y de entropía $\Delta S = 83.3$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$. Estos valores quedan comprendidos dentro del intervalo esperado para estos sistemas de transición de espín con grupos cianuros como ligandos puente unidos a los centros de hierros Fe(II).^[2e] La entalpía de deshidratación es de 52.2 kJ mol^{-1} , valor similar observado para otros compuestos de coordinación.^[4]

Generalmente las temperaturas de la desorción del huésped y el proceso de descomposición obtenidos por análisis termogravimétrico (TGA) coinciden con las

medidas de calorimetría diferencial de barrido (DSC). En el caso de **2** las anomalías localizadas entre 280-225 K se atribuyen al fenómeno de la transición de espín. La aparición de dos picos, ambos en los modos de enfriamiento y calentamiento denotan un proceso de transición de espín en dos etapas.^[5] Sin embargo, en la representación de la curva de $\chi_M T$ frente T se observan las dos etapas de la transición de espín mucho menos acusadas. A continuación, se observa en la figura 23, la dependencia térmica del calor específico molar respecto la temperatura de los compuestos **2-4**.

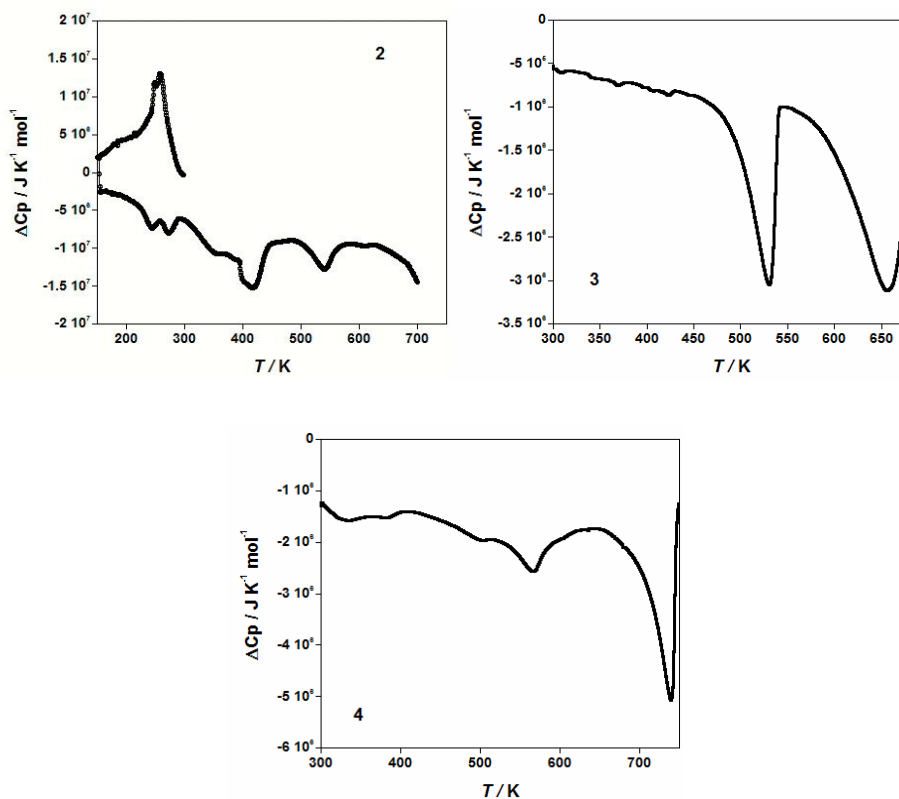


Figura 23. Dependencia térmica del calor específico molar anómalo (ΔC_p) de **2**, **3** y **4** deducido a partir de medidas de calorimetría diferencial de barrido.

3.8. Espectroscopia Mössbauer del compuesto **2**

Las medidas de espectroscopia Mössbauer han sido realizadas a 295 K y 86 K, con tal de observar los estados de espín alto y bajo del compuesto **2**, reflejados en la figura 24. Se observan fracciones residuales de especies en los estados de espín alto HS y espín bajo LS a temperaturas bajas y altas, respectivamente.

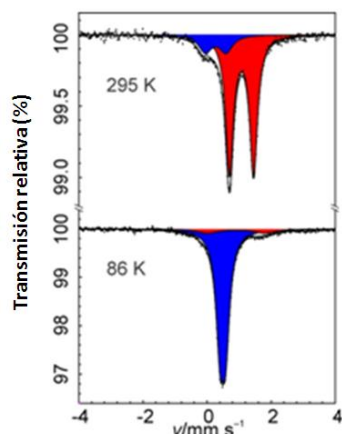


Figura 24. Espectro Mössbauer de **2** medido a 295 K y 86 K.

A 300 K el valor de $\chi_M T$ para **2** es de aproximadamente $2.90 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, lo cual nos informa que una pequeña fracción de átomos están en el estado de espín bajo (LS). Cabría esperar un valor comprendido entre $3.1\text{-}3.85 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ para un porcentaje de átomos de hierro(II) en el estado de espín alto (HS) de 100%. Por la resolución del espectro Mössbauer medido a 295 K para **2** se ha podido fijar que el porcentaje de átomos de Fe(II) en el estado de espín bajo LS es de un 15%.

La transición de espín en **2** se puede considerar casi completa, no obstante los valores de $\chi_M T$ a la temperatura de 50 K, han reflejado un 10% de iones Fe(II) en el estado de espín alto, lo cual ha sido confirmado por el espectro Mössbauer a 86 K. El descenso de $\chi_M T$ por debajo de 50 K es debido al desdoblamiento a campo cero (ZFS) de los iones de Fe(II) paramagnéticos. En la tabla 9, se muestran los parámetros más significativos como el desdoblamiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar y la anchura media de las líneas, medidos para el compuesto **2** a las temperaturas de 86 y 295 K.

Compuesto	T(K)	Spin	δ [mm·s ⁻¹]	ΔE_Q [mm·s ⁻¹]	$\Gamma_{1/2}$ [mm·s ⁻¹]	A [%]
2	86	HS	0.4931(14)	0.1741(38)	0.405(90)	10.1(22)
2	86	LS	0.910(61)	1.80(12)	0.1545(31)	89.9(11)
2	295	HS	1.0778(22)	0.7508(46)	0.1489(26)	82.9(12)
2	295	LS	0.269(27)	0.652(44)	0.246(35)	17.1(15)

Tabla 9. Parámetros de Mössbauer; desplazamiento isomérico δ , desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q), anchura media de las líneas ($\Gamma_{1/2}$) y porcentaje de poblaciones de los diferentes estados (A/A_{tot}) registrados a dos temperaturas distintas.

3.9. Síntesis y caracterización química de los polímeros de coordinación porosos con anillos de cinco y seis miembros: {Fe(bpe)[Pt(CN)₄]}·G (G = furano (6); G = pirrol (7); G = 0.5dimetilpirrol (8); G = 0.5tiofeno (9); G = fenol (10); G = 0.5tolueno (11); G = 0.5o-xileno (12); G = 0.5m-xileno (13) y G = 0.5p-xileno (14))

Se realiza un estudio sobre la inclusión de moléculas orgánicas de anillos de cinco y seis miembros en el interior de la estructura del polímero de coordinación poroso {Fe(bpe)[Pt(CN)₄]}·(0.5bpe) (**1**), para observar el efecto producido por la inclusión de estas moléculas huésped (furano, pirrol, dimetilpirrol, tiofeno, fenol, tolueno y xilenos) sobre el comportamiento magnético, óptico y estructural. Los correspondientes clatratos se describen en la tabla 10.

{Fe(bpe)[Pt(CN) ₄]}·G	G = Huésped
compuesto 6	furano
compuesto 7	pirrol
compuesto 8	0.5 dimetilpirrol
compuesto 9	0.5 tiofeno
compuesto 10	fenol
compuesto 11	0.5 tolueno
compuesto 12	0.5 o-xileno
compuesto 13	0.5 m-xileno
compuesto 14	0.5 p-xileno

Tabla 10. Composición y códigos de los polímeros de coordinación {Fe(bpe)[Pt(CN)₄]}·G para moléculas de cinco y seis miembros.

Los polímeros de coordinación porosos **6-14** se han sintetizado a partir de la técnica de cristalización por difusión lenta en un dispositivo multitubo de cuatro tubos de longitud 110 mm y diámetro externo 10 mm, unidos entre sí, horizontalmente por un tubo de idéntico diámetro y, entre estos tubos existe una longitud de 3 cm.

Para la síntesis de los compuestos **6-14**, se procede de la siguiente manera: En el primer tubo, se introduce una disolución acuosa (0.25 mL) de (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O

(20 mg, 0.051 mmol), junto una pequeña cantidad de ácido ascórbico y, a continuación se adiciona lentamente 0.5 mL de una disolución de metanol-agua (1:1) de bpe (9.29 mg, 0.051 mmol). En el tubo contiguo, se añade el huésped correspondiente (19 μL (**6**), 17.7 μL (**7**), 26 μL (**8**), 20.4 μL (**9**), 22.6 μL (**10**), 27.1 μL (**11**), 30.8 μL (**12**), 31.3 μL (**13**), 31.3 μL (**14**) y 0.252 mmol). En el último tubo, se prepara una disolución acuosa (0.5 mL) de $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (22 mg, 0.051 mmol). Una vez rellenados los tubos hasta la línea de interconexión horizontal con una solución 1:1 (metanol:agua) se continúa rellenando el resto del dispositivo con una solución metanol-agua (2:1). Transcurridas tres semanas se aislan los cristales cuadrados de color naranja-rojizo correspondientes a los clatratos **6-14**.

El análisis elemental de C, H, N experimental para los compuestos **6-14** se recoge en la siguiente tabla.

Análisis Elemental C, H, N	%C	%H	%N	%S
$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{FeN}_6\text{OPt}$ (6) teórico	39.69	2.33	13.88	
experimental				
$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{FeN}_7\text{Pt}$ (7) teórico	39.75	2.50	16.22	
experimental				
$\text{C}_{19}\text{H}_{14.5}\text{FeN}_{6.5}\text{Pt}$ (8) teórico	39.02	2.50	15.57	
experimental				
$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{FeN}_6\text{PtS}_{0.5}$ (9) teórico	37.32	2.09	14.51	2.77
experimental				
$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{FeN}_6\text{PtO}$ (10) teórico	41.85	2.55	13.31	
experimental				
$\text{C}_{19.5}\text{H}_{14}\text{FeN}_6\text{Pt}$ (11) teórico	40.15	2.42	14.41	
experimental				
$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{FeN}_6\text{Pt}$ (12) teórico	40.69	2.56	14.24	
experimental				
$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{FeN}_6\text{Pt}$ (13) teórico	40.69	2.56	14.24	
experimental				
$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{FeN}_6\text{Pt}$ (14) teórico	40.69	2.56	14.24	
experimental				

Tabla 11. Análisis elemental de C, H, N teórico y experimental de los compuestos **6-14**.

La proporción de metales en los compuestos se determinó a partir de medidas de microscopía electrónica de barrido mediante dispersión de energías de rayos X (EDXA), mostrando una relación Fe:Pt (1:1) en la tabla 12.

Relación Fe:Pt	Fe (% atómico)	Pt (% atómico)	Relación Fe:Pt	Fe (% atómico)	Pt (% atómico)
teórico 6	50	50	teórico 10	50	50
experimental	49.9	50.1	experimental	49.7	50.3
teórico 7	50	50	teórico 11	50	50
experimental	49.8	50.2	experimental	49.8	50.2
teórico 8	50	50	teórico 12	50	50
experimental	49.5	50.5	experimental	49.6	50.4
teórico 9	50	50	teórico 13	50	50
experimental	49.7	50.3	experimental	49.8	50.2
teórico 10	50	50	teórico 14	50	50
experimental	49.7	50.3	experimental	49.7	50.3

Tabla 12. Porcentaje atómico de Fe y Pt para los compuestos **6-14**, deducido a partir de medidas de microscopía electrónica de barrido por dispersión de rayos X (EDXA).

Las bandas correspondientes a la vibración de tensión del triple enlace del cianuro, $\nu(-C\equiv N-)$, y la vibración de tensión del enlace $-C=N-$ en un anillo aromático, en el espectro infrarrojo no se han modificado.

3.10. Estructura cristalina de los compuestos 6-14

Se han resuelto las estructuras cristalinas por difracción de rayos X sobre monocristal de los compuestos **6-14**. Estas estructuras se han resuelto en el sistema cristalino tetragonal, en el grupo espacial $P4/mmm$ a 120 K. Una selección de los parámetros estructurales para **6-14** se muestra en la tabla 13, ilustrando los datos cristalográficos, distancias y ángulos de enlace. Desafortunadamente, las moléculas huésped están en un eje C_4 , lo que les confiere un centro de inversión y hace imposible determinar la molécula completamente, es decir, se encuentra simultáneamente en todas las posiciones y, de este modo en lugar de observar un anillo de seis miembros mono-sustituído, se resuelve un anillo hexa-sustituído, puesto que, por el centro de inversión, las posiciones son equivalentes. Así ocurre para todas estas moléculas huésped incluidas en la red tridimensional $\{Fe(bpe)[Pt(CN)_4]\}$.

120 K			
	6	7	8
Fórmula empírica	C ₂₀ H ₁₄ FeN ₆ OPt	C ₂₀ H ₁₅ FeN ₇ Pt	C ₁₉ H _{14.5} FeN _{6.5} Pt
Mr(g·mol⁻¹)	605.29	604.30	584.78
Sistema cristalino	tetragonal	tetragonal	tetragonal
Grupo espacial	P 4/mmm	P 4/mmm	P 4/mmm
a (Å)	7.17039(11)	7.1847(3)	7.1738(5)
c (Å)	13.4125(5)	13.4250(9)	13.472(2)
V (Å³)	689.60(3)	693.00(6)	693.29(10)
	9	10	11
Fórmula empírica	C ₁₈ H ₁₂ FeN ₆ PtS _{0.5}	C ₂₂ H ₁₆ FeN ₆ PtO	C _{19.5} H ₁₄ FeN ₆ Pt
Mr	579.28	631.33	583.28
Sistema cristalino	tetragonal	tetragonal	tetragonal
Grupo espacial	P 4/mmm	P 4/mmm	P 4/mmm
a (Å)	7.1991(3)	7.1529(6)	7.1553(6)
c (Å)	13.4619(3)	13.1529(6)	13.429(2)
V (Å³)	697.69(8)	685.5(2)	687.57(13)
	12	13	14
Fórmula empírica	C ₂₀ H ₁₅ FeN ₆ Pt	C ₂₀ H ₁₅ FeN ₆ Pt	C ₂₀ H ₁₅ FeN ₆ Pt
Mr	590.30	590.30	590.30
Sistema cristalino	tetragonal	tetragonal	tetragonal
Grupo espacial	P 4/mmm	P 4/mmm	P 4/mmm
a (Å)	7.1697(2)	7.17022(6)	7.1998(9)
c (Å)	13.4108(6)	13.4657(6)	13.483(5)
V (Å³)	689.38(4)	692.29930(5)	698.9(3)

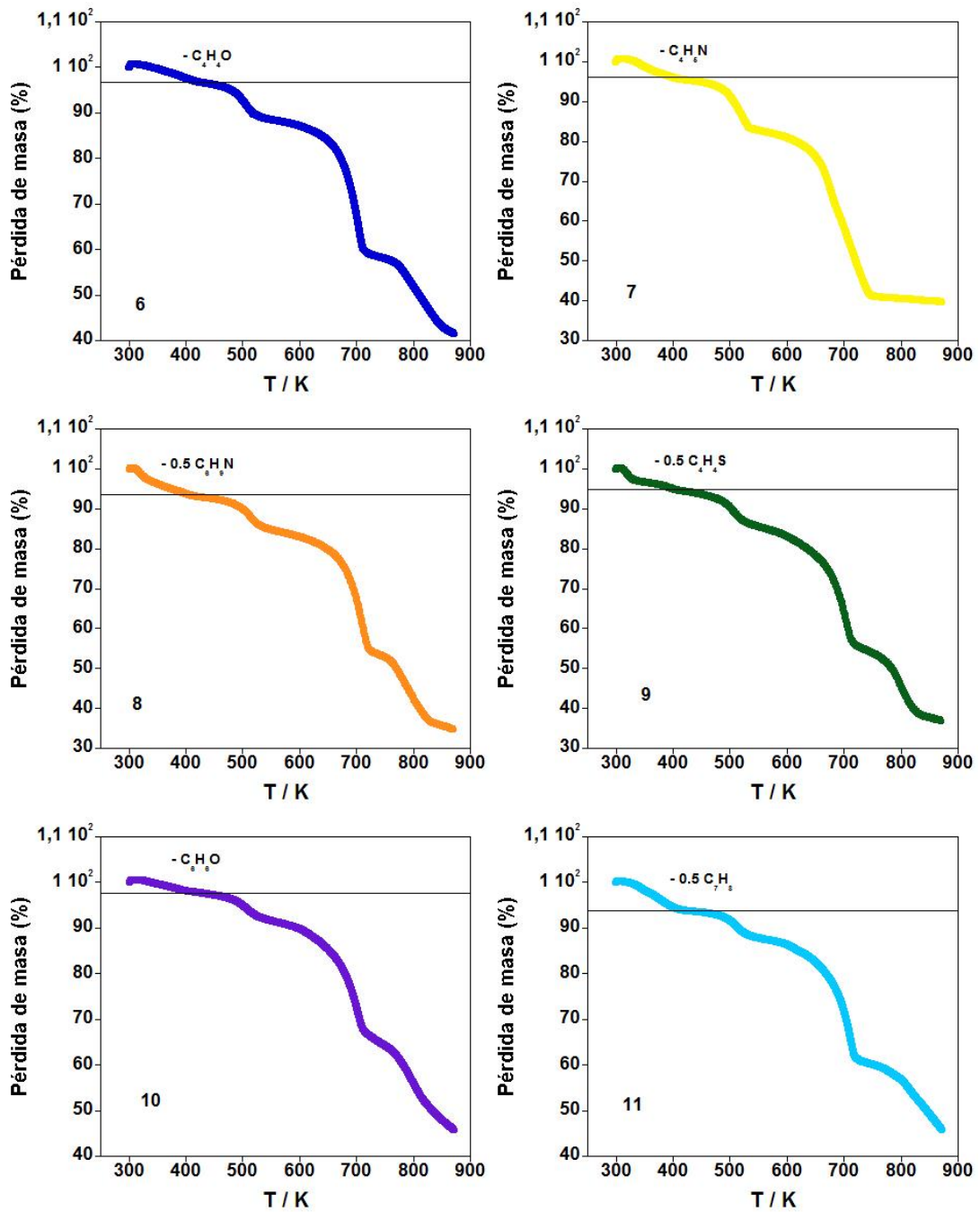
Tabla 13. Datos cristalográficos para los compuestos 6-14 resueltos a 120 K.

3.11. Análisis termogravimétrico de los compuestos 6-14

Se han realizado los análisis termogravimétricos en atmósfera de N₂ para evidenciar la existencia de huésped en la red, así como para determinar la temperatura de descomposición de los compuestos. La pérdida de estos huéspedes sucede de forma progresiva, desde temperatura ambiente hasta temperaturas mayores de los 400 K, y posteriormente, a temperaturas en torno a 500 K, tiene lugar la descomposición de las redes, como se muestra en la figura 25.

Para el compuesto **6**, a 417 K la pérdida de masa se asocia a una molécula de furano; para el compuesto **7**, a 417 K se pierde una molécula de pirrol; para el compuesto **8**, a 425 K se pierde 0.5 moléculas de dimetilpirrol; para el compuesto **9**, a 421 K se detecta 0.5 moléculas de tiofeno; para el compuesto **10**, a 450 K existe una pérdida asociada a una molécula de fenol; para el compuesto **11**, a 468 K se muestra la pérdida de 0.5 moléculas de tolueno; finalmente, a 442 K (**12**), 443 K (**13**) y 447 K (**14**)

se observa la pérdida de 0.5 moléculas de o-xileno, m-xileno, p-xileno, respectivamente.



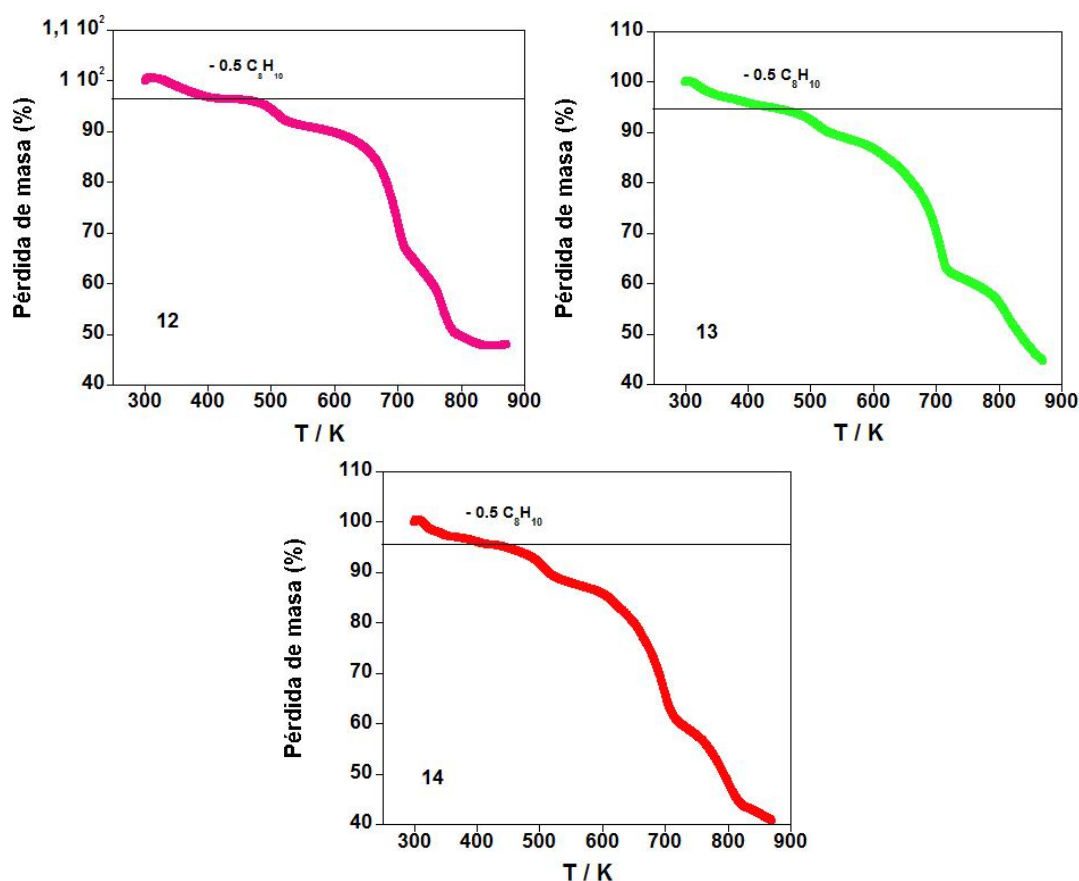


Figura 25. Análisis termogravimétrico de 6-14.

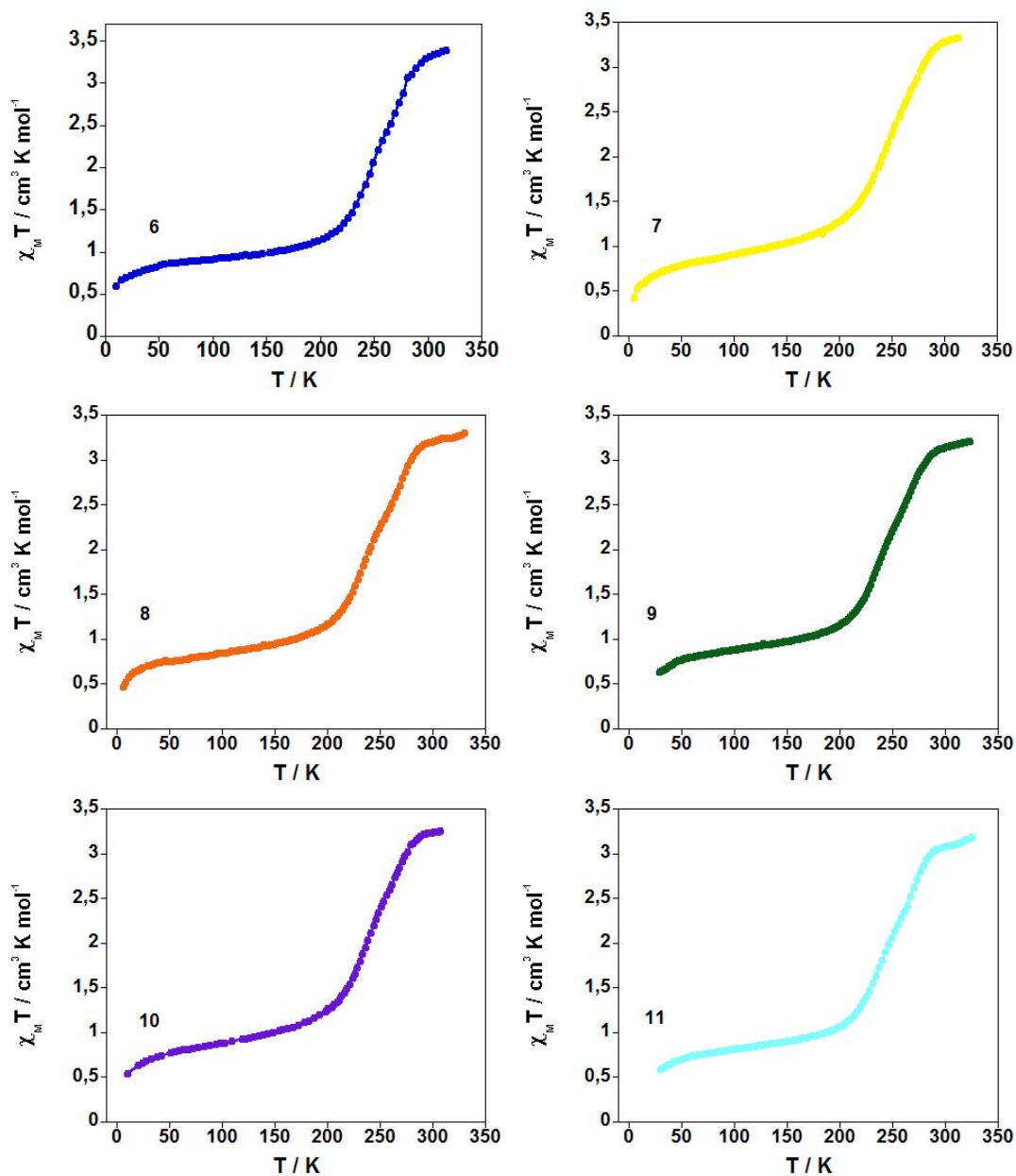
3.12. Propiedades magnéticas de los compuestos 6-14

Se llevaron a cabo las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura de los compuestos **6-14**, en el modo de calentamiento, a una velocidad de 2 K/min.

Para estos compuestos a 300 K, la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura es 3.31 (**6**), 3.30 (**7**), 3.21 (**8**), 3.15 (**9**), 3.26 (**10**), 3.1 (**11**), 3.45 (**12**), 3.47 (**13**) y 3.36 (**14**) $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. Estos valores son típicos de los centros de hierro(II) en el estado de espín alto. Conforme disminuye la temperatura de 300 a 170 K, los compuestos **6-11** presentan una transición de espín continua, con un valor de $\chi_M T$ de 1.04 (**6**), 1.08 (**7**, **10**), 1.01 (**8**), 1.02 (**9**) y 0.95 (**11**) $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. Esto significa que a dicha temperatura, dos terceras partes de los centros de hierro(II) han transitado del estado de espín alto hacia el estado de espín bajo. A temperaturas inferiores a 100 K, se hace presente el desdoblamiento a campo cero de los iones paramagnéticos de hierro(II). Finalmente, a 30 K tenemos unos

valores de $\chi_M T$ de 0.6 (6), 0.42 (7), 0.46 (8), 0.62 (9), 0.54 (10) y 0.57 (11) $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente.

Para los compuestos **12-14**, en la figura 26, se observa un comportamiento paramagnético en todo el intervalo de temperaturas, con un $\chi_M T$ de 3.45 (12), 3.40 (13) y 3.36 (14) $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, a temperatura ambiente.



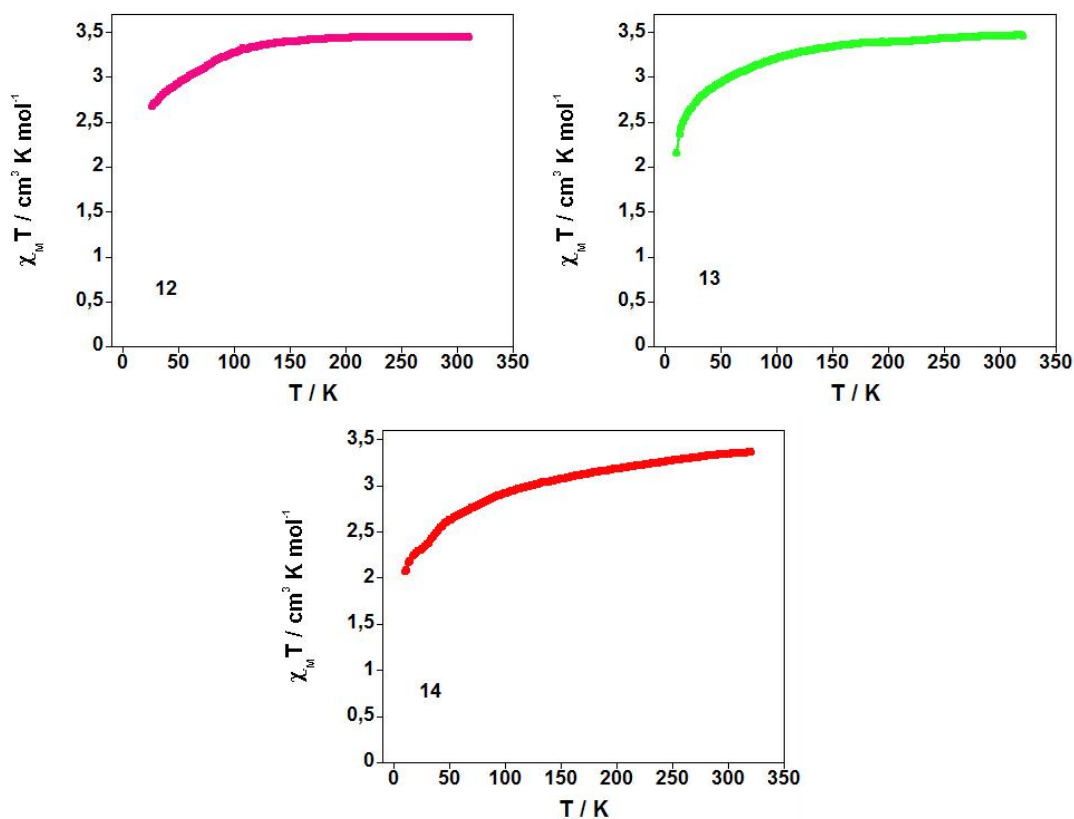


Figura 26. Gráficas de $\chi_M T$ vs. T para los compuestos 6-14.

En los compuestos que presentan la transición de espín viene acompañado un cambio de coloración notable, pasando del rojo (espín bajo) al naranja (espín alto).

3.13. Discusión

El polímero de coordinación poroso con transición de espín $\{\text{Fe}(\text{bpe})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot (0.5\text{bpe})$ (**1**) tipo clatrato de Hoffman se ha estudiado con el fin de aumentar el tamaño de poro de la red tridimensional y permitir la inclusión de moléculas orgánicas aromáticas de mayor tamaño como son la fenacina, antraceno y naftaleno. Este compuesto se presenta como un polímero capaz de albergar de manera reversible moléculas en su interior, en una analogía a las zeolitas.^[32] Dependiendo de la naturaleza de las moléculas invitadas se puede inducir un cambio en las propiedades magnéticas del compuesto. Con la inclusión de las moléculas de antraceno y naftaleno se favorece la estabilización del estado de espín alto HS ya que al entrar estas moléculas en el polímero se impide la contracción-expansión de la red anfitriona, presentando resistencia al paso del estado de espín alto HS al estado de espín bajo LS.^[30, 33] Este hecho parece reflejar una posible inclinación de las moléculas

de huésped, antraceno y naftaleno, respecto el ligando bpe, como sucede también en el caso del clatrato $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot (\text{pz})$.^[17, 30, 33]

Un segundo punto de estudio ha sido la inclusión de otras moléculas aromáticas^[34] de anillos de cinco y seis miembros (tolueno, furano, pirrol, tiofeno, xilenos,...) en la red. Los cambios en las propiedades magnéticas vienen acoplados a la adsorción de moléculas huésped a temperatura ambiente.

La familia de polímeros de coordinación porosos $\{\text{Fe}(\text{bpe})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{G}$ se ha sintetizado a partir del ligando dipiridilo bpe, iones metálicos de hierro(II) y aniones tetracianoplatinato, junto con huéspedes de naturaleza orgánica aromática.

Todos estos polímeros se sintetizan por la técnica de cristalización por difusión lenta, en dispositivos especiales diseñados para contener las distintas especies químicas. Se han resuelto las estructuras cristalinas de estos compuestos en el sistema cristalino tetragonal, en el grupo espacial $P4/mmm$. Los centros de hierro(II) presentan una simetría octaédrica axialmente distorsionada, con un entorno de coordinación tipo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_6]$. Cuatro nitrógenos procedentes de cuatro aniones $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ constituyen las posiciones ecuatoriales del octaedro y, dos nitrógenos de dos ligandos puente bpe, se coordinan al hierro(II) en las posiciones axiales, uniendo capas consecutivas de $\{\text{Fe}[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$, creando así, el polímero de coordinación poroso tridimensional $\{\text{Fe}(\text{bpe})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$.

El compuesto **2**, muestra una transición de espín muy cooperativa con un ciclo de histéresis térmico próximo a temperatura ambiente. Cuando este compuesto pierde la molécula de agua, presenta una transición de espín con histéresis térmica, desplazada a menores temperaturas. En este caso, el agua estabiliza el estado de espín bajo. En función del huésped adsorbido en la red polimérica, se modifica el comportamiento magnético del compuesto, pasando desde una transición de espín inconcinua (**4**), transición de espín continua (**6-11**), transición de espín en dos etapas (**3**), hasta una curva paramagnética (**5, 12-14**).

Se ha realizado un estudio de inclusión sobre el polímero de coordinación poroso $\{\text{Fe}(\text{bpe})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot (0.5\text{bpe})$ en el que, los cambios en las propiedades

magnéticas vienen acoplados a la adsorción de moléculas huésped a temperatura ambiente. Este compuesto muestra una gran versatilidad para incluir distintos tipos de moléculas, provocando cambios en el comportamiento magnético del mismo. Para la mayoría de moléculas adsorbidas, se trata de un proceso reversible y además, los cambios en las propiedades magnéticas, ópticas y estructurales están acoplados a la adsorción-desorción de las moléculas, a temperatura ambiente. Siguiendo esta línea y, con la intención de continuar explorando la química de inclusión de este tipo de compuestos, nacen los posteriores capítulos de tesis.

Como perspectiva de trabajo se pretende abordar el estudio del efecto producido con la inclusión de moléculas de CS₂, SO₂, halógenos (Cl₂, Br₂, I₂) sobre las propiedades magnéticas, ópticas y estructurales del polímero.

Por otro lado, se pretende también realizar un estudio de la selectividad que tiene el compuesto **1** frente a la adsorción de distintas moléculas aromáticas. Este estudio es de especial interés en la búsqueda de materiales funcionales capaces de actuar como secuestradores de moléculas contaminantes del medioambiente.^[35] Éste sería uno de los objetivos más relevantes a alcanzar a largo término en esta línea de investigación.

3.14. Bibliografía

- [1] G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science* **2002**, *298*, 1762.
- [2] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 770.
- [3] K. S. Murray, C. J. Kepert, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, *233*, 195.
- [4] S. M. Neville, B. Moubaraki, K. S. Murray, C. J. Kepert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2059.
- [5] S. Bonhommeau, G. Molnár, A. Galet, A. Zwick, J. A. Real, J. J. McGarvey, A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4069.
- [6] V. Niel, A. L. Thompson, M. C. Muñoz, A. Galet, A. S. E. Goeta, J. A. Real, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3760.
- [7] F. Mikulec, thesis, *Massachusetts Institute of Technology* (1999).
- [8] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 468.

-
- [9] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science*, **1998**, *281*, 2013.
- [10] W. C. W. Chan, S. Nie, *Science*, **1998**, *281*, 2016.
- [11] H. Mattoussi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 12142.
- [12] D. Gerion *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 8861.
- [13] J. A. Real, E. Andres, M. C. Muñoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varret, *Science*, **1995**, *268*, 265.
- [14] A. P. Alivisatos, *Science*, **1996**, *271*, 933.
- [15] a) P. Gütllich, H. A. Goodwin, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I-III* Eds., *Topics in Current Chemistry*, Springer: New York, **2004**, Vol 233-235. (b) P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 2024. (c) A. Bousseksou, G. Molnár, G. Matouzenko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4353. (d) J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, *Dalton Trans.*, **2005**, 2062. (e) J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel, M. C. Muñoz, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *236*, 121. (f) A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, M. Seredyuk, P. Gütllich, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 2661. (g) Y. Garcia, V. Niel, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, *233*, 229.
- [16] T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 119.
- [17] V. Niel, J. M. Martínez-Agudo, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3838.
- [18] V. Niel, PhD thesis, *University of Valencia, Valencia, Spain*, **2002**.
- [19] A. Galet, PhD thesis, *University of Valencia, Valencia, Spain*, **2007**.
- [20] a) T. Iwamoto in *Inclusion Compounds, Vol. 5* (Eds.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), *Oxford University Press, Oxford*, **1991**, p. 177. b) T. Iwamoto, *Chemistry of Microporous Crystals* (Eds.: T. Inui, S. Namba, T. Tatsumi), *Kodansha/Elsevier, Tokyo*, **1991**, p. 1. c) T. Soma, H. Yuge, T. Iwamoto, *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 1746; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 1665.
- [21] V. Niel, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, A. Galet, G. Levchenko, J. A. Real, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, No. 11, 2446.
- [22] a) V. Niel, A. L. Thompson, M. C. Muñoz, A. Galet, A. S. E. Goeta, J. A. Real, *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 3890–3893. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3760. b) S. Bonhommeau, G. Molnar, A. Galet, A. Zwick, J. A. Real, J. J. McGarvey, A. Bousseksou, *Angew. Chem.*, **2005**, *117*, 4137.
- [23] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J. F. Létard, D. C. Chasseau, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, *234*, 97.

- [24] a) P. Gütllich, Y. Garcia, H. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, 29, 419. b) P. Gütllich, H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 233, 1.
- [25] S. M. Neville, G. J. Halder, K. W. Chapman, M. B. Duriska, P. D. Southon, J. D. Cashion, J.-F. Létard, B. Moubaraki, K. S. Murray, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 2869.
- [26] S. M. Neville, G. J. Halder, K. W. Chapman, M. B. Duriska, B. Moubaraki, K. S. Murray, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 12106.
- [27] a) J. F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 235, 221. b) O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, 279, 44.
- [28] B. A. Leita, S. M. Neville, G. J. Halder, B. Moubaraki, C. J. Kepert, J. F. Létard, K. S. Murray, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 8784.
- [29] G. J. Halder, K. W. Chapman, S. M. Neville, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. F. Létard, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 17552.
- [30] P. D. Southon, L. Liu, E. A. Fellows, D. J. Price, G. J. Halder, K. W. Chapman, B. Moubaraki, K. S. Murray, J.-F. Létard, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 10998.
- [31] G. Agustí, S. Cobo, A. B. Gapar, G. Molnár, N. O. Moussa, P. Á. Szilágyi, V. Pálfi, C. Vieu, M. C. Muñoz, J. A. Real, A. Bousseksou, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 6721.
- [32] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Chem Rev.*, **2003**, 103, 663.
- [33] M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **2009**, 48, 4767.
- [34] a) G. J. McManus, J. J. Perry, M. Perry, B. D. Wagner, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 9094. b) B. L. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G. N. Lin, G. D. Qian, E. B. Lobkovsky, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 1693. c) B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, J. L. Jorda, D. Ananias, L. D. Carlos, J. Rocha, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **2009**, 48, 6476. d) Z. G. Xie, L. Q. Ma, K. E. de Krafft, A. Jin, W. B. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 922. e) Y. Takashima, V. Martínez Martínez, S. Furukawa, M. Kondo, S. Shimomura, H. Uehara, M. Nakahama, K. Sugimoto, S. Kitagawa, *Nat. Commun.*, **2011**, 2, 168.
- [35] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed., Wiley, New York, **2006**.

CAPÍTULO 4

POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS

BASADOS EN EL LIGANDO BPEBEN

$\{\text{Fe}(\text{bpeben})[\text{M}(\text{CN})_4]\} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{bpeben}$ (M(II))

= Pt, Pd Y Ni)

CAPÍTULO 4: POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS BASADOS EN EL LIGANDO BPEBEN $\{Fe(bpeben)[M(CN)_4]\} \cdot nH_2O \cdot 0.5bpeben$ (M(II) = Pt, Pd Y Ni)

4.1. Motivaciones y objetivos

El diseño y síntesis de polímeros de coordinación porosos basados en ligandos específicos, se ha convertido en un campo de búsqueda fértil, con buenos y variados resultados. Esta búsqueda implica la obtención de materiales multifuncionales con aplicación en los campos de catálisis, porosidad, magnetismo, luminiscencia, conductividad, sensores y óptica no lineal.

El objetivo de este capítulo es sintetizar redes porosas con una dimensión de poro mayor que los polímeros presentados en los capítulos anteriores. Para ello, se ha elegido el ligando pilar bpeben = 1,4-bis(piridin-4-il-etinil)benceno, nitrógeno dador, bis-monodentado, que presenta una longitud de 16.526 Å, como se ilustra en la figura 1.

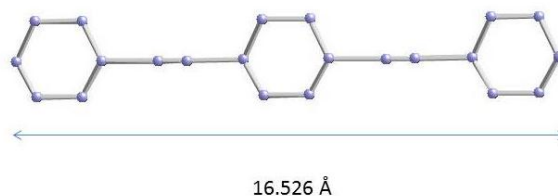


Figura 1. Distancia de enlace (Å) bpeben = 1,4-bis(piridin-4-il-etinil)benceno.

El ligando bpeben se ha utilizado para la obtención de compuestos con propiedades de luminiscencia u óptica no lineal al coordinarlo con fragmentos organometálicos.^[1-4] Ejemplos de compuestos que contengan este ligando son la familia de compuestos dinucleares $[(OC)_4(L)W]_2(\mu-bpeben)$, para L = CO, PMe_3 , PPh_3 , $P(OMe)_3$ y $P(OEt)_3$, donde el ligando bpeben actúa de ligando puente y presenta una transferencia de carga metal-ligando (MLCT).^[1] Otros ejemplos de transferencia de

carga metal-ligando son los compuestos dinucleares [fac-Re(CO)₃(PPh₃)Cl]₂(μ-bpeben) y [{fac-Re(CO)₃(2,2'-bipy)}₂(μ-bpeben)](PF₆)₂.^[5]

El compuesto trinuclear [{Re(CO)₃(μ-bpy)Br}{Re(CO)₃(μ-bpeben)Br}]₂ presenta las propiedades de luminiscencia e interacciones anfitrión-huésped.^[6]

También sobre el compuesto dinuclear [{Re^{III}(CO)₃(μ-bpeben)Br}]₂, presenta la transferencia electrónica.^[7a, 7b] Una barrera encontrada frecuentemente con las estructuras supramoleculares reside en su luminiscencia atenuada y su tiempo de vida corto, o incluso la no luminiscencia en disolución.^[8] Para incrementar el tiempo de vida de este fenómeno se introduce un grupo alquino en el ligando.^[9] La existencia de los orbitales π conjugados aumenta la deslocalización electrónica y con esto, se aumenta la luminiscencia.

Además, otra utilización de este ligando ha sido la construcción de materiales constituidos por entidades discretas porosas con fórmula Pd₃L₆ y Pd₄L₈, para L = bpeben. Debido a la reversibilidad de los enlaces de coordinación metal-ligando, es posible modificar el entorno de coordinación del ión metálico. Este equilibrio puede alterarse por variaciones de la concentración de los reactivos, temperatura, disolvente, etc.^[10, 11] A partir de iones metálicos de paladio(II), en presencia del ligando bpeben, se forman cavidades triangulares o cuadradas, como puede apreciarse en la figura 2. El disolvente es un factor importante que, en este caso, controla la estabilidad termodinámica del compuesto, ya que, el hecho de que se forme una cavidad u otra depende casi exclusivamente del disolvente utilizado. Si éste es dimetilsulfóxido, se crea la cavidad cuadrada Pd₄L₈ mientras que, si el disolvente es acetonitrilo, se forma la cavidad triangular Pd₃L₆. Estas redes son interconvertibles entre sí. Si se elimina el disolvente acetonitrilo, se constituye de nuevo la forma Pd₃L₆. Además, al eliminar el disolvente, se favorece la inclusión de otras moléculas en su interior.^[12]

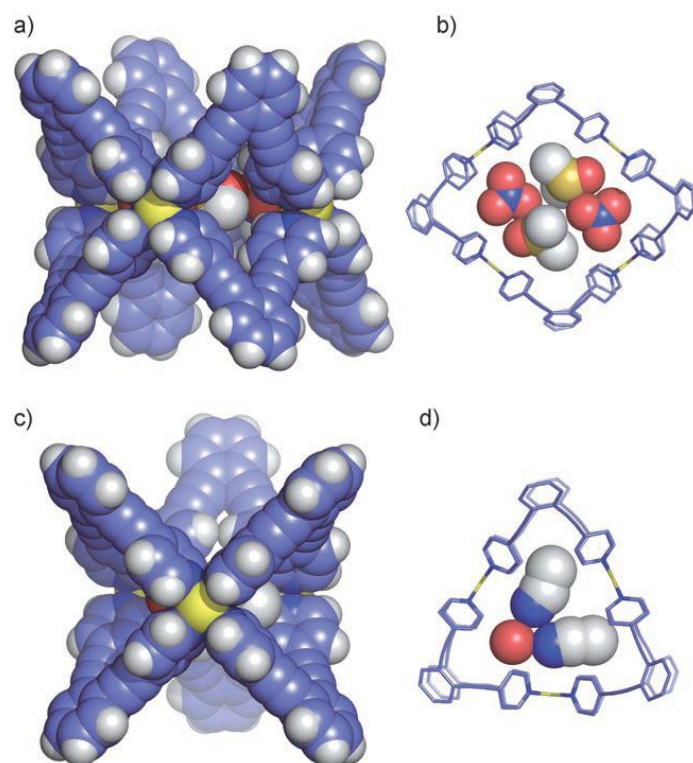


Figura 2. Estructuras cristalinas de las entidades discretas Pd_4L_8 (a, b) y Pd_3L_6 (c, d); Figuras 1a y 1c muestran la vista lateral. Código de colores: Pd (amarillo), C (azul), N (azul), H (gris); Figuras 1b y 1d muestran la vista desde arriba de la estructura y los huéspedes. Código de colores: Pd (amarillo), C (azul), N (azul) y, para los huéspedes (bolas rellenas): C (gris), N (azul), O (rojo), S (amarillo). Para mayor claridad se emiten algunos disolventes y aniones.

El polímero de coordinación basado en la sulfona-4,4'-bifenildicarboxilato de Zinc(II), enlazado por el ligando puente bpeben, forma un dímero de 3 capas interpenetradas, definidas por las capas de metal-carboxilato acoplados con el ligando pilar bpeben. Estos compuestos presentan la propiedad de adsorber gases. En el interior de su estructura, se encuentran cavidades, en las cuales pueden depositarse eficaz y rápidamente sustancias gaseosas posteriormente a la eliminación del disolvente.^[13] (figura 3).

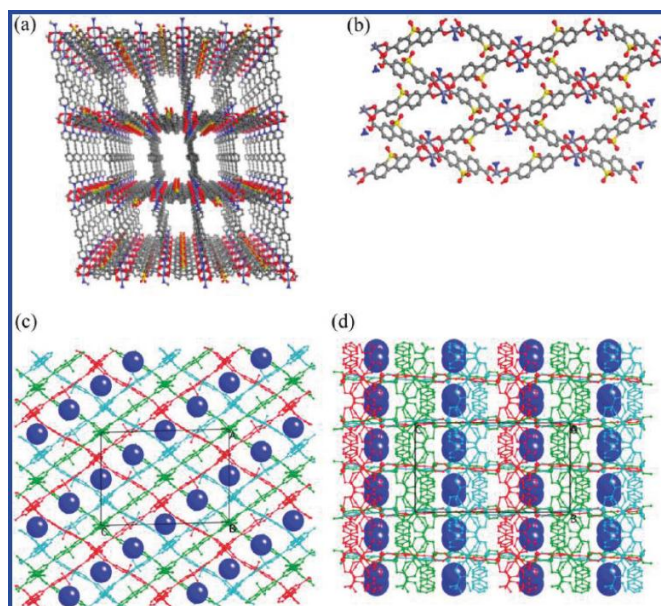


Figura 3. (a) Vista de la estructura del compuesto $[Zn_2(sbpdc)_2(bpeben)]$ entorno al eje a; (b) Estructura cristalina en el plano ac. Código de colores: Zn (agua), S (amarillo), O (rojo), N (azul), C (gris). Se han omitido hidrógenos y partes de la estructura para una mayor claridad; (c y d) Representación de las cavidades cristalinas en la estructura a lo largo de los ejes a y b, respectivamente.

Estudios recientes, revelan que el compuesto dinuclear $[{\{\eta^5-C_5Me_5\}Ir(pp)}_2(\mu-bpeben)] \cdot (CF_3SO_3)_4$, (pp = polipropileno), muestra una actividad fotoinductora sobre una nucleasa activada con un marcador antileucémico de la actividad $IC_{50} = 2.2 \mu M$. La función de este compuesto es de inhibidor en la proliferación de células cancerígenas de mama.^[14]

Para el desarrollo de un método sintético apropiado para el ligando bpeben nos hemos basado en los trabajos previos de Della Ciana y colaboradores^[15], Champness y colaboradores^[16].

En el año 1984, Della Ciana y colaboradores, sintetizaron el precursor 2-metil-4-(piridin-4-il)but-3-in-2-ol, a partir de la 4-bromopiridina, 2-metil-3-in-2-ol, los catalizadores yoduro cuproso, cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) y la base dietilamina, en atmósfera de nitrógeno. En una segunda etapa, sintetizan el precursor 4-etinilpiridina mediante hidróxido sódico y tolueno.^[15]

Partiendo de este trabajo, para la síntesis del precursor 2-metil-4-(piridin-4-il)but-3-in-2-ol hemos realizado cambios sobre los reactivos de partida, como son: tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0), 4-yodopiridina, N,N-diisopropiletilamina. También ha

variado la temperatura, el tiempo de reacción y la atmósfera de Argon. En la segunda etapa, hemos molturado el hidróxido sódico y variado el tiempo de reacción.

En una tercera etapa, en 1999, Champness y colaboradores, una vez obtenida la 4-etinilpiridina, añaden a la 4-etinilpiridina, 1,4-diyodobenceno junto con los catalizadores bromuro cuproso, cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) y la base trietilamina (seca), en atmósfera de nitrógeno.^[16] Nosotros trabajamos en Argon.

En el presente capítulo, se propone un método mejorado de todas las etapas para la síntesis orgánica del ligando bpeben. Seguidamente, se describe la estructura y propiedades magnéticas, de los polímeros de coordinación porosos octaédricos de hierro(II) con transición de espín capaces de albergar moléculas orgánicas. Se pretende estudiar la influencia que ejercen las moléculas de disolvente, incluidas durante la síntesis, en las cavidades de la red polimérica $\{Fe(bpeben)[M(CN)_4]\} \cdot 0.5bpeben \cdot nH_2O$, para $M(II) = Pt, Pd, Ni$, sobre la transición de espín. Más adelante, en un futuro estudio, se abordará la química de inclusión de otras moléculas que puedan dar lugar a la presencia de multifuncionalidad en la red.

4.2. Síntesis y caracterización química del ligando 1,4-bis(piridin-4-il-etinil)benceno (bpeben)

La síntesis orgánica del ligando 1,4-bis(piridin-4-il-etinil)benceno se ha realizado bajo atmósfera de Argon en un proceso de tres etapas. Todos los balones de reacción son acondicionados previamente, purgando exhaustivamente el sistema mediante dos ciclos, en los cuales, se aplica un vacío continuado acompañado de un flujo constante de Argon. De este modo, se evita la presencia de oxígeno en el medio de reacción. El agua también se desoxigena, burbujeando Argon durante 15 minutos dentro de un baño de ultrasonidos.

En la primera etapa, se sintetiza el precursor 2-metil-4-(piridin-4-il)but-3-in-2-ol utilizando un balón de fondo redondo de tres bocas cuyo volumen es de 100 mL. En el balón, se introduce la molécula orgánica 4-yodopiridina (500 mg, 2.439 mmol) junto con los catalizadores de yoduro cuproso (4.64 mg, 0.024 mmol) y tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) (1.41 mg, 0.001 mmol). Estos catalizadores son

fotosensibles a la luz y podrían llegar a descomponerse. Por este motivo se cubre el balón de reacción con papel de aluminio. Posteriormente, se adiciona el agua desoxigenada (12.5 mL), que actúa como medio de disolución y se agita la mezcla de reacción. Transcurridos unos minutos, se introduce, mediante una jeringa, el reactivo 2-metilbut-3-in-2-ol (357.4 μ L , 3.659 mmol) y con otra jeringa, se añade la base N, N-diisopropiletilamina (637.3 μ L, 3.659 mmol). Tras la adición de la base se observa un cambio de color en la reacción, pasando de un color amarillento pardo hacia un naranja-rojizo. El sistema experimental queda bajo corriente de Argon. Es en este momento cuando se inicia la reacción. El balón de reacción se calienta a la temperatura de 343 K durante 24 horas.

Una vez finalizada la reacción se procede a la extracción y purificación del precursor 2-metil-4-(piridin-4-il)but-3-in-2-ol. La disolución resultante se filtra mediante una placa filtrante a vacío con el fin de eliminar los catalizadores e impurezas. La extracción del 2-metil-4-(piridin-4-il)but-3-in-2-ol se realiza con éter (30 mL/extracción; 3 extracciones). Una vez bien separadas las fases, orgánica y acuosa, la fase etérea se incorpora a un erlenmeyer donde se adiciona sulfato magnésico para eliminar las posibles trazas de agua que hayan podido quedar en la fase orgánica. Finalmente, evaporando la fase orgánica a presión reducida en un rotavapor se obtiene el precursor 2-metil-4-(piridin-4-il)but-3-in-2-ol, con una pureza elevada y un rendimiento de 77%. El 2-metil-4-(piridin-4-il)but-3-in-2-ol presenta una coloración amarilla en estado sólido.

El precursor obtenido se caracteriza por resonancia magnética de protón ($^1\text{H-NMR}$). Los desplazamientos para este precursor a 300 MHz en cloroformo deuterado (CDCl_3) son $\delta(1) = 8.561$ ppm (2H, d) correspondientes a los dos hidrógenos más próximos al nitrógeno; $\delta(2) = 7.272$ ppm (2H, d) para los siguientes hidrógenos bencénicos; $\delta(3) = 1.627$ ppm (6H, s) para los hidrógenos asociados a los grupos metilo, como se muestra en el esquema 1. El hidrógeno correspondiente al grupo hidroxilo, generalmente aparece como un singulete amplio de baja intensidad. En este caso no se ha detectado su presencia, es decir, se enmascara con la línea base. Pollagi y colaboradores, confirman los desplazamientos de resonancia magnética de protón

$\delta(1) = 8.54$ ppm (2H, d), $\delta(2) = 7.26$ ppm (2H, d) y $\delta(3) = 1.62$ ppm (6H, s).^[17] Los valores de referencia concuerdan con nuestros valores experimentales.

¹ H-NMR	δ (ppm)	Nº de hidrógenos	Asignación
1	8.561	2H	-CH (doblete)
2	7.272	2H	-CH (doblete)
3	1.627	6H	-CH ₃ (singulete)

Esquema 1. Desplazamientos de protón experimentales resueltos por resonancia magnética nuclear (¹H-NMR) a 300 MHz del precursor 2-metil-4-(piridin-4-il)but-3-in-2-ol en CDCl₃.

Para la segunda etapa, en un balón de dos bocas de 100 mL, se introduce el precursor 2-metil-4-(piridin-4-il)but-3-in-2-ol (1g, 6.204 mmol) y se le añade hidróxido sódico molturado (372.21 mg, 9.305 mmol) utilizando como medio de disolución el tolueno previamente secado con cloruro de calcio (3% m/V) y almacenado en tamiz molecular (40 mL). Se pone a reflujo la mezcla de reacción a 389 K, mediante un baño de aceite, durante 4 horas. Seguidamente, se filtra en caliente sobre papel y se deja evaporar en vitrina sobre un cristizador. Transcurridas 4 horas, se obtiene el segundo precursor, 4-etinilpiridina en estado sólido, de color amarillo, con un rendimiento de 53%. El sólido se caracteriza por resonancia magnética nuclear de protón en CdCl₃, observándose señales a desplazamientos $\delta(1) = 8.597$ ppm (2H, d) correspondientes a los hidrógenos más próximos al átomo de nitrógeno; $\delta(2) = 7.349$ ppm (2H, d) correspondientes a los siguientes hidrógenos en posición aromática; $\delta(3) = 3.293$ ppm (1H, s) correspondiente al hidrógeno del grupo acetileno. Estos valores se muestran en el esquema 2. Los valores de δ medidos para este precursor son del orden de los observados por Champness y colaboradores, siendo estos: $\delta(1) = 8.62$ ppm (2H, d), $\delta(2) = 7.36$ ppm (2H, d) y $\delta(3) = 3.41$ ppm (1H, s).^[16]

Este precursor presenta una gran volatilidad, por lo que es necesario proceder de inmediato con la siguiente etapa.

¹ H-NMR	δ (ppm)	Nº de hidrógenos	Asignación
1	8.597	2H	-CH (doblete)
2	7.349	2H	-CH (doblete)
3	3.293	1H	-CH (singulete)

Esquema 2. Desplazamientos de protón experimentales resueltos por resonancia magnética nuclear (¹H-NMR) a 300 MHz del precursor 4-etinilpiridina en CDCl₃.

En la tercera etapa se introducen, en un balón de 2 bocas de 25 mL cubierto con papel de aluminio, la molécula orgánica 4-etinilpiridina (352 mg, 3.414 mmol) junto con el reactivo 1,4-diyodobenceno (545 mg, 1.652 mmol) y los catalizadores cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) y bromuro cuproso. Sobre esta mezcla en agitación se adiciona la trietilamina (5.781 mL), la cual actúa como base y como medio de reacción. Posteriormente, se calienta la mezcla hasta 333 K durante 1 hora y a 363 K por un tiempo de 2 días. Ya finalizada la reacción, se filtra en caliente sobre placa filtrante y se deja evaporar la trietilamina. El precipitado resultante se disuelve en diclorometano y se lava esta fase orgánica con una disolución acuosa saturada de K₂CO₃ (30 mL). Se filtra y se recibe el filtrado en un embudo de decantación para que las fases queden separadas. La fase orgánica se seca con sulfato sódico y se concentra bajo presión reducida. Finalmente, se obtiene el producto 1,4-bis(piridin-4-il-etinil)benceno, con un rendimiento de 30%, que es un sólido de aspecto marrón y se caracteriza por los desplazamientos de ¹H-NMR con: δ(1) = 8.624 ppm (4H, d), para los hidrógenos más próximos a la posición del átomo de nitrógeno; δ(2) = 7.389 ppm (4H, d), para los hidrógenos contiguos; δ(3) = 7.561 ppm (4H, s), para los hidrógenos en posición bencénica, tal y como se ilustra en el esquema 3. Estos valores de δ experimentales se han confrontado los desplazamientos de protón, predichos para esta molécula,^[18] existiendo una buena correlación entre ellos, con: δ(1) = 8.62 ppm (4H, d), δ(2) = 7.39 ppm (4H, d) y δ(3) = 7.57 ppm (4H, s).

¹ H-NMR	δ (ppm)	Nº de hidrógenos	Asignación
1	8.624	4H	-CH (dd)
2	7.389	4H	-CH (dd)
3	7.561	4H	-CH (s)

Esquema 3. Desplazamientos de protón experimentales resueltos por resonancia magnética nuclear (¹H-NMR) a 300 MHz de 1,4-bis(piridin-4-il-etinil)benceno en CDCl₃.

A continuación se ilustra en la figura 4, el diagrama de flujo de la síntesis del ligando 1,4-bis(piridin-4-il-etinil)benceno (bpeben).

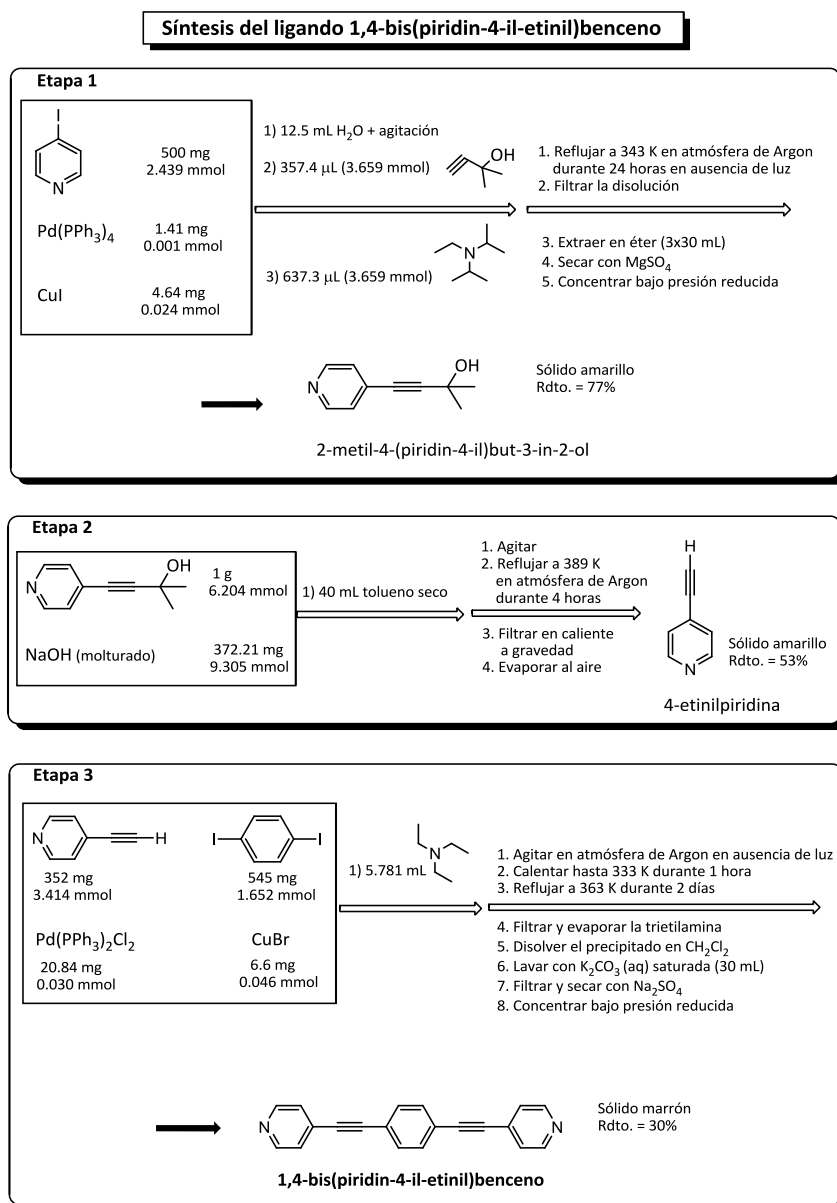


Figura 4. Diagrama de flujo de la síntesis del ligando 1,4-bis(piridin-4-il-etinil)benceno (bpeben).

4.3. Síntesis y caracterización química de los polímeros de coordinación porosos {Fe(bpeben)[M(CN)₄]}·nH₂O·0.5bpeben (n = 1.5 y M = Pt (1); n = 0 y M = Pt (2); n = 1.5 y M = Pd (3); n = 0 y M = Pd (4); n = 2 y M = Ni (5); n = 0 y M = Ni (6))

La composición química de los polímeros de coordinación porosos **1-6** se muestra en la tabla 1.

{Fe(bpeben)[M(CN)₄]}·nH₂O·0.5bpeben	nH₂O	M	bpeben = C₂₀H₁₂N₂
{Fe(bpeben)[Pt(CN)₄]}·0.5bpeben·1.5H₂O (1)	1.5	Pt	0.5
{Fe(bpeben)[Pt(CN)₄]}·0.5bpeben (2)	0	Pt	0.5
{Fe(bpeben)[Pd(CN)₄]}·0.5bpeben·1.5H₂O (3)	1.5	Pd	0.5
{Fe(bpeben)[Pd(CN)₄]}·0.5bpeben (4)	0	Pd	0.5
{Fe(bpeben)[Ni(CN)₄]}·0.5bpeben·2H₂O (5)	2	Ni	0.5
{Fe(bpeben)[Ni(CN)₄]}·0.5bpeben (6)	0	Ni	0.5

Tabla 1. Composición y códigos de los polímeros de coordinación porosos {Fe(bpeben)[M(CN)₄]}·0.5bpeben·nH₂O para M(II) = Pt, Pd y Ni.

El polímero de coordinación **1**, se ha sintetizado a partir de la técnica de cristalización por difusión lenta en un dispositivo especial de tres tubos, por el cual se han obtenido monocristales de calidad suficiente para ser caracterizados por difracción de rayos X. Este dispositivo consta de tres tubos, donde los extremos tienen dimensiones (L = 110 mm, Φ_{externo} = 10 mm) y el tubo central presenta dimensiones mayores (L = 150 mm, Φ_{externo} = 20 mm), puesto que el ligando bpeben es muy insoluble y se necesita mayor volumen para que difunda a través del dispositivo de cristalización. Estos tubos quedan conectados entre sí horizontalmente, separados por una distancia de 2 cm por tubos de diámetro externo Φ_{externo} = 10 mm. El dispositivo tiene un volumen total de 34 mL y se muestra en el esquema 4.



Esquema 4. Dispositivo especial para la cristalización del compuesto **1**.

Para la cristalización del polímero de coordinación **1** se procede de la siguiente manera: En un tubo del extremo se introduce una disolución acuosa (0.5 mL) de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (40 mg, 0.102 mmol) junto con una pequeña cantidad de ácido ascórbico para evitar la oxidación del hierro. El siguiente tubo contiene una disolución metanólica (12 mL) del ligando bpeben (28.6 mg, 0.102 mmol). En el último tubo, se introduce una disolución acuosa (1 mL) de $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (44 mg, 0.102 mmol). Finalmente, el tubo se rellena con metanol (20.5 mL). Transcurridas seis semanas se obtiene el polímero de coordinación **1** en forma de monocristales de color anaranjado, con un rendimiento de 25%.

Solamente ha sido posible la cristalización del polímero de coordinación **1**. Los intentos de cristalización de los demás compuestos han sido infructuosos. No obstante, se ha sintetizado el polvo microcristalino de los compuestos **1**, **3** y **5**, tal y como se detalla a continuación.

En un matraz de fondo redondo de 250 mL de capacidad, se introduce una disolución metanólica (100 mL) que contiene la sal de hierro(II) $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100 mg, 0.296 mmol) junto con el ligando bpeben (83.05 mg, 0.296 mmol). Con ultrasonidos se elimina cualquier turbidez que pueda existir en la disolución. Sobre esta disolución se añade a una velocidad de 1 mL/min, a través de un perfusor, la correspondiente sal de $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (127.81 mg, 0.296 mmol), $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (85.53 mg, 0.296 mmol) y $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (71.38 mg, 0.296 mmol), para **1**, **3** y **5**, respectivamente. Una vez filtrados, lavados con una solución metanol-agua (1:1) y secados al aire, los polvos microcristalinos presentan una coloración naranja-amarillenta. Los compuestos **1**, **3** y **5** se obtienen con un rendimiento de 60%.

El polvo microcristalino de los compuestos **2**, **4** y **6** se obtiene al deshidratar los compuestos **1**, **3** y **5**, respectivamente, en estufa a 433 K durante 30 minutos. El análisis termogravimétrico corrobora que la deshidratación es completa.

Los resultados experimentales de los análisis elementales de C, H, N para los compuestos **1-6** concuerdan con los porcentajes de C, H, N calculados para las fórmulas propuestas, con una desviación para todos los análisis elementales

presentados de %C 0.26, %H 0.21, %N 0.25 y un alcance validado de %C 0.5-94.7, %H 0.5-7.6, %N 0.5-23. La compilación de estos datos se muestra en la tabla 2.

{Fe(bpeben)[Pt(CN)₄]}·0.5bpeben·1.5H₂O (1) C₃₄H₂₁FeN₇O_{1.5}Pt (cristales)	%C	%H	%N
teórico	50.89	2.64	12.22
experimental	50.41	2.96	11.87
{Fe(bpeben)[Pt(CN)₄]}·0.5bpeben·1.5H₂O (1) C₃₄H₂₁FeN₇O_{1.5}Pt	%C	%H	%N
teórico	50.89	2.64	12.22
experimental	50.49	2.81	11.92
{Fe(bpeben)[Pt(CN)₄]}·0.5bpeben (2) C₃₄H₁₈FeN₇Pt	%C	%H	%N
teórico	52.66	2.34	12.64
experimental	52.49	2.41	12.57
{Fe(bpeben)[Pd(CN)₄]}·0.5bpeben·1.5H₂O (3) C₃₄H₂₁FeN₇O_{1.5}Pd	%C	%H	%N
teórico	57.21	2.97	13.74
experimental	57.09	2.61	13.17
{Fe(bpeben)[Pd(CN)₄]}·0.5bpeben (4) C₃₄H₁₈FeN₇Pd	%C	%H	%N
teórico	59.46	2.64	14.28
experimental	59.19	2.61	14.17
{Fe(bpeben)[Ni(CN)₄]}·0.5bpeben·2H₂O (5) C₃₄H₂₂FeN₇NiO₂	%C	%H	%N
teórico	60.49	3.28	14.52
experimental	60.12	3.08	14.27
{Fe(bpeben)[Ni(CN)₄]}·0.5bpeben (6) C₃₄H₁₈FeN₇Ni	%C	%H	%N
teórico	63.90	2.84	15.34
experimental	63.49	2.81	15.27

Tabla 2. Análisis elemental de C, H, N teórico y experimental de los compuestos 1-6.

La proporción de metales en estos compuestos se determinó a partir de microscopía electrónica de barrido mediante dispersión de energías de rayos X (EDXA), mostrando una relación Fe:M (1:1), la cual se especifica en la tabla 3.

Relación Fe:Pt (1) cristales	Fe (% atómico)	Pt (% atómico)	Fe:Pt (4)	Fe (% atómico)	Pd (% atómico)
teórico	50	50	teórico	50	50
experimental	49.7	50.3	experimental	49.4	50.6
Relación Fe:Pt (1)	Fe (% atómico)	Pt (% atómico)	Fe:Ni (5)	Fe (% atómico)	Ni (% atómico)
teórico	50	50	teórico	50	50
experimental	49.7	50.3	experimental	48.9	51.1
Relación Fe:Pt (2)	Fe (% atómico)	Pt (% atómico)	Fe:Ni (6)	Fe (% atómico)	Ni (% atómico)
teórico	50	50	teórico	50	50
experimental	49.7	50.3	experimental	48.9	51.1
Relación Fe:Pt (3)	Fe (% atómico)	Pd (% atómico)			
teórico	50	50			
experimental	49.4	50.6			

Tabla 3. Proporción de metales en los compuestos 1-6 deducido a partir de medidas de microscopía electrónica de barrido por dispersión de rayos X (EDXA).

Las bandas más características de los compuestos **1-6** en el infrarrojo son la vibración de tensión del triple enlace $\nu(-M-C\equiv N-)$ situada a 2166 cm^{-1} (**1, 2**), 2166 cm^{-1} (**3, 4**), 2158 cm^{-1} (**5, 6**) y la vibración del enlace $\nu(-C=N-)$ de los anillos aromáticos localizada a 1515 cm^{-1} (**1-6**).

4.4. Estructura cristalina del compuesto **1**

La estructura cristalina del polímero de coordinación poroso $\{\text{Fe}(\text{bpeben})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot 0.5\text{bpeben} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) se ha caracterizado por difracción de rayos X sobre monocristal y ha sido resuelta a 120 K, en el sistema cristalino tetragonal, en el grupo espacial P4/mmm, al igual que para los polímeros análogos de piracina y bpe, presentados en capítulos anteriores. Una selección de los datos cristalográficos para el compuesto **1** se muestra en la tabla 4.

	1
<i>T</i> (K)	120
Fórmula empírica	C ₃₄ H ₂₁ N ₇ FePtO _{1.5}
<i>Mr</i> (g·mol ⁻¹)	802.52
Sistema cristalino	tetragonal
Grupo espacial	P 4/mmm
<i>a</i> = <i>b</i> (Å)	7.141(3)
<i>c</i> (Å)	20.489(4)
<i>V</i> (Å ³)	1044.8(4)
<i>Z</i>	1
<i>D_c</i> (mg·cm ⁻³)	1.275
<i>F</i> (000)	390
μ (Mo-K α) (mm ⁻¹)	0.71073
Tamaño del cristal (mm)	0.04x0.04x0.02
No. de reflexiones únicas	829
No. de reflexión [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	796
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0726
<i>wR</i> [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.2102
<i>S</i>	1.043

Tabla 4. Datos cristalográficos para el compuesto **1**.

Los átomos de hierro(II) en el compuesto **1** presentan un entorno de coordinación octaédrico, donde los átomos de nitrógeno de los grupos ciano en los aniones planocuadrados $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ ocupan las posiciones ecuatoriales de los octaedros tipo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_6]$. Cuatro átomos de hierro(II) quedan coordinados por cada anión $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$, constituyendo una red bidimensional $\{\text{Fe}[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}_\infty$ formada por uniones M-CN-Fe en el plano (001), originando la entidad $[\text{Fe}_2\text{Pt}_2]$. Los ligandos puente bpeben

ocupan las posiciones axiales del octaedro de coordinación del hierro(II), actuando como ligando pilar y conectando capas consecutivas a lo largo de la dirección [001], generándose de este modo, la red polimérica tridimensional. Se originan canales paralelos en las direcciones [100] y [010], quedando definidos por las distancias Fe-Fe a través del ligando axial bpeben y los aniones $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$, presentando un tamaño de poro de $20.489(4) \times 7.141(3) \text{ \AA}^2$ en el estado de espín bajo. En el interior de estos canales se sitúa media molécula de ligando bpeben y 1.5 moléculas de agua por átomo de hierro(II).

La figura 5 ilustra parte de la estructura cristalina del compuesto **1**. Esta representación es consistente con la fórmula molecular propuesta. En esta representación se dibujan las dos orientaciones ortogonales posibles [100] y [010] de la red anfitriona y el huésped (generada por las rotaciones del eje C_4). El volumen accesible de la red sin enclatrar es de 511 \AA^3 , que corresponde al 48.9% del volumen de la celda unidad a 120 K ($1044.8(4) \text{ \AA}^3$), y es dos órdenes de magnitud mayor que lo observado para el caso de los polímeros con los ligandos pilar azpy, bpe y bpac, presentados anteriormente.

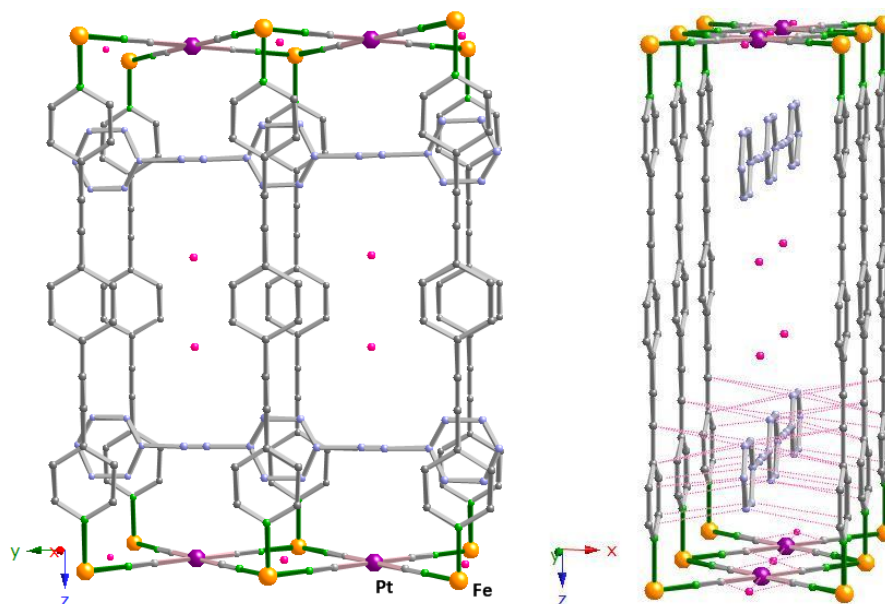


Figura 5. Vista de un fragmento de la estructura cristalina del compuesto **1** a lo largo de las direcciones [100] y [010], izqda. y dcha., respectivamente. Código atómico Fe (amarillo), Pt (violeta), N (verde), C (gris), rosa (moléculas de agua).

Las moléculas de agua están fuertemente desordenadas en los poros de la estructura, incluso a 120 K y han sido modeladas. También, conviene mencionar que

200

las moléculas de bpeben enclatradas en el polímero presentan cierto desorden estructural.

Los centros de hierro(II) presentan una simetría octaédrica axialmente distorsionada. Las distancias de enlace Fe-N_{axial} y Fe-N_{ecuatorial} son valores consistentes para un estado de espín bajo, siendo Fe-N(1)_{axial} = 1.981(17) Å y Fe-N(2)_{ecuatorial} = 1.919(14) Å, respectivamente.

Las moléculas huésped de ligando bpeben interactúan con la red anfitriona, concretamente con las moléculas de ligando bpeben en posición axial. Estas interacciones intermoleculares anfitrión-huésped son débiles, mostrando los contactos intermoleculares C...N [3.559-3.867 Å] y C...C [3.691-3.824 Å]. En la tabla 5 se recogen las distancias de enlace Fe-N del octaedro de coordinación y Pt-C, junto con los contactos intermoleculares. Las moléculas de agua interactúan con el grupo ciano unido al platino y también con el platino.

Compuesto 1	120 K
Fe-N(1) axial	1.981(17)
Fe-N(2) ecuatorial	1.919(14)
Pt-C(8) (CN)	1.934(19)
Contactos intermoleculares anfitrión-huésped	
C(polímero)...C(bpeben)	3.691-3.824
C(polímero)...N(bpeben)	3.599-3.867
Pt...OH ₂	3.570
C(8)(CN-Pt)...OH ₂	2.593

Tabla 5. Distancias de enlace [Å] y contactos intermoleculares anfitrión-huésped en el compuesto 1.

Todos los intentos de cristalización de los polímeros **3** y **5** no han resultado exitosos. Teniendo en cuenta los datos analíticos de estos polímeros (IR, (EDXA) energía de dispersión de rayos X por microanálisis y análisis elemental de C, H, N) es razonable proponer una estructura similar a la resuelta para el compuesto **1**. En la figura 6 del siguiente apartado se presentan los difractogramas de rayos X sobre polvo microcristalino para **1-6**, donde cabe destacar la gran similitud entre ellos.

4.5. Difractogramas de rayos X sobre polvo microcristalino de los compuestos 1-6

Los difractogramas de rayos X en polvo registrados a 293 K para **1-6** (figura 6), son muy similares, con los picos más significativos situados a $2\theta = 4.2^\circ$, 8.5° , 12.75° , 17.20° , 18.04° , 19.50° , 21.5° y 24.9° . Los picos situados a 4.2° corresponden a la separación entre los planos definidos por $\{\text{Fe}[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}_\infty$.

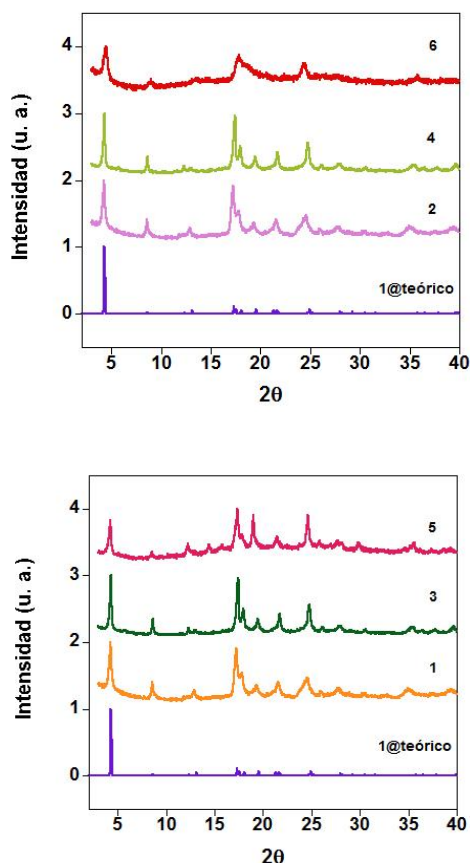


Figura 6. Difractogramas en polvo para **2, 4, 6** vs. **1** teórico (arriba); Difractogramas en polvo para **1, 3, 5** vs. **1** teórico (abajo) medidos a 293 K.

4.6. Análisis termogravimétrico de los compuestos 1, 3 y 5

En la figura 7 se muestran los análisis termogravimétricos de los compuestos **1, 3** y **5**. Los análisis se han realizado en atmósfera de nitrógeno para evidenciar la existencia de moléculas de disolvente (agua) y huésped (bpeben) en los compuestos **1, 3** y **5**, así como para determinar la temperatura de descomposición de los mismos.

Los compuestos presentan análisis termogravimétricos muy similares. Cabe destacar la pérdida progresiva de moléculas de agua desde temperatura ambiente hasta los 400 K, seguida de la descomposición de la red en varias etapas, que tiene

lugar en el intervalo comprendido entre 500-800 K. Para los polímeros **1** y **3**, existe una pérdida de masa asociada a 1.5 moléculas de agua mientras que, para **5** se pierden 2 moléculas de agua.

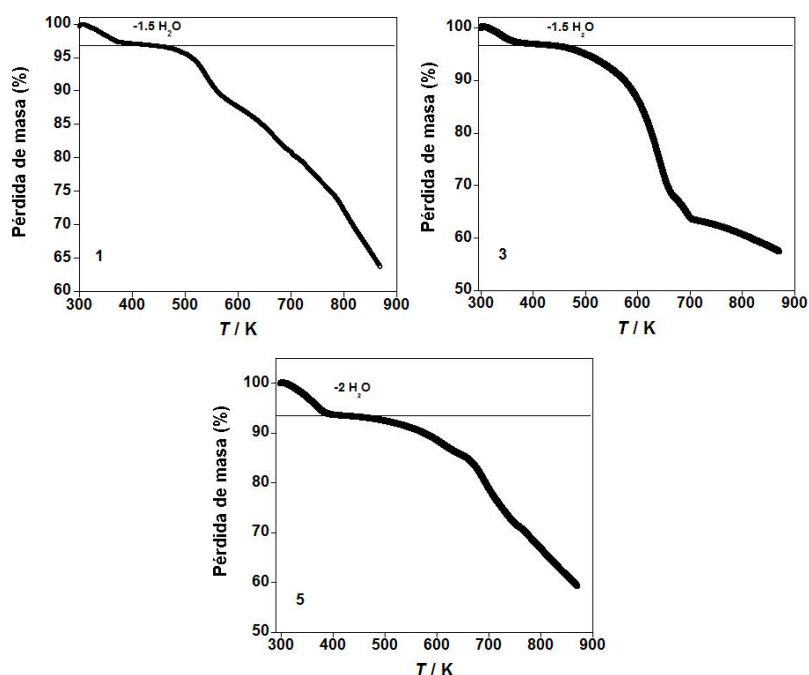
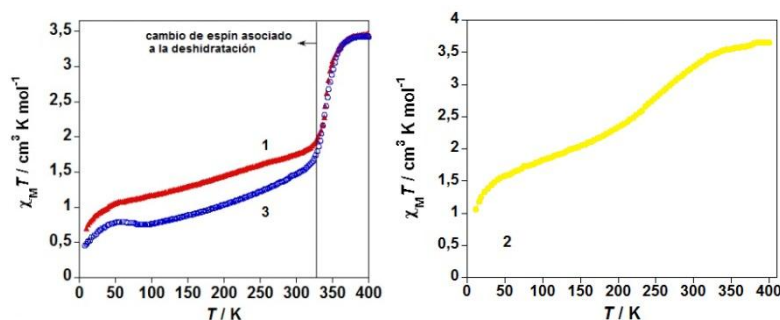


Figura 7. Análisis termogravimétrico de los compuestos **1**, **3** y **5**.

4.7. Propiedades magnéticas de los compuestos 1-6

Se ha registrado la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para los compuestos **1-6** en los modos de calentamiento y de enfriamiento, a una velocidad de 2 K/min. En la figura 8 se muestran las propiedades magnéticas de **1-6** expresadas como $\chi_M T$ vs. T , donde χ_M es la susceptibilidad magnética molar y T la temperatura.



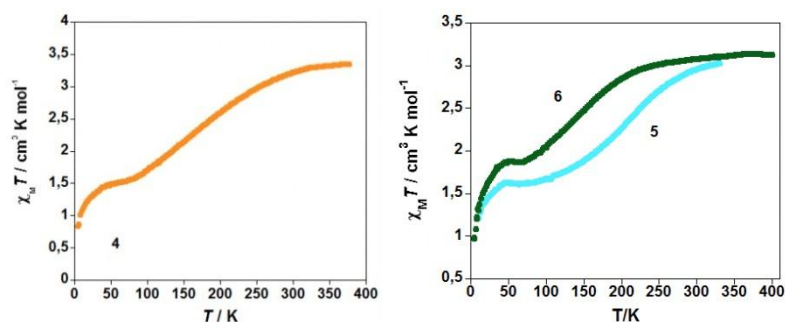


Figura 8. Gráficas de $\chi_M T$ vs. T para los compuestos 1-6.

A 300 K, el producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura $\chi_M T$ para el compuesto **1** es de $1.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Este valor implica que gran parte de los centros octaédricos de hierro(II) aún permanecen en el estado de espín bajo (LS). Este hecho se ha confirmado por espectroscopia Mössbauer y se describirá con detalle en el siguiente apartado. Conforme se calienta de 300 a 400 K el valor de $\chi_M T$ aumenta de forma abrupta hasta $3.65 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Este valor está comprendido dentro del intervalo esperado para un 100% de los átomos de hierro(II) en el estado de espín alto (HS). Esta variación brusca no se debe al fenómeno de la transición de espín térmicamente inducida sino más bien, a la deshidratación del compuesto **1** y a la transformación simultánea en el compuesto **2**.

El compuesto **2** exhibe una transición de espín continua e incompleta en el intervalo de 300-100 K. A temperaturas inferiores, el valor de la susceptibilidad magnética decrece hasta $0.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ debido al desdoblamiento a campo cero de los centros de hierro paramagnéticos que permanecen en el estado de espín alto.

Los compuestos **3** y **4** presentan un comportamiento magnético similar a **1** y **2**, respectivamente, salvo que a 300 K el valor de $\chi_M T$ es de $1.48 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**3**). A esta temperatura la mayoría de los centros de hierro(II) permanecen en LS. Al calentar hasta 400 K, $\chi_M T$ aumenta drásticamente hasta $3.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Este aumento de $\chi_M T$ es debido a la deshidratación progresiva de **3** y a la formación simultánea de **4**.

El compuesto **4** presenta una transición de espín continua e incompleta en el intervalo de 300-70 K. A temperaturas menores, el valor de $\chi_M T$ disminuye hasta $0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ por el desdoblamiento a campo cero (ZFS) del estado $S = 2$ de los centros metálicos que permanecen en la configuración de espín alto.

El compuesto **5** a 300 K muestra un valor de $\chi_M T$ alrededor de $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. A 100 K, la susceptibilidad magnética disminuye paulatinamente hasta $1.66 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ debido a la transición de espín inducida térmicamente de la mitad de los hierros(II). Además, a menores temperaturas se observa el ZFS de los iones remanentes en el estado de espín alto. Una vez deshidratado el compuesto **5** se obtiene el polímero de coordinación **6**, que presenta un comportamiento magnético similar con la diferencia de que la temperatura de transición térmica es 50 K menor.

4.8. Medidas de calorimetría diferencial de barrido de los compuestos **1**, **3** y **5**

Las medidas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se muestran en la figura 9. Para todos los polímeros, se observan dos picos, correspondientes a la deshidratación y a la descomposición del polímero. Estos picos coinciden con los saltos mostrados en los análisis termogravimétricos de **1**, **3** y **5**.

En torno a 348 K, tiene lugar la pérdida progresiva de las moléculas de agua. Además, aparece otro pico centrado a 650-675 K asociado a la descomposición de la red polimérica, la cual se inicia a 500 K y continúa hasta valores cercanos a 800 K.

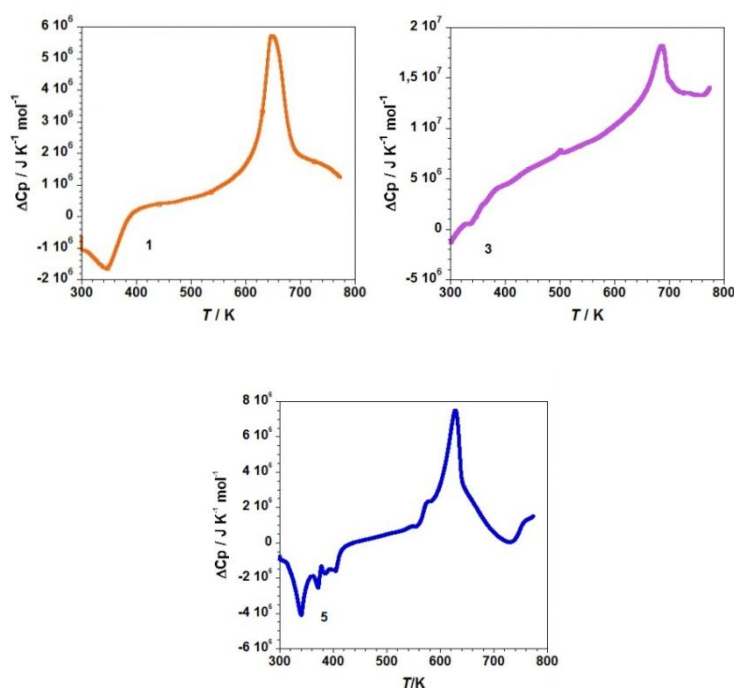


Figura 9. Dependencia térmica del calor específico molar respecto la temperatura para el compuesto **1** deducido a partir de medidas de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

4.9. Espectroscopia Mössbauer del compuesto 1

Las medidas de espectroscopia Mössbauer han sido realizadas a 295 K y 86 K, para el compuesto **1** y se muestran en la figura 10.

Para el compuesto **1**, se observan fracciones residuales de especies en los estados de espín alto HS y espín bajo LS a temperaturas bajas y altas, respectivamente.

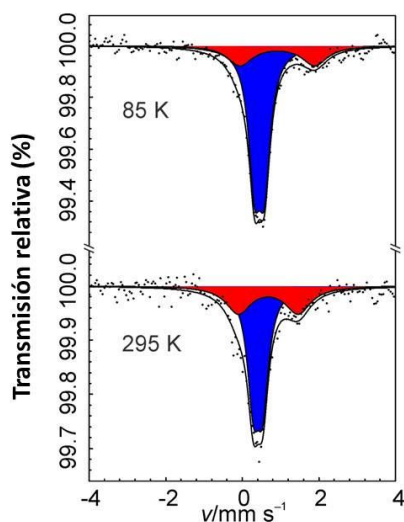


Figura 10. Espectro Mössbauer del compuesto **1** medido a 295 K y 86 K.

Para el compuesto **1**, a 300 K el valor de $\chi_M T$ es de aproximadamente $1.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, lo cual nos informa que la mayor parte de los centros octaédricos de hierro(II) permanecen en el estado de espín bajo. Cabría esperar un valor comprendido entre $3.1\text{-}3.85 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ para un porcentaje de átomos de hierro(II) en el estado de espín alto del 100%. El espectro Mössbauer recogido a 295 K para **1**, presenta dos dobletes. El desplazamiento isomérico δ (respecto al $\alpha\text{-Fe}$) y el momento cuadrupolar ΔE_Q son $0.680(91)$ y $1.56(19) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, para el doblete en el estado de espín alto, y $0.413(16)$, $0.224(31) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, para el doblete en el estado de espín bajo. La población para los estados de espín alto y bajo (deducida a partir de un ajuste por mínimos cuadrados), es de un 35 y 65%, respectivamente.

Conforme se disminuye la temperatura a 85 K, la población del doblete para el estado de espín bajo aumenta un 10%. Los parámetros δ y ΔE_Q permanecen prácticamente constantes para el doblete en el estado de espín bajo, mientras que,

para el estado de espín alto se incrementan. Todos estos datos experimentales se recogen en la tabla 6.

Compuesto	T(K)	Espín	δ [mm·s ⁻¹]	ΔE_Q [mm·s ⁻¹]	$\Gamma_{1/2}$ [mm·s ⁻¹]	A [%]
1	85	HS	0.917(90)	1.95(18)	0.40(12)	25.4(69)
		LS	0.452(10)	0.257(20)	0.192(19)	74.6(46)
	295	HS	0.680(91)	1.56(19)	0.4	35.4(63)
		LS	0.413(16)	0.244(31)	0.192	64.6(45)

Tabla 6. Parámetros Mössbauer : desplazamiento isomérico δ , desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q), anchura media de las líneas ($\Gamma_{1/2}$) y porcentaje de poblaciones de los diferentes estados (A/A_{tot}) registrados a dos temperaturas distintas.

4.10. Discusión

En este capítulo, se han sintetizado nuevos polímeros de coordinación porosos tridimensionales de tipo clatratos de Hofmann, basados en el ligando bpeben = 1,4-bis(4-piridin-4-il-etinil)benceno, los cuales presentan transición de espín.

En capítulos anteriores, se han estudiado los polímeros de coordinación porosos basados en los ligandos pirazina y 1,2-bis(4-piridil)etileno (bpe).

Los polímeros de coordinación ensamblados con ligandos tetracianometalatos y toda esta serie de ligandos bis-monodentados cristaliza en el mismo grupo espacial, P4/mmm. Aún así, la distancia entre las capas {Fe[Pt(CN)₄]} consecutivas aumenta desde el ligando pirazina, bpe y bpeben, sucesivamente. En el caso de la familia de compuestos de pirazina, la distancia entre estas capas es de 7.3 Å, en tanto que para la familia de compuestos con bpe es de 13.4 Å. La distancia correspondiente para los compuestos de bpeben, actuando como ligando pilar entre las capas descritas es de 20.489 Å. Esto hace que el tamaño de poro sea mucho mayor en este último caso.

Para los compuestos de pirazina, en la estructura se encuentra una cavidad de dimensiones [3.4 x 3.9] Å², en el estado de espín bajo. En dicha cavidad se resuelve media molécula de tiourea y se observan contactos intermoleculares entre el metal, el ligando pilar pirazina y el huésped de: C...N [3.44-3.79 Å], N...N [3.45-3.61 Å], S...C [3.69-3.95 Å] y S...M^{II} [3.56 Å, Pt; 3.61 Å, Pd].

Para los compuestos de bpe, el tamaño de poro de la red polimérica en el estado de espín bajo es [13.392 x 7.149] Å². En su interior existe media molécula de

bpe que interacciona con el ligando pilar bpe, por contactos intermoleculares de: C...N [3.91-3.99 Å] y C...C [3.67-3.74 Å]. Estructuralmente, no se han podido observar las moléculas de agua en el interior de los huecos.

Para el caso de los compuestos de bpeben, se presenta un tamaño de poro de [20.489 x 7.141] Å² en el estado de espín bajo. En el interior del poro se sitúa media molécula de bpeben enclatrada, mostrando interacciones moleculares de: C...N [3.599-3.867 Å] y C...C [3.691-3.824 Å], siendo quizá de los compuestos de tipo clatrato de Hofmann de hierro(II) con mayor tamaño de poro. Debido al desorden en el interior de la estructura, no ha sido posible resolver la presencia de moléculas de agua, incluso también ha sido reflejado el desorden térmico para las moléculas de bpeben enclatradas en la red.

Sobre los estudios del magnetismo de los PCPs sintetizados, se observó que los compuestos derivados del polímero {Fe(pz)M(CN)₄}-G, M(II) = Pt, Pd, se ha observado un comportamiento magnético con transición de espín de primer orden, con grandes ciclos de histéresis, próximos a temperatura ambiente. En el caso de los polímeros {Fe(bpe)[M(CN)₄]-0.5bpe-G, hemos obtenido distintos tipos de curvas en la representación de $\chi_M T$ vs T , desde transiciones de espín abruptas, incompletas, en dos etapas o bien, un comportamiento paramagnético. En los compuestos de {Fe(bpeben)[M(CN)₄]-0.5bpeben·nH₂O, se presenta una transición de espín continua e incompleta acompañada de una deshidratación abrupta. Estos comportamientos magnéticos están estrechamente relacionados con las interacciones de las moléculas huésped con la red, la localización, la forma y el tamaño.

Por otro lado, en el caso de los compuestos de pirazina, tras la interconversión de espines, existe un oscurecimiento de las muestras al pasar del estado de espín alto HS al estado de espín bajo LS (generalmente de amarillo a pardo, para el platino y, de naranja a pardo, para el paladio). Para los compuestos de bpe, se observa que la transición de espín viene acompañada de un cambio de color de naranja, en el estado de espín alto (HS), a rojo (en el estado de espín bajo (LS)). Los compuestos de bpeben son anaranjados en el estado de espín alto y cambian a una coloración rojiza en el estado de espín bajo.

Las propiedades magnéticas de dichos sistemas sin enclatrar se ven alteradas en función de la existencia de moléculas de disolvente en su interior, como consecuencia de la modificación del entorno electrónico de los centros de hierro(II).

Al deshidratar los compuestos de bpe poliméricos, la transición de espín se desplaza a temperaturas mucho menores y sus histéresis aumentan notablemente. Una excepción es el polímero $\{\text{Fe}(\text{bpe})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\} \cdot 0.5\text{bpe} \cdot \text{H}_2\text{O}$, en el cual, sus propiedades permanecen inalteradas tras su deshidratación. Para los compuestos $\{\text{Fe}(\text{bpeben})[\text{M}(\text{CN})_4]\} \cdot 0.5\text{bpeben}$, las transiciones de espín son más continuas e incompletas.

En las estructuras de los compuestos $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot 0.5\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, $\{\text{Fe}(\text{bpe})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot 0.5\text{bpe} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\{\text{Fe}(\text{bpe})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\} \cdot 0.5\text{bpe} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y $\{\text{Fe}(\text{bpeben})[\text{M}(\text{CN})_4]\} \cdot 0.5\text{bpeben} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1.5$, Pt; $n = 1.5$, Pd; $n = 2$, Ni), no ha sido posible resolver por difracción de rayos X sobre monocristal las moléculas de agua presentes, debido al desorden termodinámico existente en las redes. No obstante, se ha podido determinar la presencia de moléculas de agua por análisis termogravimétrico.

Para este conjunto de clatratos de Hofmann basados en los ligandos bis-monodentados pz, bpe y bpeben, cuando el compuesto se ve afectado por la deshidratación, ésta estabiliza el estado de espín alto, y es por este motivo que, las T_c pasan a ser mucho menores. En el caso de los compuestos basados en el ligando bpe, existe una mayor flexibilidad en la red frente a la pz y bpeben. Los compuestos de bpe son capaces de soportar pequeñas distorsiones debidas a las moléculas de disolvente, mientras que en el caso de los compuestos basados en la pz y bpeben, su mayor rigidez, hace que aparentemente, la red quede menos afectada por las moléculas de disolvente.

Queda pendiente el estudio de inclusión para los derivados de bpeben, ya que, debido al escaso rendimiento ha sido difícil reunir suficiente cantidad de producto para realizar experimentos de adsorción.

4.11. Bibliografía

- [1] J. T. Lin, S. S. Sun, J. J. Wu, L. Lee, K. J. Lin, Y. F. Huang, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2323.
- [2] a) D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 195. b) M. Bourgault, W. Tam, D. F. Eaton, *Organometallics*, **1990**, *9*, 2856.
- [3] G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton (eds.), *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York, **1979**.
- [4] a) D. R. Kanis, P. G. Lacroix, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 10089. b) M. Bourgault, C. Mountassir, H. Le. Bozec, I. Ledoux, G. Pucetti, J. Zyss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 1623.
- [5] J. T. Lin, S. S. Sun, J. J. Wu, Y. C. Liaw, K. J. Lin, *J. of Organom. Chem.*, **1996**, *517*, 217.
- [6] T. Rajendran, B. Manimaran, R. T. Tang Liao, R. J. Lin, P. Thanasekaran, G. Lee, S. M. Peng, Y. H. Liu, I. J. Chang, S. Rajagopal, K. L. Lu, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6388.
- [7] a) T. Rajendran, B. Manimaran, R. T. Liao, Y. H. Liu, P. Thanasekaran, R. J. Lin, I. J. Chang, P. T. Chou, R. Ramaraj, S. Rajagopal, K. L. Lu, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 2928. b) P. Thanasekaran, R. T. Liao, B. Manimaran, Y. H. Liu, P. T. Chou, S. Rajagopal, K. L. Lu, *J. of Phys. Chem.*, **2006**, *110*, 10683.
- [8] S. M. Woessner, J. B. Helms, Y. Shen, B. P. Sullivan, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 5406.
- [9] K. D. Benkstein, J. T. Hupp, C. L. Stern, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*, 2891.
- [10] a) M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Chem. Commun.*, **1996**, 1535. b) O. Mamula, F. J. Monlien, A. Porquet, G. Hopfgartner, A. E. Merbach, A. von Zelewsky, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 533. c) T. Bark, M. Qüggeli, H. Stoeckli-Evans, A. von Zelewsky, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 2924. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2848. d) A. Sautter, D. G. Schmid, G. Jung, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5424. e) T. Yamamoto, A. M. Arif, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12309. f) T. Kraus, M. Budsěňonský, J. Cvacěka, J. P. Sauvage, *Angew. Chem.*, **2006**, *118*, 264. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 258.
- [11] a) J. M. Senegas, S. Koeller, G. Bernardinelli, C. Piguet, *Chem. Commun.*, **2005**, 2235. b) C. Provent, E. Rivara-Minten, S. Hewage, G. Brunner, A. F. Williams, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 3487.
- [12] K. Suzuki, M. Kawano, M. Fujita, *Angew. Chem.*, **2007**, *119*, 2877.
- [13] T. Yamada, S. Iwakiri, T. Hara, K. Kanaizuka, M. Kurmoo, H. Kitagawa, *Cryst. Growth & Design*, **2011**, *11*, 1798.

-
- [14] Mhd. A. Nazif, R. Rubbiani, H. Alborzinia, I. Kitanovic, S. Wölfl, I. Ott, W. S. Sheldrich, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 5587.
- [15] L. Della Cianna, A. Haim, *J. of Heterocyclic Chem.*, **1984**, *21*, 607.
- [16] N. R. Champness, A. N. Khlobystov, A. G. Majuga, M. Schröder, N. V. Zyk, *Tetrahedron Letters*, **1999**, *40*, 5413.
- [17] T. P. Pollagi, S. J. Geib, M. D. Hopkins, *Acta Cryst.*, **1994**, *C50*, 910-913.
- [18] A. J. Amoroso, A. M. W. Cargill Thompson, J. P. Maher, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34(19)*, 4828.

CAPÍTULO 5

POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS BASADOS EN EL LIGANDO PIRAZINA Y EL ANIÓN $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$

CAPÍTULO 5: POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS BASADOS EN EL LIGANDO PIRAZINA Y EL ANIÓN $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$

5.1. Motivaciones y objetivos

El objetivo principal es la síntesis de nuevos materiales de coordinación porosos que presentan transición de espín. Hemos elegido centros de coordinación de hierro(II) octaédricos, que como se ha demostrado en capítulos anteriores, son capaces de formar redes metal-orgánicas.

Existen antecedentes utilizados en la preparación de polímeros de coordinación porosos con transición de espín basados en ligandos bis-monodentados y aniones $(\text{NCS})^-$. Un ejemplo de ello son la familia de los isocianatos tipo $\{\text{M}(\text{L})(\text{Solv})(\text{NCS})_2\}$,^[4] donde $\text{L} = 4,4'$ -bipy, azpy, bpe y $\text{M}(\text{II}) = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$. En esta familia de compuestos un ligando L actúa como ligando puente creando cadenas infinitas $\{\text{M}(\text{L})(\text{Solv})_2(\text{NCS})_2\}$, mientras los disolventes CH_3OH , H_2O y dos grupos NCS^- en posición trans completan la esfera de coordinación de $\text{M}(\text{II})$. Estas cadenas quedan fuertemente enlazadas entre sí vía puentes de hidrógeno, generados entre los grupos hidroxilo coordinados del disolvente y los nitrógenos de los ligandos L sin coordinar, conformando capas corrugadas. La transformación de estos polímeros monodimensionales a $\{\text{M}(4,4'$ -bipy) $\}_2(\text{NCS})_2\}$ para $\text{M}(\text{II}) = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$,^[1] transcurre a través de sustituciones en las posiciones de coordinación, más estables y controladas térmicamente.

Un ejemplo similar se muestra en la transformación de un polímero de coordinación poroso bidimensional $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pirimidina})(\text{H}_2\text{O})[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2\}$, para $\text{M}(\text{I}) = \text{Ag}, \text{Au}$,^[1] que presenta transición de espín y que tras perder la molécula de agua coordinada al centro metálico de hierro(II), forma tres capas interpenetradas, constituyendo la red tridimensional porosa $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pirimidina})[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2\}$, como se ilustra en la figura 1. Es un proceso reversible y provoca cambios sobre el entorno de coordinación electrónico del hierro(II).

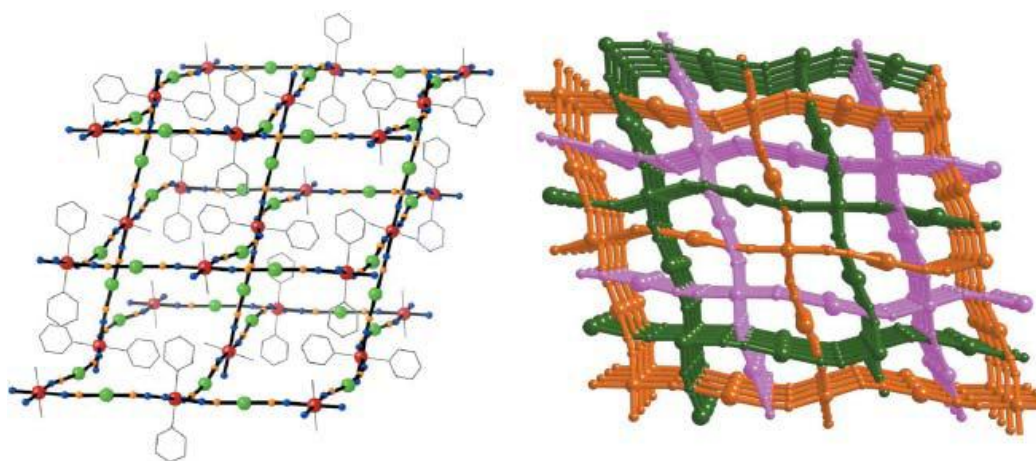


Figura 1. Estructura tridimensional y topología del compuesto $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pirimidina})[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2\}$.

Aunque existen algunos estudios sobre complejos monodimensionales basados en los cationes Na^+ , K^+ y las entidades $[\text{M}(\text{SCN})_4]^{2-}$, para $\text{M}(\text{II}) = \text{Pt}, \text{Pd}$, relacionadas con los éteres corona, los compuestos que vamos a describir en este capítulo de tesis son las primeras redes metal-orgánicas bimetalicas con metales de transición.

Partiendo de polímeros tipo clatrato de Hofmann como $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot\text{G}\}^{[2-4]}$ se decide ampliar el estudio hacia posibles compuestos que presenten las propiedades de sistemas porosos con transición de espín basados en aniones $[\text{M}(\text{SCN})_4]^{2-}$. En este capítulo de tesis se demuestra cómo los aniones tetratiocianopaladato son unos candidatos importantes a tener en cuenta para la obtención de polímeros de coordinación bidimensionales y tridimensionales, a partir de la combinación de los elementos metálicos de la primera serie de transición. En un principio cabría esperar polímeros de coordinación tridimensionales, con canales anchos en el interior de su estructura. La sustitución del grupo ciano por el grupo sulfociano, permite a la estructura una mayor flexibilidad. Hemos sintetizado tres polímeros de coordinación porosos basados en la entidad $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$

5.2. Síntesis y caracterización química de los polímeros de coordinación porosos $\{\text{Fe}(\text{CH}_3\text{OH})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]\} \cdot \text{PZ}$ (**1a**), $\{\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)[\text{Pd}(\text{SCN})_4]\}$ (**1b**, polimorfo I) y $\{\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)[\text{Pd}(\text{SCN})_4]\}$ (**2**, polimorfo II)

La composición química de los polímeros de coordinación porosos **1a**, **1b** y **2** se muestra en la tabla 1.

$\{\text{Fe}(\text{CH}_3\text{OH})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]\} \cdot (\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)$ (1a)
$\{\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)[\text{Pd}(\text{SCN})_4]\}$ (1b)
$\{\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)[\text{Pd}(\text{SCN})_4]\}$ (2)

Tabla 1. Composición y códigos de los polímeros de coordinación porosos $\{\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)[\text{Pd}(\text{SCN})_4]\}$ y $\{\text{Fe}(\text{CH}_3\text{OH})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]\} \cdot (\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)$.

La cristalización de los polímeros de coordinación porosos $\{\text{Fe}(\text{CH}_3\text{OH})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]\} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ (**1a**) y $\{\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)[\text{Pd}(\text{SCN})_4]\}$ (**2**) se ha realizado sobre un dispositivo de cristalización por difusión lenta (tubo en forma de H) como el que se muestra en el esquema 1. Este dispositivo se ha diseñado a partir de dos tubos de dimensiones ($L = 110 \text{ mm}$ y $\phi_{\text{externo}} = 10 \text{ mm}$ de diámetro externo) conectados entre sí horizontalmente por un tubo de diámetro externo $\phi_{\text{externo}} = 10 \text{ mm}$, separados por una distancia de 3 cm y cuya capacidad total es 10 mL.



Esquema 1. Dispositivo para la cristalización de los compuestos **1a** y **2**. A la izquierda, el compuesto **1a** de coloración granate oscuro (negro); en medio, el compuesto **2** de coloración anaranjada; a la derecha, una ampliación sobre el tubo en H para el compuesto **1a**.

Para la cristalización del polímero de coordinación poroso **1a** se procede del siguiente modo: En un tubo se introduce una disolución metanol-agua 1:1 (0.5 mL) de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 mg, 0.0296 mmol) y pirazina (4.74 mg, 0.05925 mmol), junto a una pequeña cantidad de ácido ascórbico para evitar la oxidación del hierro. En el otro tubo se introduce una disolución metanólica (0.5 mL) de la sal potásica de paladio(II) $\text{K}_2\text{Pd}(\text{SCN})_4$ (9.9 mg, 0.0237 mmol). El dispositivo en H se rellena con una solución metanol-agua 1:1. Transcurridas tres semanas, se obtiene el compuesto

$\{\text{Fe}(\text{CH}_3\text{OH})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]\} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ (**1a**) en forma de monocristales de color granate, con un rendimiento de 10%. Estos monocristales presentan calidad suficiente para resolver la estructura cristalina por difracción de rayos X.

Al calentar el compuesto **1a** en estufa a 400 K durante 2 horas, se obtiene el polímero de coordinación $\{\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)[\text{Pd}(\text{SCN})_4]\}$ (**1b**), de color negro. Este compuesto parece ser una variación polimórfica de **2**.

Para la cristalización del polímero de coordinación poroso **2**, en un tubo se introduce una disolución de acetonitrilo (0.5 mL) de la sal de hierro(II) $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20 mg, 0.05925 mmol) junto con pirazina (4.74 mg, 0.05925 mmol) y una cantidad mínima de ácido ascórbico. En el otro tubo, se introduce una disolución acuosa (0.5 mL) de $\text{K}_2\text{Pd}(\text{SCN})_4$ (19.76 mg, 0.0474 mmol). El resto del tubo se rellena con acetonitrilo. Tras un periodo de tres semanas se obtienen monocristales anaranjados, con un rendimiento de 8%, de calidad adecuada para resolver la estructura cristalina por difracción de rayos X.

Los resultados experimentales de los análisis elementales sobre C, H, N, S para los compuestos **1a**, **1b** y **2** concuerdan con los porcentajes de C, H, N, S calculados para las fórmulas propuestas, con una desviación para todos los análisis elementales presentados de %C 0.26, %H 0.21, %N 0.25, %S 0.35 y un alcance validado de %C 0.5-94.7, %H 0.5-7.6, %N 0.5-23, %S 0.5-30.6. La compilación de estos datos se muestra en la tabla 2.

$\{\text{Fe}(\text{CH}_3\text{OH})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]\} \cdot (\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)$ (1a) $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{FeN}_6\text{O}_2\text{PdS}_4$	%C	%H	%N	%S
teórico	22.29	2.24	15.60	23.81
experimental	22.36	2.19	15.44	23.69
$\{\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)[\text{Pd}(\text{SCN})_4]\}$ (1b) $\text{C}_8\text{H}_4\text{FeN}_6\text{PdS}_4$	%C	%H	%N	%S
teórico	20.24	0.85	17.70	27.02
experimental	20.36	0.97	17.81	27.14
$\{\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)[\text{Pd}(\text{SCN})_4]\}$ (2) $\text{C}_8\text{H}_4\text{FeN}_6\text{PdS}_4$	%C	%H	%N	%S
teórico	20.24	0.85	17.70	27.02
experimental	20.19	0.92	17.61	27.14

Tabla 2. Análisis elemental de C, H, N, S teórico y experimental de los compuestos **1a**, **1b** y **2**.

La proporción de metales en estos compuestos se determinó a partir de microscopía electrónica de barrido mediante dispersión de energías de rayos X (EDXA), mostrando una relación Fe:Pd (1:1), la cual se especifica en la tabla 3.

Relación Fe:Pd (1a)	Fe (% atómico)	Pd (% atómico)
Teórico	50	50
Experimental	49.8	50.2
Relación Fe:Pd (1b)	Fe (% atómico)	Pd (% atómico)
Teórico	50	50
Experimental	49.8	50.2
Relación Fe:Pd (2)	Fe (% atómico)	Pd (% atómico)
teórico	50	50
experimental	49.9	50.1

Tabla 3. Proporción de metales en los compuestos **1a**, **1b** y **2** deducido a partir de medidas de microscopía electrónica de barrido por dispersión de rayos X (EDXA).

Las bandas más características de los compuestos **1a**, **1b** y **2** son la vibración de tensión del triple enlace del cianuro $\nu(-C\equiv N-)$, con un doblete de gran intensidad situado a $2125-2215\text{ cm}^{-1}$ y la vibración del enlace $\nu(-C=N-)$ en un anillo aromático, localizada a 1417 cm^{-1} .

5.3. Estructura cristalina de los compuestos **1a** y **2**

La estructura cristalina del polímero de coordinación poroso $\{\text{Fe}(\text{CH}_3\text{OH})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]\} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ (**1a**) se ha caracterizado por difracción de rayos X sobre monocristal y se resolvió a 120 K, en el sistema cristalino triclinico, en el grupo espacial P-1. Conforme se calienta el cristal del polímero **1a** hasta 370 K en corriente de nitrógeno, se monitoriza la formación de la fase **1b** por la variación sobre los parámetros de la celda unidad. En este proceso, los ángulos α , β y γ , se aproximan a ángulos de 90° , lo cual indica una transformación estructural desde un sistema triclinico al sistema tetragonal, en el grupo espacial P4/mmm. Sin embargo, no hemos podido confirmarlo debido al deterioro de los cristales, que desafortunadamente, dejan de difractar. Aún así, a través de la comparación de difractogramas sobre polvo microcristalino confirma que **1b** y **2** no son exactamente el mismo compuesto, ya que, existe cierta inclinación de los ligandos en posición axial que los diferencia. La resolución de la estructura cristalina del polímero $\{\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)[\text{Pd}(\text{SCN})_4]\}$ (**2**) por difracción de rayos X sobre monocristal se ha recogido a 230 K, en el sistema tetragonal, en el grupo espacial P4/mmm. Una selección de los datos cristalográficos para los compuestos **1a** y **2** se muestra en la tabla 4.

Las cavidades accesibles para la inclusión de una molécula huésped es de 34.8%. Esto significa que hemos aumentado un 12% más la capacidad para incluir moléculas en el interior del compuesto que en el caso anterior {Fe(pz)[Pt(CN)₄]}.

	1a	2
<i>T</i> (K)	120	230
Fórmula empírica	C ₁₀ H ₁₂ FeN ₆ O ₂ PdS ₄	C ₈ H ₄ FeN ₆ PdS ₄
<i>Mr</i> (g·mol ⁻¹)	538.77	474.68
Sistema cristalino	triclínico	tetragonal
Grupo espacial	P-1	P4/mmm
<i>a</i> (Å)	7.5717(2)	8.6730(11)
<i>b</i> (Å)	7.7015(10)	8.6730(11)
<i>c</i> (Å)	8.5073(6)	7.2010(7)
<i>V</i> (Å ³)	464.1(5)	541.67(11)
α (°)	86.851(2)	
β (°)	87.601(9)	
γ (°)	69.5754(6)	
<i>Z</i>	1	1
<i>D_c</i> (mg·cm ⁻³)	1.928	1.455
<i>F</i> (000)	266	230
μ (Mo-K α) (mm ⁻¹)	2.216	1.881
Tamaño cristal (mm)	0.02x0.03x0.06	0.04x0.08x0.08
No. de reflexiones únicas	1278	661
No. de reflexión [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	1062	471
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0284	0.0479
<i>wR</i> [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0652	0.1143
<i>S</i>	0.911	1.011

Tabla 4. Datos cristalográficos para los compuestos **1a** y **2**.

$$R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; wR = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2};$$

$$w = 1/ [\sigma^2(F_o^2) + (m P)^2 + n P] \text{ donde } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3;$$

m = 0.0575 (**1a**) y 0.1077 (**2**); *n* = 0.0000 (**1a**) y 1.5874 (**2**).

Con tal de esclarecer completamente la estructura del compuesto **1a**, a continuación se van analizar una serie de figuras. La figura 2, muestra la disposición octaédrica de los átomos de hierro(II) en el compuesto **1a**, que se colocan en un centro de inversión situado en medio de un entorno octaédrico comprimido definido por la entidad [FeN₄O₂].

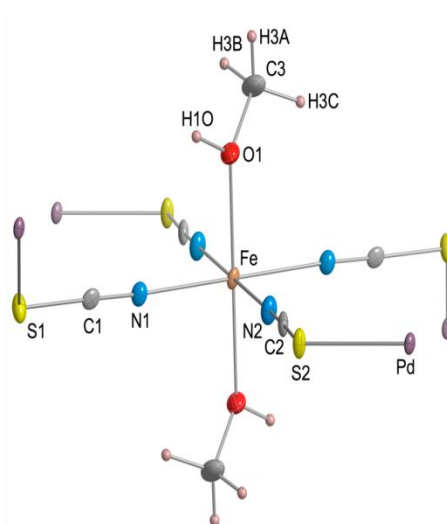


Figura 2. Entorno de coordinación de hierro(II) en el compuesto **1a**.

Los átomos de paladio(II) se sitúan en un centro de inversión, definiendo la entidad $[\text{PdS}_4]$ planocuadrada casi regular, con unas distancias de enlace $\text{Pd-S}(1) = 2.331 \text{ \AA}$ y $\text{Pd-S}(2) = 2.338 \text{ \AA}$, y un ángulo de enlace $\text{S}(1)\text{-Pd-S}(2) = 87.609^\circ$. Las uniones Pd-S-C muestran 74° y los enlaces C-N quedan fuera del plano definido por la entidad $[\text{PdS}_4]$, describiendo ángulos de 47° y 17.5° , para $\text{S}(2)\text{-C}(2)\text{-N}(2)$ y $\text{S}(1)\text{-C}(1)\text{-N}(1)$, respectivamente, como se observa en la figura 3.

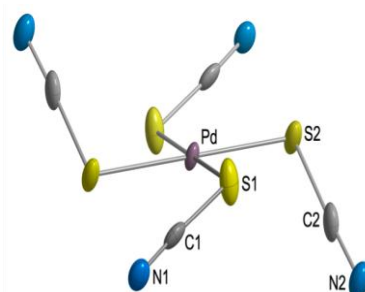


Figura 3. Entorno de coordinación del paladio(II) en el compuesto **1a**.

Los nitrógenos provenientes de cuatro aniones $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ quedan coordinados en posición ecuatorial al hierro(II), con unas distancias de enlace Fe-N ecuatoriales $\text{Fe-N}(1) = 2.152 \text{ \AA}$ y $\text{Fe-N}(2) = 2.131 \text{ \AA}$, mientras que las posiciones axiales quedan ocupadas por dos moléculas de metanol, a una distancia de enlace $\text{Fe-O}(1) = 2.106 \text{ \AA}$. Estas distancias de enlace denotan claramente que los centros octaédricos de hierro(II) están en el estado de espín alto. Los ángulos de enlace del octaedro $[\text{FeN}_4\text{O}_2]$ son muy cercanos a 90° . La molécula de metanol está inclinada, con un ángulo $\text{Fe-O}(1)$ -

C(3) de 125°. Además, los grupos sulfocianuro quedan desviados de la linealidad, doblándose a con un ángulo Fe-N-C(S) de 7.6°. Toda esta información se detalla en la tabla 5.

	120 K (1a)	
Fe-N(1)	2.152(4)	
Fe-N(2)	2.131(4)	
Fe-O(1)	2.106(3)	
Pd-S(1)	2.331(2)	
Pd-S(2)	2.338(2)	
N(1)-Fe-N(2)	88.1(2)	
N(1)-Fe-O(1)	88.99(14)	
N(2)-Fe-O(1)	89.4(2)	
S(1)-Pd-S(2)	87.61(4)	

Tabla 5. (Izqda.) Distancias de enlace [Å] y ángulos de enlace (°) para el compuesto **1a**. (Dcha.) Unión de los entornos de coordinación de hierro(II) con paladio(II) para formar el polímero de coordinación poroso **1a**.

Cada nitrógeno terminal se enlaza a un centro de hierro(II). De este modo, se constituyen dos octaedros por debajo y dos por encima del plano [PdS₄]. Cada átomo de hierro se coordina por cuatro grupos [Pd(SCN)₄]²⁻ y cada grupo [Pd(SCN)₄]²⁻ coordina cuatro centros de hierro(II), formando un polímero bidimensional corrugado, como se muestra en la figura 3. Estas capas se apilan a lo largo de la dirección [110]. Dos capas consecutivas están separadas por una distancia de 6.260 Å, tomando como referencia la distancia comprendida entre dos hierros. Estos espacios entre planos quedan ocupados parcialmente por una molécula de pirazina sin coordinar por átomo de hierro. No obstante, se observan interacciones intermoleculares de tipo enlaces de hidrógeno entre el nitrógeno de las moléculas de pirazina y el oxígeno de las dos moléculas coordinadas de metanol de dos capas consecutivas. La figura 4 ilustra la estructura del compuesto **1a**. Estas representaciones son consistentes con la fórmula molecular propuesta. En estas representaciones se pretende esclarecer la visión de la red bidimensional.

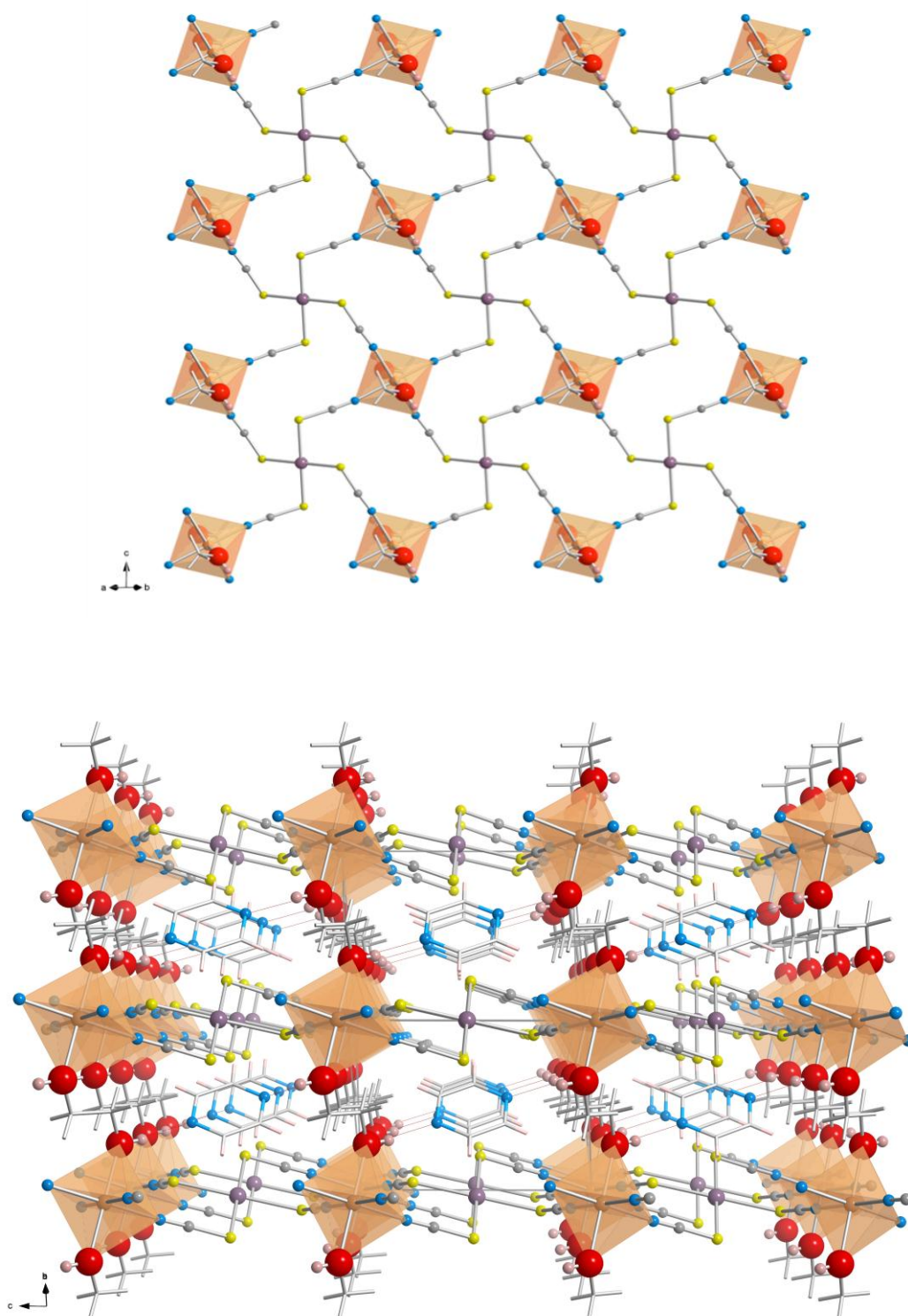


Figura 4. (Arriba) Vista de las cavidades en la estructura bidimensional del compuesto **1a** a través del eje b. (Abajo) Vista de la estructura del compuesto **1a** en la dirección a través del eje a.

Para el polímero de coordinación poroso $\{\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)[\text{Pd}(\text{SCN})_4]\}$ (**2**), los átomos de hierro(II) presentan un entorno de coordinación octaédrico elongado tipo $[\text{FeN}_6]$, donde los átomos de nitrógeno de los grupos sulfociano de los aniones

planocuadrados $[M(SCN)_4]^{2-}$ ocupan las posiciones ecuatoriales con unas distancias de enlace ecuatoriales $Fe-N(2) = 2.115(6)$ Å, y los nitrógenos de la pirazina ocupan la posición axial, con unas distancias de enlace $Fe-N(1) = 2.222(11)$ como se observa en la tabla 6.

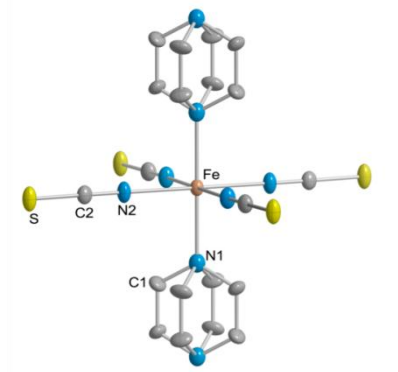
	230 K (2)	
Fe-N(1) axial	2.222(11)	
Fe-N(2) ecuatorial	2.115(6)	
Pd-S	2.330(2)	
S(1)-Pd-S(2)	90	

Tabla 6. Distancias de enlace [Å] y ángulos de enlace (°) para el compuesto **2**.

Los grupos sulfociano están ligeramente desviados de la linealidad, con una inclinación sobre el plano de 2.6° en la unión $Fe-N-C(S)$. El fragmento $Fe-N(2)-C(2)(S)$ presenta menor inclinación, como puede apreciarse en la figura 5.

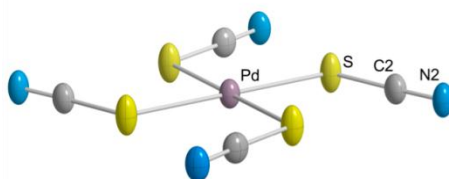


Figura 5. Entorno de coordinación del paladio(II) en el compuesto **2**.

Cuatro átomos de hierro(II) quedan coordinados por cada anión $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ constituyendo una red bidimensional $\{Fe[Pd(SCN)_4]\}_\infty$ formada por uniones Pd-SCN-Fe en el plano (001) originando la entidad $[Fe_2Pt_2]$. Los nitrógenos correspondientes a la pirazina se unen al octaedro de coordinación de hierro(II) axialmente y de este modo, la pirazina actúa como ligando pilar (colineal al eje C_4), conectando capas consecutivas a lo largo de la dirección [001], lo que origina canales paralelos en las direcciones [100] y [010], de un tamaño de $8.673(11) \times 8.673(11)$ Å² en el estado de espín bajo. El volumen de la red sin ocupar es de 34.8%. La separación entre dos capas consecutivas es de 7.201 Å. De esta manera, se forma el polímero de coordinación poroso $\{Fe(C_4H_4N_2)[Pd(SCN)_4]\}$ (**2**) como se muestra en la figura 6.

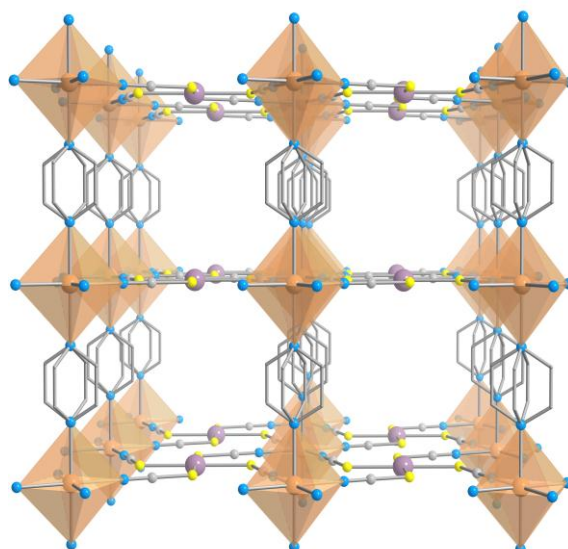


Figura 6. Vista de la estructura del polímero de coordinación poroso $\{\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)[\text{Pd}(\text{SCN})_4]\}$ (**2**) en la dirección [001].

5.4. Difractogramas de rayos X sobre polvo microcristalino de los compuestos **1a**, **1b** y **2**

Teniendo en cuenta la dificultad en la obtención de estos polímeros de coordinación, ha sido prácticamente imposible reunir suficiente cantidad de compuesto para poder realizar un difractograma de rayos X sobre polvo microcristalino de los compuestos **1a** y **2**. No obstante, se ha medido el difractograma del compuesto **1b** y no coincide con los difractogramas en polvo teóricos de **1a** y **2** (figura 7). Esto indica que el compuesto **1b** no es exactamente equivalente al compuesto **2**.

Los polímeros de coordinación porosos **1a-2**, presentan unos difractogramas de rayos X en polvo, con los picos más significativos situados a $2\theta = 10.42^\circ$, 12.52° , 14.08° , 15.71° , 16.07° , 16.43° , 20.34° , 20.83° , 23.77° , 24.62° , 25.11° , 25.54° y 26.46° , para el compuesto **1a**, 18.33° , 21.08° , 23.09° , 24.74° , 26.27° , 27.62° , para el compuesto **1b** y 12.27° , 14.41° , 15.94° , 18.94° , 20.47° , 24.68° , para el compuesto **2**, como se observa en la figura 7. Los picos situados a 14.08° (**1a**), 18.33° (**1b**) y 12.27° (**2**), respectivamente, corresponden a la separación entre los planos definidos por $\{\text{Fe}[\text{Pd}(\text{SCN})_4]\}_\infty$.

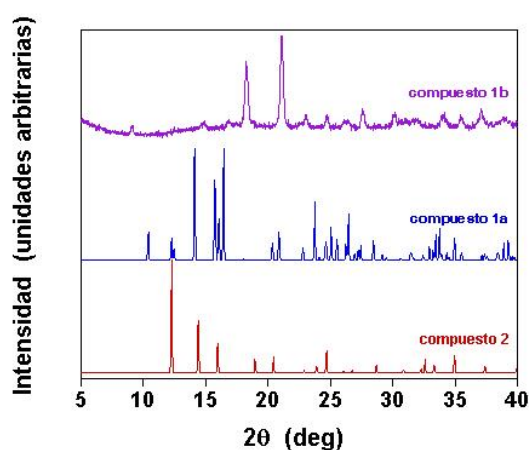


Figura 7. Difractograma de rayos X sobre polvo microcristalino experimental del compuesto **1b** medido a 293 K. Difractograma en polvo teórico para **1a** y **2** deducido de la estructura cristalina resuelta a 120 K.

5.5. Análisis termogravimétrico del compuesto **1a**

Se ha realizado el análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno N_2 , para evidenciar la existencia de moléculas de metanol y pirazina en el compuesto **1a**, así como para determinar la temperatura de descomposición del mismo.

El análisis termogravimétrico llevado a cabo demuestra que, para el compuesto **1a** existen dos moléculas de metanol y una molécula de pirazina, por átomo de hierro(II). La pérdida de las moléculas de metanol tiene lugar a temperaturas relativamente bajas, entre 350 y 394 K. Tras la pérdida de estas moléculas de metanol, existe una estabilización en el intervalo de 394-598 K, transformándose el compuesto **1a** a través de un cambio de fase, en estado sólido que origina el polímero **1b**. Como se ha comentado anteriormente, esta transformación se demuestra midiendo la variación sobre los parámetros estructurales de la celda unidad en el monocristal del compuesto **1a**, calentado hasta 370 K. Seguidamente, a partir de 598 K, el polímero de coordinación **1a** se descompone paulatinamente iniciando la pérdida secuencial de la molécula pirazina acompañada de los ligandos sulfociano, como puede verse en la figura 8.

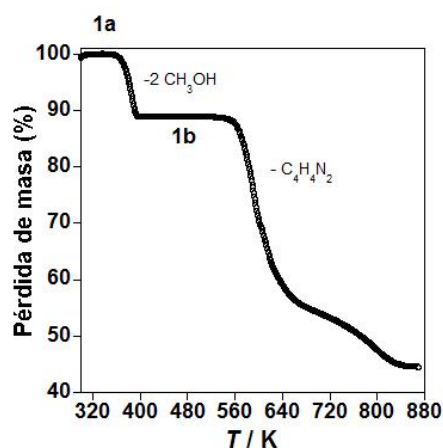


Figura 8. Análisis termogravimétrico del compuesto **1a**.

5.6. Propiedades magnéticas de los compuestos **1a**, **1b** y **2**

Se ha registrado la susceptibilidad magnética para el compuestos **1a** en el modo calentamiento, a una velocidad de 2 K/min. En la figura 9 se observan las propiedades magnéticas, expresadas como el producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura en función de la temperatura ($\chi_M T$ vs T). En todo el intervalo de temperaturas, los centros octaédricos de hierro(II) del compuesto **1a** permanecen en el estado de espín alto (HS), con un $\chi_M T$ de $3.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

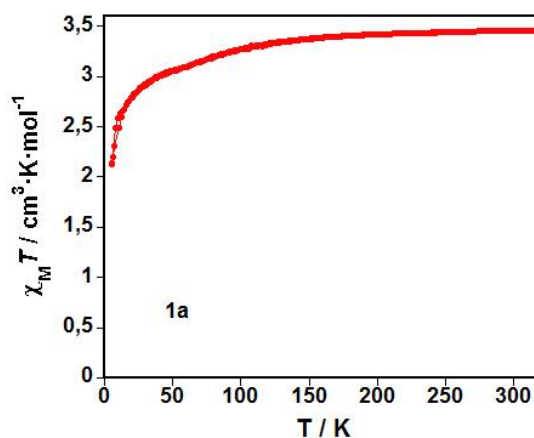


Figura 9. Gráfica de $\chi_M T$ vs T para el compuesto **1a**.

En el caso de los compuestos **1b** y **2**, también presentan un comportamiento paramagnético en todo el intervalo de temperaturas medidos a presión atmosférica. Sin embargo, si realizamos la medida a presiones superiores a 0.5GPa inducimos una transición de espín en dichos compuestos.

Se ha trabajado en una célula de presión, la cual permite la variación de la presión interna de estos sistemas a diferentes temperaturas. Se recogen las curvas de los compuestos **1b** y **2**, a la velocidad de 1 K/min, y los resultados se ilustran en la figura 10. Las propiedades magnéticas del compuesto **1a** han sido investigadas solamente a presión atmosférica, ya que no se esperaba un comportamiento de intercambio de espines en el intervalo de presiones internas comunes para este tipo de entorno de coordinación octaédrico [FeN₆] de compuestos. Además, la estructura cristalina del polímero **1a** medida a 120 K, confirma el estado de espín alto.

A presión atmosférica 10⁵ Pa (1bar), el comportamiento magnético de los compuestos **1b** y **2** refleja que los centros de hierro(II) están en el estado de espín alto S = 2, con una contribución orbital importante. El valor del producto de la susceptibilidad magnética por la temperatura es 3.47 cm³·K·mol⁻¹ y 3.36 cm³·K·mol⁻¹ para **1b** y **2**, respectivamente. Estos valores son constantes en prácticamente todo el intervalo de temperaturas, pero por debajo de 100 K, el $\chi_M T$ disminuye por el desdoblamiento a campo cero de los iones de hierro(II) paramagnéticos.

El producto de la susceptibilidad magnética por la temperatura, muestra el fenómeno de la interconversión de espín en un intervalo comprendido entre 200-54 K a una presión de 0.44 GPa (**1b**) y 0.28 GPa (**2**), respectivamente. Los centros de hierro presentan una transición de espín alrededor de un 22%. Esto es un valor moderado debido a la poca presión aplicada. Conforme se aumenta la presión interna de estos compuestos, la transición de espín es más evidente. Concretamente, entre 0.5-0.6 GPa existe una interconversión de espines de 52%, mientras que, a la temperatura de 50 K, a presiones de 0.9 GPa se alcanza una interconversión de 75% (**1b**) y 64% (**2**), respectivamente.

Como consecuencia a estos aumentos sobre la presión interna de los compuestos **1b** y **2**, la temperatura de transición aumenta, y por tanto, tienden a la estabilización del estado de espín bajo.

A valores de 0.9 GPa y 0.92 GPa se obtienen temperaturas de transición $T_{1/2} = 195$ K y 147 K, para **1b** y **2**, respectivamente.

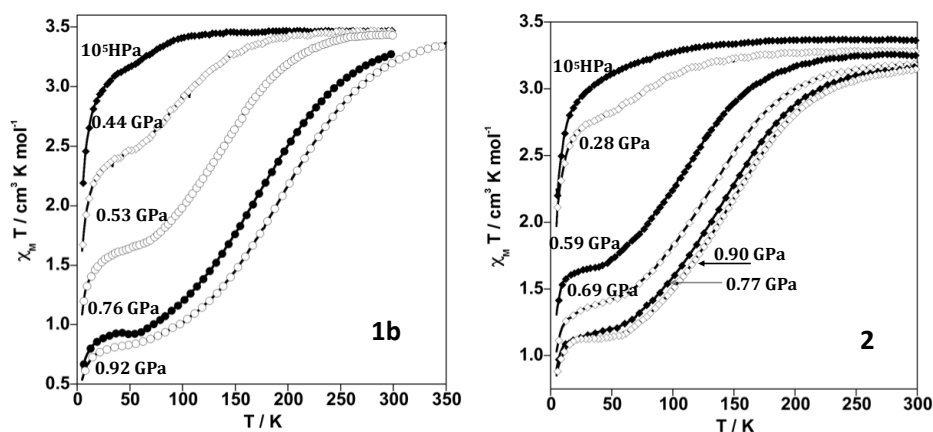


Figura 10. Gráficas de $\chi_M T$ vs T variando la presión interna de los compuestos **1b** y **2**.

5.7. Discusión

El compuesto **1a** podría considerarse casi un precursor de **2** pero no es exactamente el mismo. Aparentemente, en el compuesto **1a** las moléculas del disolvente metanol se unen a las posiciones axiales de coordinación del hierro(II), impidiendo que la pirazina se una y forme una red tridimensional, como es el caso del compuesto **2**. Las moléculas de pirazina quedan estabilizadas entre capas mediante interacciones de hidrógeno de los grupos hidroxilo- de dos moléculas de metanol coordinadas a dos hierro(II) de capas consecutivas.

La estabilización de la fase **1b** se justifica por una sustitución topoquímica, en las posiciones de coordinación, de las moléculas de metanol por moléculas pirazina presentes entre los planos, unidas por puentes de hidrógeno, que al calentar, se favorece el desplazamiento de las mismas hacia las posiciones axiales de los centros de coordinación octaédricos de hierro(II). Se crea de este modo, un polimorfo del compuesto **2**.

A partir de la combinación de los centros de hierro(II), el ligando pirazina y los aniones $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$, se ha estabilizado el polímero de coordinación tridimensional $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{SCN})_4]\}$ de características estructurales similares a los clatratos ya conocidos $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$, para $\text{M}(\text{II}) = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$. A diferencia de estos clatratos, los compuestos **1a**, **1b** y **2** exhiben un comportamiento paramagnético en todo el intervalo de temperaturas. Esto es debido a que la fuerza del campo de ligandos en los grupos sulfociano es más débil que para los grupos ciano. Sin embargo, a presiones superiores

a 0.3 GPa se observa el fenómeno de la interconversión de espines en los centros de hierro(II).

La variación en el comportamiento magnético de los centros de hierro(II), desde paramagnéticos, a presión atmosférica, hasta la inducción de la transición de espines a presiones relativamente bajas (10^5 HPa-10 GPa), refleja una transformación del compuesto **1a** hacia un nuevo compuesto **1b**, con centros de hierro octaédricos tipo [FeN₆]. Esta caracterización es la explicación más relevante que confirma la sustitución en las posiciones de coordinación metanólicas por moléculas pirazina, pasando de un polímero bidimensional (**1a**) a otro tridimensional (**1b**).

El comportamiento magnético de **1b** y **2** es muy similar, aunque la temperaturas de transición $T_{1/2}$ se presenta a temperaturas ligeramente mayores para el compuesto **1b**. Además, a bajas temperaturas el paramagnetismo residual es mucho mayor en **2**. Estas pequeñas diferencias apoyan la hipótesis de que existen dos polimorfos distintos **1b** y **2**. Otro aspecto que corrobora la formación de dos polimorfos es la disposición de los grupos sulfociano coordinados al paladio(II), debido a su flexibilidad y su orientación diferente en los compuestos **1a** (que posteriormente generará **1b**) y **2**.

La sustitución del paladio(II) por el platino(II) y la pirazina por otro ligando bis(monodentado) que ofrezca la posibilidad de materiales porosos de coordinación está actualmente en estudio.

5.8. Bibliografía

- [1] J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, *Dalton Trans.*, **2005**, 2062.
- [2] a) V. Niel, J. M. Martínez-Agudo, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3838. b) M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **2009**, *48*, 4767. c) P. D. Southon, L. Liu, E. A. Fellows, D. J. Price, G. J. Halder, K. W. Chapman, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. F. Létard, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 10998.
- [3] G. Agustí, R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, M. Ohba, J. F. Sánchez-Royo, M. C. Muñoz, S. Kitagawa, J. A. Real, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **2009**, *48*, 8944.

- [4] R. Ohtani, K. Yoneda, S. Furukawa, N. Horike, S. Kitagawa, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, M. Ohba, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 8600.

CAPÍTULO 6

**POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS
BASADOS EN EL LIGANDO TR₂AD:
{Fe₃(tr₂ad)₄[Au(CN)₂]₂}[Au(CN)₂]₄·nH₂O·G**

CAPÍTULO 6: POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS BASADOS EN EL LIGANDO TR₂AD: {Fe₃(tr₂ad)₄[Au(CN)₂]₂}[Au(CN)₂]₄·nH₂O·G

6.1. Motivaciones y objetivos

Se ha dedicado gran esfuerzo a la formación de una manera controlada, de polímeros mono-, bi- y tridimensionales, con un diseño racional a través de la ingeniería cristalina. Para la síntesis, el diseño y caracterización de estructuras metal-orgánicas que contienen cavidades de diferentes tamaños y formas se han realizado considerables progresos en la química supramolecular y la química de materiales. El creciente interés en este campo se justifica no solamente por su potencial aplicación como materiales funcionales, sino también, por las diversidades estructurales de los polímeros de coordinación porosos.

La selección de ligandos orgánicos multifuncionales que contengan sitios de coordinación apropiados, unidos por un espaciador en una orientación posicional específica, es crucial para la construcción de estructuras deseables. Sin embargo, sutiles interacciones en estos polímeros supramoleculares dificultan la posibilidad de predecir composiciones o estructuras.

Los polímeros de coordinación porosos con centros de hierro(II) que pueden presentar transición de espín son susceptibles de sufrir un cambio en la configuración electrónica, pasando del estado de espín alto al estado de espín bajo (o viceversa), en respuesta a un estímulo externo como temperatura, presión, irradiación con luz o adsorción-desorción de un analito.

En las últimas décadas se han sintetizado los compuestos basados en iones de hierro(II) con transición de espín y ligandos orgánicos nitrógeno dadores flexibles, como es el caso mencionado en capítulos anteriores, [Fe(L)₂(NCS)₂]₂·G, para L = bpe, azpy, bpbd. Además, aniones rígidos tipo [M^{II}(CN)₄]²⁻ y ligandos orgánicos puente se coordinan al centro metálico de hierro(II), constituyendo la familia de clatratos de Hofmann con transición de espín, {Fe(L)[M(CN)₄]}₂·G, siendo L = pz,^[1-3] azpy,^[4] bpac (4,4'-bis(piridil)acetileno)^[5] y bpe,^[6] para M(II) = Ni, Pd, Pt.

La interconversión de espín en todos estos compuestos depende de la naturaleza química y del tamaño de las moléculas huésped adsorbidas. Tanto es así, que en el polímero $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ es posible controlar de manera reversible, las propiedades magnéticas y ópticas, tras una respuesta química a temperatura ambiente.

Hasta ahora, todos los polímeros de coordinación porosos descritos previamente estaban basados en conectores orgánicos bis-monodentados tipo piridínicos y aniones enlazantes NCS^- o $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$, coordinados al centro metálico de hierro(II).

Una nueva familia de compuestos porosos basados en el ligando bis(1,2,4-triazol-4-il)adamantano = $\text{tr}_{2\text{ad}}$, confiere un enorme potencial en el diseño molecular para la generación de macromoléculas extendidas,^[7] dendrímeros,^[8] polímeros^[9] y para posibles aplicaciones nanotecnológicas.^[10] Este ligando es de especial interés para la construcción de estructuras cristalinas por su rigidez y su carácter polidentado. La capacidad para formar enlaces cortos entre iones metálicos puede ser de gran utilidad para crear polímeros de coordinación multifuncionales, incorporando clusters polinucleares insaturados,^[11-13] estructuras metal-orgánicas con óxidos, compuestos con propiedades magnéticas, y sobre todo, con transición de espín. Un ejemplo de este tipo de compuestos es el $[\text{Cd}_2(\text{tr}_{2\text{ad}})_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{CdBr}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, donde los iones de cadmio $\text{Cd}(1)$ adoptan la disposición cis- en el entorno octaédrico $[\text{CdN}_4\text{O}_2]$, con dos moléculas de agua en trans-. Los iones de cadmio se enlazan a través de dos ligandos $\text{tr}_{2\text{ad}}$, constituyendo una red bidimensional tipo rejilla. Estas rejillas están ligeramente distorsionadas, formando redes corrugadas y cavidades, como puede verse en la figura 1. Los aniones $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ compensan las cargas de la entidad y se sitúan en el interior de las cavidades, presentando interacciones débiles por enlaces de hidrógeno ($\text{O} \cdots \text{Br}$ 3.22-3.49 Å).

Otro compuesto basado en este ligando es el polímero de coordinación poroso monodimensional $[\text{Cd}(\text{tr}_{2\text{ad}})_4(\text{CdI}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.^[14] Se constituye la entidad cuadrada $[\text{Cd}_2(\text{tr}_{2\text{ad}})_2]$, con los iones cadmio en los vértices. El entorno octaédrico de los iones

cadmio Cd(1) se completa por los ligandos tr_2ad adicionales, dispuestos en posiciones terminales, enlazados a los aniones CdI_3^- .

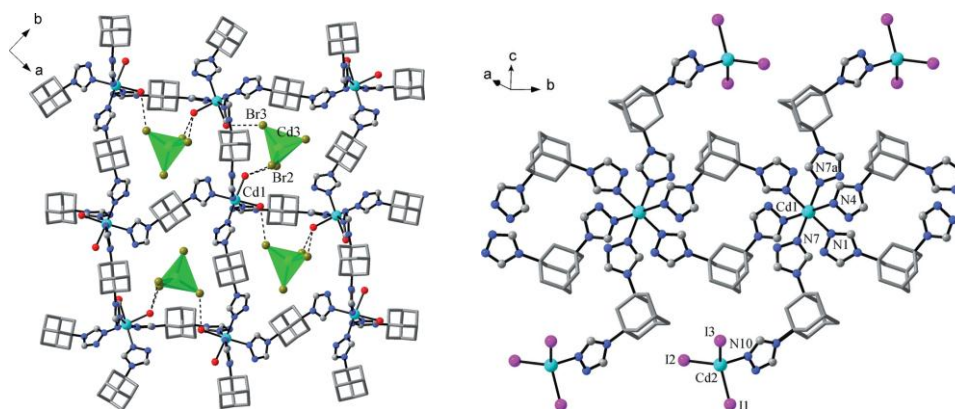


Figura 1. (Izqda.) Red bidimensional tipo rejilla cuadrada del compuesto $[\text{Cd}_2(\text{tr}_2\text{ad})_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{CdBr}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mostrando las cavidades ocupadas por los aniones CdBr_4^{2-} . (Dcha.) Cadena polimérica monodimensional del compuesto $[\text{Cd}(\text{tr}_2\text{ad})_4(\text{CdI}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ilustrando la doble interconexión de los iones Cd(1) y la unión de las moléculas de CdI_3 al ligando tr_2ad .

El ligando enlazante nitrógeno dador tr_2ad puede presentar interacciones a corto alcance en las posiciones N^1 , N^2 -puente, y en especial, para el caso del ión metálico plata(I).^[15] Esto se pone de manifiesto en el compuesto tridimensional $[\text{Ag}_2(\text{tr}_2\text{ad})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,^[14] donde el ligando actúa como tetradentado. La coordinación en torno a los iones plata(I) tetraédrica distorsionada, con unas distancias de enlace promedio Ag-N de 2.185(5)-2.194(5) Å y dos más largas de 2.407(5)-2.529(4) Å. Se generan cadenas metálicas de plata(I) a lo largo del eje a, como se observa en la figura 2. Las cadenas se unen en dos direcciones y se forma una red tetragonal distorsionada, con canales ocupados por moléculas de agua enclatradas en la red anfitriona, ocupando un volumen de 52.4%.

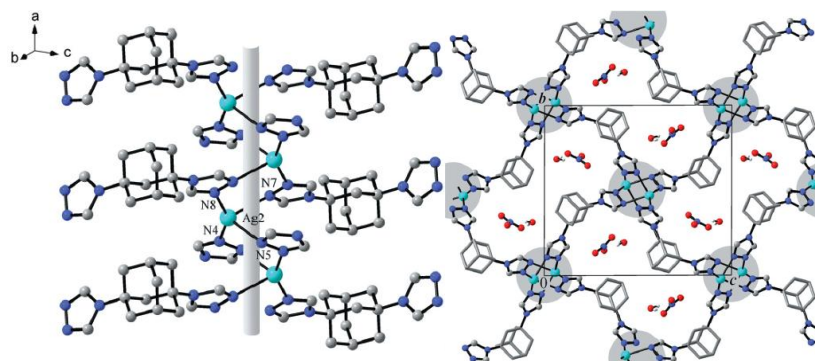


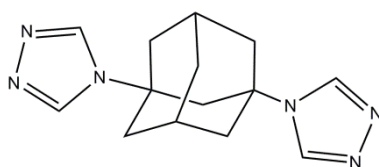
Figura 2. (Izqda.) Vista de la cadena helicoidal del compuesto tridimensional $[\text{Ag}_2(\text{tr}_2\text{ad})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (Dcha.) Cavidades en el interior del compuesto y ubicación de los huéspedes NO_3^- y H_2O .

En este capítulo de tesis se presenta un nuevo polímero de coordinación poroso tridimensional $\{\text{Fe}_3(\text{tr}_2\text{ad})_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**1**), basado en el tr_2ad . Este polímero se constituye a partir del ligando tr_2ad , las unidades metal-orgánicas $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ y los centros metálicos de hierro(II).

Este polímero de coordinación se caracteriza físicamente y estructuralmente, así como se estudian, las propiedades anfitrión-huésped que pueda presentar. Por el momento, se ha trabajado con moléculas orgánicas huésped de anillos de cinco y seis miembros.

6.2. Síntesis y caracterización química de los polímeros de coordinación porosos $\{\text{Fe}_3(\text{tr}_2\text{ad})_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot q\text{G}$ ($n = 8$ y $q = 0$ (**1**); $n = 0$ y $q = 0$ (**2**); $n = 5$, $q = 2$ y $\text{G} = \text{furano}$ (**3**); $n = 2$, $q = 0.5$ y $\text{G} = \text{tolueno}$ (**4**); $n = 5$, $q = 2$ y $\text{G} = \text{tiofeno}$ (**5**); $n = 5$, $q = 2$ y $\text{G} = \text{pirrol}$ (**6**))

El polímero de coordinación poroso $\{\text{Fe}_3(\text{tr}_2\text{ad})_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**1**), donde tr_2ad es el ligando bis(1,2,4-triazol-4-il)adamantano (que se ilustra en la figura 3), reúne las propiedades de transición de espín y de polímero de coordinación poroso. Normalmente, se encuentra en su forma octahidratada $\{\text{Fe}_3(\text{tr}_2\text{ad})_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**1**). Estas moléculas de agua pueden ser desabsorbidas de forma reversible dando lugar al compuesto $\{\text{Fe}_3(\text{tr}_2\text{ad})_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_4$ (**2**).



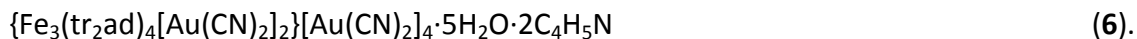
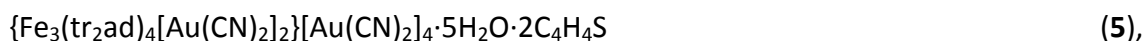
$\text{tr}_2\text{ad} = \text{bis}(1,2,4\text{-triazol-4-il})\text{adamantano}$

Figura 3. Estructura del ligando bis(1,2,4-triazol-4-il)adamantano (tr_2ad).

La nueva familia de clatratos generada a partir del ligando tr_2ad , entidades $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ e iones metálicos de hierro(II) junto con la inclusión de las moléculas huésped de furano, tolueno, tiofeno y pirrol tienen las fórmulas:

$$\{\text{Fe}_3(\text{tr}_2\text{ad})_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_4\text{O} \quad (3),$$

$$\{\text{Fe}_3(\text{tr}_2\text{ad})_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8 \quad (4),$$



Los polímeros de coordinación porosos **1-6** se han sintetizado a partir de la técnica de cristalización por difusión lenta en unos dispositivos especiales diseñados para contener las distintas especies químicas. Este dispositivo consta de tres o cuatro tubos de longitud 110 mm y diámetro externo 10 mm, unidos entre sí, horizontalmente por un tubo de idéntico diámetro y, entre estos tubos existe una longitud de 3 cm de separación. La capacidad de estos dispositivos multitubos es de 14 y 18 mL para los tubos de tres y cuatro miembros, respectivamente, y sus dimensiones se reflejan en el siguiente esquema:



Esquema 1. Dispositivo especial para la cristalización de los polímeros **1** (izqda., dispositivo de tres tubos) y **3-6** (dcha., dispositivo de cuatro tubos).

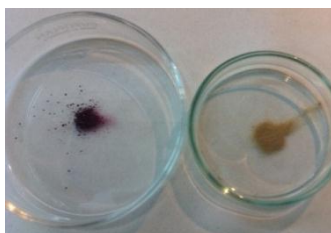
La composición de estos compuestos se muestra en la tabla 1.

$\{\text{Fe}_3(\text{tr}_2\text{ad})_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot q\text{G}$	$n\text{H}_2\text{O}$	$\text{G} = \text{Huésped}$
compuesto 1	8	0
compuesto 2	0	0
compuesto 3	5	2 furano
compuesto 4	2	0.5 tolueno
compuesto 5	5	2 tiofeo
compuesto 6	5	2 pirrol

Tabla 1. Composición y códigos de los compuestos $\{\text{Fe}_3(\text{tr}_2\text{ad})_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot q\text{G}$.

Para la cristalización del compuesto **1**, se utiliza el dispositivo especial de tres tubos. Los reactivos se introducen en su forma sólida en el fondo para cada tubo. En el tubo primero se deposita $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20 mg, 0.059 mmol) junto a una pequeña cantidad de ácido ascórbico para evitar la oxidación del hierro. El siguiente tubo contiene el ligando tr_2ad (23.49 mg, 0.088 mmol). En el último tubo se introduce

KAu(CN)₂ (34.14 mg, 0.1185 mmol). El tubo se rellena con una disolución (14 mL) de metanol-agua 1:1. Después de dos meses se obtienen monocristales hexagonales de color violeta correspondientes al polímero de coordinación **1** con un rendimiento de 50%, de calidad suficiente para poder resolver la estructura cristalina por difracción de rayos X. Si se deshidrata el polímero de coordinación **1** (color violeta) a 433 K durante 1 hora se obtiene el compuesto {Fe₃(tr₂ad)₄[Au(CN)₂]₂}[Au(CN)₂]₄ (**2**), de color pardo claro como puede verse en el esquema 2. Por un análisis termogravimétrico del compuesto **2** se puede corroborar que la deshidratación es completa. En el esquema 2 puede verse el cambio de color asociado a la pérdida de moléculas de agua.



Esquema 2. Cambio de color tras la pérdida de agua. Transformación de **1** (violeta) a **2** (pardo claro).

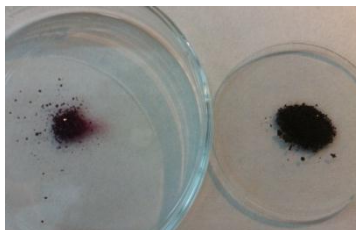
Los resultados de los análisis elementales de C, H, N (tabla 2) para **1** y **2**, concuerdan con los porcentajes de C, H, N esperados para la fórmula propuesta, con una desviación para todos los análisis elementales presentados de % C 0.26, % H 0.21, % N 0.25 y un alcance validado de % C 0.5-94.7, % H 0.5-7.6, % N 0.5-23.

{Fe ₃ (tr ₂ ad) ₄ [Au(CN) ₂] ₂ }[Au(CN) ₂] ₄ ·8H ₂ O (1)	%C	%H	%N
C ₆₈ H ₈₈ Fe ₃ Au ₆ N ₃₆ O ₈ teórico	28.29	3.07	17.47
experimental	28.44	3.02	16.93
{Fe ₃ (tr ₂ ad) ₄ [Au(CN) ₂] ₂ }[Au(CN) ₂] ₄ (2)	%C	%H	%N
C ₆₈ H ₇₂ Fe ₃ Au ₆ N ₃₆ teórico	29.78	2.65	18.38
experimental	29.24	2.47	18.42

Tabla 2. Análisis elemental de C, H, N teórico y experimental de los compuestos **1** y **2**.

Los compuestos **3-6**, son obtenidos por la técnica de difusión lenta en dispositivos de cuatro tubos. En el primer tubo se introduce la sal de hierro(II) Fe(BF₄)₂·6H₂O (20 mg, 0.059 mmol) junto a una pequeña cantidad de ácido ascórbico, en estado sólido. En el tubo contiguo, se adiciona el ligando tr₂ad (23.49 mg, 0.088 mmol) en estado sólido. En el siguiente tubo, se deposita en el fondo la sal potásica de oro(I) KAu(CN)₂ (34.14 mg, 0.1185 mmol) en estado sólido. Finalmente, en el último tubo se añade la cantidad correspondiente (25 mmol) de cada huésped (furano, tolueno, tiofeno y pirrol) en estado líquido, para formar los polímeros **3**, **4**, **5** y **6**,

respectivamente. El tubo se rellena con una disolución (16 mL) de metanol-agua 1:1. Después de dos meses se obtienen cristales hexagonales con unos rendimientos de 50%, de color violeta exceptuando el polímero **6**, de color marrón oscuro, como puede verse en el esquema 3.



Esquema 3. Coloración de los compuestos **3**, **4**, **5** (violeta) y **6** (marrón oscuro).

La calidad de estos cristales no ha sido lo suficientemente buena para la resolución de su estructura. No obstante, la determinación del contenido de huésped en este tipo de polímeros se ha cuantificado por análisis termogravimétrico acoplado a un espectrómetro de masas.

Los compuestos **3-6** pueden obtenerse también, por exposición directa del compuesto **2** con los distintos huéspedes.

Los resultados de los análisis elementales de C, H, N para los compuestos **3-6** (tabla 3), concuerdan con los porcentajes de C, H, N esperados para la fórmula propuesta, con una desviación de % C 0.26, % H 0.21, % N 0.25 %S 0.35 y un alcance validado de %C 0.5-94.7, %H 0.5-7.6, %N 0.5-23, %S 0.5-30.6.

{Fe₃(tr₂ad)₄[Au(CN)₂]₂}[Au(CN)₂]₄·5H₂O·2C₄H₄O (3)	%C	%H	%N	
C ₇₂ H ₈₆ Fe ₃ Au ₆ N ₃₆ O ₆ teórico	29.81	2.99	17.38	
experimental	29.44	3.02	16.93	
{Fe₃(tr₂ad)₄[Au(CN)₂]₂}[Au(CN)₂]₄·2H₂O·0.5C₇H₈ (4)	%C	%H	%N	
C ₇₅ H ₈₄ Fe ₃ Au ₆ N ₃₆ O ₂ teórico	31.38	2.95	17.56	
experimental	30.84	2.91	17.03	
{Fe₃(tr₂ad)₄[Au(CN)₂]₂}[Au(CN)₂]₄·5H₂O·2C₄H₄S (5)	%C	%H	%N	%S
C ₇₆ H ₉₀ Fe ₃ Au ₆ N ₃₆ O ₂ S ₂ teórico	30.91	3.07	17.07	2.17
experimental	30.14	2.94	17.03	2.09
{Fe₃(tr₂ad)₄[Au(CN)₂]₂}[Au(CN)₂]₄·5H₂O·2C₄H₅N (6)	%C	%H	%N	
C ₇₆ H ₉₂ Fe ₃ Au ₆ N ₃₈ O ₅ teórico	30.76	3.13	17.94	
experimental	30.53	3.04	17.82	

Tabla 3. Análisis elemental de C, H, N teórico y experimental de los compuestos **3-6**.

La proporción de metales en los compuestos **1-6** se determinó a partir de medidas de microscopía electrónica de barrido mediante dispersión de energías de rayos X (EDXA), mostrando en la tabla 4, una relación Fe: Au (1:2).

Relación Fe: Au (1)	Fe (% atómico)	Au (% atómico)	Relación Fe: Au (4)	Fe (% atómico)	Au (% atómico)
teórico	33.3	66.6	teórico	33.3	66.6
experimental	33.1	66.9	experimental	33.1	66.9
Relación Fe: Au (2)	Fe (% atómico)	Au (% atómico)	Relación Fe: Au (5)	Fe (% atómico)	Au (% atómico)
teórico	33.3	66.6	teórico	33.3	66.6
experimental	33.1	66.9	experimental	33.3	66.7
Relación Fe: Au (3)	Fe (% atómico)	Au (% atómico)	Relación Fe: Au (6)	Fe (% atómico)	Au (% atómico)
teórico	33.3	66.6	teórico	33.3	66.6
experimental	33.2	66.8	experimental	33.1	66.9

Tabla 4. Porcentaje atómico de Fe y Au deducido a partir de medidas de microscopía electrónica de barrido por dispersión de rayos X (EDXA) para los compuestos **1-6**.

Las bandas más características de los compuestos **1** y **3-6** en el infrarrojo IR son la vibración de tensión del triple enlace del cianuro, $\nu(-C\equiv N-)$, a 2143 cm^{-1} y la vibración de tensión del enlace $-C=N-$ en un anillo aromático, $\nu(-C=N-)$, a 1543 cm^{-1} .

6.3. Estructura cristalina del compuesto **1**

La estructura cristalina del polímero de coordinación poroso **1** se ha caracterizado por difracción de rayos X sobre monocristal y ha sido resuelta en el sistema cristalino monoclinico, en el grupo espacial C2/m, a 120 K. Una selección de los datos cristalográficos para el compuesto **1** se muestra en la tabla 5.

	1		
<i>T</i> (K)	120		
Fórmula empírica	$C_{68}H_{88}Fe_3Au_6N_{36}O_8$	<i>Z</i>	4
<i>Mr</i> (g·mol ⁻¹)	2887.09	<i>D_c</i> (mg·cm ⁻³)	2.060
Sistema cristalino	monoclinico	<i>F</i> (000)	5456
Grupo espacial	C2/m	μ (Mo-K α) (mm ⁻¹)	0.71073
<i>a</i> (Å)	31.4836(4)	Tamaño cristal (mm)	0.06x0.06x0.02
<i>b</i> (Å)	21.5215(3)	No. de reflexiones únicas	13312
<i>c</i> (Å)	14.8344(2)	No. de reflexión [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	11452
α (°)	90	<i>R</i> ₁ [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0379
β (°)	112.129(2)	<i>wR</i> [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.1010
<i>V</i> (Å ³)	351.73(3)	<i>S</i>	0.931

Tabla 5. Datos cristalográficos para el compuesto **1**.

La figura 4 ilustra la estructura cristalina del compuesto **1**. Estas representaciones son consistentes con la fórmula molecular propuesta. Para una mayor claridad sobre el dibujo se omiten los grupos ciano que están coordinados a los oro tipo Au(2) y Au(3).

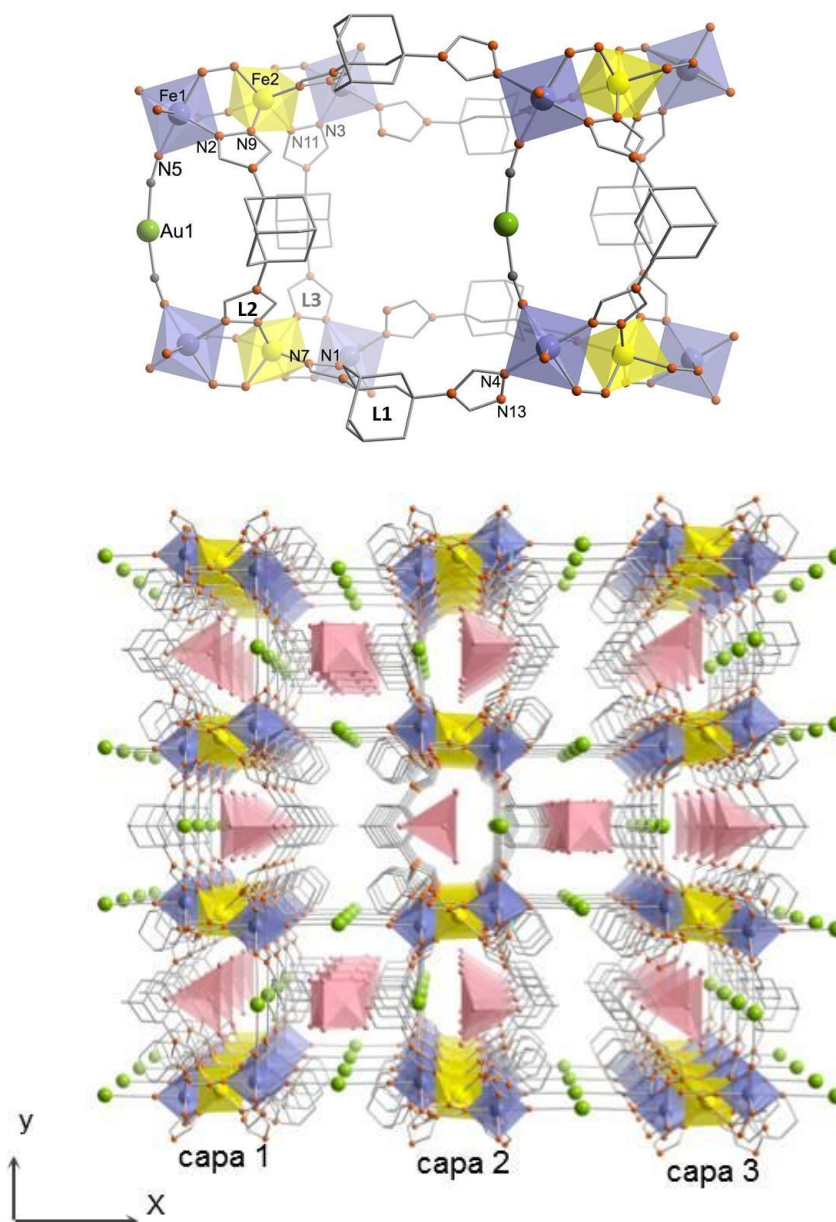


Figura 4. Vista de la estructura cristalina del compuesto **1**. Código atómico Fe (octaedros amarillos y azules), N (naranja), C (gris), O del agua (tetraedros y prismas rómbicos de color magenta), Au(1) (verde), Au(4) (verde). (Arriba) Vista de un fragmento de la red sin huésped en la dirección [001]; (Abajo) Vista de las cavidades de la red con huésped a través de la dirección [100].

Existen dos tipos de posiciones cristalográficas diferentes de hierro, Fe(1) y Fe(2), en la estructura de **1**. Estos centros de hierro(II) presentan un entorno de coordinación octaédrico distorsionado tipo $[\text{FeN}_6]$. La distancia enlace promedio Fe-N para Fe(1)-N = 1.94(4) Å y Fe(2)-N = 1.98(4) Å. Estos valores son consistentes con los valores esperados para un centro de hierro(II) en el estado de espín bajo (LS). Por medidas de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura puede confirmarse que a 120 K, el compuesto está en el LS.

El hierro Fe(1) se coordina a cuatro anillos triazol distintos, que pertenecen a tres ligandos triazol cristalográficamente diferentes, etiquetados como **L1**, **L2** y **L3** y dos centros de oro distintos Au(1) y Au(4), que están en conformación cis-. **L1**, se constituye con los átomos de nitrógeno dadores [N(1)-N(7)-N(4)-N(13)], mientras que, **L2** se crea a partir de los nitrógenos [N(2)-N(9)] y **L3**, con los nitrógenos [N(11)-N(3)]. El hierro tipo Fe(2) está en un centro de inversión y se coordina a seis anillos de triazol. Los hierros Fe(1) y Fe(2) están triplemente enlazados por tres anillos puente triazol, formando las tríadas Fe(1)-Fe(2)-Fe(1). Estas tríadas están conectadas a lo largo de la dirección [001] por el ligando **L1**, mientras las tríadas se conectan a lo largo de la dirección [010], a través del anión $[\text{Au}(1)(\text{CN})_2]^-$ y los ligandos *tr*₂ad **L2** y **L3**. Las distancias Fe...Fe, a través del ligando puente orgánico quedan en el intervalo 10-13 Å, mientras que son ligeramente menores a través de los aniones puente $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ entre 9-10 Å.

Esta particular disposición conduce a capas infinitas corrugadas depositadas en el plano XY. Estas capas se apilan a lo largo de la dirección [100] y quedan enlazadas por los aniones $[\text{Au}(4)(\text{CN})_2]^-$, dando lugar a una estructura tridimensional, como se observa en la figura 4.

Existen tres centros cristalográficos de $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ diferentes que no están coordinados a los centros metálicos de hierro(II). Los grupos $[\text{Au}(2)(\text{CN})_2]^-$ y $[\text{Au}(3)(\text{CN})_2]^-$ se sitúan paralelos a los aniones coordinados $[\text{Au}(4)(\text{CN})_2]^-$ y $[\text{Au}(1)(\text{CN})_2]^-$, respectivamente. Se muestran unas interacciones orofílicas Au...Au, con unas distancias comprendidas entre 3.1-3.2 Å.

Por último, los aniones $[\text{Au}(5)(\text{CN})_2]^-$ se depositan en los canales delimitados por los ligandos *tr*₂ad, a lo largo de la dirección [100]. Estas cavidades presentan un tamaño de poro de 8.2 x 8.2 Å². Las moléculas de agua ocupan el interior de las cavidades, definiendo tetraedros y prismas pseudo-cúbicos, estabilizados por interacciones de enlace de hidrógeno con el anfitrión, de 2.7-2.9 Å.

El hierro tipo Fe(1) de una tríada queda vinculado al hierro tipo Fe(2) de la capa contigua, originando una red tridimensional. Para una mayor claridad sobre el entorno de coordinación de los centros de hierro(II) se adjunta la figura 5.

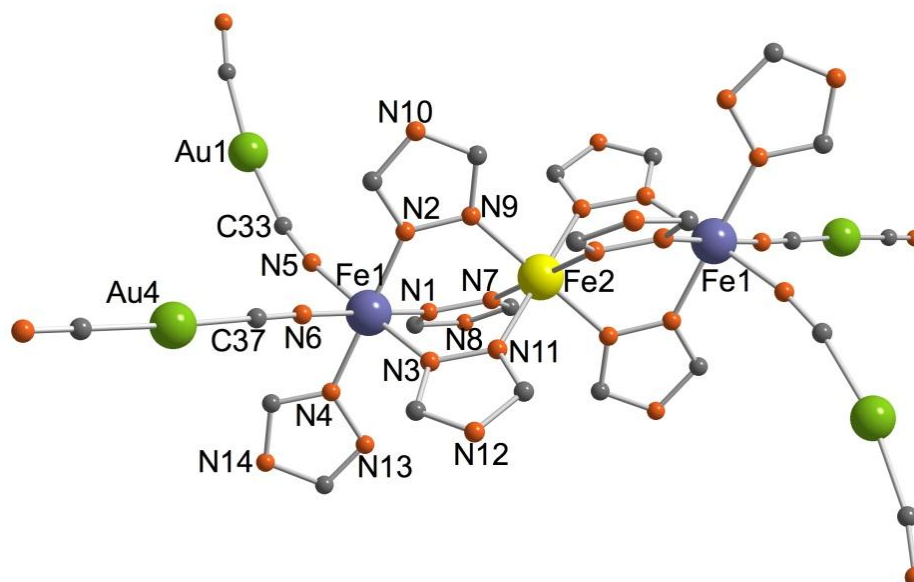


Figura 5. Entorno de coordinación octaédrico de los centros de hierro(II) en el compuesto **1**.

Existen cinco tipos de entornos de coordinación para el oro. Los aniones $[\text{Au}(1)(\text{CN})_2]^-$ y $[\text{Au}(4)(\text{CN})_2]^-$ conectan los centros de hierro(II) en el plano xy . Los aniones $[\text{Au}(2)(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Au}(3)(\text{CN})_2]^-$ y $[\text{Au}(5)(\text{CN})_2]^-$ no están conectadas a los centros metálicos de hierro. Los aniones $[\text{Au}(2)(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Au}(3)(\text{CN})_2]^-$ se sitúan paralelos a los aniones coordinados $[\text{Au}(4)(\text{CN})_2]^-$ y $[\text{Au}(1)(\text{CN})_2]^-$, con un factor de ocupación de 0.5. Se observan interacciones orofílicas $\text{Au}\cdots\text{Au}$ a una distancia de 3.1-3.2 Å aprox. Los aniones $[\text{Au}(5)(\text{CN})_2]^-$ están situados en los canales definidos por los ligandos $\text{tr}_{2\text{ad}}$ a través de las direcciones $[100]$ y $[010]$. Estas cavidades ocupan unas dimensiones de $8.2 \times 8.2 \text{ \AA}^2$. Las moléculas de agua se sitúan en el interior de estas cavidades en el plano xy , y así se crean los poliedros tetraédricos y prismas rómbicos, estabilizados por interacciones de tipo puentes de hidrógeno a una distancia de 2.7-2.9 Å aprox.

Las distancias y ángulos de enlace Fe-N, Au-CN, resueltas a 120 K para el compuesto **1** se describen a continuación en la tabla siguiente.

120 K(1)			
Fe(1)-N(1)	1.952(4)	Au(1)-C(33)[CN]	1.971(5)
Fe(1)-N(2)	1.955(4)	Au(2)-C(34)[CN]	2.13(3)
Fe(1)-N(3)	1.947(4)	Au(3)-C(36)[CN]	1.955(10)
Fe(1)-N(4)	1.970(4)	Au(3)-C(35)[CN]	2.022(16)
Fe(1)-N(5)	1.927(4)	Au(4)-C(37)[CN]	1.967(5)
Fe(1)-N(6)	1.910(4)	Au(5)-C(38)[CN]	1.983(6)
Fe(2)-N(7)	1.976(4)	Au(5)-C(39)[CN]	1.993(6)
Fe(2)-N(9)	1.979(4)		
Fe(2)-N(11)	1.987(4)		

N(6)-Fe(1)-N(5)	88.60(17)	N(7)-Fe(2)-N(7)	180(1)
N(6)-Fe(1)-N(3)	90.45(17)	N(7)-Fe(2)-N(9)	89.18(16)
N(5)-Fe(1)-N(3)	176.90(17)	N(7)-Fe(2)-N(9)	90.82(16)
N(6)-Fe(1)-N(1)	177.78(17)	N(9)-Fe(2)-N(9)	180(4)
N(5)-Fe(1)-N(1)	90.11(17)	N(7)-Fe(2)-N(11)	90.11(15)
N(3)-Fe(1)-N(1)	90.93(16)	N(7)-Fe(2)-N(11)	89.89(15)
N(6)-Fe(1)-N(2)	90.46(17)	N(9)-Fe(2)-N(11)	90.89(15)
N(5)-Fe(1)-N(2)	89.29(17)	N(9)-Fe(2)-N(11)	89.11(15)
N(3)-Fe(1)-N(2)	87.77(16)	C(33)-Au(1)-C(33)	167.8(3)
N(1)-Fe(1)-N(2)	91.34(16)	C(36)-Au(3)-C(35)	165.3(5)
N(6)-Fe(1)-N(4)	87.66(17)	C(37)-Au(4)-C(37)	177.5(3)
N(5)-Fe(1)-N(4)	91.37(18)	C(39)-Au(5)-C(38)	175.4(2)
N(3)-Fe(1)-N(4)	91.54(17)		
N(1)-Fe(1)-N(4)	90.56(16)		
N(2)-Fe(1)-N(4)	177.99(17)		

Tabla 6. Distancias de enlace [Å] y ángulos de enlace (°) para el compuesto **1**.

6.4. Difractogramas de rayos X sobre polvo microcristalino de los compuestos 1-6

Los difractogramas de rayos X recogidos sobre polvo microcristalino de los compuestos **3-6** son muy similares con los picos más significativos situados entre ángulos $2\theta = 6.5^\circ$ - 15° . Los picos situados a 6.35° corresponden a la separación entre las capas conectadas por los ligandos tr_{2ad} . Estos difractogramas se presentan en la figura 6.

Observando la gran similitud existente entre los difractogramas de estos compuestos y teniendo en cuenta las caracterizaciones anteriores (infrarrojo, EDXA, análisis CHN) es razonable proponer una estructura similar a la resuelta para el polímero de coordinación poroso **1**.

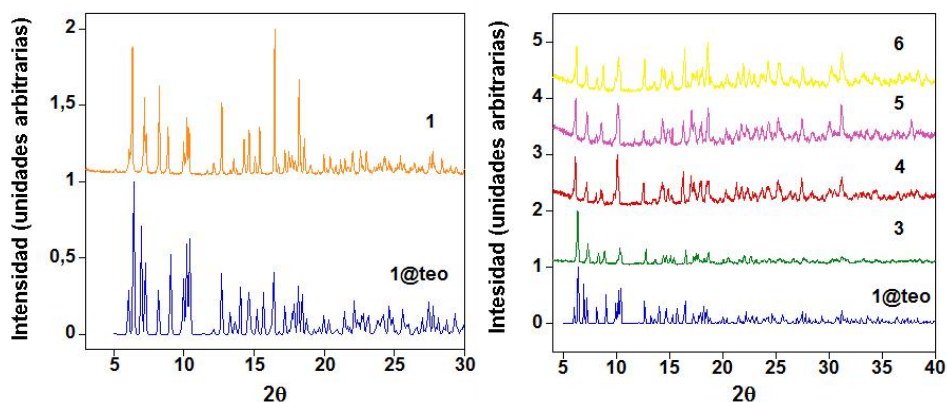


Figura 6. (Arriba) Difractograma en polvo teórico para **1** deducido de la estructura cristalina resuelta a 120 K. (Abajo) Difractogramas de rayos X sobre polvo microcristalino experimentales para **3-6** medidos a 293 K.

6.5. Análisis termogravimétrico de los compuestos **1**, **3**, **4**, **5** y **6**

Se han realizado los análisis termogravimétricos en atmósfera de nitrógeno N₂ para evidenciar la existencia de moléculas de disolvente (agua) y huésped (furano, tolueno, tiofeno y pirrol) en los compuestos **1**, **3**, **4**, **5** y **6**, así como para determinar la temperatura de descomposición de los mismos.

Los análisis termogravimétricos llevados a cabo demuestran que para los compuestos **1**, **3**, **4**, **5** y **6** se detecta la pérdida de 8, 5, 2, 5 y 5 moléculas de agua, respectivamente por átomo de hierro(II). Por encima de 325 K, el compuesto **1** pierde paulatinamente las moléculas de agua en dos etapas, donde por cada etapa se pierden cuatro moléculas de agua. La desorción del agua sucede a temperaturas relativamente bajas, entre 300 y 400 K. Estas moléculas de agua pueden ser absorbidas de forma reversible sin que el compuesto pierda la cristalinidad. La transformación del compuesto **1** a **2** es completa y se detecta fácilmente por el cambio de color, de violeta (**1**) a pardo-claro (**2**). La descomposición de la red comienza a 580 K.

De una forma análoga se observa la pérdida de moléculas de agua y huésped de los compuestos **3-6**. Prácticamente la pérdida de estas moléculas es simultánea, es decir, inicialmente se van perdiendo moléculas de agua y, conforme se va aumentando la temperatura, la pérdida queda asociada a moléculas de agua junto con moléculas huésped, dada la volatilidad de los mismos. Entorno a 430 K las desorciones son completas y hasta 540 K aparece una región de temperaturas donde estos compuestos son estables y, a partir de esta temperatura continua la descomposición.

En la figura 7 se muestran los saltos correspondientes a las pérdidas de masas comprendidas entre 300-430 K, que se asocian a unas pérdidas de 2 moléculas de furano (**3**), 0.5 moléculas de tolueno (**4**), 2 moléculas de tiofeno (**5**) y 2 moléculas de pirrol (**6**), respectivamente. Este hecho se corrobora por la técnica de análisis termogravimétrico acoplado a un espectrómetro de masas.

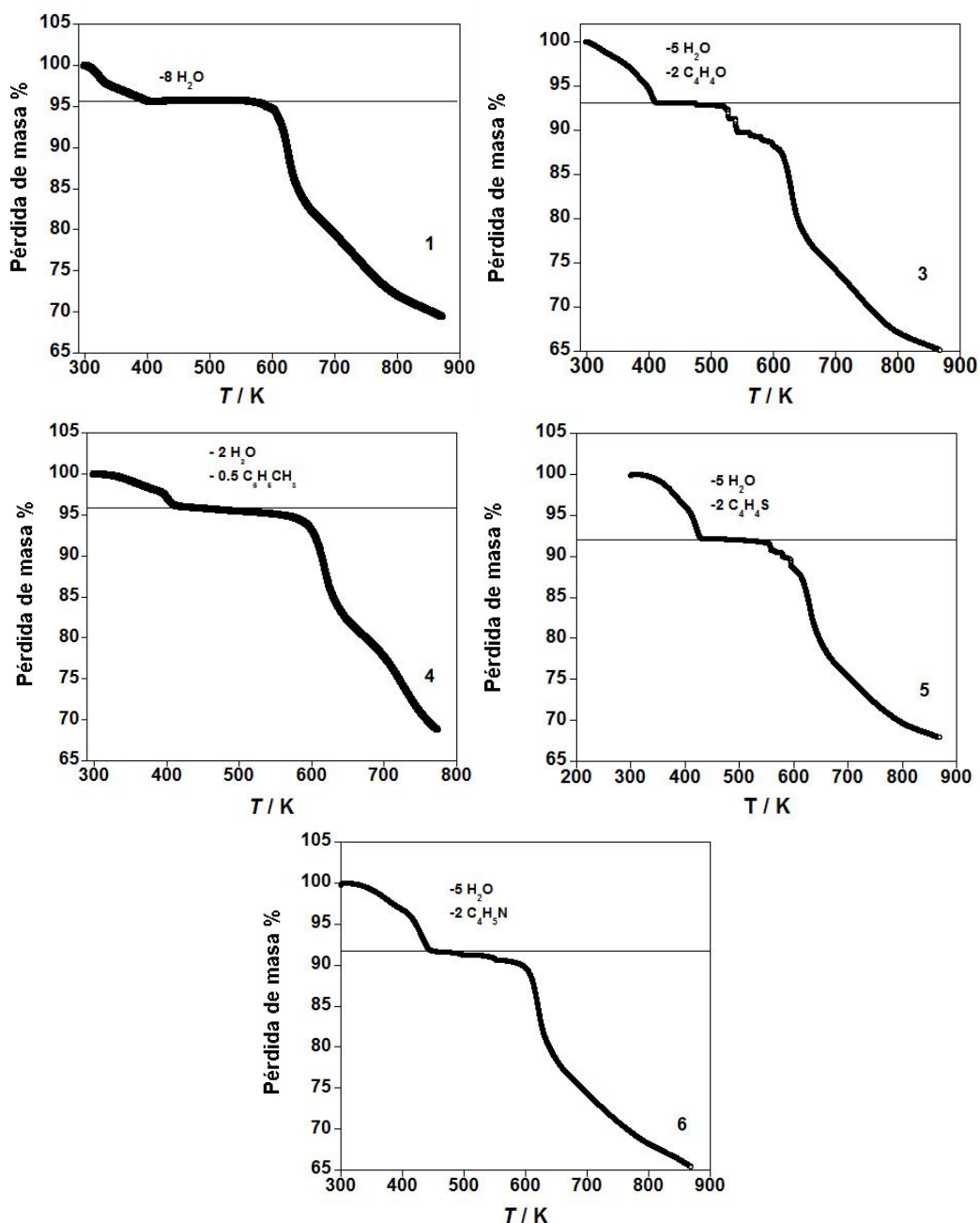
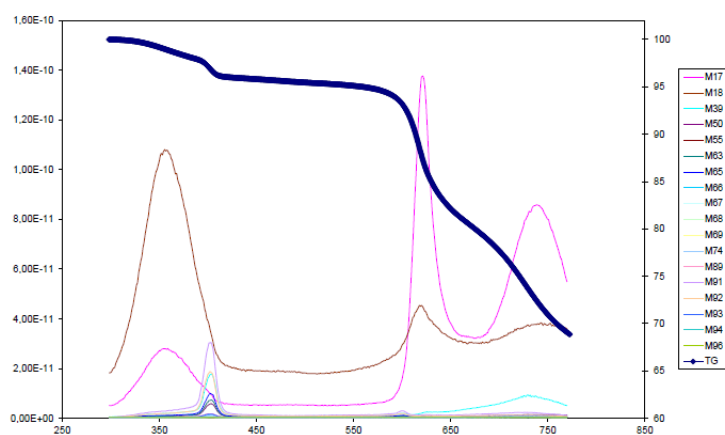
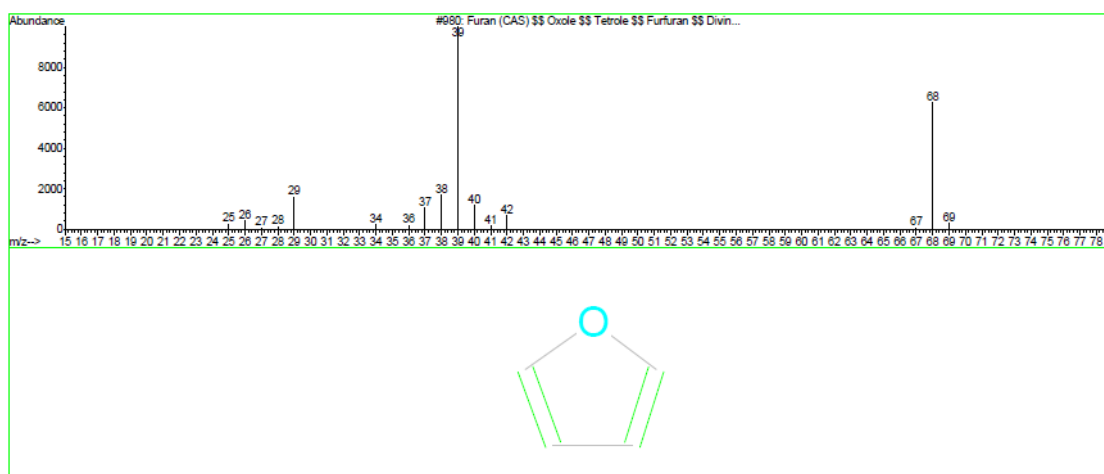
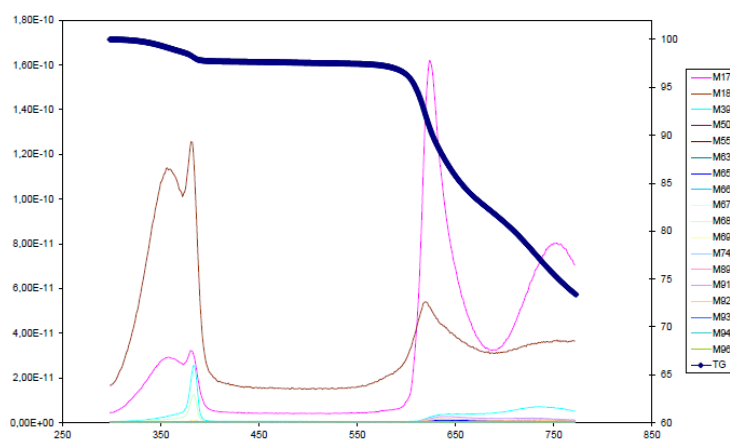


Figura 7. Análisis termogravimétrico de los compuestos 1, 3, 4, 5 y 6.

6.6. Análisis termogravimétrico acoplado a una espectrometría de masas

Se han realizado análisis termogravimétricos acoplados a un espectrómetro de masas sobre los compuestos **3** y **4**, como se muestra en la figura 8, para detectar que efectivamente, tenemos huéspedes en el interior de estos polímeros de coordinación porosos. Esta técnica confirma la presencia de moléculas orgánicas incluidas en la red, ya que la pérdida de estas moléculas huésped furano y tolueno, respectivamente, son cuantificables por análisis termogravimétrico y el espectrómetro de masas nos indica

de manera exacta la presencia de las mismas. Esta técnica es más precisa que realizar simplemente un análisis termogravimétrico, puesto que en el análisis termogravimétrico se veía una pérdida de moléculas de agua y huésped en el mismo intervalo de temperaturas.



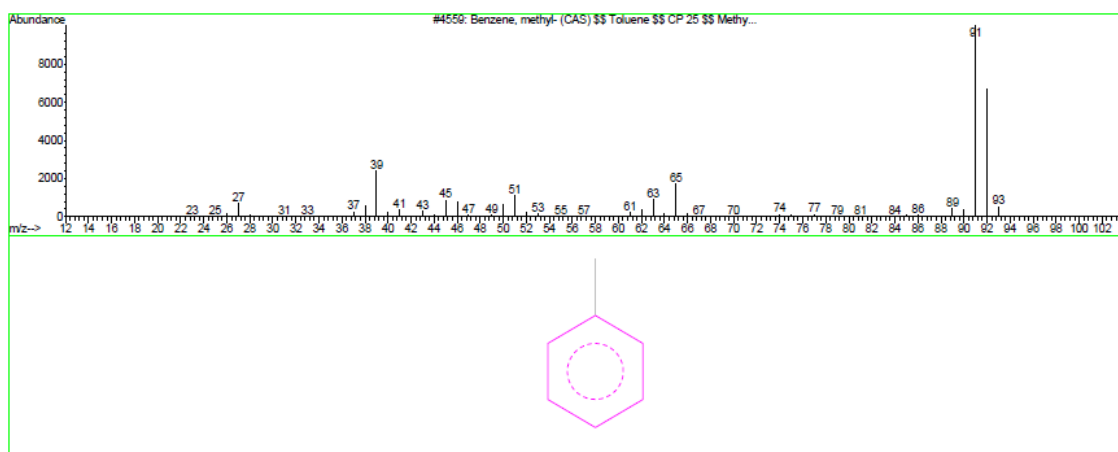


Figura 8. Análisis termogravimétrico acoplado a un espectrómetro de masas para **3** y **4**.

6.7. Propiedades magnéticas de los compuestos 1-6

Se llevaron a cabo las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura de los compuestos **1-6**, en los modos de calentamiento y enfriamiento, a una velocidad de 2 K/min.

El compuesto compuesto **1** presenta un valor de $\chi_M T = 0.47 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ en el intervalo de temperaturas comprendido entre 5-300 K. Esta señal diamagnética, indica que los centros de hierro(II) permanecen en el estado de espín bajo. Conforme aumenta la temperatura hacia 400 K existe una pérdida de moléculas de agua a 385 K, y en ese momento se inicia un proceso de interconversión de espines. Se transforma el compuesto **1** en el compuesto **2** completamente a 400 K, con un valor de $\chi_M T$ próximo a $9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Este valor es ligeramente menor a lo esperado para tres centros de hierro(II) en el estado de espín alto, es decir, debería estar entre $9.6\text{-}10.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Esto justifica la presencia de centros de hierro que no han transitado y han permanecido en el estado de espín bajo. Siguiendo la curva de magnetismo de **2** (generado a partir de **1**), conforme disminuye la temperatura, los valores de $\chi_M T$ decrecen. A 250 K, el valor de $\chi_M T = 6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, debido a que aproximadamente un tercio de los centros de hierro(II) han transitado al estado de espín bajo. Por debajo de esta temperatura, los valores de $\chi_M T$ disminuyen moderadamente, describiendo una región estable de 100 K, donde el valor de $\chi_M T$ se mantiene prácticamente constante, seguida de una transición de espín abrupta inducida térmicamente entre 120 y 100 K. Por debajo de 100 K, el valor de $\chi_M T = 2.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ y con esto, han transitado dos

terceras partes de los centros de hierro(II) hacia el estado de espín bajo. A temperaturas inferiores la transición de espín queda cinéticamente bloqueada y la disminución de $\chi_M T$ se justifica por el desdoblamiento de los hierros paramagnéticos a campo cero.

En el intervalo de temperaturas de 5-300 K, los centros de hierro(II) de los compuestos **3-6** permanecen en el estado de espín bajo, mostrando un comportamiento similar. Para estos compuestos, a 300 K se presenta un $\chi_M T$ de 0.47 (**3**), 1.64 (**4**), 1.68(**5**), 1.71 (**6**) $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente, indicando un estado de espín bajo para los centros de hierro(II). Conforme se aumenta la temperatura hasta 400 K se observa una transición de espín asociada a la pérdida de las moléculas de agua. A dicha temperatura se muestra un $\chi_M T$ de 8.89 (**3**), 8.96 (**4**), 9.09 (**5**), 9.07(**6**), respectivamente. Seguidamente, tras disminuir la temperatura entorno a 250 K, el $\chi_M T$ se ha reducido a 6.21 (**3**), 5.87 (**4**), 6.58(**5**), 6.54 (**6**), respectivamente. Finalmente, entre 170 K y 70 K, se aprecia una transición de espín abrupta con un $\chi_M T$ de 2.15 (**3**), 1.88 (**5**), 1.88 (**6**) $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. En cambio, para **4** sucede una transición de espín continua entorno a 200 y 77 K, presentando un $\chi_M T$ de 2.18 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Por debajo de estas temperaturas existe el fenómeno del desdoblamiento de los centros metálicos de hierro(II) a campo cero.

En todos estos compuestos estudiados la transición de espín se asocia a la pérdida de moléculas de agua y a la pérdida de moléculas huésped presentes en la red. En la figura 9 se muestra el comportamiento magnético de **1-6** en la forma de $\chi_M T$ vs. T donde χ_M es la susceptibilidad magnética molar y T la temperatura.

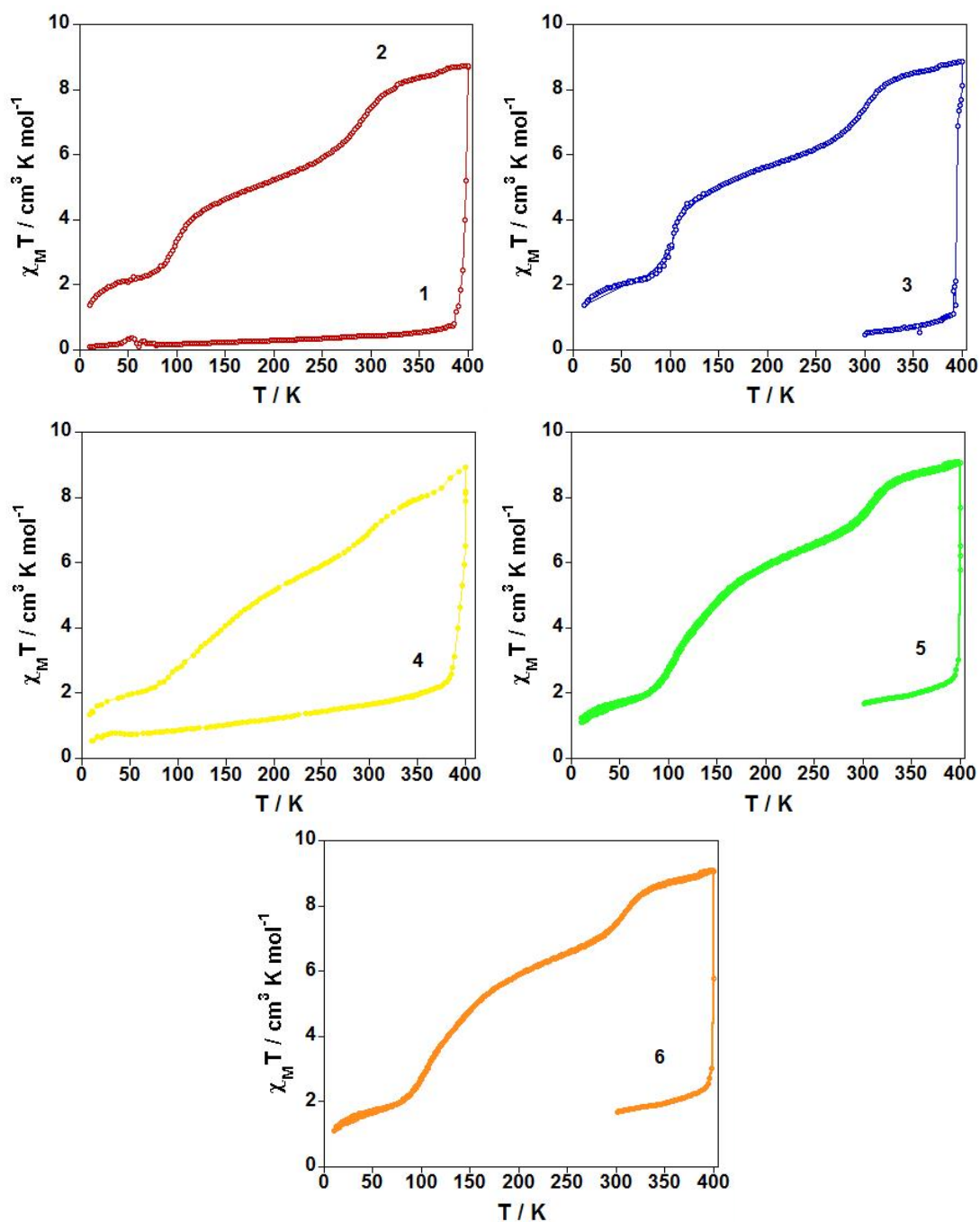


Figura 9. Gráficas de $\chi_M T$ vs T para los compuestos 1-6.

6.8. Discusión

En este capítulo de tesis se ha sintetizado un nuevo polímero de coordinación microporoso $\{\text{Fe}_3(\text{tr}_2\text{ad})_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_4$, capaz de secuestrar moléculas de agua y moléculas orgánicas en su interior. Esta adsorción-desorción es fácilmente detectable por un cambio de color en el compuesto, pasando de un color violeta, que indica el estado electrónico de espín bajo, y pardo claro, para el estado de espín alto.

Respecto al polímero $\{\text{Fe}_3(\text{tr}_2\text{ad})_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**1**), las moléculas de agua pueden ser adsorbidas-desorbidas de forma reversible, manteniendo la cristalinidad. Existe un cambio en la coloración al adsorber las moléculas de agua (violeta) y al desorberlas (pardo claro). Además, las moléculas de agua pueden ser reemplazadas parcialmente por otros huéspedes como furano, tolueno, tiofeno o pirrol, originando los polímeros **3-6**. Estos compuestos se han obtenido cuando las moléculas de huésped están presentes en el proceso de cristalización, o por exposición de **2** a vapores de huésped.

Las medidas de susceptibilidad magnética indican que los compuestos enclatrados son diamagnéticos en el intervalo de temperaturas de 2-300 K. Las propiedades magnéticas de estos compuestos, también se ven alteradas tras la inclusión de una molécula de huésped. A 400 K, el valor de $\chi_M T$ se aproxima a $9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, indicando cierta fracción residual en el estado de espín bajo a elevada temperatura. Conforme decrece la temperatura, el valor de $\chi_M T$ disminuye moderadamente. Finalmente, han transitado dos terceras partes de hierro(II). La red anfitriona sin enclatrar pasa de un estado de espín alto a un estado de espín bajo.

La inclusión de moléculas huésped en el interior del anfitrión se corrobora por medidas de análisis termogravimétrico acoplado a un espectrómetro de masas, y por la modificación en el estado de espín, ya que, cuando el polímero está enclatrado se presenta en el estado de espín bajo.

El uso de este nuevo ligando bis(1,2,4-triazol-4-il)adamantano, abre un camino para la síntesis de nuevas familias de polímeros de coordinación porosos con transición de espín. Actualmente la inclusión de moléculas de mayor tamaño y de gases está en fase de estudio por nuestro grupo de investigación.

6.9. Bibliografía

- [1] a) V. Niel, J. M. Martínez-Agudo, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3838. b) M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **2009**, *48*, 4767. c) P. D. Southon, L. Liu, E. A. Fellows, D. J. Price, G. J. Halder, K. W. Chapman, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. F. Létard, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 10998.

-
- [2] G. Agustí, R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, M. Ohba, J. F. Sánchez-Royo, M. C. Muñoz, S. Kitagawa, J. A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 8944.
- [3] R. Ohtani, K. Yoneda, S. Furukawa, N. Horike, S. Kitagawa, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, M. Ohba, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 8600.
- [4] G. Agustí, S. Cobo, A. B. Gaspar, G. Molnár, N. Ould Moussa, P. A. Szilágyi, V. Pálfi, C. Vieu, M. C. Muñoz, J. A. Real, A. Bousseksou, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 6721.
- [5] C. Bartual-Murgui, N. A. Ortega-Villar, H. J. Shepherd, M. C. Muñoz, G. Molnar, L. Salmon, A. Bousseksou, J. A. Real, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 7217.
- [6] F. J. Muñoz Lara, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, M. Arai, S. Kitagawa, M. Ohba, J. A. Real, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 8013.
- [7] a) V. R. Reichert, L. J. Mathias, *Macromolecules*, **1994**, 27, 7015. b) V. R. Reichert, L. J. Mathias, *Macromolecules*, **1994**, 27, 7024.
- [8] a) Dendrimers II. Architecture, Nanostructure and Supramolecular Chemistry, ed. F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.*, vol. 210, Springer, Berlin-Heidelberg, **2000**. b) G. R. Newkome, A. Nayak, R. K. Behera, C. N. Moorefield, G. R. Baker, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 358. c) C. C. Lee, J. A. MacKay, J. M. J. Fréchet, F. C. Szoka, *Nat. Biotechnol.*, **2005**, 23, 1517. S. H. Medina, M. E. H. El-Sayed, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 3141. d) G. R. Newkome, C. Shreiner, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6338. e) G. Lamanna, J. Russier, C. Ménard-Moyon, A. Bianco, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 8955.
- [9] a) T. Maehara, J. Ohshita, R. Taketsugu, K. Hino, A. Kunai, *Polym. J.*, **2009**, 41, 973. b) H. Y. Jeong, *Thin Solid Films*, **2002**, 417, 171. c) S. Zheng, J. Shi, R. Mateu, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1814. d) L. J. Mathias, J. J. Jensen, V. T. Reichert, C. M. Lewis and G. L. Tullos, *Step-Growth Polymers for High-Performance Materials*, ch. 11, *ACS Symposium Series*, **1996**, vol. 624. e) A. A. Malik, T. G. Archibald, K. Baum, M. R. Unroe, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1992**, 30, 1747. f) T. G. Archibald, A. A. Malik, K. Baum and M. R. Unroe, *Macromolecules*, **1991**, 24, 5261. g) A. P. Khardin, S. S. Radchenko, *Russ. Chem. Rev.*, **1982**, 51, 272. h) E. Dyson, D. E. Montgomery, K. Tregonning, *Polymer*, **1972**, 13, 85.
- [10] a) H. Ramezani, G. A. Mansoori, *Top. Appl. Phys.*, **2007**, 109, 44. b) G. A. Mansoori, *Adv. Chem. Phys.*, **2007**, 136, 207.
- [11] a) J. G. Haasnoot, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 200, 131. b) M. H. Klingele, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 241, 119. c) A. D. Naik, M. M. Dîrtu, A. P. Railliet, J. Marchand-Brynaert, Y. Garcia, *Polymers*, **2011**, 3, 1750.
- [12] A. B. Lysenko, E. V. Govor, H. Krautscheid, K. V. Domasevitch, *Dalton Trans.*, **2006**, 3772.
- [13] A. B. Lysenko, E. V. Govor, K. V. Domasevitch, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 55.

-
- [14] G. A. Senchyk, A. B. Lysenko, I. Boldog, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, H. Krautscheid, K. V. Domasevitch, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 8675-8689.
- [15] A. N. Khlobystov, A. J. Blake, N. R. Champness, D. A. Lemenovskii, A. G. Majouga, N. V. Zyk, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 222, 155.

CONCLUSIONES FINALES

CONCLUSIONES FINALES

Uno de los objetivos a acometer ha sido el estudio de la adsorción de SO_2 y H_2 en el polímero tridimensional $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$. Los resultados expuestos evidencian la capacidad de este compuesto para albergar estas moléculas en los poros de la red tridimensional. En el caso concreto del SO_2 , la adsorción del gas tiene lugar a temperatura ambiente y va acompañada de un cambio de color notable y detectable (de amarillo pasa a marrón-rojo). Las propiedades de transición de espín se ven también modificadas, desplazándose la temperatura crítica de la transición de espín a mayores temperaturas, con respecto a la temperatura crítica que presenta el polímero $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$. El estudio de la adsorción del gas ha demostrado que la cinética de desorción a temperatura ambiente es relativamente rápida, puesto que, todo el SO_2 se desorbe a las 24 horas de exposición del compuesto en condiciones ambientales. No obstante, los resultados obtenidos son satisfactorios, dado que existen muy pocos ejemplos de PCPs capaces de albergar y retener SO_2 en los poros.

Los estudios de adsorción de H_2 han mostrado que la cantidad que es posible almacenar es comparable a la de otros PCPs, como los de tipo azul de Prusia, $\{\text{M}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2\}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ y Zn).

La inclusión de moléculas de tiourea en la red $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Pd}, \text{Pt}$) ha dado lugar a los clatratos que exhiben los mayores ciclos de histéresis térmicos (60 K) descritos hasta la actualidad. Estas propiedades SCO tan cooperativas son en parte, debidas a las interacciones anfitrión-huésped entre la molécula tiourea y los ligandos pirazina y los metalocomplejos. Este resultado abre nuevas perspectivas en cuanto a la posibilidad de modular las propiedades de transición de espín haciendo uso de la química anfitrión-visitado.

La utilización de los ligandos puente bpe (1,2-bis-(4-piridil)etileno) y bpeben (1,4-bis(piridin-4-il-etinil)benceno) en combinación con los tetracianometalatos ha originado la obtención de nuevos SCO-PCPs tipo clatrato de Hofmann, donde el tamaño de poro es mucho mayor que el que presenta el polímero precedente

{Fe(pz)[Pt(CN)₄]}.

El aumento del tamaño de poro ha permitido la inclusión de moléculas mucho más grandes como la fenacina, antraceno y naftaleno en el polímero {Fe(bpe)[Pt(CN)₄]}. Cabe destacar la gran influencia que tienen las moléculas de agua en el estado de espín de los centros de hierro(II) del polímero. Tanto es así que, cuando el polímero alberga moléculas de agua se favorece el estado de espín bajo (LS) en los centros metálicos Fe(II), desplazándose la transición de espín cerca de la temperatura ambiente. Por el contrario, cuando el polímero solamente alberga en los poros el ligando bpe, la transición de espín se localiza a bajas temperaturas y presenta histéresis térmica. Para los clatratos de fenacina, antraceno y naftaleno se observa un comportamiento SCO distinto a pesar de que el tamaño y la naturaleza química de los mismos es similar. Los clatratos de fenacina y antraceno presentan propiedades de interconversión de espín (SCO) mientras que el de naftaleno es paramagnético. Una explicación plausible para este hecho reside en la posible ubicación distinta de la molécula en el poro, es decir, probablemente la molécula de naftaleno no se ubica perfectamente paralela a los ligandos pilar bpe, y esta posible inclinación dentro del poro dificulta la contracción de la red inherente al paso al estado de espín bajo (Fe-N ≈ 0.2 Å menor que en el estado de espín alto).

Las propiedades de interconversión de espín para los SCO-PCPs {Fe(bpeben)[M(CN)₄]}·0.5bpeben también se ven fuertemente influenciadas por las moléculas de agua. Cuando estos polímeros contienen agua son prácticamente diamagnéticos a temperatura ambiente, mientras que cuando no contienen agua presentan transiciones de espín continuas e incompletas.

Es bien conocido dentro del campo de las transiciones de espín que las moléculas de disolvente juegan un papel clave, debido a que median la cooperatividad entre los centros metálicos a través de interacciones intermoleculares. En el caso de los SCO-PCPs se observa una fenomenología similar aunque en este escenario, las moléculas de disolvente se ubican dentro de la red. El resultado final en un caso u otro es que las moléculas de disolvente ejercen una presión química sobre los centros metálicos que acaba reflejándose en la configuración electrónica que estos adoptan.

Otra estrategia dentro del objetivo para obtener nuevos clatratos de Hofmann ha sido reemplazar los metalocianocomplejos $[M(CN)_4]^{2-}$ por $[M(SCN)_4]^{2-}$. Esto ha originado un polímero análogo al $\{Fe(pz)[M(CN)_4]\}$ formulado como $\{Fe(pz)[M(SCN)_4]\}$ que presenta un comportamiento paramagnético pero con una estructura y tamaño de poro similar al polímero precedente. Los estudios de presión han demostrado que es posible inducir la transición de espín si se somete al material a una presión hidrostática de 10 Kbar.

Finalmente cabe destacar el nuevo polímero poroso obtenido empleando como ligandos conectores el tr_2ad (bis(1,2,4-triazol-4-il)adamantano) y $[Au(CN)_2]^-$. Este SCO-PCP de fórmula $\{Fe_3(tr_2ad)_4[Au(CN)_2]_2\}[Au(CN)_2]_4 \cdot 8H_2O$ presenta una estructura cristalina muy similar y sus propiedades magnéticas se ven fuertemente dependientes del número de moléculas huésped que alberga la red. Tanto las moléculas de agua como las moléculas aromáticas tipo furano, tolueno, tiofeno y pirrol provocan que los centros metálicos de hierro(II) adopten la configuración de espín bajo, al cual tiene una coloración fucsia intensa mientras que la red sin moléculas huésped presenta un comportamiento magnético de transición de espín en dos etapas. Este compuesto actúa también como sensor de analitos a temperatura ambiente donde la propiedad que permite la detección es el cambio de color asociado a la transición de espín.

Como conclusión general de esta Tesis Doctoral cabe resaltar que se han sintetizado y estudiado nuevos SCO-PCPs capaces de actuar como sensores y almacenadores de gases y moléculas aromáticas a temperatura ambiente.

APÉNDICE

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

APÉNDICE: TÉCNICAS EXPERIMENTALES

A.1. Medidas de susceptibilidad magnética

La medida de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, $\chi(T)$, ha sido siempre la técnica más empleada en la caracterización de los compuestos con transición de espín. Para la medida de muestras sólidas los magnetómetros SQUID han reemplazado a los métodos tradicionales de balanzas (Faraday, Gouy), por su mayor sensibilidad, precisión y facilidad. Para el estudio de muestras líquidas se emplea también el método de Evans de RMN (Resonancia Magnética Nuclear). Además, se han desarrollado numerosas técnicas para el estudio de $\chi(T)$ en un rango de temperaturas desde 400 hasta 1.7 K (empleando He), y que a su vez permiten el estudio de la muestra bajo diversas perturbaciones externas como presión hidrostática, irradiación con luz o campos magnéticos elevados.

Si una sustancia es sometida a un campo magnético aplicado, H , entonces la inducción magnética, B , vendrá dada por:

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

donde M es la magnetización por unidad de volumen. Si dividimos la ecuación anterior por el campo, H , se obtiene:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi_V$$

donde μ corresponde a la permeabilidad del sólido y χ_V a la susceptibilidad por unidad de volumen. Normalmente, en lugar de χ_V se emplean la susceptibilidad magnética por gramo ($\chi_g = \chi_V/\rho$, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) y por mol o molar ($\chi_M = \chi_g/M_w$, $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$).

La susceptibilidad magnética, χ , es el grado de magnetización de un material en respuesta a un campo magnético aplicado. Si χ es positiva, el material es paramagnético o ferromagnético, y el campo magnético se fortalece por la presencia del material. Si χ es negativa, el material es diamagnético, y el campo magnético se debilita en presencia del material. De esta forma, cuando la muestra se somete a un campo magnético externo, H , ésta adquiere una magnetización molar, M , que viene

relacionada con el campo de la forma siguiente:

$$\chi_M = \frac{\partial M}{\partial H}$$

donde χ_M es la susceptibilidad molar, la cual es un tensor de segundo orden. Cuando se aplica la aproximación de campos débiles, la susceptibilidad es independiente del campo, por lo que puede ser escrita como $\chi_M = \frac{M}{H}$.

La susceptibilidad es la suma algebraica de la contribución diamagnética, χ_M^D , y de dos contribuciones paramagnéticas positivas, χ_M^P y χ_M^{TIP} :

$$\chi_M = \chi_M^D + \chi_M^P + \chi_M^{TIP}$$

La contribución diamagnética χ_M^D es debida a la interacción del campo magnético con el movimiento de los electrones en sus órbitas. Por lo tanto, es un fenómeno que siempre está presente, es independiente de la temperatura y de la intensidad del campo aplicado. Para estimar esta contribución se emplean las constantes de Pascal, que permiten obtener un valor aproximado aplicando la fórmula $\chi_M^D = 0.5M_w \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (donde M_w es el peso molecular de la muestra).

La contribución paramagnética χ_M^P depende del material objeto de estudio, ya que es debida a la interacción del campo magnético con los espines de los electrones desapareados de esferas de coordinación externas completas (como los cuatro electrones desapareados en el caso de un Fe(II) en el estado HS). Por otro lado, la contribución χ_M^{TIP} describe el paramagnetismo independiente de la temperatura (“tip” del inglés “temperature independent magnetism”), que proviene de la mezcla en la función de onda del estado fundamental con los estados excitados que no están poblados térmicamente. Para un ión Fe(II) en estado LS (nivel fundamental $^1A_{1g}$) esta contribución corresponde aproximadamente a $10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Para materiales paramagnéticos sin interacciones entre sus centros, la susceptibilidad molar varía con la temperatura según:

$$\chi_M = \frac{C}{T}$$

siendo C la constante de Curie, que depende del ión con el que estemos

trabajando. Esta dependencia de la susceptibilidad con la temperatura es conocida como ley de Curie, que sustituyendo el valor de C queda:

$$\chi_M = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k_B} S(S+1)$$

donde N_A es el número de Avogadro, g es el factor de Landé, μ_B es el magnetón de Bohr ($\mu_B = e\hbar/2m_e$), k_B es la constante de Boltzmann y S es el espín total. La ley de Curie es sólo válida cuando el cociente $H/k_B T$ es pequeño, bajo esta condición la magnetización es lineal con el campo.

La magnetización molar tiene la siguiente expresión:

$$M = Ng\mu_B S B_S(y)$$

donde $B_S(y)$ es la función de Brillouin:

$$B_S(y) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}y\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S}y\right)$$

$$\text{con } y = g\mu_B S \frac{H}{k_B T}$$

Bajo la condición de que el cociente $H/k_B T$ sea pequeño podemos utilizar aproximaciones y escribir la función de Brillouin de la manera siguiente:

$$B_S(y) = \frac{S+1}{3S} y + \dots$$

Cuando estamos fuera de la aproximación anterior, y el cociente $H/k_B T$ corresponde a un número muy grande, $B_S(y)$ tiende a la unidad y la magnetización tiende a la saturación: $M = Ng\mu_B S$

El momento magnético efectivo queda definido como:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A \mu_B^2}} \sqrt{\chi_M T} = 2.83 \sqrt{\chi_M T}$$

sustituyendo el valor de la susceptibilidad magnética resulta:

$$\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{S(S+1)}$$

donde el momento magnético efectivo viene expresado en unidades de

magnetones de Bohr. En materiales paramagnéticos, su valor es independiente de la temperatura.

Muchas sustancias paramagnéticas no se ajustan exactamente a la ley de Curie, sino que es necesario introducir la constante de Weiss, Θ , que es positiva para compuestos ferromagnéticos y negativa para compuestos antiferromagnéticos:

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

Dispositivos de medidas de magnetismo en corriente continua, dc

Las medidas de magnetismo presentadas en esta tesis fueron realizadas en corriente continua, comúnmente llamada dc (del inglés “direct current”). Los experimentos dc son los que se realizan al aplicar un campo estático H sobre una muestra. Existen dos tipos de métodos principales para las medidas en dc, los llamados métodos de torsión y los sensores de flujo magnético.

Los magnetómetros de torsión se corresponden con los métodos tradicionales de balanzas: el método de Faraday y el de Gouy. En ellos los materiales se someten a un campo magnético no homogéneo. La fuerza de torsión, τ , depende del momento magnético, μ , y del gradiente del campo, B :

$$\tau = \mu \times \dot{B}$$

En el método de Gouy la muestra se sitúa en un largo tubo cilíndrico que se suspende de una balanza analítica. Dicho tubo está situado entre los polos de un imán de manera que un extremo cae en una región de campo uniforme e intenso y el otro en una región de campo cero. Un material paramagnético experimentará un aumento en su peso, mientras que un material diamagnético sufrirá una disminución en su peso, como resultado de la fuerza de torsión que se ejerce sobre la muestra. Una de las desventajas de este método es que se necesitan grandes cantidades de muestra y además el empaquetamiento de la misma en el capilar debe ser muy homogéneo. Por otro lado, en el método de Faraday la muestra es sometida a un campo no uniforme, con un gradiente de campo constante, que se consigue empleando polos especiales. En este método se necesita mucha menos cantidad de muestra dada su mayor sensibilidad y reproducibilidad.

Los magnetómetros de flujo están basados en el hecho de que un momento magnético variable induce una corriente en bobina de detección del imán. Los magnetómetros de muestra vibrante (VSM del inglés “vibrating sample magnetometry”) implican la oscilación continua de la muestra en la zona de las espirales de detección y poseen una alta sensibilidad. Otro tipo de magnetómetro de flujo son los magnetómetros tipo SQUID (del inglés “Superconducting Quantum Interference Device”), como el que se utilizó para la realización de las medidas magnéticas presentadas en esta tesis. Este equipo es un sofisticado instrumento analítico configurado específicamente para el estudio de la susceptibilidad magnética de muestras en un amplio rango de temperaturas (de 5 K a 400 K) y campos magnéticos (de 5 T a -5 T), y permiten detectar campos magnéticos tan minúsculos que pueden llegar a ser hasta de un cuanto de flujo magnético. Dada pues su gran sensibilidad permiten determinar la susceptibilidad magnética con apenas unos miligramos de muestra.

El dispositivo SQUID presenta un anillo superconductor cerrado, con una o dos uniones Josephson y a lo largo de cuyo recorrido circula una corriente eléctrica. La unión Josephson se trata de un sistema propuesto en 1962 por B. D. Josephson a propósito del efecto túnel, el cual es sensible a cambios de estado en el transcurso de unos pocos picosegundos, por lo que es apto para la observación directa de efectos electrodinámicos cuánticos. En su caso esta unión sirve como patrón primario de calibración del voltaje, cuyo origen se halla en la cuantización del flujo magnético en el interior del anillo superconductor. Este cuanto, a su vez recibe el nombre de fluxón y su valor es de $2.07 \times 10^{-7} \text{ G cm}^{-2}$. En consecuencia, es posible evaluar variaciones de campo magnético tan pequeñas como de 10^{-15} T sobre valores absolutos de campo magnético de hasta 7 T.

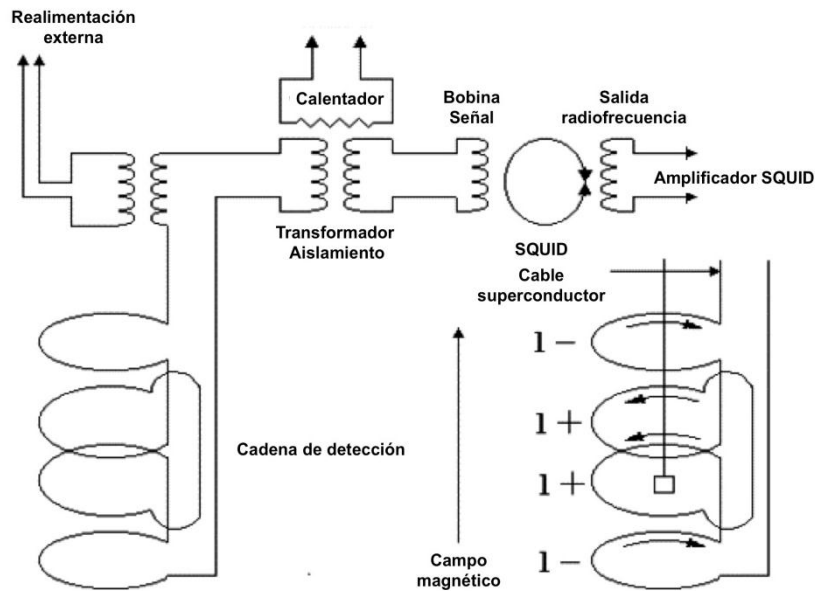


Figura 1. Estructura básica de un magnetómetro SQUID con ampliación de los anillos de detección (abajo derecha).

El sistema SQUID MPMS presenta un conjunto de anillos detectores SQUID enlazados con un sensor SQUID por medio de una serie de conexiones superconductoras, entre las que se halla un transformador para la reducción del ruido y una bobina de entrada de señal para que la corriente procedente de los anillos detectores se acople inductivamente al sensor SQUID, como puede verse en la figura 1. A continuación se encuentra una bobina que registra la señal de radiofrecuencia de salida del sensor SQUID y la transmite a un amplificador de frecuencias VHF (de muy alta frecuencia) para reconvertir esta señal en un voltaje analógico ajustado de manera estrictamente proporcional a la intensidad de corriente circulante en la bobina de entrada del SQUID, como se observa en la figura 2.

Por otro lado, el magnetómetro SQUID MPMS es capaz de realizar medidas en AC y en RSO.

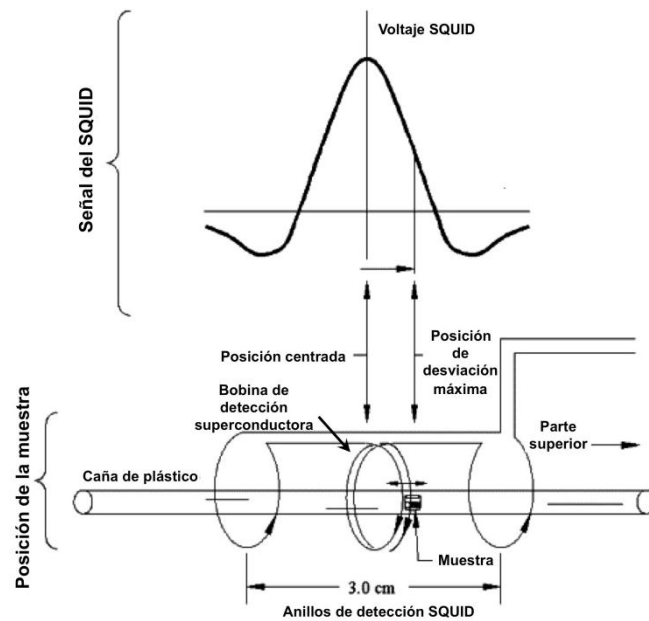


Figura 2. Representación del dispositivo de medida de la señal del SQUID.

Las medidas AC se realizan introduciendo un pequeño campo oscilante de manera simultánea al campo DC, de tal modo que aparece un momento magnético dependiente del tiempo en la muestra. El campo magnético de este momento dependiente del tiempo induce una corriente en los anillos detectores, de tal forma que se puede realizar la medida sin mover la muestra. Se pueden distinguir dos regímenes para las medidas AC, de baja y de alta frecuencia. En el caso de baja frecuencia, la medida AC es muy similar a la medida DC, y el momento magnético de la muestra simplemente sigue la curva $M(H)$ que se hubiera medido en un experimento DC. En el caso de alta frecuencia, el momento generado por el campo AC no sigue la curva de magnetización DC debido a efectos dinámicos en la muestra. La magnetización de la muestra puede retrasarse respecto del campo oscilante, siendo éste el efecto que registra la medida AC a través de dos valores: la magnitud de la susceptibilidad, χ , y el cambio de fase relativo al campo oscilante, ϕ . Normalmente, se utilizan la susceptibilidad en-fase χ' y la susceptibilidad fuera-de-fase o imaginaria χ'' , que se derivan simplemente de χ y ϕ . La componente imaginaria χ'' indica la existencia de procesos disipativos en la muestra. En sustancias conductoras, la disipación es debida a corrientes inducidas. En el caso de vidrios de espín, la irreversibilidad y la relajación pueden dar lugar a valores no nulos para χ'' . En compuestos ferromagnéticos, un valor de la susceptibilidad fuera-de-fase χ'' distinto de cero indica movimientos de dominios o absorción de calor debida a momentos permanentes.

Ambas magnitudes, χ' y χ'' también son muy sensibles a cambios de fase termodinámicos y suelen usarse para medir temperaturas de transición.

La opción RSO (Opción de Muestra Alternante del inglés "Reciprocating Sample Option") mide una muestra por medio del desplazamiento de esta de forma rápida y sinusoidalmente a través de los anillos de detección del SQUID. El empleo de un servomotor de alta calidad y un procesador de señal digital (DSP) permite movimientos rápidos. El servomotor no detiene el movimiento de la muestra por cada lectura de datos. Las técnicas de lock-in usadas por el procesador de señal digital reducen la contribución del ruido de baja frecuencia en las mediciones, por lo que las medidas RSO tienen una sensibilidad elevada de aproximadamente $5 \cdot 10^{-9}$ emu. Durante una medición RSO, la ballesta del codificador en el servomotor localiza la posición de la muestra. La opción RSO es compatible con la mayoría de las opciones MPMS, entre ellas con las opciones de medición AC y DC.

Medida de la susceptibilidad magnética en dc en un magnetómetro SQUID

Las medidas de la susceptibilidad magnética se llevaron a cabo en un magnetómetro Quantum Design MPMS2SQUID, equipado con un imán de 5.5 T, operando a 1 T y en el rango de temperaturas 5 - 400 K. El equipo fue calibrado con $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. El diamagnetismo de los átomos constituyentes se corrigió mediante las constantes de Pascal. Las partes fundamentales del magnetómetro SQUID se muestran en la figura 3.

Para la medida de una muestra de masa conocida se introduce ésta en una pequeña bolsa o cápsula de plástico diamagnético, bien compactada para evitar el movimiento de las partículas. La bolsa o cápsula se introduce en un tubo de plástico que se conecta a una varilla de aluminio (el sistema de transporte), y se sitúa en el interior de la antecámara, que se cierra herméticamente. Tras montar la muestra, se purga la antecámara repetidas veces con ciclos de baja presión de helio, de forma que se evite la presencia de humedad y/o aire en la antecámara. Después, se abre la válvula que comunica la antecámara con la cavidad en la que se hacen las medidas y se hace bajar la muestra hasta llegar a la zona de la bobinas detectoras, situadas en la parte inferior de la cámara. Cada vez que la muestra pasa a través de una bobina, el

flujo magnético de la bobina cambia en una cantidad proporcional al momento magnético de la muestra. Este cambio produce en el circuito superconductor una corriente inducida, ΔI , que se relaciona con la variación de flujo $\Delta\Phi$, y con la impedancia del circuito L mediante la expresión: $\Delta I = \Delta\Phi / L$.

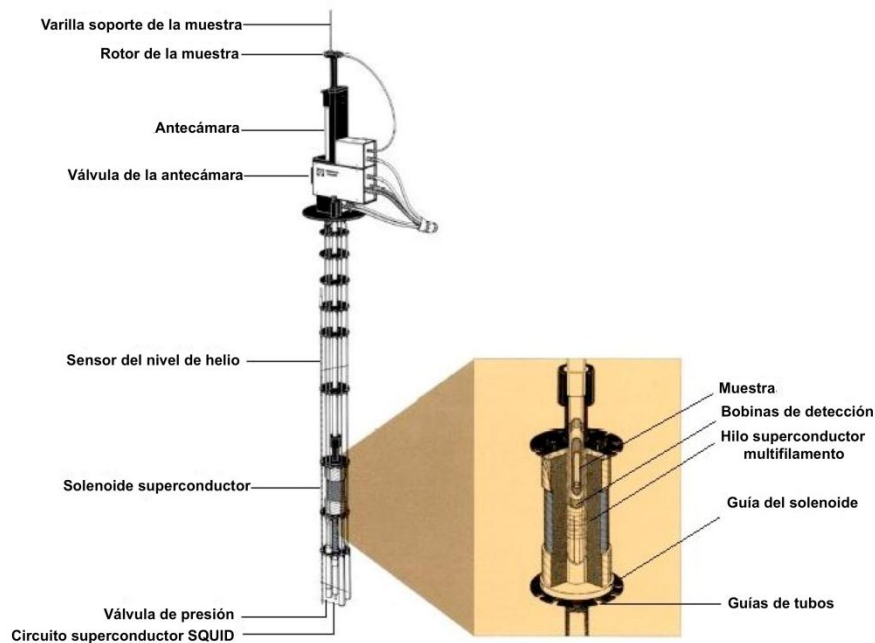


Figura 3. Esquema de las partes fundamentales del magnetómetro SQUID. En el recuadro se representa una ampliación del solenoide superconductor y de la cavidad del susceptómetro.

La corriente inducida es detectada por el SQUID, que a su vez, genera una diferencia de potencial de salida proporcional a la corriente que circulaba por el circuito superconductor y por lo tanto, al momento magnético de la muestra. La corriente de salida generada por el SQUID oscila con el movimiento cíclico de la muestra y es máxima cuando ésta pasa por cada una de las bobinas, aunque con la polaridad invertida. La diferencia entre los picos correspondientes a cada bobina es la lectura en voltios que muestra el equipo, una vez transformada matemáticamente para expresarla en unidades de emu (electromagnetic unit). Este método minimiza ruidos de fondo y desviaciones instrumentales. Además, el detector superconductor proporciona dos ventajas frente a los detectores de bobinas convencionales: la intensidad generada es independiente de la velocidad del cambio de flujo magnético, y la sensibilidad para la detección de cambios de flujo es mucho mayor en un detector dotado de SQUID que en uno convencional.

El campo magnético es generado mediante un solenoide superconductor que está especialmente compensado para lograr un campo magnético uniforme. En las medidas presentadas en esta tesis se registró la susceptibilidad magnética en función de la temperatura en presencia de un campo magnético constante.

La temperatura de la muestra se mantiene y controla empleando He gas, obtenido por evaporación de He líquido en el Dewar, y cuyo flujo se controla mediante una válvula de precisión. La temperatura del He gas se controla con un calentador situado debajo de la cámara de medida. Un termómetro que se encuentra muy próximo a la muestra mide continuamente su temperatura.

Por lo general, el magnetómetro nos proporciona valores de la imanación, M , de la muestra, que es proporcional al campo magnético H , a campos pequeños. El factor de proporcionalidad es la susceptibilidad magnética χ : $M = \chi \cdot H$.

Así pues, el cálculo de la susceptibilidad resulta inmediato a partir de la medida de la imanación suministrada por el magnetómetro y del valor del campo magnético al que se ha realizado la medida. La susceptibilidad así calculada corresponde a la masa de muestra utilizada. A fin de poder establecer comparaciones, esta susceptibilidad se divide entre la masa de la muestra, obteniéndose la susceptibilidad másica χ_g , y se multiplica por el peso molecular de la muestra, obteniéndose la susceptibilidad molar χ_M .

La transición de espín en compuestos de Fe(II) supone un cambio del estado HS, paramagnético, al estado LS, diamagnético, cambio que se refleja claramente en el valor de la susceptibilidad magnética. El producto χT para un compuesto con transición de espín viene determinado por las contribuciones de ambas fases HS (χ_{HS}) y LS (χ_{LS}) en función de la temperatura, según la expresión $\chi(T) = \gamma_{HS}\chi_{HS} + (1-\gamma_{HS})\chi_{LS}$, donde γ_{HS} es la fracción molar de alto espín. La representación de la curva se expresa como γ_{HS} en función de la temperatura, T , o directamente χT frente a T . Por otro lado, una representación menos extendida es la dependencia del momento magnético efectivo, $\mu_{\text{eff}} = (8\chi T)^{1/2}$ con la temperatura.

La forma de la curva obtenida depende de las propiedades de cada compuesto, existiendo cinco tipos básicos distinguibles: gradual (transición de fase de segundo

274

orden), abrupta (transición de primer orden) con o sin histéresis, por etapas o incompleta. En el caso de transiciones incompletas es posible observar una disminución en el valor de χT a bajas temperaturas (por debajo de 50 K) debida al desdoblamiento a campo nulo de los iones Fe(II) que permanecen en el estado HS. Así pues, para iones paramagnéticos con estados fundamentales de espín igual o superior a 1 y sin degeneración orbital, como es el caso de los iones Fe(II) puede existir un acoplamiento del estado fundamental con estados excitados con $L \neq 0$ (acoplamiento espín-orbita de segundo orden) que provoca un desdoblamiento de las componentes m_s del espín (para el Fe(II) $m_s = 0, \pm 1, \pm 2$). Este desdoblamiento se produce en ausencia de campo magnético externo y se denomina desdoblamiento a campo nulo (zero field splitting, ZFS). Sin embargo los pares de componentes $+m_s$ y $-m_s$ se mantienen degenerados en energía.

Medida de la susceptibilidad magnética aplicando presión hidrostática

Para las medidas de la susceptibilidad magnética de una muestra sometida a presión hidrostática se emplea una célula de presión como la que se muestra en la figura 4. Dicha célula está construida en bronce de berilio, y se rellena con aceite de silicona como medio para transmitir la presión. La célula opera en un rango de presiones comprendido entre 1 bar y 13 kbar, y un rango de temperaturas entre 2 y 350 K. El espacio para depositar la muestra, que se encuentra compactada en cilindro de aluminio, es de aproximadamente 1 mm de diámetro y entre 5 y 7 mm de longitud. La presión en el interior de la célula se detecta utilizando la temperatura crítica de la transición a superconductor del Sn metálico de una pureza muy elevada, que varía según la presión aplicada.

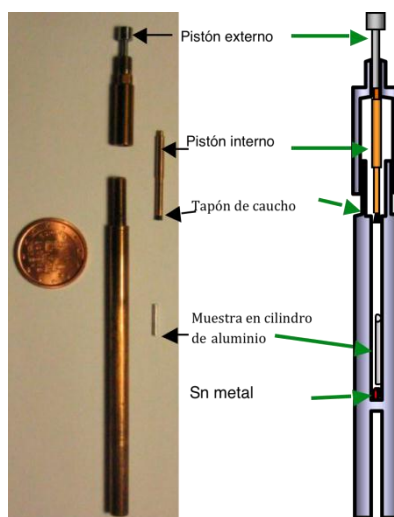


Figura 4. Célula de presión hidrostática para medidas magnéticas.

La figura 5 (izquierda) muestra la gráfica de la resistividad del Sn metálico, ρ , en función de la temperatura y la temperatura crítica, T_c , para la cual el Sn se transforma en superconductor. Asimismo, se muestra la ecuación de la recta que relaciona la temperatura crítica del superconductor con la presión que se ejerce sobre la muestra dentro de la célula de presión (figura 5 derecha).

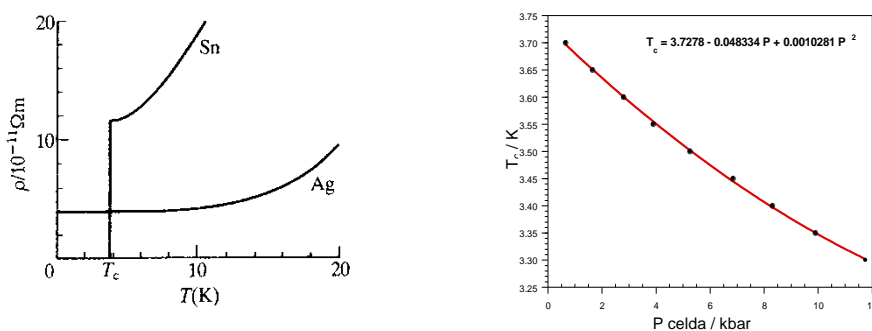


Figura 5. Gráfica de la resistividad frente a la temperatura para el estaño (izquierda); gráfica de la presión dentro de la célula frente a la temperatura crítica del superconductor (derecha).

A.2. Difracción de Rayos X sobre monocristal y polvo microcristalino

La difracción de Rayos X es el método más fácil y directo para obtener información estructural precisa de una sustancia cristalina. En el caso de compuestos con transición de espín, ésta viene acompañada por cambios significativos en el entorno de coordinación del centro metálico activo, debido a la redistribución en la ocupación de los orbitales antienlazantes e_g y los enlazantes t_{2g} . En compuestos de

Fe(II), el cambio en las distancias de enlace metal-ligando resultante de la transición de espín es particularmente grande, del orden del 10% ($\Delta r = r_{HS} - r_{LS} \approx 2.2 - 2.0 \approx 0.2 \text{ \AA}$), lo que provoca un cambio mínimo del 3-4% en el volumen de la celda unidad. En compuestos de Fe(III) el cambio es menor ($\Delta r \approx 0.1-0.13 \text{ \AA}$), y en compuestos de Co(II) es incluso menor ($\Delta r \leq 0.1 \text{ \AA}$). La magnitud de la diferencia Δr es importante, dado que influye en la aparición de interacciones cooperativas y en las cinéticas de relajación del estado de espín. De todas formas, aunque Δr es el cambio estructural más grande que tiene lugar durante la transición de espín, también tienen lugar otros cambios, particularmente en el grado de distorsión en el entorno de coordinación del metal.

Junto con los cambios en la esfera de coordinación del centro metálico activo pueden tener lugar cambios posicionales significativos en la red cristalina. Estos últimos son más difíciles de predecir, pero no menos importantes puesto que pueden inducir un cambio de fase cristalográfica e influir fuertemente en el comportamiento de la curva de la transición de espín. La determinación de la estructura cristalográfica a diferentes temperaturas por encima y por debajo de la transición de espín puede ofrecer mucha información acerca de la naturaleza del fenómeno en el cristal. Incluso si no se tienen monocristales, es posible estudiar la dependencia térmica del patrón de difracción en polvo y mediante aplicación del método de Rietveld obtener el grupo espacial. La presencia de picos característicos distintos para ambas fases HS y LS se ha considerado como indicativo de una transición de fase que tiene lugar en el rango de temperaturas de la transición de espín.

Difracción de Rayos X sobre monocristal

El fenómeno de difracción de Rayos X fue descubierto en 1912 por Max von Laue, y está basado en la interferencia constructiva producida por la interacción entre rayos X monocromáticos y un monocristal, que tiene lugar cuando las longitudes de onda de los rayos X son similares al espaciado de los planos de la red del cristal. Dicha interferencia cumple la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X, d hace referencia al espaciado de los planos del cristal y θ corresponde al ángulo de difracción. Los rayos difractados por

el cristal son detectados y contados. Si se modifica la geometría de los rayos incidentes, la orientación del cristal centrado y del detector se pueden registrar todas las direcciones de difracción posibles de la red, y a partir de las mismas resolver la estructura cristalina del cristal.

El dispositivo necesario para realizar medidas de difracción de rayos X sobre monocristal consta de cuatro partes básicas (figura 6) y son: una fuente de rayos X consistente en un ánodo metálico, generalmente de Cu o Mo, que emite radiación al ser irradiada con electrones de alta energía; un monocromador que selecciona la radiación de la longitud de onda adecuada y un tubo colimador, a través del cual pasa el haz de la radiación y se genera una haz de rayos paralelos con un spot de sección limitada; una cabeza goniométrica donde se sitúa el capilar sobre el cual se monta el cristal, permitiendo cambios precisos en la posición y orientación del cristal; un detector y un contador de reflexiones, provisto de una cámara.

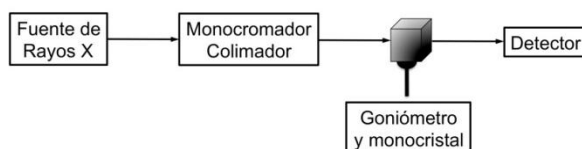


Figura 6. Composición esquemática de los componentes básicos de un difractómetro de Rayos X para monocristal.

Para las medidas de difracción de rayos X de monocristal se utilizó un difractómetro Nonius Kappa-CCD y un difractómetro Oxford. En ambos se empleó la radiación K_{α} del Mo mediante un monocromador de grafito ($\lambda = 0.71070 \text{ \AA}$) y ambos estaban provistos de un criostato Cyostream Oxford de flujo abierto de N_2 .

El desarrollo de la medida comienza por elegir un monocristal lo suficientemente uniforme y regular, y de tamaño no muy pequeño. Una vez elegido, se monta dicho cristal en el capilar y se introduce éste en la cabeza goniométrica, centrándolo al máximo en todas las orientaciones para que el haz incida en todo momento sobre la superficie del mismo. A continuación, comienza la irradiación y en una primera etapa se procede a la obtención de los parámetros de la celda unidad ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), así como del sistema cristalino y del grupo espacial. Una vez seleccionados dichos parámetros comienza la medida, que se prolonga durante varias horas y en la cual se recoge una cantidad ingente de reflexiones. Seguidamente, se realiza la reducción de

datos donde se aplican las correcciones oportunas (absorción, extinción, etc.) a los datos de intensidad obtenidos, y tras las cuales sería posible la obtención de las posiciones atómicas en la celda unidad, según la distribución de densidades electrónicas. La expresión matemática de este proceso viene dada por la ecuación:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} |F(hkl)| \cdot \exp[i\phi(hkl)] \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

Las amplitudes $|F(hkl)|$ se obtienen directamente de la reducción de los datos, el término exponencial del final se puede calcular a partir de la contribución de cada reflexión hkl para cada posición xyz ; sin embargo las fases de las reflexiones son desconocidas por lo que los cálculos no son inmediatos.

La figura 7 muestra un sencillo organigrama de los pasos a seguir en la determinación de una estructura cristalina. Los operaciones a realizar se encuentran dentro de los recuadros y a su derecha se presenta la información obtenida en cada una de ellas, mientras que a la izquierda se indica el tiempo estimado requerido en cada etapa. Los tiempo indicados pueden variar considerablemente dependiendo de la calidad del cristal que está siendo estudiado, los recursos disponibles para el trabajo, el tamaño y complejidad de la estructura, la habilidad del cristalógrafo, y en cierta medida de la suerte.

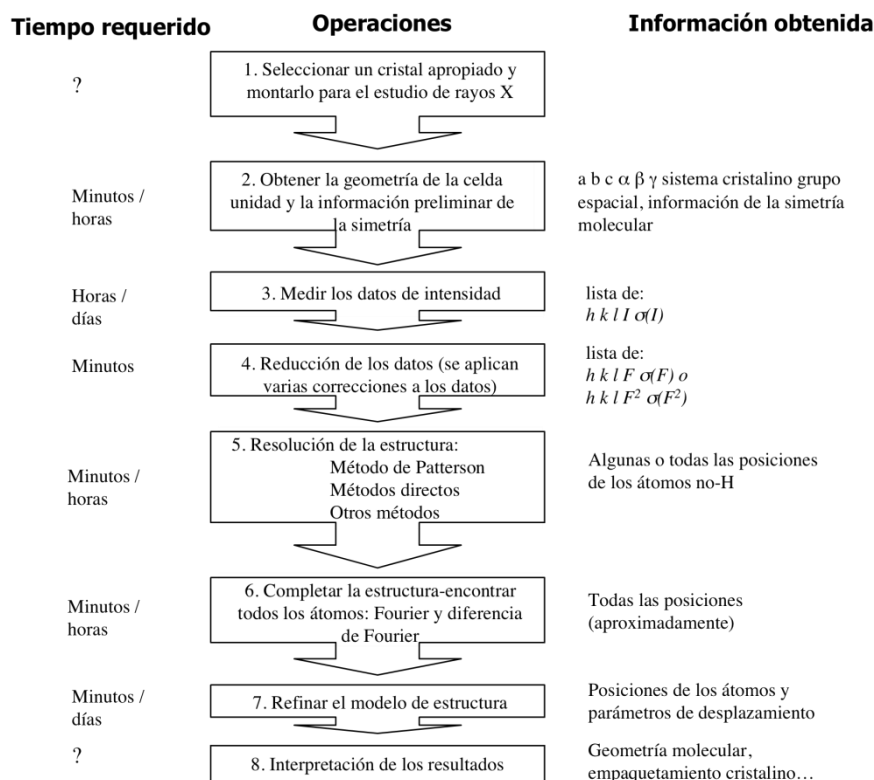


Figura 7. Organigrama de los pasos a seguir en la determinación estructural de un monocristal.

Para la resolución de la estructura se utilizan métodos muy diversos, si bien los más comunes son el método de Patterson, válido para estructuras que contengan átomos pesados (con mayor número de electrones), y el método directo, válido para todo tipo de estructuras.

El *método de Patterson* fue descubierto por A. L. Patterson en 1934 y puede explicarse considerando los factores de dispersión como números complejos donde la amplitud es la parte real y la fase es la parte imaginaria. Multiplicando el número complejo por su complejo conjugado se obtiene un número real equivalente al cuadrado de la componente real y la parte imaginaria queda cancelada. Esto da como resultado aproximado la densidad electrónica. Los picos en el mapa de Patterson corresponden a los vectores entre pares de átomos de la estructura. Para cada par de átomos hay dos picos, ya que el mapa de Patterson es inherentemente centrosimétrico. Dado el elevado número de picos hay un solapamiento considerable entre ellos, pero la altura de los picos es proporcional al producto del número de electrones de los dos átomos. Por esta razón los vectores entre dos átomos pesados destacan claramente sobre los vectores entre átomos más pequeños. Por

consecuencia, los métodos de Patterson solo se usan para resolver estructuras que tengan unos pocos átomos pesados.

$$P(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} |F_o(hkl)|^2 \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

El *método directo* está basado en una serie de restricciones que permiten la asignación de fases. Como hemos explicado es posible conocer la medida de la intensidad de las reflexiones, I , pero no la fase. Para determinar la densidad electrónica, necesitamos ambos parámetros, la amplitud, $|F(h)|$ y la fase, $\exp(i\phi(h))$. Desafortunadamente las fases dan más información que la intensidad. Sin embargo es posible obtener información sobre las fases desde las intensidades usando restricciones. Por ejemplo, teniendo en cuenta que la densidad electrónica no puede ser negativa y que una estructura está compuesta por átomos discretos llegamos a una serie de desigualdades. Esto hace posible asignar algunas fases iniciales que pueden usarse como base para resolver la estructura.

Cuando ya se han encontrado todos los átomos excepto los de hidrógeno, el modelo de estructura necesita ser refinado. Esto se produce variando los parámetros numéricos que describen la estructura para conseguir un acuerdo mayor entre el patrón de difracción calculado a partir de la transformada de Fourier y el patrón de difracción observado.

Difracción de Rayos X en polvo

El fundamento de la difracción de Rayos X en polvo es el mismo que para monocristal. La difracción de rayos X en muestras de polvo cristalino o muestras policristalinas fue descubierta en 1916 en Alemania por P. Debye y P. Scherrer, y casi simultáneamente fue desarrollada a través de los estudios de Hull en Estados Unidos. El descubrimiento del fenómeno de la difracción de Rayos X en este tipo de muestras se convirtió rápidamente en una técnica experimental de extendido uso, debido básicamente al amplio campo de aplicación para el estudio de sustancias cristalinas. Hoy día esta técnica constituye una herramienta de trabajo habitual con una extraordinaria utilidad en disciplinas científicas y tecnológicas muy distintas. La

identificación de fases cristalinas constituye uno de los campos de aplicación más importantes del método de polvo cristalino.

El registro del espectro puede realizarse empleando dos dispositivos experimentales con características bien distintas y que se diferencian en el tipo de registro: métodos fotográficos (cámaras Debye-Scherrer) o difractómetros de polvo. En las cámaras de polvo el espectro se registra en una película fotográfica, en la que la densidad de ennegrecimiento indica la intensidad de las radiaciones reflejadas. En el difractómetro de polvo, se obtiene un registro gráfico de las señales que las reflexiones originan en detectores electrónicos de radiación. En ambos casos la muestra debe molturarse previamente, de manera que al espolvorearla sobre el portamuestras de lugar a una superficie lo más homogénea posible.

Un difractómetro en polvo posee normalmente una geometría de tipo Bragg-Brentano en la que el contador electrónico puede formar un ángulo variable ($2\theta = 3-110^\circ$) con el haz incidente de rayos X. Cuando la muestra gira un ángulo θ el contador gira 2θ , este movimiento θ , 2θ es el que hace que el difractómetro se denomine "Diffractómetro de dos círculos" (Figura 8).

En un difractómetro comercial la muestra se sitúa en el centro de eje del goniómetro de precisión, cuya velocidad angular está sincronizada en la relación anterior 2:1 con el detector.

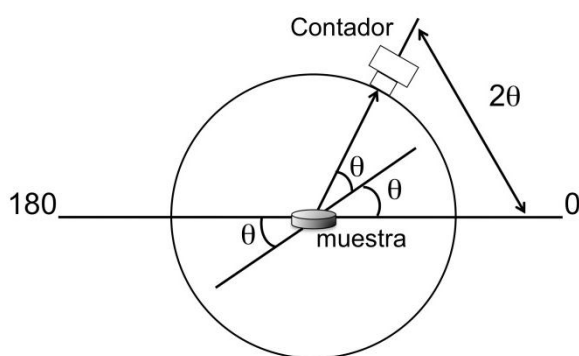


Figura 8. Composición esquemática del funcionamiento de un difractómetro de Rayos X en polvo.

Los difractogramas en polvo se presentan normalmente como picos en posiciones 2θ (grados), en el eje x, frente a intensidad (número de cuentas), en el eje y. La identificación de una fase cristalina se basa en el hecho de que cada sustancia en

estado cristalino tiene un difractograma de rayos X que le es característico. Los diagramas de las sustancias más comunes están coleccionados en fichas, libros y bases de datos del "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" y agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales.

La anchura d de cada pico se obtiene aplicando la ley de Bragg, considerando el valor adecuado de λ . Si se trata de una sustancia ya conocida se comparan los espaciados d obtenidos con los de la bibliografía y así es posible identificar el material del que se trata. Si es una sustancia desconocida existen diversos métodos para indexar los parámetros de la celda unidad y resolver la estructura cristalina. La metodología es análoga a la de la técnica del monocristal pero es más complicada ya que la calidad de los datos es mucho menor. Esto se debe a que hay mucho solapamiento accidental y matemático lo que no permite asignar muchas veces valores exactos para los coeficientes hkl . El método mayormente empleado es el método de Rietveld que consiste en estudiar todo el difractograma completo (los valores de las intensidades de los puntos en el difractograma en lugar de los valores de las intensidades de los picos de difracción), y que permite tratar el solapamiento de los picos de forma más eficiente.

Otros métodos que se emplean en el estudio de la estructura cristalina a partir del patrón de difracción en polvo son el método de Warren Averbach y el método de Wilson Scherrer. La importancia de estos métodos reside en que permiten calcular el tamaño promedio de partícula de la muestra. Las ecuaciones principales de ambos métodos son:

$$(\delta 2\theta)^2 \cos^2 \theta = 16 \langle e^2 \rangle \sin^2 \theta + \frac{k^2 \lambda^2}{L^2} \quad \text{método de Warren Averbach}$$

Averbach

$$L = \frac{k\lambda}{\delta(2\theta) \cos \theta} \quad \text{método de Wilson Scherrer}$$

donde:

$\delta(2\theta)$ corresponde a la anchura de banda a media altura, expresada en radianes.

θ es el ángulo del máximo de difracción.

$\langle e^2 \rangle$ representa las microtensiones y es igual a $\Delta d/d_0$.

L es el tamaño del cristalito en la dirección normal al plano de difracción.

k es una constante próxima a la unidad y que está relacionada con la forma del cristal.

Las medidas de difracción de Rayos X en polvo se realizaron en un difractómetro Seifert XRD 3003 con geometría Bragg-Brentano y tubo de Cu, trabajando a 40 kV con filtro de Ni (ventana primaria 0.3 mm, ventana secundaria 0.3 mm, ventana del detector 0.2 mm y detector de centelleo). Las muestras se prepararon sobre un sustrato de vidrio.

A.3. Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer es una técnica versátil que se emplea en áreas muy diversas de la ciencia, tales como la Física, la Química, la Biología y la Metalurgia. Proporciona información muy precisa acerca de las propiedades químicas, estructurales y magnéticas de un material. El desarrollo de la técnica tuvo su origen en el descubrimiento de la emisión y absorción de radiación gamma sin retroceso, denominada actualmente efecto Mössbauer, en honor a Rudolph Mössbauer, quién observó el efecto por primera vez en 1957, recibiendo por ello el Premio Nobel de Física en 1961.

El efecto Mössbauer ha sido verificado en más de 40 elementos, si bien tan sólo 15 se muestran aptos para aplicaciones prácticas. El ^{57}Fe es sin duda el elemento más ampliamente estudiado en espectroscopía Mössbauer y ha contribuido al desarrollo de la técnica hasta tal punto que hoy en día es una de las técnicas más precisas y eficaces en la caracterización de compuestos de hierro con transición de espín. Ello es debido a que, al contrario que en las medidas de susceptibilidad magnética, presenta separadamente las líneas de resonancia de los diversos estados de espín, siempre que el tiempo de vida media del estado excitado sea comparable o mayor que la escala de tiempo de la técnica (en el caso del ^{57}Fe $t_{1/2} = 10^{-7}$ s). De esta manera se puede conocer simultánea e independientemente la fracción de moléculas en cada uno de los estados de espín.

Las medidas de espectroscopía Mössbauer de ^{57}Fe se realizaron en un criostato de nitrógeno líquido utilizando un espectrómetro Mössbauer convencional de aceleración constante. La radiación γ era suministrada por una fuente de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ (50 mCi). Para el análisis de los espectros se utilizó el software Recoil, aplicando un ajuste de tipo Lorentziano.

Fundamentos de la espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer, también conocida como resonancia nuclear sin retroceso implica transiciones nucleares de un estado excitado a un estado fundamental como resultado de la absorción o emisión de radiación γ . Esta transición está caracterizada por un cambio en el número cuántico de espín nuclear, I . Las condiciones para la absorción dependen de la densidad electrónica alrededor del núcleo, y las características del espectro obtenido están relacionadas con la simetría de la red. Así pues, de un espectro Mössbauer se puede obtener información estructural y sobre el estado de oxidación y de valencia del centro absorbente.

Cuando un núcleo libre (aislado, no incluido en una red) absorbe una radiación γ , tiene lugar una transición nuclear y como resultado emite radiación γ . Durante la emisión o absorción de radiación el núcleo experimenta un retroceso, debido a la conservación del momento, tal y como sucede en un arma al disparar una bala. La energía E_γ del rayo γ emitido por un núcleo libre viene dada por:

$$E_\gamma = E_0 + E_D - E_R$$

Donde E_0 es la diferencia de energía entre el estado excitado, E_e , y fundamental, E_f , del núcleo emisor (la fuente), con lo que $E_0 = E_e - E_f$; E_D es el desplazamiento Doppler debido al movimiento translacional del núcleo y E_R es la energía de retroceso del núcleo (figura 9). El valor de la energía de retroceso viene dado por $E_R = E_\gamma^2/2mc^2$, donde m es la masa del núcleo, E_γ es la energía del rayo γ emitido (14.4 eV para el ^{57}Fe) y c es la velocidad de la luz. Para el ^{57}Fe el valor de la energía de retroceso es de 0.002 eV.

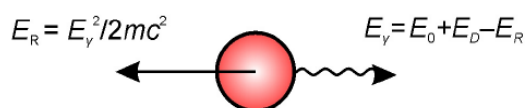


Figura 9. Emisión de radiación γ de energía E_γ de un estado nuclear excitado de un núcleo libre.

Análogamente, la energía del rayo γ absorbido por resonancia es:

$$E_\gamma = E_0 + E_D + E_R$$

En este caso, E_R es positiva ya que el rayo γ absorbido debe poseer la energía necesaria para compensar el efecto de retroceso del núcleo absorbente. El valor del desplazamiento Doppler, E_D , tiene la misma magnitud que en la ecuación del emisor, y el valor de la energía de retroceso es equivalente pero de signo opuesto para el núcleo emisor y el absorbente.

Así pues, el retroceso que tiene lugar en el núcleo libre provoca el desplazamiento de las bandas de emisión y de absorción, que están separadas por una energía $2E_R$, que es 10^6 veces mayor que el ancho de línea natural. Por lo tanto, no existe solapamiento entre ambas bandas y por lo tanto no tiene lugar la resonancia.

En estado sólido la situación es distinta. Cuando un átomo activo Mössbauer está embebido en una red cristalina, enlazado de forma más o menos rígida, la masa del núcleo absorbente corresponde a la masa del cristal. Dada la masa relativamente grande del cristal, el efecto de retroceso es bastante reducido (figura 10), por lo que E_D y E_R serán pequeñas, y en consecuencia las energías de la radiación γ emitida y absorbida serán muy similares, con lo que en este caso sí tendrá lugar la resonancia (figura 11). Este es el efecto Mössbauer.

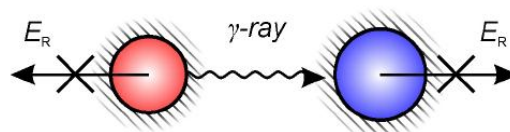


Figura 10. Emisión y absorción de radiación γ sin retroceso por parte de dos núcleos pertenecientes a una red cristalina.

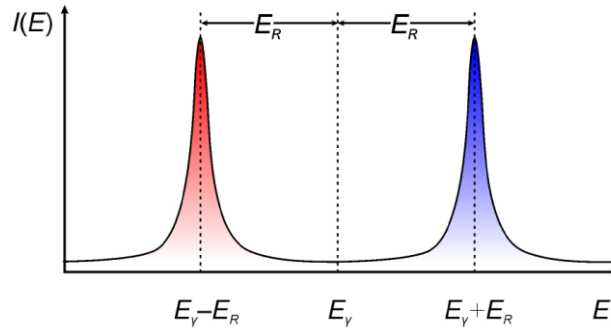


Figura 11. Desplazamiento energético de las bandas de emisión y absorción debido al efecto de retroceso.

No obstante, la absorción de resonancia (figura 12) puede dar lugar también a la excitación de vibraciones fonónicas a través de la red. Existe cierta probabilidad f de que no aparezcan procesos fonónicos durante la emisión o absorción de radiación γ . Esta probabilidad f se denomina fracción sin retroceso (o factor Debye-Waller o de Lamb-Mössbauer), y corresponde a la fracción de transiciones nucleares que tienen lugar sin retroceso.

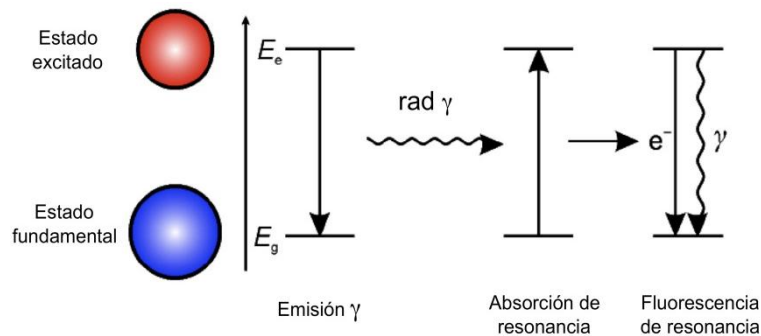


Figura 12. Representación de la absorción de resonancia de radiación γ (efecto Mössbauer) y de la fluorescencia de resonancia.

El modelo de Debye en la aproximación de baja temperatura ($T < \Theta_D$) proporciona la expresión de la fracción sin retroceso:

$$f = \exp\left[-\frac{E_R}{k_B\Theta_D}\left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\Theta_D^2}\right)\right]$$

donde $\Theta_D = \frac{h\omega_D}{k_B}$ corresponde a la temperatura de Debye, ω_D representa la frecuencia Debye del oscilador. Θ_D puede considerarse como la medida de la fuerza de los enlaces entre el núcleo Mössbauer y la red cristalina a la que pertenece. Es alta

(por encima de la temperatura ambiente) para materiales metálicos y baja (por debajo de la temperatura ambiente) para compuestos blandos, incluyendo compuestos de coordinación y metal-orgánicos. Asimismo, por lo general, f aumenta cuando: disminuye la energía de retroceso, disminuye la temperatura o aumenta la temperatura de Debye, Θ_D .

La absorción de resonancia sin retroceso (es decir, cuando E_R tiende a cero) es necesaria para un solapamiento máximo de las líneas de emisión y absorción.

Durante el desarrollo de la medida en espectroscopía Mössbauer de ^{57}Fe la fuente o núcleo emisor, que está constituida por ^{57}Co envuelto en una película de Rh, está continuamente en movimiento (gracias a estar montada sobre un vibrador). El núcleo de ^{57}Co captura un electrón transformándose en un núcleo excitado de ^{57}Fe . Este estado excitado que es de paridad impar con un espín nuclear $5/2$, se encuentra a 136 keV por encima del estado fundamental del ^{57}Fe , pudiendo caer a éste a través de dos procesos posibles. El 9% de las veces cae directamente al estado fundamental, emitiendo un rayo γ de 136 keV mientras que el 91% de las veces se transforma en el primer estado excitado de $I = 3/2$, cuyo período de semidesintegración es de 1.4×10^{-7} s antes de saltar espontáneamente al estado fundamental, emitiendo un rayo γ de 14.4 keV (figura 13). Por efecto Mössbauer entendemos la emisión sin retroceso por una fuente del rayo γ de 14.4 keV y su absorción por un medio absorbente. La muestra absorbente está situada a continuación de la fuente, y justo detrás está el contador, que detecta la radiación que ha sido absorbida por el núcleo absorbente (figura 14).

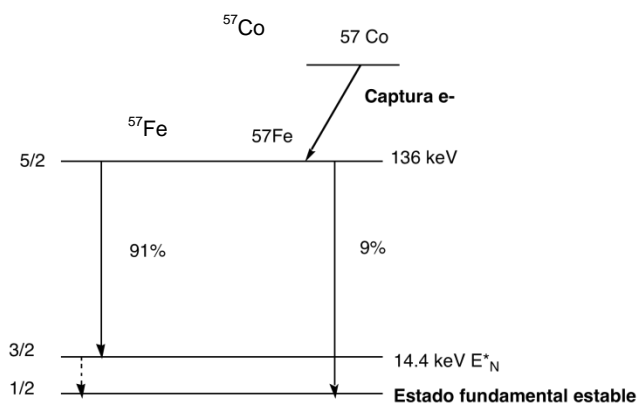


Figura 13. Esquema de transiciones del ^{57}Co y del ^{57}Fe . Las flechas verticales de trazo continuo corresponden a emisiones de rayos γ y la de trazo discontinuo corresponde al rayo γ sin retroceso o transición Mössbauer.

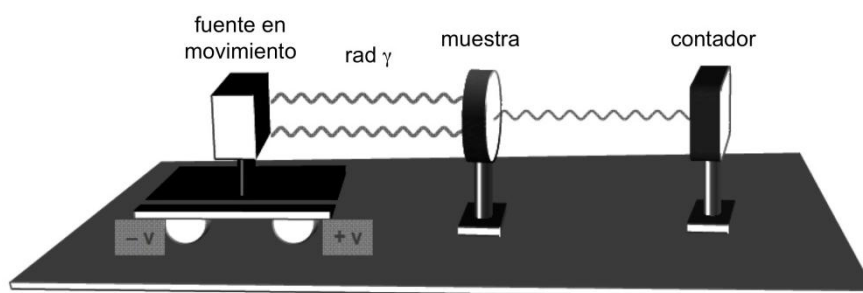


Figura 14. Ilustración del desarrollo de un experimento Mössbauer.

Dado que el absorbente y el emisor (la fuente) están constituidos por materiales distintos, el efecto de resonancia puede verse perturbado por interacciones hiperfinas eléctricas y magnéticas entre los núcleos y los campos eléctrico y magnético generados por la interacción de los electrones con los núcleos. Dichas interacciones pueden desplazar y desdoblar los niveles nucleares, dando lugar a varias líneas de transiciones. Las energías de perturbación son del orden de 10^{-8} eV, lo cual da lugar a un desplazamiento de las líneas de tal forma que el solapamiento disminuye o desaparece por completo. El solapamiento puede reaparecer debido al efecto Doppler, es decir, moviendo entre sí el absorbente (generalmente fijo) y la fuente emisora (generalmente montada sobre un vibrador). En el caso de la espectroscopía de ^{57}Fe , las velocidades Doppler de unos pocos mm s^{-1} son suficientes para compensar las energías de interacción hiperfinas y permitir la aparición de líneas de absorción y emisión. Las energías de interacciones hiperfinas, ΔE_h , están correlacionadas con la velocidad Doppler, v , por la expresión $\Delta E_h = (v/c)E_\gamma$. Si se representa la transmisión relativa de la radiación γ frente a la velocidad Doppler se obtiene el espectro Mössbauer.

En los apartados siguientes se discuten los diferentes tipos de interacciones hiperfinas más importantes, sus efectos y los parámetros a los que dan lugar, los cuales quedan resumidos en la figura 15.

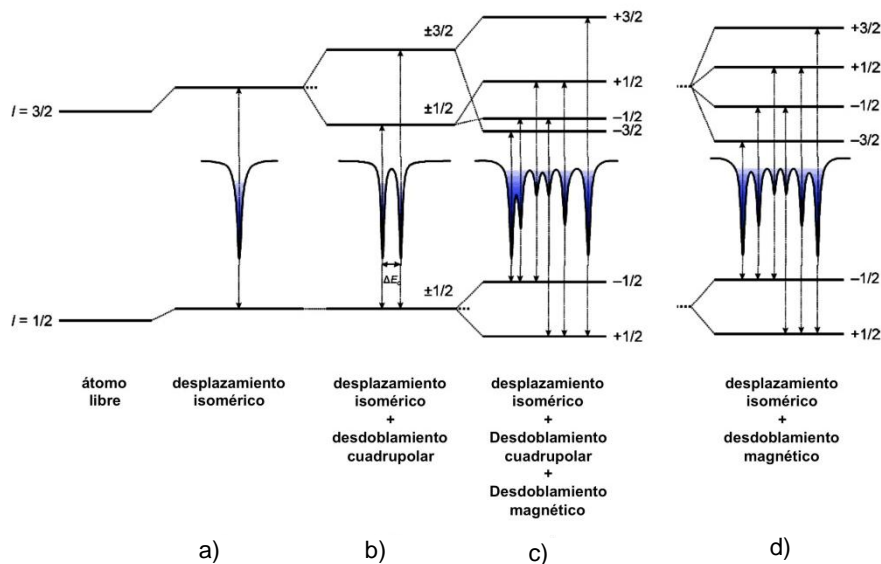


Figura 15. a) Desplazamiento isomérico de los niveles nucleares en el ión ^{57}Fe ; b) desplazamiento isomérico más desdoblamiento cuadrupolar adicional, con el doblete resultante; c) situación anterior más desdoblamiento magnético adicional, resultando en un sextuplete asimétrico; d) situación con desplazamiento isomérico y desdoblamiento magnético únicamente, con un sextuplete simétrico.

Desplazamiento isomérico

El desplazamiento isomérico, δ , también llamado desplazamiento químico, de una señal de resonancia (ya sea una línea o un multiplete) viene definido por el desplazamiento del máximo de dicha señal comparado con el cero de la velocidad Doppler. Tiene su origen en la interacción monopolar electrónica que surge entre la carga nuclear y la densidad de carga electrónica de los electrones s.

En un experimento Mössbauer típico, la fuente emisora está constituida por un material (lo más común es ^{57}Co embebida en Rh metálico) por lo general distinto al del absorbente objeto de estudio. Así pues, las densidades electrónicas de los electrones s son diferentes para los núcleos del emisor y del absorbente. Como resultado, las interacciones monopolares electrónicas (interacciones de Coulomb) existentes entre los núcleos y sus esferas electrónicas serán distintas para el emisor y el absorbente. Los niveles energéticos de los estados fundamental y excitado de un núcleo ficticio sin electrones a su alrededor son perturbados y desplazados por las interacciones monopolares electrónicas. Dichos desplazamientos serán distintos según el estado (fundamental o excitado) dado que el radio nuclear en cada uno de ellos es distinto, debido a las que las interacciones monopolares son también distintas. Las diferencias

energéticas entre los niveles del emisor, E_E y del absorbente, E_A , también son distintas dado que ambos poseen diferentes densidades electrónicas. Dichas energías no pueden ser medidas de manera absoluta, sino que lo que se mide es la diferencia de las energías de transición, que corresponde al valor del desplazamiento isomérico:

$$\delta = E_A - E_E$$

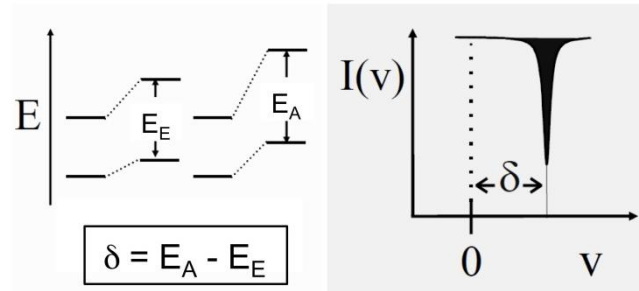


Figura 16. Origen del desdoblamiento isomérico.

Este desplazamiento aparece en el espectro como la diferencia entre la posición del baricentro de la señal de resonancia y el cero de velocidad Doppler (figura 16). El valor del desplazamiento isomérico viene dado por la expresión:

$$\delta = E_A - E_E = \frac{2}{3} \pi Z e^2 (\rho_A - \rho_E) (R_e^2 - R_f^2)$$

donde E_A y E_E son las diferencias energéticas entre los estados fundamental y excitado del absorbente y del emisor respectivamente, ρ_A y ρ_E son las densidades electrónicas de los electrones s del absorbente y del emisor respectivamente, y R_e y R_f son los radios nucleares del estado excitado y del fundamental respectivamente (para el ^{57}Fe $(R_e - R_f)/R_f = -0.2\%$, con lo que al tener lugar la excitación el núcleo se contrae).

El desplazamiento isomérico depende directamente de las densidades electrónicas de los electrones s (como suma de todas las esferas electrónicas, es decir, 1s, 2s, 3s, etc.), que poseen una probabilidad finita de solapamiento con la densidad de carga nuclear y por lo tanto de interactuar entre sí, pero que pueden ser influenciadas indirectamente por efectos de apantallamiento de los electrones p d y f, que no son capaces de penetrar en el campo nuclear.

Del valor desplazamiento isomérico se obtiene información directa sobre el estado de espín y el estado de oxidación del núcleo absorbente, e indirectamente

sobre la covalencia del enlace y su electronegatividad. Los valores típicos de desplazamiento isomérico para un centro de Fe(II) en LS están en torno a 0.2 mm s^{-1} , mientras que para el HS están alrededor de 1 mm s^{-1} . En el caso del ^{57}Fe el desplazamiento isomérico pasa a ser más negativo con: ligandos dadores via σ (como el H^-) y aceptores via π (como el NO^+); un aumento en el estado de oxidación del centro metálico activo ($\delta(\text{Fe}^{\text{I}}) > \delta(\text{Fe}^{\text{IV}})$); el estado de espín (para iones Fe(II) $\delta(\text{HS}, S = 2) > \delta(\text{LS}, S = 0)$).

Desdoblamiento cuadrupolar

El desdoblamiento cuadrupolar, ΔE_Q , es el desdoblamiento de una señal de resonancia debido a la existencia de interacciones cuadrupolares eléctricas entre el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo y el campo eléctrico no homogéneo en los alrededores del núcleo.

Las interacciones cuadrupolares eléctricas aparecen si al menos uno de los núcleos implicados posee un momento cuadrupolar (tal y como sucede en núcleos con espín nuclear $I > 1/2$) y si el campo eléctrico del núcleo no es homogéneo. En el caso del ^{57}Fe el primer estado excitado (de energía 14.4 eV) tiene un espín $I = 3/2$ y por tanto un momento eléctrico cuadrupolar. Si el gradiente de campo eléctrico (EFG) es no nulo, por ejemplo, debido a una distribución no cúbica de los electrones de valencia y/o a una simetría de red no cúbica, la interacción cuadrupolar eléctrica rompe la degeneración del nivel $I = 3/2$, que pasa a estar constituido por dos subestados con números cuánticos de espín magnético $m_I = \pm 3/2$ y $\pm 1/2$. La diferencia de energía entre ambos estados da lugar al desdoblamiento cuadrupolar, ΔE_Q , que se observa en el espectro como la separación entre dos líneas de resonancia (figura 17).

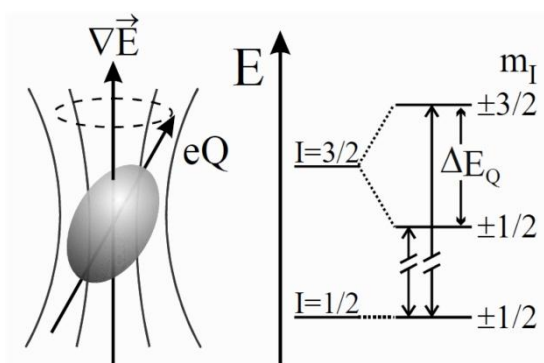


Figura 17. Origen del desdoblamiento cuadrupolar.

Estas dos líneas de resonancia en el espectro hacen referencia a las dos transiciones entre los dos subestados del estado excitado y el estado fundamental (que sí es degenerado). El estado fundamental, con $I = 1/2$, no posee momento cuadrupolar, por lo que permanece degenerado. Sucede lo mismo con los dos subestados del estado excitado $I = 3/2$ cuando permanecen degenerados tras la interacción cuadrupolar eléctrica. Esta degeneración puede romperse mediante interacciones dipolares magnéticas (efecto Zeeman).

El desdoblamiento cuadrupolar depende del gradiente de campo eléctrico q , del momento cuadrupolar del núcleo Q y de los números cuánticos I y m_I . En simetría axial la energía del desdoblamiento cuadrupolar corresponde a:

$$\Delta E_Q = e^2 q Q \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)}$$

El gradiente de campo eléctrico (EFG) es la suma de dos contribuciones:

$$(\text{EFG})^{\text{total}} = (\text{EFG})^{\text{val}} + (\text{EFG})^{\text{red}}$$

donde $(\text{EFG})^{\text{val}}$ es la contribución de los electrones de valencia debida a la distribución anisotrópica (no cúbica) de los electrones en la capa de valencia del centro metálico activo, y $(\text{EFG})^{\text{red}}$ es la contribución de la red debida a la distribución no cúbica de cargas lejanas (o dipolos) alrededor del átomo Mössbauer.

El desdoblamiento cuadrupolar depende de: el estado de oxidación; el estado de espín (para iones Fe(II) $\Delta E_Q(\text{HS}, S = 2) > \Delta E_Q(\text{LS}, S = 0)$ y la simetría local del átomo ($\Delta E_Q(\text{D}_{4h}) > \Delta E_Q(\text{O}_h)$).

Del desdoblamiento cuadrupolar se obtiene información acerca de la simetría molecular, del estado de oxidación, del estado de espín y del carácter de los enlaces.

Desdoblamiento magnético: interacciones magnéticas

En presencia de un campo magnético el momento de espín nuclear experimenta una interacción dipolar con el campo magnético que produce un desdoblamiento de los niveles energéticos, ΔE_M .

Para que la interacción dipolar magnética tenga lugar es necesario que los

estados nucleares envueltos posean un momento dipolar magnético y que un campo magnético esté presente en el núcleo.

Un estado nuclear con espín $I > 1/2$ posee un momento magnético dipolar μ . Este es el caso del estado fundamental y del primer estado excitado ($I = 3/2$) del ^{57}Fe . La interacción dipolar magnética (visualizada como la precesión del vector del momento bipolar magnético sobre el eje del campo magnético) da lugar al desdoblamiento de los estados nucleares en $2I+1$ subestados caracterizados por los números cuánticos de espín magnético, m_I . Así, el primer estado excitado del ^{57}Fe , con $I = 3/2$, se desdobra en cuatro, y el estado fundamental, con $I = 1/2$, se desdobra en dos subestados (figura 18).

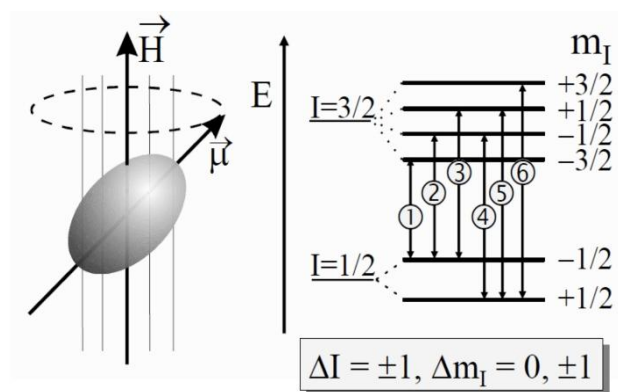


Figura 18. Origen del desdoblamiento magnético.

Las energías de los subniveles vienen dadas por la teoría de perturbaciones de primer orden:

$$E_M(m_I) = - \frac{\mu H m_I}{I} = - g_N \beta_N H m_I$$

donde g_N es el factor nuclear de Landé y β_N es el magnetón nuclear de Bohr. Los signos de los números cuánticos del espín magnético de los subniveles tienen una secuencia diferente en el estado excitado y el fundamental debido a que los momentos magnéticos de ambos estados tienen a su vez signos distintos. Las transiciones gamma permitidas entre los subniveles del estado excitado y los del estado fundamental vienen dadas por las reglas de selección para transiciones dipolares magnéticas: $\Delta I = \pm 1, \Delta I = 0, \pm 1$. Esto hace un total de seis transiciones permitidas.

Del valor del desdoblamiento magnético, ΔE_M , se obtiene información acerca de las interacciones magnéticas presentes en la muestra (como la existencia de ferromagnetismo o antiferromagnetismo).

A.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los compuestos moleculares que presentan transiciones de fase, y entre ellos los compuestos con transiciones de espín, puede ser caracterizados mediante métodos calorimétricos. De las medidas de calorimetría se puede extraer información relevante sobre efectos energéticos de la transición de espín en compuestos de coordinación y transiciones de fase cristalográficas, obteniéndose información complementaria a la obtenida mediante difracción de Rayos X y de las medidas magnéticas. Entre los parámetros más significativos deducibles a partir de las medidas de calorimetría se encuentran la entalpía y la entropía que acompañan la transición de espín, así como la temperatura de transición y el orden de la misma.

La transición de espín puede ser considerada como una transición de fase asociada a un cambio en la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

El cambio de entalpía correspondiente a la transición de espín es típicamente de 10 a 20 kJ mol⁻¹: $\Delta H = H_{HS} - H_{LS}$. Por otro lado, el cambio de entropía adopta normalmente valores entre 50 y 80 J / mol: $\Delta S = S_{HS} - S_{LS}$.

A temperaturas bajas la contribución del término entrópico a la energía libre del sistema es despreciable, siendo más estable la fase con menor energía, es decir, el estado LS. En la temperatura crítica (T_c) de la transición de fase las energías libres de las dos fases son equivalentes, de manera que $\Delta G = G_{HS} - G_{LS} = 0$, por lo que $\Delta H = T_c\Delta S$. Por otro lado, a temperaturas lo suficientemente altas (por encima de T_c) el término entrópico es el que mayor peso tendrá en la contribución energética, por lo que la fase más estable será aquella con mayor entropía, es decir, un mayor desorden.

Así pues, la transición de espín térmicamente inducida es un proceso mayormente entrópico, siendo el grado de libertad en el estado HS mucho mayor que en el estado LS. Aproximadamente un 25% del aumento de entropía total que

acompaña a la transición desde el estado LS al HS proviene del cambio en la multiplicidad de espín, $\Delta S = R \cdot \ln \frac{(2S+1)_{HS}}{(2S+1)_{LS}}$, y la principal contribución proviene de cambios en las vibraciones intramoleculares.

La clasificación de las transiciones de fase propuesta por Ehrenfest está basada en la derivada de la energía libre de Gibbs de menor valor que muestre una discontinuidad:

$$dG = VdP - SdT$$

La primera derivada de G con respecto a la temperatura, T, y la presión, P, son la entropía, S, y el volumen, V, respectivamente. Por su parte, una de las segundas derivadas (en concreto la que resulta de la derivada del término entrópico) corresponde a la capacidad calorífica, C_p/T .

Una transición de primer orden sería aquella en la que una de las primeras derivadas de la energía libre de Gibbs, ya sea la derivada de la parte entrópica o la del volumen, es discontinua. Dado que $\Delta S = \Delta H / T_c$, una discontinuidad en la entropía implica un valor de entalpía, ΔH , distinto de cero. En el caso de que la transición de primer orden venga acompañada por histéresis térmica existe otro requisito adicional. En este caso, la transición no ocurrirá exactamente a la temperatura crítica T_c , donde las energías de las dos fases, G_{HS} y G_{LS} , son iguales, sino que la transición tiene lugar a temperaturas críticas distintas, $T_{c\downarrow}$ y $T_{c\uparrow}$ para las ramas de subida y bajada de la histéresis. El ancho de la histéresis estará definido por la región metaestable entre ambas temperaturas, $\Delta T_c = T_{c\uparrow} - T_{c\downarrow}$.

Una transición de segundo orden sería aquella en la que una de las segundas derivadas de la energía libre, como por ejemplo C_p/T , presenta una discontinuidad. En particular, las transiciones de segundo orden no presentan histéresis y su valor de entalpía, ΔH , es igual a cero. En este tipo de transiciones existe además una relación grupo-subgrupo entre los grupos espaciales de ambas fases.

Por otro lado, muchas transiciones tienen un orden mixto, que muestra características propias de transiciones de primer orden y de las de segundo orden.

Las medidas de calorimetría se llevaron a cabo en un calorímetro de registro diferencial Mettler Toledo DSC 821. Las medidas se realizaron utilizando 15 mg del compuesto aproximadamente. Las muestras se introducen en unos crisoles de aluminio como los que se muestran en la figura 19.



Figura 19. Crisoles de aluminio portamuestras.

Dentro de la cámara de medida del calorímetro se introducen dos crisoles: uno con la muestra y otro de referencia vacío, y cada crisol se apoya sobre la parte superior de un calefactor, cuya temperatura es controlada por termopares (figura 20). La cámara de medida va cubierta por un bloque de aluminio, que es refrigerado con un flujo de nitrógeno líquido y estabilizado a una temperatura de 110 K. Por otro lado, los portamuestras están continuamente en presencia de una corriente de N_2 gas para evitar la condensación de agua. La variación de la temperatura permite observar cambios en el flujo de calor y equalizar las ganancias y pérdidas de calor entre la muestra de estudio y la de referencia. El flujo de calor en la muestra es proporcional a $\Delta T = T_R - T_M$ (siendo T_R la temperatura de la referencia y T_M la temperatura de la muestra). La calibración de la temperatura y el flujo de calor se realizó con un estándar de Indio que posee una transición de fase a 429.6 K de 28.45 J g^{-1} , con un error de ± 0.2 K para la temperatura y de $\pm 2\%$ para la capacidad calorífica.

El calor específico resulta de la representación de ΔC_p frente a T . A partir de la integración de los picos obtenidos se obtienen los valores estimados de ΔH asociados a la transición de espín, y el valor de ΔS resulta del cociente $\Delta H/T_c$.

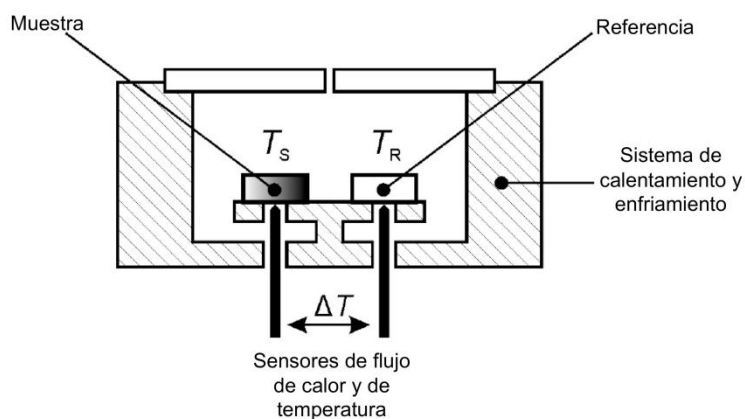


Figura 20. Representación simplificada de una cámara de medida para DSC.

Además del estudio de las transiciones de espín, la DSC es una técnica útil en el estudio de todo tipo de transiciones de la materia (sólido-sólido, sólido-cristal líquido, cristal líquido-cristal líquido, etc.). Por otro lado, en las industrias de polímeros se emplea la DSC para el estudio y control de las diferentes etapas del procesado de polímeros. Igualmente, en la industria alimentaria se utiliza la DSC para estudiar la dinámica del agua presente en los alimentos y constatar cambios en su textura. Otros campos donde la DSC tiene aplicaciones son el control de rutas metabólicas y el estudio de la taxonomía bacteriana y fúngica así como de su infectividad.

A.5. Análisis termogravimétrico

La termogravimetría es una técnica perteneciente al conjunto de técnicas de análisis térmico. En concreto, el análisis termogravimétrico, ATG, mide la pérdida de masa de una muestra en función de la temperatura en una atmósfera específica y controlada.

El analizador térmico está compuesto por una balanza de alta precisión provista de un portamuestras metálico (generalmente de platino o aluminio) donde se introduce la muestra (figura 21). El portamuestras está situado en un pequeño horno eléctrico que lleva acoplado un termopar para el control preciso de la temperatura. La atmósfera en el horno se purga normalmente con gas inerte (N_2 por lo general) para evitar la oxidación de la muestra y la aparición de procesos no deseados, si bien en ocasiones se realiza la medida en otro tipo de atmósfera. La medida se desarrolla aumentando la temperatura de manera gradual y monitorizando la variación de la masa en función de la temperatura. La temperatura en la mayoría de medidas

rutinarias puede llegar a 1000 °C o más, si bien el perfecto aislamiento del horno evita que el equipo se sobrecaliente y es imposible percibir ningún aumento de temperatura en la carcasa del analizador. Dos de las principales ventajas de los analizadores térmicos empleados en el análisis termogravimétrico son la rapidez de la medida y la poca cantidad de muestra necesaria para realizar la misma.

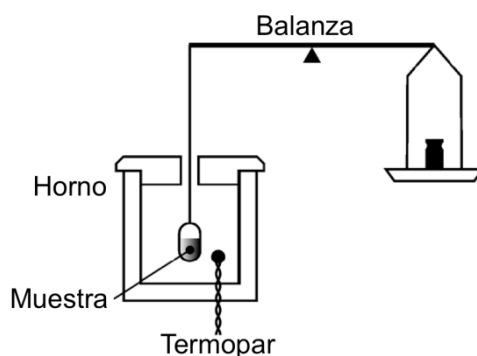


Figura 21. Representación de los componentes de un analizador termogravimétrico.

El tratamiento directo de los datos obtenidos de la medida implica la expresión de la pérdida de masa en función de la masa molar del compuesto estudiado, para poder referir los cálculos a moles de compuesto.

Los cambios de masa detectados mediante esta técnica proporcionan información acerca de la muestra con respecto a su descomposición o a procesos tales como la sublimación, la adsorción o desorción de moléculas, la vaporización, la cinética de corrosión en oxidaciones a altas temperaturas, etc. Así pues esta técnica sirve para determinar de manera preliminar la composición de una sustancia. Entre los campos en los que esta técnica presenta más aplicaciones destacan el análisis de plásticos, el análisis de minerales y cerámicas y en la industria química y farmacéutica. Por otro lado, para poder identificar las fracciones de masa perdida el análisis termogravimétrico puede acoplarse a otras técnicas como espectroscopía IR, cromatografía o espectrometría de masas.

Las medidas de ATG presentadas en esta tesis fueron realizadas en un analizador Mettler Toledo TGA/SDTA851^e como el que se muestra en la figura 22.



Figura 22. Fotografía del analizador Mettler Toledo TGA/SDTA851^e.

A.6. Microscopía electrónica de barrido acoplada a microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDXA)

El análisis o microanálisis por dispersión de energías de Rayos X (EDXA) es una técnica analítica empleada en el análisis elemental y la caracterización química de compuestos. Esta técnica funciona siempre integrada en un microscopio de barrido (SEM) y no puede operar de manera independiente.

Durante el análisis EDXA la muestra es bombardeada por un haz de electrones en el interior del microscopio. Los electrones del haz incidente colisionan con los electrones de los átomos de la muestra, de forma que se produce la excitación de electrones de las capas más profundas, generándose vacantes. Un electrón de una capa externa y de mayor energía pasará a ocupar una de las vacantes internas. La diferencia de energía existente entre la capa externa de origen, más energética, y la capa interna de destino, menos energética, se libera mediante emisión de rayos X. La cantidad de energía liberada depende evidentemente de la diferencia energética existente entre la capa de origen y de destino del electrón que es transferido, por lo que cada elemento emitirá rayos X con energías características del mismo. Por consiguiente, la técnica permite la identificación de los elementos presentes en la muestra en función de los valores de las energías dispersadas.

Un espectro EDXA es una representación de cuántos rayos X son emitidos para cada nivel energético (figura 23). En un espectro EDXA podemos observar los picos correspondientes a las energías de los rayos X que han sido emitidos, correspondientes y característicos de cada elemento, cuya intensidad será mayor cuanto mayor sea la concentración del elemento en la muestra. Así pues, la información obtenida no es sólo cualitativa, sino que también se puede obtener un análisis cuantitativo de la integración de las intensidades de los picos.

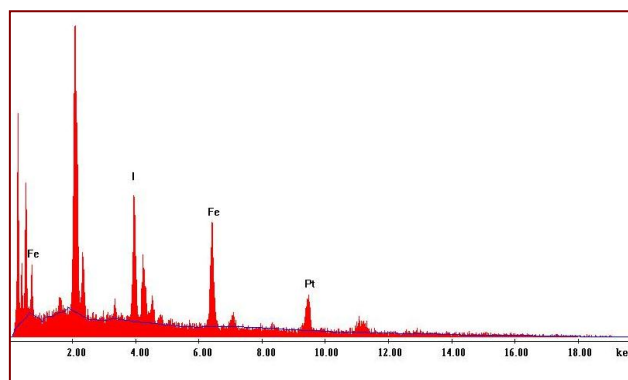


Figura 23. Espectro correspondiente al análisis EDXA de una muestra $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{I}\}$.

En un análisis EDXA es posible identificar no sólo el elemento correspondiente a cada pico sino también el tipo de emisión de rayos X al que pertenece (figura 24). Por ejemplo, un pico con un valor de energía correspondiente a la transferencia de un electrón desde una capa externa L a una capa interna K se denomina pico K_{α} . De la misma manera, si la transferencia es entre una capa externa M y una capa interna K se domina pico K_{β} .

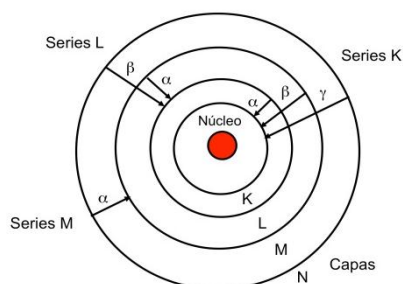


Figura 24. Series K, L y M correspondientes a las distintas transferencias electrónicas posibles entre capas.

Las medidas de microanálisis presentadas en esta tesis fueron realizadas en un microscopio de barrido PHILIPS XL 30 ESEM con microanálisis EDXA PV 9760.

A.7. Análisis elemental C, H, N

El análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno (C, H, N) es la técnica más empleada en investigación para caracterizar la composición elemental de compuestos orgánicos y polímeros de coordinación. Es una técnica destructiva que está basada en el análisis de los gases de combustión que genera la descomposición de una muestra.

La muestra se introduce en una cápsula de estaño que se introduce en un tubo de combustión (a 1000 °C) bajo flujo constante de He. Poco antes de comenzar la medida se cambia el flujo de He por una atmósfera de O₂. La muestra arde instantáneamente, seguida de una oxidación intensa a 1800 °C (combustión flash), con lo que se consigue la conversión total y cuantitativa de los componentes en sus óxidos correspondientes. Los gases de combustión resultantes pasan a través de catalizadores para asegurar su completa oxidación y retener cualquier impureza. El exceso de O₂ se elimina gracias a un tubo reductor que contiene cobre a 650 °C, y es también en este punto donde los óxidos de nitrógeno son reducidos a N₂ gas. Los gases son arrastrados a un módulo de separación donde se produce la adsorción selectiva de CO₂ (columna de cobre) y H₂O (columna de plata), para ser separados y medidos de uno en uno por un detector de conductividad térmica. El primero en ser medido es el N₂, que es el no retenido, y posteriormente se produce la desorción térmica del CO₂ y por último la del H₂O.

Los análisis elementales presentados en esta tesis fueron realizados en un analizador elemental (C, H, N y S) de la casa CE Instruments, modelo EA 1110 CHNS.

A.8. Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopía infrarroja (IR) es una de las técnicas espectroscópicas más comunes para la caracterización de compuestos orgánicos e inorgánicos. Se basa en el hecho de que grupos funcionales distintos exhiben vibraciones diferentes y a frecuencias características, en función de su simetría inherente y de la naturaleza de sus átomos constituyentes.

La franja infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones, el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados en relación al espectro visible. El infrarrojo lejano (aproximadamente 400-10 cm⁻¹) se encuentra junto a la región de microondas, posee una energía baja y puede ser usado en espectroscopía rotacional. El infrarrojo medio (aproximadamente 4000-400 cm⁻¹) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano (14000-4000 cm⁻¹) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.

Los modos normales de vibración o grados de libertad vibracional, F , de una molécula vienen dados por una relación muy simple dependiendo del número de átomos, N , de la molécula: $F = 3N - 6$.

Por otro lado, la frecuencia de la radiación absorbida, ν , viene dada por la ley de Hook:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{f \frac{m_A + m_B}{m_A \cdot m_B}}$$

donde c es la velocidad de la luz, f es la constante de fuerza del enlace y m_A y m_B son las masas de los átomos enlazados. Por lo general, cuánto más pesados sean los átomos y más débil sea el enlace, menor será la frecuencia de absorción.

Los espectros IR vienen normalmente presentados como transmitancia o absorbancia en función de la frecuencia o de la longitud de onda. Su nitidez estará en función de la simetría no sólo de las moléculas sino del empaquetamiento del cristal. Por otro lado, la técnica permite el registro de espectros a partir de muestras tanto gaseosas, líquidas o sólidas.

En compuestos con transición de espín la transición del estado LS al HS induce la disminución de la frecuencia de absorción, debido al aumento de las distancias de enlace y a la ocupación de los orbitales antienlazantes e_g . Así pues, la espectroscopía IR puede ser también utilizada para determinar las fracciones HS y LS de una muestra, e incluso permite la medida a diferentes temperaturas.

Los espectros IR realizados en esta tesis fueron registrados a 293 K en un espectrómetro de FT-IR Nicolet 5700. Las muestras se prepararon como discos en KBr.

A.9. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La Resonancia Magnética Nuclear está basada en la absorción selectiva de radiofrecuencias por parte de núcleos atómicos que están sometidos a un campo magnético estacionario intenso.

El momento angular asociado al espín nuclear esta cuantizado. Esto significa que tanto la magnitud como la orientación del momento angular están cuantizadas. El número cuántico asociado se conoce como número cuántico magnético, m , y puede

tomar valores desde +I hasta -I. Por lo tanto, para cualquier núcleo, existe un total de $2I+1$ estados de momento angular.

Consideremos un núcleo con un espín nuclear $I = 1/2$, como por ejemplo ^1H , ^{13}C o ^{19}F , núcleos típicos en RMN. Estos núcleos tienen dos estados posibles: $m = +1/2$ o $m = -1/2$ (también llamados, α y β respectivamente). En ausencia de un campo magnético externo ambos estados están degenerados en energía, y su población deberá ser la misma en condiciones de equilibrio térmico. Sin embargo, en presencia de un campo magnético externo, B_0 , se produce una interacción entre el momento magnético nuclear y el campo externo aplicado, rompiéndose la degeneración energética de ambos estados de espín (figura 25). Como consecuencia, el estado de menor energía pasará a estar más poblado.

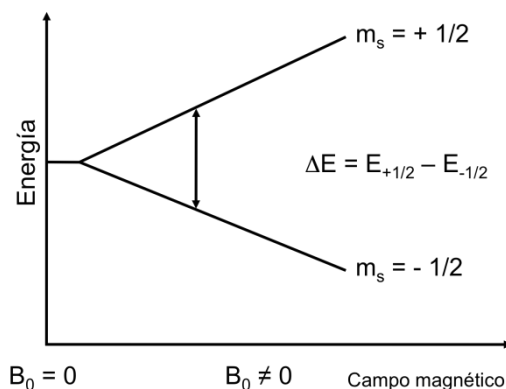


Figura 25. Desdoblamiento de los estados de espín de un núcleo de espín $1/2$ en presencia de un campo magnético externo, B_0 .

El núcleo posee carga positiva y está precesando alrededor del eje z , con una frecuencia natural de precesión, por lo que se genera un pequeño campo magnético. El momento magnético asociado al núcleo, μ , es proporcional a su espín nuclear, I :

$$\mu = \gamma I$$

donde γ es la constante giromagnética, cuyo valor depende del tipo de núcleo que se estudie. En el caso de los protones, ^1H , su valor es $2.675 \times 10^8 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$.

La componente z del vector de momento angular, I_z , es:

$$I_z = m \hbar$$

siendo \hbar la constante de Planck reducida. Así pues, la componente z del momento magnético es simplemente:

$$\mu_z = \gamma I_z = \gamma m \hbar$$

La energía asociada a cada uno de los estados de espín nuclear bajo la influencia del campo magnético aplicado, B_0 , en la dirección z viene dada por el producto escalar negativo de los vectores:

$$E = -\mu B_0 = -\mu_z B_0 = -m \hbar \gamma B_0$$

La diferencia de energía entre dos estados será pues de:

$$\Delta E = \hbar \gamma B_0$$

La absorción de resonancia se da cuando la frecuencia de la radiación electromagnética que incide sobre el núcleo coincide exactamente con la diferencia energética, ΔE , entre los dos subestados de espín, bajo un campo magnético aplicado constante. Si tenemos en cuenta que la energía de un fotón corresponde a $E = h\nu$, donde ν es su frecuencia, la absorción de resonancia tendrá lugar cuando:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

La absorción de resonancia constituye la esencia de la resonancia magnética nuclear, y su frecuencia es del orden de las radiofrecuencias.

La frecuencia de resonancia, y en consecuencia la energía de la radiación absorbida, depende en gran medida del entorno del núcleo absorbente, por lo que la espectroscopía RMN proporciona información respecto a la organización estructural del entorno del núcleo, lo que hace de ella una de las técnicas más empleadas en la caracterización de compuestos orgánicos. En concreto, la espectroscopía RMN de protón (^1H RMN), que ha sido la empleada en esta tesis, mide las energías debidas a la absorción de resonancia de los átomos de hidrógeno en compuestos orgánicos.

Por otro lado, la espectroscopía RMN de protón puede aplicarse en el estudio de transiciones de espín en disolución, proporcionando información acerca de los parámetros termodinámicos. La técnica fue empleada por primera vez en sistemas de Fe(II) basados en ligandos tris(pirazolil)borato. Pero es en el estudio de los tiempos de

relajación de los protones, t_1 , donde han obtenidos resultados más interesantes, que corroboran que la transición de espín es un proceso dinámico.

Los espectros RMN realizados en esta tesis fueron registrados en un espectrómetro Bruker Avance DRX de 300 MHz.

A.10. Isotermas de adsorción

Las medidas de isotermas de adsorción fueron realizadas por nuestros colaboradores en Kyoto, empleando un equipo “Quantachrome-AUTOSORB-1” para las medidas con gases (CO_2 , O_2 and N_2), y un dispositivo de adsorción volumétrica “BELSORP-18” de la casa BEL Japan para las medidas con agua, metanol (figura 26).



Figura 26. Equipos de medida de adsorción “Quantachrome-AUTOSORB-1” (izquierda) para las medidas de gases y “BELSORP-18” de la casa BEL Japan (derecha) para las medidas de agua, metanol y benceno.

La adsorción es el proceso por el cual las moléculas de un gas, de un líquido o de una sustancia disuelta se fijan a la superficie de un sólido por una unión química o física. La sustancia que se adsorbe se denomina adsorbato, mientras que el material sobre el cual tiene lugar la adsorción se denomina adsorbente. Por otro lado, el proceso de desorción es el proceso contrario a la adsorción, mediante el cual las moléculas se liberan de una superficie.

Atendiendo a las fuerzas de interacción existentes entre las moléculas del adsorbente y el adsorbato, las adsorciones pueden clasificarse en dos tipos, fisisorción y quimisorción, aunque es frecuente encontrar comportamientos intermedios. En la tabla 1 se presentan las diferencias principales entre ambos tipos de adsorción.

La *adsorción física o fisisorción* se produce por una interacción física entre el adsorbente y el adsorbato. La molécula adsorbida se mantiene unida a la superficie del adsorbente por fuerzas de Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción) relativamente débiles. Este hecho define todas las características de la fisisorción.

La fisisorción es una interacción débil regida por un proceso exotérmico (las fuerzas de Van der Waals son atractivas), en el que el calor liberado es muy bajo, $-\Delta H_{\text{ads}} = 8\text{-}20 \text{ kJ mol}^{-1}$, del orden de las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida. La energía liberada es absorbida en forma de vibración por la red del sólido y la entalpía de adsorción, ΔH_{ads} , puede medirse por el aumento de temperatura de la muestra. La molécula fisisorbida mantiene su identidad, su naturaleza química. La fisisorción es un proceso no específico, ya que las fuerzas que intervienen no lo son y se produce preferentemente a temperaturas bajas (próximas o inferiores al punto de ebullición del adsorbato) y además, es un fenómeno reversible.

Este fenómeno puede producirse en multicapas: cuando la primera monocapa de adsorbato está completa, las interacciones intermoleculares pueden inducir a la formación de una segunda capa.

La *adsorción química o quimisorción* se produce por una reacción química entre el adsorbato y la superficie del adsorbente, estableciéndose enlaces químicos relativamente fuertes (enlaces covalentes) entre ambos. Este hecho define las características propias de la quimisorción.

La quimisorción es una interacción más fuerte que la fisisorción. Como consecuencia de la reacción química, se desprende una cantidad de calor elevada, por lo que los valores típicos de entalpías de quimisorción son mayores que los de fisisorción ($-\Delta H_{\text{ads}} = 400\text{-}800 \text{ kJ mol}^{-1}$). Si en la quimisorción se produce formación y rotura de enlaces podrían esperarse valores de ΔH_{ads} tanto positivos como negativos (al igual que en las reacciones químicas ordinarias). Sin embargo, la quimisorción es exotérmica normalmente. La razón es que un proceso espontáneo requiere $\Delta G < 0$ y dado que la libertad de traslación del adsorbato se reduce, ΔS es menor que cero y necesariamente ΔH debe ser menor que cero. Puede haber excepciones si el

adsorbato se disocia y/o tiene una movilidad elevada sobre la superficie. Por ejemplo, el H₂ se adsorbe endotérmicamente sobre vidrio, ya que aumenta la entropía.

La quimisorción es un proceso que implica la formación de un enlace, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica, y tiene carácter específico. Por ejemplo, a temperatura ambiente el N₂ es quimiadsorbido sobre Fe, W, Ca y Ti, pero no sobre Ni, Zn, Ag, Cu o Pb. Este fenómeno ocurre a temperaturas superiores a las de fisisorción, ya que es necesaria cierta energía de activación, y además, es un fenómeno no reversible.

Una vez se ha formado la primera monocapa de adsorbato, el proceso se detiene y ya no puede formarse ninguna capa más, si bien sobre la monocapa quimisorbida puede producirse la fisisorción de otras partículas.

Criterio de distinción	Quimisorción	Fisisorción
Entalpía de adsorción ($-\Delta H_{ads}$)	400-800 kJ/mol	8-20 kJ/mol
Energía de activación	Sí	No
Reversibilidad	No	Sí
Número de monocapas	1	Más de 1

Tabla 1. Diferencias principales entre quimisorción y fisisorción.

Para realizar el estudio de adsorción se requiere que la superficie del adsorbente esté limpia. Esto se consigue mediante la desgasificación, que consiste en calentar el sólido intensamente en alto vacío durante varias horas para eliminar cualquier partícula adsorbida. Seguidamente se realiza la adsorción, a temperatura fija, exponiendo el adsorbente a una cantidad conocida del adsorbato y a una presión determinada, dejando que se alcance el equilibrio.

La magnitud de la adsorción puede determinarse principalmente por métodos: *gravimétricos*, midiendo la ganancia de peso experimentada por la muestra, como consecuencia de la adsorción, a cada valor de presión relativa y, *volumétricos*, los cuales se emplean para determinar áreas específicas de sólidos a partir de las medidas de adsorción. La cantidad adsorbida se calcula haciendo la lectura de las presiones saturadas, y el volumen de adsorbato antes y después de la adsorción.

Por otro lado, en la determinación de la cantidad de moléculas adsorbidas se pueden emplear trazadores radioactivos o la desorción en flash, que consiste en

calentar rápidamente el material, produciendo la desorción del adsorbato para finalmente medir el aumento de presión.

Repitiendo el experimento a distintas presiones se obtienen datos de cantidad de gas adsorbido frente a la presión en equilibrio a una temperatura dada. Estos datos de cantidad de moléculas adsorbidas frente a la presión de gas que queda en equilibrio tomados a una misma temperatura constituyen la *isoterma de adsorción*. En las isotermas de adsorción se representa la presión de gas en equilibrio, (P) en el eje X, mientras que en el eje Y se representa la cantidad adsorbida. Esta magnitud puede expresarse de diferentes formas: moles adsorbidos (n) por la masa en gramos del adsorbente (m), o bien, volumen de gas adsorbido (V) por gramos de adsorbente (m), que es proporcional a la cantidad anterior

$$v = \frac{V}{m} = \frac{nRT}{mP} = \frac{RT}{P} \frac{n}{m}$$

Del análisis de las isotermas de adsorción pueden obtenerse datos sobre el área superficial de un material, así como el volumen y distribución de tamaño de poro. El proceso de adsorción está gobernado no sólo por la interacción entre las moléculas del adsorbente y del adsorbato, sino también por el tamaño y la forma de los poros. La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) establece la clasificación de los poros en función de su tamaño por: *ultramicroporos*, como aquellos que presentan un tamaño inferior a 5 Å, *microporos*, para un tamaño comprendido entre 5 y 20 Å, *mesoporos*, con un tamaño comprendido entre 20 y 500 Å y finalmente, los *macroporos*, definidos para tamaños superiores a 500 Å.

La adsorción en un macroporo no presenta diferencias notables respecto a la adsorción sobre una superficie extendida. La adsorción en un mesoporo suele estar gobernada por condensación capilar, que es la responsable del aumento abrupto de adsorción que tiene lugar a presiones relativas medias. Este efecto no es atribuible a interacciones entre el adsorbente y el adsorbato sino a un requerimiento puramente geométrico, debido a la irregularidad de los poros. La adsorción en microporos no debería considerarse como una simple adsorción de moléculas sobre una superficie, sino más bien como el llenado de nanoporos donde se genera un campo de potencial mediante solapamiento de todos los potenciales de las paredes. En este caso la

isoterma de adsorción muestra un gran aumento a presiones relativas bajas y una meseta después de la saturación.

La IUPAC establece seis tipos representativos de isothermas de adsorción que reflejan la relación entre las estructuras porosas y el tipo de adsorción que tiene lugar en ellas (figura 27).

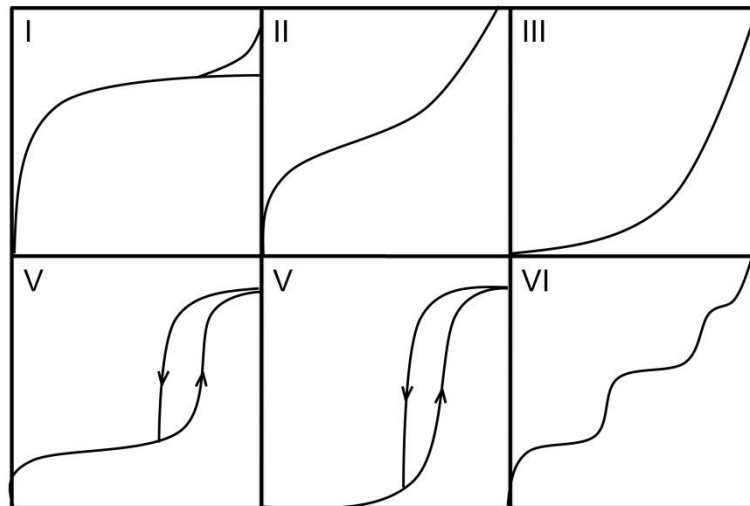


Figura 27. Clasificación IUPAC de los tipos de isothermas de adsorción.

La isoterma de *tipo I* presenta un aumento considerable de la adsorción a presiones relativas bajas, hasta alcanzar una meseta tras llegar a la saturación. Es la isoterma típica de adsorciones en sólidos microporosos y del recubrimiento de superficies extendidas por una única monocapa formada por quimisorción. Su resolución se ajusta mediante la isoterma de Langmuir, que viene descrita por la siguiente expresión:

$$\theta = \frac{KP}{1+KP}$$

donde θ es la fracción de recubrimiento, correspondiente al cociente entre el número de moléculas adsorbidas y el número de posiciones de adsorción. K es la constante de equilibrio entre el número de moléculas adsorbidas y desorbidas, y P es la presión en el equilibrio.

La isoterma de *tipo II* es indicativa de adsorciones físicas en multicapas. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpía de

formación de la primera capa es más negativa que para el resto de capas). Así pues la interacción entre adsorbente-adsorbato es más fuerte que la interacción entre las propias moléculas de adsorbato. Al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, y así sucesivamente. Este tipo de isoterma es característico de sólidos macroporosos o no porosos, tales como los negros de carbón. Estas isotermas se ajustan con la isoterma BET (desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P}{V_m C P_0}$$

donde P es la presión en el equilibrio, P_0 es la presión de vapor saturada del adsorbato, V es el volumen de gas adsorbido, V_m es el volumen de gas necesario para completar la primera monocapa y C es aproximadamente igual a:

$$C = \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{ads}} - \Delta H_{\text{lic}}}{RT}\right)$$

siendo ΔH_{ads} el calor de adsorción en la primera capa (interacciones adsorbente-adsorbato) y ΔH_{lic} el calor de adsorción en las capas siguientes (interacciones adsorbato-adsorbato), que es igual al calor de licuefacción.

La isoterma de *tipo III* corresponde también a una adsorción física en multicapas pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que la de las siguientes. Esto es así porque las interacciones adsorbente-adsorbato son débiles. Esta isoterma es característica también de sólidos macroporosos o no porosos, como por ejemplo la adsorción de agua en negros de carbón grafitizados. Este tipo de isotermas se describen, al igual que las isotermas de tipo II mediante la isoterma BET.

Las isotermas de *tipo IV* y *V* son análogas a las de tipo II y III pero en sólidos mesoporosos, es decir, de tamaño de poro menor. Difieren de las de los tipos II y III por la presencia de una rama horizontal, que corresponde a la saturación, y un ciclo de histéresis. El ciclo de histéresis es debido a la condensación por la forma irregular de los capilares. Este tipo de isoterma se ajusta mediante la ecuación de Kelvin, que describe el cambio en la presión de vapor que tiene lugar en una interfase curvada líquido/vapor de radio r , y se representa como:

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2\gamma V_m}{rRT}$$

donde P es la presión de vapor real, P₀ es la presión de vapor saturada del adsorbato, γ es la tensión superficial, V_m es el volumen molar, R es la constante de los gases ideales, r es el radio de la curvatura y T es la temperatura.

Supongamos un capilar según la figura 28 con un diámetro variable. El sitio donde primeramente aparece la condensación capilar será donde, de acuerdo a la ecuación de Kelvin, el radio sea menor, es decir en a. El poro queda taponado, pero al aumentar la presión, este tapón es empujado hacia dentro, se igualan las presiones en todo el capilar y vuelve a aparecer condensación en a y en aquellos otros puntos que les corresponda según la ecuación de Kelvin. Este proceso de equilibrio tendrá lugar hasta que el capilar este lleno. En cambio para la desorción el proceso es completamente diferente. Supongamos que el capilar se ha vaciado hasta a y tenemos una P de equilibrio según la ecuación de Kelvin. A esta presión debería haberse ya evaporado el líquido situado en el punto b, ya que el radio es mayor. Sin embargo, el sitio por donde puede evaporarse el líquido es por a. Pero en a la presión de vapor es menor (r_a < r_b) y, por consiguiente, no habrá evaporación. Así, hasta que la presión exterior disminuya al valor apropiado no se producirá el vaciado de golpe de todo el capilar. El proceso de desorción no es de equilibrio mientras que el de adsorción si, de ahí la histéresis.

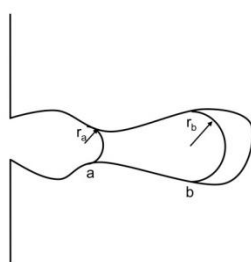


Figura 28. Representación de un poro de dimensiones irregulares y con diámetro variable.

Por último la isoterma de *tipo VI* es típica de sólidos con una superficie porosa no uniforme, en los cuales el proceso de adsorción se da en varias etapas.

Los seis tipos de isothermas de adsorción previamente descritos asumen que las estructuras de sólidos porosos sobre los que se realiza la adsorción no sufren ningún tipo de modificación durante el proceso de adsorción. Si la red del material poroso es

flexible y dinámica, por ejemplo, si durante la adsorción el material pasa de no poroso a microporoso, en ese caso la isoterma de adsorción tendrá un perfil distinto a los seis tipos anteriormente propuestos. En este caso, el tipo de isoterma resultante es una combinación de los tipos I y II (o III). La nueva isoterma de adsorción sigue el comportamiento de la isoterma de tipo II a bajas presiones, típica de sólidos no porosos. Al aumentar la presión y llegar al punto A (figura 29) la cantidad adsorbida empieza a aumentar bruscamente, aproximándose poco a poco a la isoterma de tipo I. Cuando se alcanza el punto B la transformación estructural se ha completado y el material ha pasado a ser poroso. Si tiene lugar más de una transformación estructural el perfil observado será el de un proceso de adsorción en varias etapas.

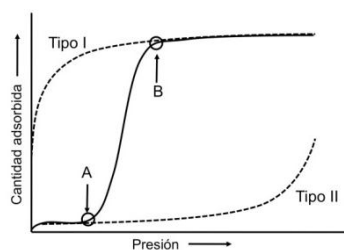


Figura 29. Isotherma de adsorción observada cuando un polímero poroso presenta una transformación estructural durante el proceso de adsorción, pasando de no poroso a poroso. Las líneas de puntos representan las isothermas de tipo I y II. Los puntos A y B indican el inicio y el final de la transformación estructural.

Este tipo de fenómeno es una de las principales ventajas de los polímeros de coordinación flexibles en los que existen interacciones débiles, tales como enlaces de coordinación, enlaces de hidrógeno, apilamientos de tipo π - π o fuerzas de Van der Waals. No obstante, este tipo de transformaciones estructurales también pueden tener lugar en materiales porosos inorgánicos. Sin embargo, en estos casos el cambio estructural no es tan drástico como en los polímeros de coordinación ya que se trata de redes más robustas y con enlaces más fuertes.

La estabilidad estructural es un factor muy importante en el estudio de la porosidad de un polímero de coordinación. Existen dos tipos de estabilidad: el hecho de que el polímero mantenga su estructura o no al tener lugar la desorción de las moléculas huésped y la estabilidad térmica (cuanto mayor es, más fuertes son los enlaces que componen el polímero y menos flexible será).

Los datos acerca de la estabilidad estructural pueden obtenerse a partir de medidas de ATG (indican claramente la temperaturas a las cual se produce la eliminación de las moléculas huésped) o de difracción de rayos X a distintas temperaturas (proporcionan información acerca de las transformaciones estructurales que pueden tener lugar con la adsorción/desorción de las moléculas huésped).

Otro de los factores más importantes a la hora de evaluar la porosidad de un polímero es su superficie específica, que está asociada con el número de moléculas huésped incluidas mediante contacto directo con las paredes de los huecos. Cuanto más delgadas sean las paredes de los poros, mayor es la superficie específica. Los polímeros de coordinación porosos (compuestos mayormente por átomos de C e H) poseen paredes muy delgadas en comparación con los compuestos porosos inorgánicos (mayormente formados por metales), por lo que su porosidad es en principio mayor. Además, la distribución de los poros en el interior de un polímero de coordinación poroso es muy regular.

A.11. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X , XPS (de “X-ray photoelectron spectroscopy”) o espectroscopía electrónica para análisis químico, ESCA (de “electron spectroscopy for chemical analysis”), es una técnica de caracterización de superficies incluida dentro de las espectroscopias electrónicas. La popularidad de esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras.

El análisis XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie. Los límites de detección de la técnica están en las partes por mil, si bien la detección en el rango de partes por millón es posible si se realiza la medida en condiciones especiales (por ejemplo, registro del espectro durante tiempo prolongado).

Principios básicos de XPS

La técnica XPS está basada en el efecto fotoeléctrico y de fotoemisión. Cada átomo de la superficie de la muestra objeto de estudio tiene sus electrones de capa interna con su energía de enlace característica, que es conceptualmente, si bien no estrictamente, equivalente a la energía de ionización de dichos electrones. Cuando la muestra es irradiada por los rayos X, los fotones incidentes pueden dar lugar a procesos distintos al encontrarse con un átomo de la misma energía.

Puede ocurrir que: el fotón atraviese el átomo sin interacción alguna; que el fotón sea dispersado por un electrón de un orbital atómico con lo que tendrá lugar una pérdida de energía; que el fotón sea absorbido por el átomo, de manera que interaccione con un electrón de un orbital atómico, produciéndose una transferencia total de la energía del fotón hacia el electrón y dando lugar a la emisión del electrón del átomo.

El segundo proceso es conocido como dispersión Compton y puede ser importante en procesos de alta energía, mientras que el tercer proceso resulta ser el fenómeno básico de la técnica XPS. Cuando ningún electrón ha sido emitido por el átomo, se debe a que la frecuencia de excitación del fotón es demasiado baja. Cuando se aumenta gradualmente la energía del fotón se comienza a observar la fotoemisión de electrones del átomo. Una vez superada la frecuencia umbral de excitación, el número de electrones emitidos será proporcional a la intensidad de iluminación (mayor número de fotones de alta frecuencia de excitación). Por otra parte, la energía cinética de los electrones emitidos es linealmente proporcional a la frecuencia de los fotones excitantes; si se utilizan fotones de energía muy superior a la umbral, el exceso de energía es transmitido al electrón que se emite.

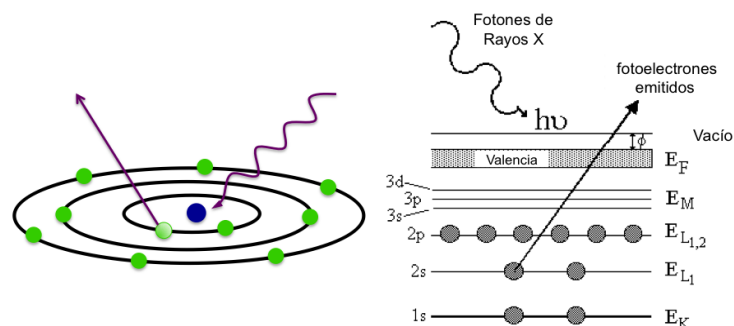


Figura 30.- Fenómeno de fotoemisión.

El proceso de fotoemisión (figura 30) resulta ser extremadamente rápido, 10^{-16} s, y su física básica se describe mediante la ecuación de Einstein:

$$E_B = h\nu - E_c$$

donde E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo, $h\nu$ es la energía de la fuente de rayos X, y E_c es la energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS. La energía de enlace que se mide por XPS se asocia siempre a enlaces de tipo iónico o covalente entre átomos. Para los gases, la energía de enlace de un electrón es igual a su energía de ionización. En cambio, en los sólidos existe una influencia por parte de la superficie, y una energía adicional es necesaria para remover un electrón de la misma, esta energía extra es denominada *función de trabajo*, ϕ , quedando la ecuación:

$$E_B = h\nu - E_c - \phi$$

Cuando un sólido es irradiado por rayos X, también puede ocurrir la emisión de electrones secundarios o electrones Auger. Estos electrones se diferencian de los fotoelectrones porque su energía es independiente de la energía de irradiación.

La energía de enlace de un fotoelectrón emitido es simplemente la diferencia de energía entre el electrón $n-1$ del estado final, E_f , y el electrón n del estado inicial de energía E_i :

$$E_B = E_f(n-1) - E_i(n)$$

El estado inicial de energía es el estado fundamental de energía del átomo antes de ser sometido a un proceso de fotoemisión. El cambio de energía de enlace es lo que se conoce como ajuste químico, y en principio este ajuste químico será el mismo para todos los niveles electrónicos de un elemento.

Si durante el proceso de fotoemisión no ocurre un reordenamiento de electrones en el átomo o molécula, entonces la energía de enlace será igual al valor negativo de la energía orbital, ϵ_{-k} , para el electrón fotoemitido: $E_B \approx -\epsilon_{-k}$

Pero durante el proceso de fotoemisión los otros electrones en la muestra no permanecen imperturbables, sino que pueden responder a la creación del hueco electrónico mediante un reordenamiento de las capas internas, o minimizando la

energía del átomo ionizado. La reducción de energía que se produce de esta manera se conoce como energía de relajación, $E_r(k)$, y ocurre tanto para electrones del átomo que contiene el hueco electrónico (relajación atómica), como para electrones de átomos vecinos (relajación extra-atómica). De este modo la energía de enlace queda definida:

$$E_B = -\varepsilon_k - E_r(k)$$

La mayoría de las componentes de la relajación atómica derivan del reordenamiento de los electrones de las capas más externas, los cuales poseen una E_B menor que el fotoelectrón emitido. Los electrones más internos y con E_B mayor que la del electrón fotoemitido, realizan una pequeña contribución a la energía de relajación atómica y se puede considerar despreciable. La contribución de la relajación extra-atómica depende del material que se está examinando. La magnitud de reducción de la E_B por relajación extra-atómica es superior en muestras metálicas que en sólidos iónicos.

Otros tipos de efectos sobre el estado final de energía y que contribuyen a la E_B son el desdoblamiento en multipletes y la aparición de picos satélites. El primero se origina por la interacción del hueco electrónico con electrones desapareados de orbitales más externos, mientras que el segundo surge cuando el fotoelectrón emitido pierde parte de su energía cinética para excitar a un electrón de valencia hacia un orbital desocupado (transición $\pi \rightarrow \pi^*$).

Componentes básicos de un espectrómetro XPS

Los componentes primarios de un instrumento XPS son: la fuente de rayos X, la cámara principal de ultra-alto vacío, una precámara de vacío moderado, un portamuestras, un sistema de lentes eficaces de captación de radiación, un analizador de energía y un sistema detector multicanal. La parte central del equipo está constituida por la *cámara principal de ultra-alto vacío*, en la que la muestra es analizada. Algunos componentes tales como la fuente de rayos X requieren condiciones de alto vacío para mantener la operatividad.

La realización del experimento en condiciones de ultra-alto vacío se debe a que los fotoelectrones han de viajar desde la muestra hasta el detector sin colisionar con

ninguna partícula de fase gaseosa. La composición superficial de la muestra ha de permanecer invariable durante el experimento.

Las muestras pueden prepararse de diferentes formas: espolvoreando la muestra sobre cinta adhesiva de carbono hasta formar una capa uniforme: es la forma más sencilla de preparación, si bien el espectro presentará picos inducidos por la presencia del carbono de la cinta; disponiendo la muestra entre dos láminas delgadas (0.1-0.5 mm) de indio, a modo de sándwich; elaborando una pastilla con la ayuda de una prensa; en el caso del estudio de nanopartículas, éstas pueden prepararse en disolución para con la ayuda de una pipeta ser dispersadas sobre un sustrato, siempre dejando que se evapore la disolución antes de realizar la medida.

Las muestras son inicialmente introducidas en una *precámara* donde se realiza un vacío de 10^{-6} torr, para limpiar la atmósfera en contacto con la muestra. La colocación posterior de la muestra en el interior de la cámara principal se realiza mediante una barra unida a un *portamuestras*. Alcanzar el ultra-alto vacío es una operación lenta, cuya duración oscila entre varios minutos y horas. Dentro de la cámara principal, la muestra puede ser orientada en distintas posiciones y se puede elegir la zona de la superficie a trabajar, y todo ello puede controlarse mediante una cámara de vídeo.

Las *fuentes de rayos X* más utilizadas son las constituidas por ánodos de Al o Mg, si bien en ocasiones se emplean otros ánodos como Si, Zr, Ag, Ti o Cr. Gracias a un cristal de cuarzo se consigue que la radiación llegue a la muestra monocromatizada. Esto permite aprovechar el rango de energía en que la intensidad de la radiación X es máxima (normalmente un ancho de 1-2 eV), y evitar así los picos satélites de fluorescencia de rayos X, impidiendo que electrones de alta energía provoquen golpes de calor a la muestra y la degraden. Pero la utilización de un *monocromador* disminuye la intensidad de rayos X que alcanzan la muestra. No obstante, esta disminución en el flujo energético es compensada por el *sistema analizador*, constituido por lentes eficaces de captación de radiación, un *analizador de energía* y un *sistema detector* multicanal.

El área de muestra que puede ser irradiada por los rayos X varía entre zonas circulares de unos pocos centímetros de diámetro hasta unas 50 micras. La focalización

depende de la geometría de la fuente y del tipo de cañón de electrones utilizado para estimular la emisión de rayos X.

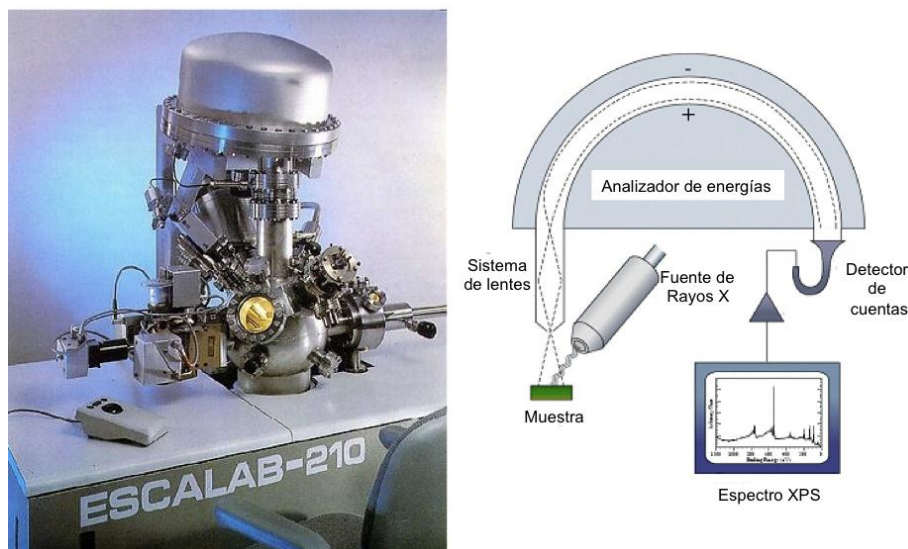


Figura 31. Espectrómetro XPS Escalab 210 utilizado en las medidas XPS (izquierda) y esquema básico de un espectrómetro XPS (derecha).

Las medidas de XPS presentadas en esta tesis fueron realizadas con un espectrómetro multianalizador ESCALAB 210 de ultra alto vacío (presión base de 1.0×10^{-10} mbar) de la casa Thermo VG Scientific (figura A.34). Los fotoelectrones fueron excitados con la línea de excitación $MgK\alpha$ (1253.6 eV) de una fuente de rayos X.

Características de los espectros XPS

En un análisis de XPS se realiza por lo general un primer barrido amplio del espectro, cubriendo un rango de unos 1000 eV, y posteriormente se miran con más detalle rangos más pequeños, de unos 20 eV, realizando espectros locales de alta resolución sobre cada una de las zonas características encontradas.

Un espectro XPS muestra valores de energía de enlace en el eje horizontal, mientras que en el eje vertical se presenta la intensidad o número de cuentas medidas. De su análisis se puede obtener información cualitativa, a partir de la identificación de los elementos presentes en la muestra en función de los picos observados, y cuantitativa, a partir de la integración de dichos picos.

Las líneas de poca intensidad que aparecen a bajas energías de enlace, 0-30 eV, son originadas por la fotoemisión de los electrones de valencia (orbitales más

externos). Conforme aumenta la energía de enlace, aumenta el ruido de fondo. Esto es debido a que después de cada fenómeno de fotoemisión, existe una señal acumulativa de ruido de fondo asociada con fotoelectrones que han perdido energía debido a colisiones inelásticas en el sólido, pero que todavía tienen energía suficiente para escapar. Sobre el ruido de fondo del espectro se observan picos de fotoemisión asociados con sucesos de fotoionización en niveles electrónicos del átomo, y picos correspondientes a rayos X inducidos por emisión de electrones Auger. Los valores de emisiones Auger están tabulados, aunque en cualquier caso pueden distinguirse fácilmente de las líneas de fotoemisión cambiando la fuente de rayos X, ya que la energía cinética de las líneas Auger es la misma, mientras que las líneas de fotoemisión varían con la energía de la radiación X.

Los análisis cuantitativos se realizan mediante estudio de la relación de áreas encerradas bajo cada pico para los diferentes elementos. Introduciendo los factores de corrección apropiados puede determinarse el porcentaje de cada elemento presente (siempre en los primeros 10 nm de la superficie y exceptuando H y He). Para estos cálculos se utiliza la ecuación:

$$I_{ij} = KT(E_c)L_{ij}(\gamma)\sigma_{ij} \int n_i(z)^{-z/\lambda(E_c)\cos\theta} dz$$

donde:

- I_{ij} es el área del pico j para el elemento i.
- K es una constante instrumental que contiene magnitudes como el flujo de rayos X, el área de muestra irradiada, y el ángulo sólido de fotoelectrones aceptado por el analizador.
- $T(E_c)$ es la función de transmisión del analizador, que incluye la eficiencia de captación de las lentes, y la energía de analizador y eficiencia del detector.
- $L_{ij}(\gamma)$ representa el factor de asimetría angular para un orbital j de un elemento i. Tiene en cuenta el tipo de orbital desde el cual un electrón es emitido, y el ángulo existente entre la radiación X incidente y los electrones fotoemitidos.
- σ_{ij} , es la sección transversal de fotoionización, e indica la probabilidad con la

que la radiación X creará un fotoelectrón a partir de un orbital j de un elemento i .

- $n_i(z)$ indica la concentración de un elemento i a una distancia z por debajo de la superficie.
- $\lambda(E_c)$ es la longitud promedio de camino libre inelástico.
- θ es el ángulo que forman los fotoelectrones medidos respecto a la normal de la superficie.

Para evaluar la validez de la ecuación de cuantificación se ha de trabajar con muestras estándar, las cuales se caracterizan por tener una composición conocida, ser homogéneas a diferentes profundidad de capas, ser relativamente estables y estar libres de contaminantes. Los polímeros politetrafluoretileno (PTFE), poliuretano (PU) y polietilenglicol (PGE) cumplen perfectamente con estos requisitos (figura 32).

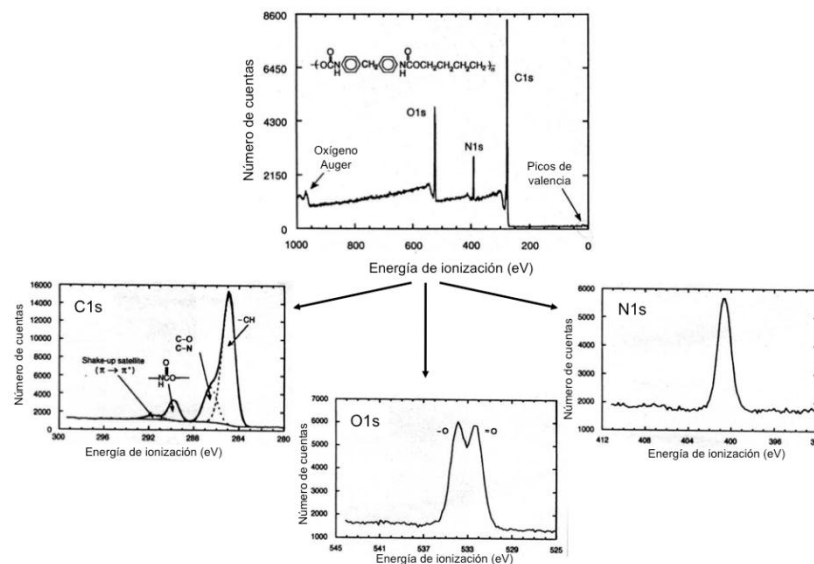


Figura 32. Espectros XPS del poliuretano, general (arriba) y de las zonas ampliadas de C1s, O1s y N1s.

Todos los espectros presentados en esta tesis fueron referidos a la posición de línea del nitrógeno N 1s, centrada a un valor de energía de enlace de 393.9 eV. Antes de las medidas, las muestras fueron molidas y compactadas hasta formar una pastilla e introducidas en la cámara de análisis.

Aplicaciones

La aplicación fundamental de esta técnica reside en el estudio de superficies en un rango de profundidad de 1-10 nm (la penetración dependerá de la energía de la

radiación incidente) y permite la identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1%, la determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error $< \pm 10\%$), obtener información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, orbitales moleculares, etc. Proporciona información sobre estructuras aromáticas o insaturadas a partir de las transiciones $\pi^* \rightarrow \pi$. También, proporciona información de grupos orgánicos utilizando reacciones de derivatización, permite realizar perfiles de profundidad de 10 nm no-destructivos y destructivos de profundidades de varios cientos de nanómetros. Incluso, permite observar variaciones laterales en la composición de la superficie y realizar un estudio de superficies hidratadas (congeladas).