

Diseño de Matrices Ordenadas de Imanes Moleculares Basados en Porfirinas



Tesis Doctoral

Programa de doctorado en Química (3056)

Instituto de Ciencia Molecular - Departamento de Química Inorgánica

Facultad de Química - Universitat de València

2017

Alejandro Pascual Álvarez

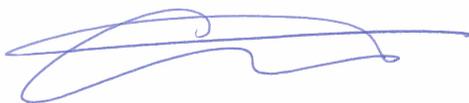
Dirigida por los Dres. Joan Cano Boquera, Emilio Pardo Marín
y Francisco Lloret Pastor

Dr. Francisco Lloret Pastor, Catedrático del Departamento de Química Inorgánica de la Universitat de València, **Dr. Joan Cano Boquera**, Investigador Contratado Doctor del Instituto de Ciencia Molecular y **Dr. Emilio Pardo Marín**, miembro del Departamento de Química Inorgánica de la Universitat de València,

CERTIFICAN:

Que el trabajo que presenta **D. Alejandro Pascual Álvarez** en esta Memoria, con el título "***Diseño de matrices ordenadas de imanes moleculares basados en porfirinas***", en el marco del programa de doctorado de Química ha sido realizado bajo nuestra dirección en el Instituto de Ciencia Molecular y el Departamento de Química Inorgánica de la Universitat de València para optar al título de Doctor en Química.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Paterna a 26 de mayo de 2017.



Fdo.: **Francisco Lloret Pastor**



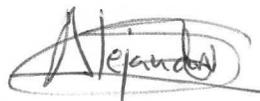
Fdo.: **Joan Cano Boquera**



Fdo.: **Emilio Pardo Marín**

D. **Alejandro Pascual Álvarez**, Licenciado en Ciencias Químicas por la Universitat de València, presenta esta memoria con el título "***Diseño de Matrices Ordenadas de Imanes Moleculares Basados en Porfirinas***", en el marco del programa de doctorado en Química (3056) con el fin de optar al grado de Doctor en Química.

Y para que así conste, firma la presente en Paterna a 26 de Mayo de 2017.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Alejandro', enclosed within a large, stylized oval or loop.

Fdo.: **Alejandro Pascual Álvarez**

A mis abuelos

Índice

	Agradecimientos	
	Resumen	i
	Abstract	iii
	List of publications	v
I	Introducción	1
	I.1. Importancia de los Sistemas basados en Porfirinas.	3
	I.1.1. Aplicaciones en Bioquímica	3
	I.2. Otras Aplicaciones.	7
	I.2.1. Descripción del Comportamiento de Molécula Imán.	10
	I.2.2. Comprobación del Comportamiento de Molécula Imán.	15
	I.2.3. Descubrimiento del Mn ₁₂ , la primera Molécula Imán.	19
	I.3. Moléculas Imán Mononucleares (SIMs).	22
	I.4. Propiedades Magnéticas de Complejos Mononucleares de Mn ^{III} .	25
	I.5. Materiales Multifuncionales.	28
	I.5.1. Materiales Magnéticos Multifuncionales.	29
	I.5.1.1. Efecto del grado de hidratación sobre el comportamiento SMM.	29
	I.5.1.2. Efecto de la adsorción de moléculas sobre la transición de espín.	30
	I.5.1.3. Efecto de la luminiscencia sobre el carácter magnético.	31
	I.5.1.4. Efecto del huésped sobre el comportamiento SIM.	32
	Bibliografía.	33
	Sección A	41
	A.I. Introducción	43
II	Capítulo II	47
	Complejos mononucleares precursores	
	II.1. Objetivos.	49
	II.2. Resultados y Discusión.	50
	II.2.1. Síntesis y Caracterización de Ligandos y Complejos.	50
	II.2.2. Estructuras Cristalinas.	55
	II.2.3. Modelos Teóricos.	61
	II.2.4. Espectroscopía HFEPR.	63
	II.2.5. Cálculos CAS y NEVPT2 de los parámetros <i>zfs</i> .	64
	II.2.6. Análisis del Comportamiento de Molécula Imán.	66
	II.3. Conclusiones	75
	Bibliografía	76
III	Capítulo III	79
	Otros complejos mononucleares	
	III.1. Objetivos.	81
	III.2. Resultados y Discusión.	82
	III.2.1. Síntesis y Caracterización.	82
	III.2.2. Estructuras Cristalinas.	83
	III.2.3. Modelos Teóricos.	94
	III.2.4. Espectroscopia HFEPR.	99

	III.2.5.	Propiedades Magnéticas.	101
	III.2.6.	Análisis del Comportamiento de Molécula Imán.	103
		Bibliografía.	109
	Sección B		111
	B.I.	Introducción.	113
IV	Capítulo IV		117
		Sistemas Monodimensionales	
	IV.1.	Objetivos.	119
	IV.2.	Resultados y Discusión.	121
	IV.2.1.	Síntesis y Caracterización.	121
	IV.2.2.	Estructuras Cristalinas.	122
	IV.2.3.	Modelos Teóricos.	139
	IV.2.4.	Espectroscopia HFEPR.	140
	IV.2.5.	Propiedades Magnéticas.	142
	IV.2.6.	Análisis del Comportamiento de Molécula Imán.	144
	IV.3.	Conclusiones	152
		Bibliografía	153
	Sección C		155
	C.I.	Introducción	157
V	Capítulo V		161
		Redes Porosas	
	V.1.	Objetivos.	163
	V.2.	Resultados y Discusión.	164
	V.2.1.	Síntesis y Caracterización.	164
	V.2.2.	Estructuras Cristalinas.	166
	V.2.3.	Propiedades Magnéticas.	172
	V.2.4.	Análisis del Comportamiento de Molécula Imán.	173
	V.3.	Conclusiones	179
		Bibliografía	180
VI	Capítulo VI		183
		Primeros sistemas multifuncionales	
	VI.1.	Objetivos.	185
	VI.2.	Resultados y Discusión	186
	VI.2.1.	Síntesis y Caracterización.	186
	VI.2.2.	Estudio del Proceso de Intercambio Postsintético.	188
	VI.2.3.	Estructura Cristalina.	190
	VI.2.4.	Propiedades Magnéticas.	192
	VI.3.	Conclusiones	202
		Bibliografía	203
VII	Capítulo VII		205
		Conclusions	207

Agradecimientos

Una vez terminado este trabajo quisiera expresar mi agradecimiento a todas las personas e instituciones que han colaborado de alguna manera en la realización de esta Tesis.

En primer lugar me gustaría agradecer a **Joan Cano Boquera, Emilio Pardo Marín y Francisco Lloret Pastor** que aceptasen ser mis directores de tesis. **Joan**, muchas gracias por todo el tiempo que has invertido en mí, tanto a nivel personal como profesional para que este trabajo pudiese llevarse a cabo. Gracias por todos los consejos que me has dado y por toda la ayuda recibida. Eres muy buen jefe pero sobretodo una de las mejores personas que he conocido. **Emilio**, sé que no empezamos con buen pie pero poco a poco todo ha ido a mejor. Tienes una forma de ser un tanto particular y que incluso hoy por hoy, me es difícil de entender. No obstante, gracias de verdad, por toda tu ayuda científica sin la que este trabajo no habría sido posible.

También quiero dar las gracias a **Paco y Miguel** (la esencia del grupo). Paco, gracias por transmitirme las ganas de aprender magnetismo y Miguel, gracias por enseñarme nuevas rutas en la síntesis de compuestos inorgánicos. Vuestra amplia experiencia tanto en Química como en la vida hace que seáis para mí un claro ejemplo a seguir.

No puedo olvidarme de todas aquellas personas que en mayor o menor medida, han compartido conmigo su estancia en el laboratorio y han hecho del mismo un lugar agradable:

Julia, muchísimas gracias por enseñarme el trabajo en el laboratorio en el momento de mi llegada, sin apenas conocerme absolutamente de nada. Gracias por enseñarme magnetismo y sobre todo, por demostrarme que con esfuerzo y ganas todo es posible. Eres una trabajadora nata y una persona excepcional. **Fran**, (ai, roiget roiget) ¿Qué puedo decir de ti? Sencillamente gracias, por alegrarme los días en el lab con tu forma de ser tan especial y espontánea, los comentarios, las risas...y por supuesto gracias por haberme ayudado siempre que lo he necesitado. Has sido un gran apoyo para mí durante estos 4 largos años. **Marta V.**, gracias por hacerme ver la luz en los momentos difíciles cuando parecía que ya no tenía solución. Aunque no fueras mi jefa directa gracias por toda la parte de investigación que hemos compartido (la cual he disfrutado enormemente) y por haberme transmitido ese espíritu por el trabajo y esas ganas por seguir adelante. Sinceramente, ¡GRACIAS!

Marta M. y **Josemi**, muchas gracias por todos los momentos que hemos pasado y os deseo lo mejor en este largo camino que os queda. Marta, he tenido la gran suerte de poder compartir las clases contigo, lo cual ha hecho que mi experiencia como docente sea inolvidable ...¡Eres una profe genial!. Nunca os olvidaré.

Por supuesto no me olvido del resto de compañeros, Lukas, Xiaoni, Javi, Lucía, Zulema, Jose Alberto, Isabel, Thais, Jesús, Nico, Rafa, Jose y tantos otros que han pasado por aquí durante estos últimos años...Gracias por todo!

También quiero mostrar mi más sincero agradecimiento a **Tonino**, **Donatella** y **Rosaria**. **Tonino**, gracias por haber estado pendiente en todo momento de mí durante mi estancia en Calabria. He disfrutado mucho con tus clases sobre cristalografía y es algo en lo que me gustaría seguir formándome a partir de ahora. **Donatella**, ¿qué puedo decir de ti? Muchísimas gracias por todo el tiempo y el esfuerzo que le has dedicado a mis compuestos, aun sabiendo que no eran de los más sencillos. Tu labor en este trabajo ha sido extraordinaria. Gracias **Rosaria**, por hacer que mi estancia en el laboratorio fuese fácil y por todo el trabajo que hemos compartido.

Gloria, aunque no lo creas, si no llega a ser por ti esta tesis no habría llegado a escribirse nunca. Nunca podré agradecerte suficiente todo lo que me has ayudado, tanto a nivel personal como profesional. Gracias por ser una jefa ejemplar y una profesora maravillosa, por darme fuerza para seguir adelante, por tu enorme calidad humana y por haberte cruzado en mi camino.

Finalmente, quiero darle las gracias a mis amigos y a mi familia. **Paula**, **Vicent**, **Lorena**, **Raquel**, **Javi** y **Héctor**, deciros que sois una parte imprescindible de mí. Gracias por todo lo que hemos pasado juntos, por aguantarme y por estar ahí siempre que lo he necesitado. Aunque a veces me cuesta reconocerlo, no os podéis imaginar lo mucho que os quiero. A **mis padres**, **mi hermana** y a **Cristian**, por toda la confianza que han puesto en mí, por animarme a seguir y por demostrarme que si uno se lo propone es capaz de conseguir cualquier cosa. No sé si algún día conseguiré mi objetivo, pero intentaré por todos los medios que así sea. A **María**, mi tía favorita, una jueza dura de roer a la par que excepcional. Gracias por creer en mí por encima de todo y por tenerme siempre presente (por cierto, aún nos queda un viaje pendiente, ¿recuerdas?). Por supuesto no puedo olvidar a **Pedro**, esa personita de 6 años que ha cambiado mi vida por completo y aunque siempre me lleve la contraria es, sin ninguna duda, el mejor regalo que he recibido. Gracias a todos vosotros puedo decir que cada día soy una persona mejor.

RESUMEN

Dentro de la disciplina conocida como Magnetismo Molecular, y a raíz del descubrimiento del compuesto conocido como Mn_{12} en 1993, ha surgido un gran interés por las moléculas que presentan una lenta relajación de la magnetización por debajo de una temperatura de bloqueo. A estas moléculas se les conoce como Imanes Unimoleculares (Single Molecule Magnets, SMMs). En la última década, la utilización de compuestos con un único centro metálico paramagnético (Single Ion Magnets, SIMs) se ha postulado como una de las nuevas estrategias utilizadas para la obtención de compuestos que presentan lenta relajación de la magnetización con barreras efectivas más elevadas. Además, desde un punto de vista experimental y teórico, los SIMs constituyen el modelo más simple para el estudio y comprensión de los fenómenos de lenta relajación de la magnetización y túnel cuántico.

Debido a todas estas razones, en esta Tesis Doctoral hemos focalizado nuestro interés en el estudio y la comprensión de, principalmente, compuestos mononucleares de Mn^{III} que presentan un comportamiento de molécula imán, aprovechando la inherente anisotropía magnética del ion Mn^{III} de espín alto ($S = 2$) y reforzándola con la utilización de ligandos que conduzcan a simetrías distorsionadas. Así pues, estas geometrías podrán conducirnos a compuestos con grandes valores de la anisotropía magnética axial.

Los resultados obtenidos en este trabajo se han agrupado en cinco capítulos:

- (i) Un primer capítulo que se centra en el estudio magneto-estructural de compuestos mononucleares de Mn^{III} penta- y hexacoordinados. Estos compuestos nos permitirán analizar cómo afectan los cambios electrónicos y estructurales a los parámetros que determinan la anisotropía magnética e, indirectamente, al comportamiento de molécula imán.
- (ii) Un segundo capítulo que se centra en el análisis de compuestos de Mn^{III} octaédricos, donde la anisotropía magnética axial del ion metálico se ve modificada por el ligando axial. De ese modo completamos el estudio magneto-estructural desarrollado en el primer capítulo.
- (iii) Un tercer capítulo donde se desarrolla una nueva estrategia para el diseño de matrices organizadas de SIMs con estructura 1D. Los ligandos puente utilizados, de diferente longitud, conectan entre sí los SIMs de Mn^{III} permitiendo

estudiar el efecto de la separación de los iones centros metálicos sobre el comportamiento SIM.

- (iv) Un cuarto capítulo en el que, utilizando los conocimientos obtenidos en el estudio de los complejos mononucleares, se han diseñado y estudiado redes 3D de Mn^{III} con iones lantánidos. Estos iones metálicos se encuentran unidos en una misma entidad mediante un ligando puente de tipo carboxilato, manifestando su comportamiento de molécula imán.
- (v) Un quinto y último capítulo en el cual se ha preparado y caracterizado un compuesto con estructura tridimensional a partir de un proceso post-sintético. Éste compuesto es un SIM-MOF 3D donde el comportamiento del SIM insertado en los poros del MOF magnético se ve afectado por la presencia de dicho MOF.

ABSTRACT

In the discipline known as Molecular Magnetism, and following the disclosure of Mn_{12} in 1993, has awakened a great interest in molecules that shows slow relaxation effects of the magnetization below a blocking temperature (T_B). These molecules are known as Single Molecule Magnets (SMMs). During the last decade, mononuclear complexes with a single slow-relaxing metal centre, the so-called Single Ion Magnets (SIMs), has been used as a new strategy to obtain metal complexes with larger energy barriers. These compounds have emerged as the simplest model systems for fundamental research on magnetic relaxation dynamics and tunnelling effects from both the experimental and theoretical points of view.

For all these reasons, in this Thesis, we have focused on the study and comprehension of Mn^{III} complexes that show slow magnetic relaxation behaviour, making the most of the inherent anisotropy of the high-spin Mn^{III} ion ($S = 2$). In addition, the Mn^{III} complexes have been designed with ligands that impose a distorted symmetry. Hence, these geometries can lead us to metal complexes with large axial-magnetic anisotropy values.

The results obtained in this work has been arranged in five chapters:

- (i) The first chapter focus on the study of mononuclear Mn^{III} complexes with an octahedral symmetry. These compounds allow us to analyse how the electronic and structural changes affect the magnetic anisotropy parameters and, indirectly, the slow magnetic relaxation effects.
- (ii) The second chapter deals with the analysis of octahedral Mn^{III} complexes with different axial ligands. In this way, the magneto-structural study developed in the first chapter has been concluded.
- (iii) The third chapter expands a new strategy for the design of organized arrays of SIMs. Different bridging ligands connect Mn^{III} SIMs allowing study the effect of the separation of ions metal centers on the SIM behavior.
- (iv) In the fourth chapter, we have used the acquired knowledge of mononuclear compounds of chapter II to design isostructural 3D arrays containing Mn^{III} and lanthanide ions. These metallic ions are in the same entity and they are connected by a linker type carboxylate, showing slow magnetic relaxation behaviour.

-
- (v) The fifth and last chapter shows the characterization and synthesis of a SIM-MOF by a post-synthetic method. The chemical nature of the hosted molecules in its pores modulates the SIM behaviour.

LIST OF PUBLICATIONS

The work which was carried out in this Thesis has given rise to the following publications, some described in this dissertation:

- (1) J. Vallejo, A. Pascual-Álvarez, J. Cano, I. Castro, M. Julve, F. Lloret, J. Krzystek, G. De Munno, D. Armentano, W. Wernsdorfer, R. Ruiz-García and E. Pardo. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 14075-14079.
- (2) A. Pascual-Álvarez, J. Vallejo, E. Pardo, M. Julve, F. Lloret, J. Krzystek, D. Armentano, W. Wernsdorfer, J. Cano; *Chem. Eur. J.*, **21** (2015) 17299-17307.
- (3) M. Mon, A. Pascual-Álvarez, T. Grancha, J. Cano, J. Ferrando-Soria, F. Lloret, J. Gascón, J. Pasán, D. Armentano, E. Pardo. *Chem. Eur. J.*, **2015**, *22*, 539-545.



Introducción

I.1. Importancia de los Sistemas basados en Porfirinas

I.1.1. Aplicaciones en Bioquímica

Las porfirinas (H_2P) son compuestos macrocíclicos formados por la unión de cuatro anillos pirrol a través de puentes metileno ($-CH=$). El anillo porfirina es plano y bastante rígido y la existencia de dobles enlaces conjugados en su estructura le confiere una gran deslocalización electrónica y, por tanto, gran estabilidad.¹ Las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ son de baja energía produciendo una fuerte absorción en el visible por lo que son compuestos intensamente coloreados (Figura 1).

Actúan como ligandos tetradentados frente a una gran variedad de metales de la primera serie de transición, como Mn^{II} , Mn^{III} , Fe^{II} , Fe^{III} , Co^{II} , Co^{III} , Ni^{II} , Cu^{II} y Zn^{II} . La importancia de las porfirinas es tan pronunciada, que desde hace tiempo se sabe de su presencia en los sistemas vivos. Así, los porfirinatos de hierro desempeñan un papel relevante en el campo de la bioquímica, como es el caso de la absorción y transporte de oxígeno en la sangre (hemoglobina y mioglobina), en el transporte de electrones (citocromo P450) o en catálisis (monooxigenasas y peroxidasas) (Figura 2). Incluso las porfirinas están presentes en el proceso de fotosíntesis de las plantas, ya que la clorofila (una porfirina modificada de Mg^{II}) está involucrada en el proceso de transporte electrónico en los fotosistemas I y II.

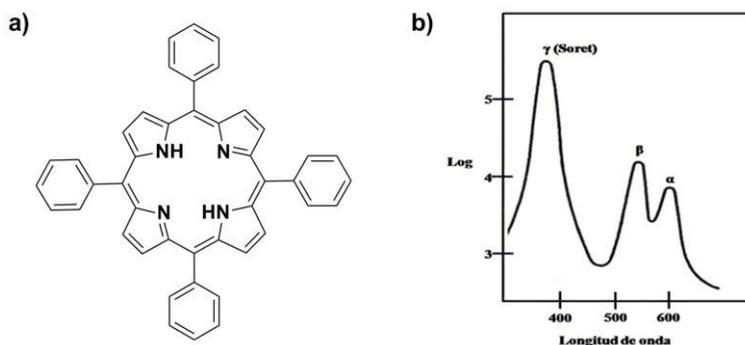


Figura 1. a) Estructura básica del anillo de porfirina; b) Espectro UV-visible típico de una porfirina.

Además, se han encontrado aplicaciones para este tipo de complejos en el campo de la medicina actuando como fotosensibilizadores en la eliminación de distintos tipos de tumores mediante la generación de oxígeno singlete (1O_2). Una de las enfermedades en la que estos

sistemas han demostrado ser de gran utilidad es la protoporfirina eritropoyética. Los glóbulos rojos de los pacientes que sufren esta enfermedad presentan, junto a la hemoglobina, protoporfirina IX libre. Esta porfirina es un sensibilizador que, cuando la sangre circula por capilares superficiales, induce la formación fotoquímica de oxígeno molecular singlete. Éste oxida diversos componentes de la membrana celular, produciendo su ruptura y la consecuente destrucción de los glóbulos rojos. Dado que los derivados de porfirina son retenidos específicamente por las células malignas, tras irradiar el tumor con luz visible se produce la destrucción de las células tumorales. Este es el principio en el cuál se basa la denominada terapia fotodinámica (PDT).¹⁻⁴

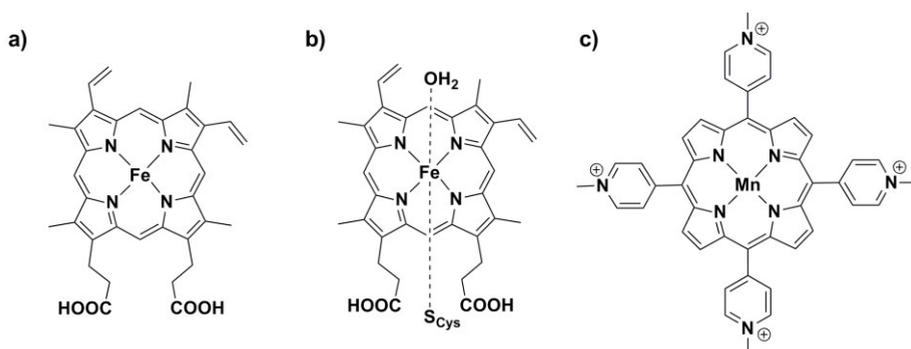
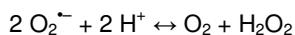


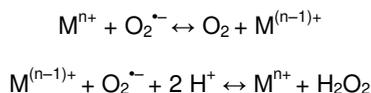
Figura 2. a) Estructura del grupo hemo en la hemoglobina y la mioglobina; b) Estructura del citocromo P450; c) Estructura del complejo $[Mn(TBAP)]^{5+}$ [$H_2TBAP = 5,10,15,20$ -Tetrakis(1-metil-4-piridin)porfirina].

Por otra parte, algunos compuestos porfirina de Fe(III) y Mn(III) como el representado en la figura 1c son capaces de descomponer especies reactivas como el superóxido ($O_2^{\cdot -}$) o el peroxinitrito ($ONOO^-$).⁵ El anión superóxido, se genera en el organismo como resultado de múltiples procesos fisiológicos y dado su elevado poder oxidante, este radical está implicado en procesos como el envejecimiento. Por ello, el organismo requiere de sistemas capaces de llevar a cabo la destrucción de este anión tan reactivo. Ésta es la función de los denominados enzimas superóxido dismutasas (SOD), capaces de descomponer el anión superóxido a oxígeno y peróxido de hidrógeno según la siguiente reacción:

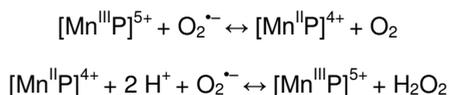


Éste es un proceso catalítico que es asistido o catalizado por los complejos metálicos de iones Cu^{II} ($CuZn$), Fe^{III} o Mn^{III} de este tipo de enzimas. Recientemente, también se ha observado que variantes de Ni^{II} de estas metaloproteínas pueden cumplir perfectamente el

mismo cometido. El proceso de degradación del anión superóxido se produce en dos etapas sucesivas, mediante lo que se conoce como mecanismo de 'ping-pong':

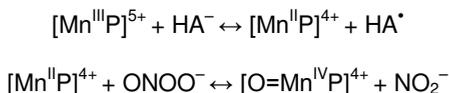


Así, para el caso de las porfirinas catiónicas de Mn(III) y en base a los estudios realizados, se ha postulado el siguiente mecanismo:



Realmente, ésta es la visión simplificada del proceso que se proporciona a los estudiantes universitarios, en especial, en lo que se refiere a la segunda etapa del mecanismo. Mecanismos de reacción más detallados ponen en juego diferentes especies intermedias generadas por los diferentes modos de coordinación del grupo superóxido al ion metálico. Dependiendo de este último, se favorece, en unos casos sí y en otros no, la aparición de especies, llamadas 'dead-end', que dependiendo del ión metálico bloquean o ralentizan el proceso. Otras especies intermedias que también entran en juego son los hidroperoxo complejos de estas enzimas, que jugarán un papel importante en la aparición individual o concertada de procesos de transferencia electrónica y protónica.

Por otra parte, el anión peroxinitrito ($ONOO^-$) es muy reactivo y capaz de oxidar iones metálicos, ADN, lípidos y restos de diversos aminoácidos. Además, es responsable de enfermedades como la artritis, inflamaciones intestinales o apoplejía que pueden ser tratadas mediante el suministro de complejos que producen que producen la eliminación de este anión. De igual modo que en el caso anterior, las porfirinas catiónicas de Mn(III) pueden eliminar el peroxinitrito a través de un mecanismo que involucra a reductores químicos como el ascorbato (HA), el cual está presente en los sistemas vivos. Como resultado del proceso, el peroxinitrito se transforma en nitrito (NO_2^-) que no resulta perjudicial para el organismo:⁶



Además, se ha estudiado ampliamente la interacción de ligandos de tipo porfirínico y sus complejos con el ADN (Figura 3a).⁶⁻¹⁷ Así pues, estas entidades porfirínicas presentan

gran afinidad por el ácido nucleico estableciendo interacciones de tipo no covalente bien por intercalación entre los pares de bases o mediante unión a los surcos/grupos fosfato (Figura 3b). Varios estudios han puesto de manifiesto que el modo de unión al ADN depende de la naturaleza del ión metálico, de la geometría de coordinación y del tamaño y posición de los sustituyentes periféricos del anillo de porfirina. Generalmente, los ligandos y complejos cuadrados tales como los de Ni(II) o Cu(II) se intercalan entre los pares de bases del ADN. Si en el complejo el ion metálico posee ligandos coordinados en las posiciones axiales, tales como los de Mn(III), Fe(III) o Co(III), la intercalación no es el proceso más favorable teniendo lugar la unión a través de los surcos.

Como consecuencia de la unión de estos complejos al ADN, algunos de estos sistemas, como el complejo [Mn(TBAP)]⁵⁺, son capaces de producir la escisión de la doble hélice, transformando el ADN superenrollado en ADN circular mediante el corte de una de las hebras, y/o en lineal cuando existe un corte de ambas hebras, Figura 3c. La generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) que exhiben una marcada actividad nucleasa, son las responsables de la escisión del ADN.¹⁵ Así pues, estas nucleasas artificiales resultan ser serios candidatos para su utilización en la preparación de fármacos antitumorales.

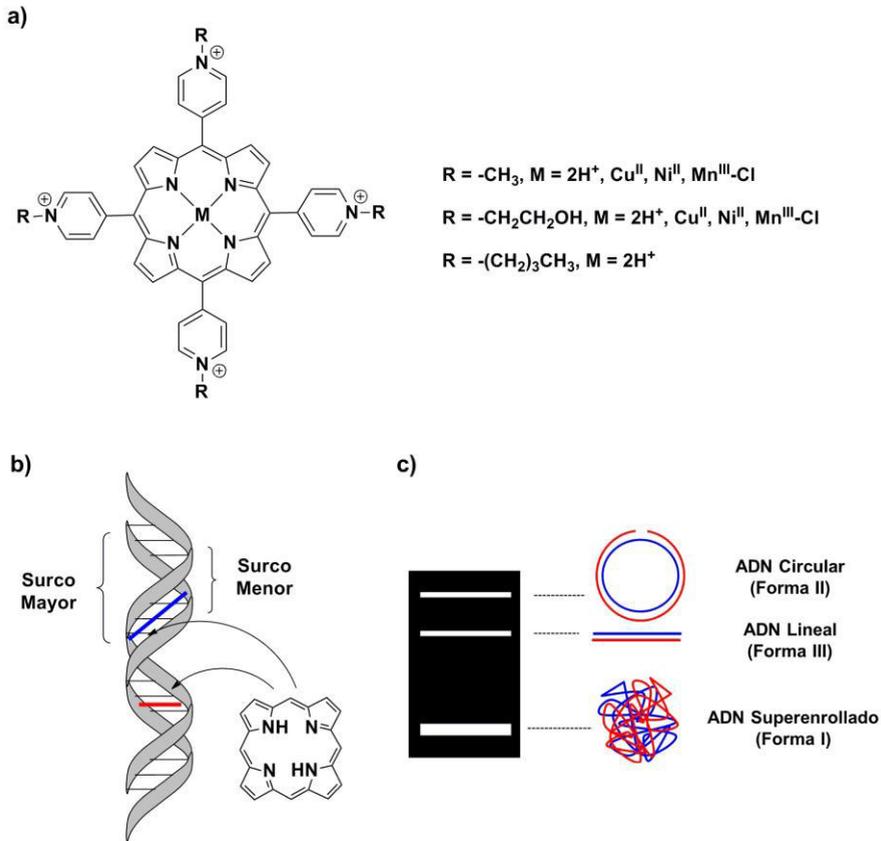


Figura 3. a) Ejemplos de ligandos y complejos de porfirina utilizados como intercalantes; b) Modelo del ADN para ilustrar el fenómeno de intercalación (rojo) y unión a los surcos (azul); c) Formas del ADN en función del número de cortes producido.

I.1.2. Otras Aplicaciones

Por otro lado, las porfirinas tienen aplicaciones desde el punto de vista tecnológico en el campo de la foto- y electroluminiscencia, ya que son materiales altamente cromofóricos, siendo esta propiedad muy útil en el desarrollo de diodos emisores de luz [del inglés, “organic light emitting diodes” (OLEDs)]. Así, gran número de OLEDs de alto rendimiento se diseñan a partir del dopado de un dye (especie cromófora) en un huésped adecuado.¹⁸⁻²⁰ Entre los dyes más conocidos para la fabricación de OLEDs, se encuentran los complejos de porfirina como la octaetilporfirina de Pt^{II} (PtOEP)²¹⁻²³ o diversas complejos porfirínicos de Zn^{II} (Figura 4).²⁴ A través de varios estudios se ha observado que dichos dispositivos son

capaces de emitir en la zona del infrarrojo cercano (NIR LEDs). No obstante, su fabricación resulta compleja.

A lo largo del tiempo se han utilizado diversas estrategias para el diseño de estos dispositivos, las cuales incluyen el uso de nanopartículas semiconductoras, moléculas conjugadas y electrofosforescencia todo basado en metales de transición y complejos de tierras raras. Los emisores orgánicos combinan eficiencias cuánticas razonables con altas densidades de corriente y no muestran la misma toxicidad en comparación con las nanopartículas. No obstante hay pocas opciones a la hora de seleccionar emisores orgánicos en el NIR que presenten una alta eficiencia de fotoluminiscencia. Esto es debido a limitaciones intrínsecas como la regla de separación energética (“energy-gap”) la cual predice que las eficiencias cuánticas de emisores moleculares disminuye al reducir la separación entre los estados a causa del solapamiento vibracional de los estados fundamental y excitados.

Por esta razón, actualmente se diseñan sistemas que presentan los emisores orgánicos unidos entre sí (oligómeros o arrays) con la finalidad de reducir la separación energética de los estados vibracionales. Como resultado, algunos oligómeros o arrays, como los mostrados en la figura 4, poseen una mayor eficiencia de fotoluminiscencia y una mayor longitud de onda de electroluminiscencia.

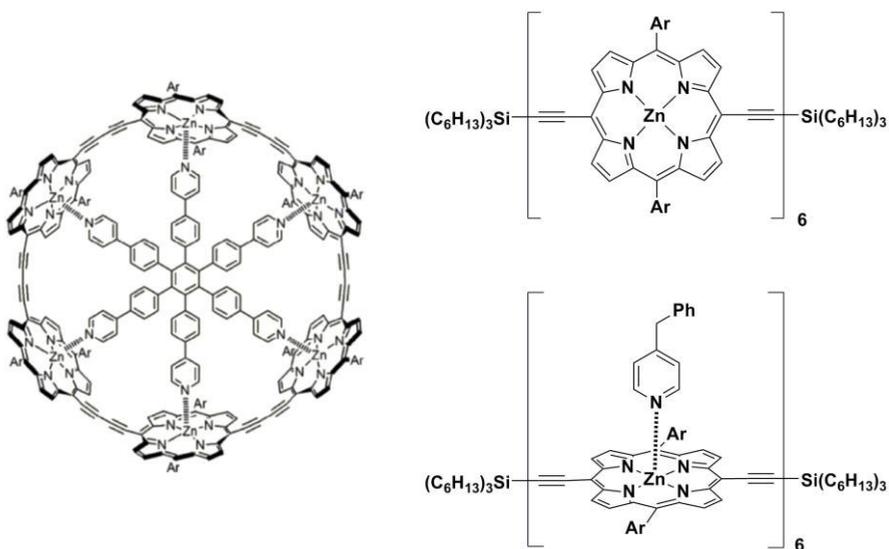


Figura 4. Ejemplos de oligómeros y arrays basados en porfirinas de Zn^{II} .²⁴

En la presente Tesis Doctoral, se ha pretendido encontrar nuevas aplicaciones de los sistemas porfirina, en campos distintos a los ya comentados. En concreto, se centra en encontrar aplicaciones de estos compuestos en el ámbito del Magnetismo Molecular. En particular, en el estudio de sistemas magnéticos moleculares con efectos de lenta relajación de la magnetización, conocidos como Moléculas Imán Mononucleares o “Single-Ion Magnets”, en Inglés (SIMs), por analogía a las Moléculas Imán o “Single-Molecule Magnets” (SMMs). Es importante destacar que al hablar de molécula imán se entenderá una única molécula con n centros paramagnéticos, usualmente iones metálicos, comportándose como un imán clásico. En cambio, al hablar de moléculas imán mononucleares o SIMs hacemos referencia a las moléculas que, con este particular comportamiento magnético, solo contienen un único centro metálico paramagnético. Una de las condiciones a cumplir por estos sistemas para que una lenta relajación de la magnetización pueda observarse es que el ion metálico en su entorno de coordinación presente un desdoblamiento a campo cero del estado fundamental, zero-field splitting (*zfs*) en inglés. Como veremos más adelante, con las condiciones adecuadas, esto provocará una barrera energética para invertir el sentido del momento de espín de la molécula, haciendo que el proceso de relajación asociado se ralentice.

El ion metálico Mn^{III} forma complejos estables con ligandos porfirina, los cuales han sido ampliamente estudiados en otros campos, y también presentan un *zfs* notable. Esto hace de estos sistemas candidatos ideales para realizar un estudio sobre su posible comportamiento como SIM. De hecho, recientemente se ha publicado el primer sistema de manganeso(III) basado en un oxamato complejo mononuclear que muestra una lenta relajación de la magnetización. Anteriormente, ya se conocían complejos con este ion metálico de manganeso(III) que, por sus propiedades físicas, fueron catalogados como SMMs. Entre ellos se encuentra el primer sistema definido como un SMM. Éste, conocido como Mn_{12} , presenta cuatro iones Mn^{IV} y ocho iones Mn^{III} . Estos últimos, que aportan un *zfs* a la molécula, son los principales responsables de la aparición de la lenta relajación de la magnetización. Hay que añadir que el SMM con la barrera energética mayor que causa la lenta relajación, es también un complejo de manganeso(III) y está formado exclusivamente por seis de estos iones, Mn_6 . Esta tesis doctoral se planteó con la intención de obtener sistemas discretos $Mn(III)$ -porfirina que se comporten como imanes moleculares (SIMs), con la intención de posteriormente ensamblarlos de manera adecuada para formar redes o matrices organizadas de éstos. La adecuada modificación del ligando porfirina y su

conocida química nos va a permitir juntar en un mismo sistema entidades consideradas como SIMs de diferentes iones metálicos (multiSIMS).

I.2. Magnetismo Molecular

Uno de los objetivos más frecuentemente buscados dentro del campo del Magnetismo Molecular es el diseño de materiales magnéticos moleculares que presentan orden magnético a altas temperaturas críticas (T_c) a través del ensamblaje de unidades paramagnéticas discretas inorgánicas o puramente orgánicas. A priori, el orden magnético de un imán sólo se puede lograr en una red tridimensional (3D) de centros paramagnéticos que interactúan entre sí o, eventualmente, en una de dos dimensiones (2D) con una singular anisotropía magnética tipo XY.^{25,26} Esta relación entre el comportamiento magnético y la dimensionalidad estructural se ha roto después del hallazgo de complejos polinucleares discretos (0D)^{27,28} y compuestos con estructura en cadena (1D)²⁹ que se comportan como imanes, mostrando histéresis, relajación lenta y efecto túnel cuántico en la magnetización. Así, estos materiales magnéticos de baja dimensión, conocidos como Moléculas Imán (SMMs) y Cadenas Imán (SCMs), han captado el interés y la curiosidad de los científicos que trabajan en áreas como la química, la física y la ciencia de materiales, mostrando una vez más el carácter interdisciplinar del magnetismo molecular.

I.2.1. Descripción del Comportamiento de Molécula Imán

Tradicionalmente, un imán se compone de varios dominios magnéticos, regiones en 3 dimensiones del material donde los espines se encuentran alineados y entre las que existen separación de los dominios. La histéresis se observa al variar la magnetización con el campo magnético aplicado (M vs H) debido a que se rompe la separación de los dominios. Así, la magnetización, tras eliminar el campo magnético aplicado, puede ser retenida durante un largo periodo de tiempo tras eliminar el campo magnético aplicado porque los dominios persisten. Cuando una molécula imán se magnetiza, los espines se alinean en la dirección del campo magnético, siendo ésta la orientación más favorable de la magnetización desde el punto de vista energético. Cuando se elimina el campo magnético, la magnetización puede ser retenida durante un periodo de tiempo más o menos largo por debajo de una temperatura crítica.

Por otra parte, la anisotropía de la magnetización es el resultado del desdoblamiento a campo cero (en inglés, zero-field splitting, zfs) el cual se cuantifica a partir del parámetro D .

En un complejo con espín total S , existen $2S+1$ estados de espín posibles, cada uno de los cuales con un número cuántico M_S . En ausencia de zfs , todos los niveles M_S se hallan degenerados. Éste desdoblamiento a campo cero es el encargado de romper dicha degeneración (Figura 5). Los niveles de energía en función del campo magnético aplicado pueden ser representados como un pozo de doble potencial. A elevadas temperaturas, independientemente de que haya o no un campo magnético aplicado ambos $M_S = \pm S$ se encontrarán igualmente poblados. Sin embargo, al enfriar la muestra en presencia de un campo magnético externo (dc , campo continuo), el espín de las moléculas se alineará con el campo magnético, poblando mayoritariamente uno de los estados M_S fundamentales, es decir, el $M_S = +S$ o el $M_S = -S$ de espín.

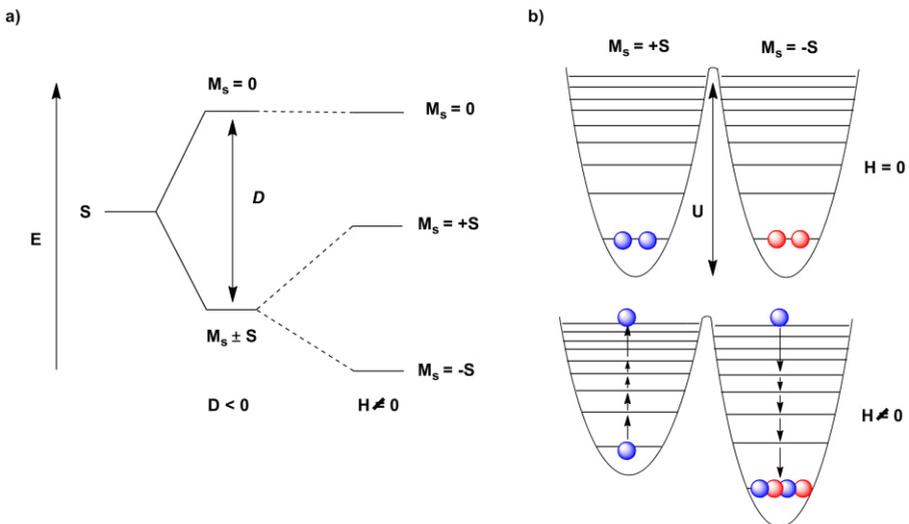


Figura 5. a) Esquema del desdoblamiento de los estados M_S por el efecto del zfs y en presencia de un campo magnético. b) Representación del doble pozo en la curva de energía potencial a bajas temperaturas y en ausencia de campo magnético externo (arriba) y al aplicar un campo magnético externo (abajo).

Si el campo magnético aplicado es eliminado, el sistema volverá a un punto de equilibrio térmico, es decir, la mitad de las moléculas podrán encontrarse en el estado $M_S = -S$ y la otra mitad en el $M_S = +S$. Esta relajación se da a través de dos mecanismos.²⁷ El primero de ellos es el favorecido térmicamente: la barrera energética será superada gracias a la energía térmica y las moléculas podrán pasar a través de los diferentes niveles de una parte del pozo a la otra. Un segundo mecanismo de relajación conocido como relajación por efecto túnel, ocurre principalmente cuando no hay aplicado un campo magnético. En tal

caso, y si las funciones M_S están convenientemente mezcladas, las moléculas pueden atravesar la barrera. Debemos tener presente que el efecto túnel sigue las reglas de selección. Cuando se aplique un campo magnético, los niveles de energía con M_S de signo contrario no coincidirán en energía, las funciones M_S están menos mezcladas y la efectividad de la relajación por efecto túnel disminuye (Figura 6).

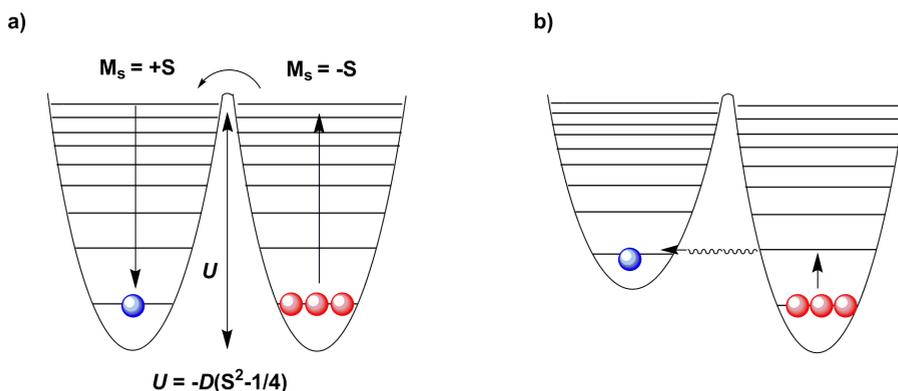


Figura 6. Mecanismos de relajación de la magnetización: a) Relajación térmica, superando la barrera energética; b) Relajación por efecto túnel entre niveles que posean una pequeña mezcla de las funciones.

En el caso de que exista una distorsión rómbica y una fuerte anisotropía, los ejes x e y no serán equivalentes (D_{xx} y D_{yy}), los estados M_S poseerán una pequeña mezcla de funciones y será más probable la relajación por efecto túnel.

El efecto túnel de la magnetización (QTM) es una característica de muchos SMMs. El QTM es el dominante a bajas temperaturas (<10 K) en los casos en que los subniveles inmediatos a ambos lados del pozo de energía están degenerados y mezclados en cierta medida, facilitando la transición de un lado al otro lado del pozo de energía con poco coste energético. Por consiguiente, el proceso de relajación puede eludir la barrera térmica y, como resultado, el valor de la componente fuera de fase (χ''_M) se reduce (a medida que se reduce la altura de la barrera, de U a U_{eff}) o en el peor de los casos cae prácticamente a cero. El fenómeno de QTM sólo comienza a competir con el proceso de relajación térmica por debajo de una cierta temperatura. A medida que se disminuye la temperatura, existe una contribución creciente del QTM a la relajación total. Cuando los regímenes térmicos y cuánticos contribuyen a la relajación magnética, el proceso se conoce como "régimen térmico asistido por cuántum". Por debajo de una cierta temperatura, la magnetización se

relajará casi por completo por QTM y esto se conoce como "régimen cuántico". El QTM puede suprimirse de manera efectiva realizando medidas magnéticas en presencia de un campo dc externo, resultando en una mejora significativa de la respuesta de ac (campo alternante) del complejo. La aplicación del campo dc reduce la extensión de la mezcla de niveles, lo que resulta en un menor efecto túnel y permite que la magnetización se relaje predominantemente a través del régimen térmico a temperaturas más bajas. Por lo tanto, el campo dc externo disminuye la relajación y mejora la señal fuera de fase. Esto se ha observado en una amplia gama de complejos: la magnitud de χ_M'' aumenta y el máximo puede aparecer en las gráficas vs temperatura o frecuencias.³⁰⁻³⁹ Cuando la señal χ_M'' sólo se hace significativa en presencia de un campo dc , el compuesto se denomina vagamente como SMM "inducido por campo", pero este es un término engañoso ya que estos compuestos no son imanes, ya que no muestran histéresis o relajación lenta en ausencia de campo.

En la aplicación de los SMMs en dispositivos como componentes de memoria, el QTM debe ser eliminado; de lo contrario, es imposible almacenar datos sin que se pierda rápidamente la información. Como tal, el QTM sigue siendo un punto de investigación clave en el desarrollo de SMMs. La cristalografía de rayos X proporciona un modelo de la estructura del complejo, por lo que mientras que la determinación de la estructura llevada a cabo en un solo cristal puede revelar alta simetría, los complejos en el material "aislados", pueden tener una menor simetría. En cualquier caso, las vibraciones moleculares causan desviaciones momentáneas de la alta simetría, permitiendo la existencia del QTM.

Pero, ¿qué requisitos debe cumplir una molécula para comportarse como un imán? Las condiciones que debe reunir son básicamente tres: 1) que su estado fundamental posea una multiplicidad de espín (S) elevada; 2) que presente una anisotropía magnética axial elevada y, con alguna excepción, negativa ($D < 0$) y 3) que las moléculas estén aisladas entre ellas para que no existan interacciones intermoleculares pues, de ese modo, dejarían de estar aisladas magnéticamente.

En cuanto al valor del espín total, los espines de moléculas acopladas ferromagnéticamente, producen un aumento de S , mientras que las interacciones antiferromagnéticas conducen a la cancelación de los espines, siendo la interacción antiferromagnética la más habitual.⁴⁰ Cuando el acoplamiento magnético entre los metales es débil, o el complejo es fuertemente anisotrópico, puede no ser posible 'saturar' la magnetización de un complejo en $M_S = \pm S$ ya que algunos microestados intermedios

siguen estando poblados incluso en campos magnéticos muy fuertes. No obstante, existen otros requisitos estructurales necesarios para poner de manifiesto el comportamiento de molécula imán. Las moléculas necesitan estar bien aisladas en estado sólido, de lo contrario puede observarse comportamiento magnético (orden magnético). Esto se puede lograr, por ejemplo, mediante el uso de ligandos con sustituyentes orgánicos voluminosos.

Recientemente, se ha debatido sobre la importancia relativa del alto valor de espín del estado fundamental y la alta anisotropía en la preparación de SMMs eficientes. Inicialmente se propuso que la relación entre la barrera, el espín y la anisotropía venía dada por la ecuación $U = S^2|D|$, llevándose a cabo esfuerzos sintéticos que se centraban en obtener el valor de S más alto posible. Sin embargo, desde entonces se ha propuesto que la ecuación $U = S^0|D|$ es más precisa⁴¹, y por lo tanto que maximizar la anisotropía es la consideración más importante, muy por encima del espín.^{41,42} La importancia de D es clara en el caso del complejo $\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\text{Mn}^{\text{II}}_7$ de Powell y *col.*, ya que, si bien posee un valor de $S = 83/2$, no muestra bloqueo de la magnetización, debido a la insignificante anisotropía de ese estado ($D \approx 0$), por lo que no es considerado un SMM.⁴³ Por otro lado, durante un tiempo la barrera de activación (U_{eff}) más alta encontrada (86,4 K) correspondió a un complejo Mn^{III}_6 con solo $S = 12$, pero con una fuerte anisotropía magnética ($D = -0.43 \text{ cm}^{-1}$).⁴⁴ Ruiz y sus colaboradores han sugerido que un alto estado de espín puede incluso ser contraproducente a la gran anisotropía magnética.⁴⁵ En realidad, los puntos importantes para obtener una gran barrera energética que favorezca una relajación lenta de la magnetización pueden resumirse en: i) poseer un negativo y gran zfs axial local, es decir, en cada uno de los iones paramagnéticos; y ii) que los tensores zfs locales estén igualmente alineados, como sucede en los sistemas Mn_6 , para que sean adicionados y no se transformen en componentes rómbicas del zfs global. De este modo, las barreras térmicas locales se adicionan en el sistema global y la naturaleza de la interacción magnética es intrascendente siempre que se consiga un estado fundamental con un momento de espín $S \geq 1$. Si la interacción entre los centros es ferromagnética, el valor de S del estado fundamental será mayor, pero el valor de D de este estado será menor, de manera que la barrera permanece inamovible. Sin embargo, la conclusión de todo esto es que un buen SMM necesita una gran barrera térmica (U_{eff}) y ningún (o lento) QTM (efecto túnel), de modo que la temperatura de bloqueo (T_B), la temperatura a la que el bucle de histéresis magnético se abre, sea la más alta posible.

I.2.2. Comprobación del Comportamiento de Molécula Imán

La temperatura de bloqueo (T_B) es la temperatura a la que se abre el bucle de histéresis con la dependencia del campo. El estado de espín fundamental puede establecerse para un sistema isotrópico, por ejemplo, un complejo para el cual se observa saturación de la magnetización, pero no para un sistema anisotrópico. Como el valor de T_B para un compuesto dado depende de la velocidad de medida y no existe un barrido estándar para tales medidas: (a) es importante tener en cuenta la velocidad de exploración (si la velocidad de medida es más rápida el bucle de histéresis será más ancho y T_B más alta) y (b) la comparación de valores de T_B para varios complejos no es trivial.

El primer método es, por tanto, el estudio de dependencia de la magnetización con el campo magnético. Para ello, en primer lugar, el campo magnético se incrementa de 0 hasta un campo alto ($+H$) típicamente alrededor de 7 T en un intento por lograr saturar la magnetización. En este punto, si la curva muestra un valor constante (esto ocurre cuando todos los espines están alineados) tras la saturación de la magnetización, el espín del estado fundamental ($\pm S$), puede leerse directamente en la misma. Sin embargo, cuando también están presentes iones anisotrópicos, a menudo es difícil llegar a saturar la magnetización dentro del rango de campos magnéticos disponibles, de modo que la curva puede no estabilizarse. En esta situación, no se puede obtener un valor de magnetización de saturación debido a que el estado fundamental nunca es el único que está poblado. A partir de la dependencia de la magnetización con el campo, puede determinarse la magnetización reducida (M vs H/T). Si todas las curvas obtenidas a diferentes temperaturas son superponibles, entonces existe muy poca anisotropía magnética y el término D es bajo, siendo por tanto poco anisotrópico. En tales casos, a veces la dependencia de campo de magnetización reducida puede ser modelado para dar S y D .^{46,47} Hay que enfatizar que sistemas con un elevado zfs poseen los estados M_s bien separados energéticamente, de modo que acaban presentando curvas de magnetización reducida a diferentes temperaturas que se superponen o casi lo hacen, pudiendo incitarnos a pensar que éste zfs es muy pequeño. Sin embargo, la forma de las curvas en cada caso es claramente diferente.

Para verificar el comportamiento de molécula imán, las propiedades magnéticas de un compuesto se miden hasta el límite de temperatura usual en magnetómetros SQUID convencionales y susceptómetros PPMS (1,8 K). Normalmente se realizan dos tipos de medidas diferentes. Por un lado, se procede a la comprobación de la histéresis, a través de la monitorización del cambio en la magnetización del compuesto a medida que el campo

pasa de $+H$ a $-H$ y de nuevo a $+H$, en un rango de temperaturas muy bajo. Si la histéresis aparece entonces esto demuestra que la magnetización se retiene a pesar de eliminar el campo ($M = 0$ en $H = 0$) y, por tanto, que el complejo tiene una barrera de energía que impide una rápida inversión de magnetización dentro del rango de temperatura y velocidad de medida disponible. Aunque este comportamiento de susceptibilidad es un buen indicador de que el compuesto es una molécula imán, no es una prueba definitiva por sí sola. Tales signos pueden surgir como resultado de las interacciones intermoleculares o cuellos de botella fonónicos (en Inglés, “phonon bottlenecks”).⁴⁸ Así pues, se requiere de la histéresis de la magnetización para confirmar dicho comportamiento. No obstante, los bucles de histéresis a menudo no son aparentes hasta que la medida se realiza a temperaturas por debajo de la capacidad de la mayoría de magnetómetros y susceptómetros (<1,8 K).

Debido a que el tiempo de relajación de la magnetización aumenta exponencialmente con la disminución de la temperatura, al ir disminuyendo ésta aumenta significativamente las posibilidades de observar la histéresis. Por ejemplo, el Mn_{12} ($T_B = 2,2$ K) retiene el 40% de su valor de saturación durante sólo dos meses a 2 K, pero aproximadamente durante un año y medio a 1,5 K.⁴⁹ Así, el tiempo de retención de la magnetización, un parámetro clave para la mayoría de las aplicaciones prácticas, depende de la temperatura T empleada. Por lo tanto, cuanto más tiempo se retenga el bloqueo de la magnetización, la temperatura necesaria será menor; las aplicaciones prácticas probablemente requerirán tiempos de vida del orden de 10 años, de modo que son necesarios valores de T_B mucho más altos antes de que los SMMs sean útiles para algunas aplicaciones. Durante muchos años, las mediciones magnéticas inferiores a 1,8 K sólo estuvieron disponibles usando un micro-SQUID.⁵⁰

El segundo método para comprobar el comportamiento SMM de un compuesto dado se basa en la medida de la respuesta del compuesto a un campo magnético alternante (ac). Durante el registro de estas medidas también se puede aplicar un campo magnético estático (dc) con el fin de romper la relajación por efecto túnel. Si la susceptibilidad ac presenta una componente fuera de fase (χ''_M), esto es, al aplicar un campo magnético oscilante, la magnetización de las moléculas no puede cambiar su dirección al hacerlo el campo magnético aplicado y parte de la energía es absorbida por la molécula dando lugar a un valor no nulo de la susceptibilidad fuera de fase o imaginaria. Esto indica que el compuesto es un SMM y la temperatura de bloqueo para una frecuencia dada del campo ac puede leerse directamente del gráfico que muestra la dependencia de la temperatura, siendo ésta la temperatura a la que aparece un máximo.

Los datos de corriente alterna también se pueden utilizar para cuantificar la relajación de la magnetización en compuestos superparamagnéticos. En estos compuestos, la susceptibilidad *ac* viene dada por la ecuación I.1 y los valores de χ'_M y χ''_M (susceptibilidades en fase y fuera de fase, respectivamente) en las mismas condiciones, por las ecuaciones I.2 y I.3. Estas relaciones matemáticas son las mismas desarrolladas por Debye para dieléctricos.⁵¹⁻⁵³

$$\chi_{AC}(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + i\omega\tau} \quad (I.1)$$

$$\chi' = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (I.2)$$

$$\chi'' = \frac{(\chi_T - \chi_S)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (I.3)$$

Si consideramos que únicamente existe un tiempo de relajación para el compuesto, es decir, que todos los centros metálicos se comportan de la misma manera y que sólo existe una única barrera de energía potencial, el tiempo de relajación variará con la temperatura siguiendo la ecuación de Arrhenius (ecuación I.4).

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{kT}} \quad (I.4)$$

Una modificación de la ecuación I.4 permite evaluar los parámetros que caracterizan la lenta relajación de la magnetización: la barrera de energía, E_a , y el tiempo de relajación en ausencia de barrera térmica, τ_0 . Debemos remarcar que para relajación por efecto túnel, el valor de τ permanece constante con la temperatura. La presencia de otros mecanismos de relajación de la magnetización o de diversas interacciones intermoleculares que pueden llevar a un cambio en el comportamiento magnético provocan una pérdida de linealidad en la representación de la ley de Arrhenius en la forma $\ln(\tau)$ vs $1/T$.

Además del gráfico de Arrhenius, otro método importante a nivel cuantitativo del comportamiento SMM es la construcción de un gráfico χ''_M vs χ'_M . Éste proporciona información sobre el número de procesos térmicos y/o cuánticos que gobiernan la relajación de la magnetización. La gráfica se construye a partir de los datos de susceptibilidad *ac* a diversas temperaturas dando una curva con forma semicircular tal como sugiere la ecuación I.5 derivada a partir de las correspondientes ecuaciones I.2 y I.3.

$$\left[\chi' - \left(\frac{\chi_T - \chi_S}{2} \right)^2 \right] + (\chi'')^2 = \left(\frac{\chi_T - \chi_S}{2} \right)^2 \quad (I.5)$$

A partir de esta nueva ecuación, se puede obtener el valor del tiempo de relajación, τ_0 , a partir del valor de la frecuencia en el máximo del semicírculo representado. Esta representación se conoce como diagrama de Argand. Es una representación muy útil para demostrar la existencia o no de un único proceso de relajación. En el caso en que no tengamos una única distribución en el tiempo de relajación o, lo que es lo mismo, varias barreras de potencial, deberemos utilizar la representación Cole–Cole⁵², que no es más que una representación de Argand modificada con un parámetro α cuyo valor se encuentra en el intervalo $[0, 1]$ y que informa de la amplitud de los tiempos de relajación, es decir, de cuantos procesos diferentes de relajación coexisten. Este nuevo modelo que tiene en cuenta una distribución de tiempos de relajación se analiza en la ecuación 1.6.

$$\chi''(\chi) = \frac{\chi_T - \chi_S}{2 \tan[(1+\alpha)\pi/2]} + \sqrt{(\chi' - \chi_S)(\chi_T - \chi')} + \frac{(\chi_T - \chi_S)^2}{2 \tan^2[(1+\alpha)\pi/2]} \quad (1.6)$$

Cuando $\alpha = 0$, obtenemos una representación semicircular de χ''_M vs χ'_M , o lo que es lo mismo, se llega a la representación de Argand con un único tiempo de relajación. Al aumentar α , el semicírculo representado se achata debido a una distribución más amplia de tiempos de relajación. Valores de α entre 0 y 0,3 son normales para imanes moleculares. Si α toma valores cercanos a la unidad, nuestro sistema será mejor descrito como un vidrio de espín, donde deben ser considerados un gran número de dominios con sus correspondientes barreras de potencial, que pueden incluso ser dependientes de la temperatura (caso de interacciones intermoleculares).

I.2.3. Descubrimiento del Mn₁₂, la Primera Molécula Imán

El fenómeno de lenta relajación de la magnetización en una molécula fue identificado por primera vez por Gatteschi y *col.* en el año 1993, al estudiar un compuesto Mn₁₂, previamente publicado, con fórmula [Mn₁₂O₁₂(O₂CMe)₁₆(H₂O)₄] (Figura 7).⁵⁴ Este complejo formado por 12 átomos de Mn, 8 de los cuales con estado de oxidación III ($S = 2$) y 4 con estado de oxidación IV ($S = 3/2$), presentaba un estado fundamental de espín elevado ($S = 10$) como resultado de las interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas entre los centros metálicos de igual y diferente espín, respectivamente. Además, la presencia del ion Mn^{III} aseguraba un estado fundamental con cierta anisotropía magnética debido a que dicho ión posee un importante desdoblamiento a campo cero.

A raíz del descubrimiento del Mn₁₂, gran cantidad de grupos de investigación han dedicado sus esfuerzos a la obtención de imanes moleculares con características semejantes a éste ($D = -0,46 \text{ cm}^{-1}$ y $E_a = 43 \text{ cm}^{-1}$) (Figura 7). Por ello, la primera estrategia fue aumentar el valor de S . El primer complejo que cumplió esta condición fue el denominado Fe₁₉, que estaba formado por diecinueve iones Fe^{III} interaccionando magnéticamente para dar un estado fundamental $S = 33/2$.^{55,56} Sin embargo, esta estrategia no fue eficiente en este caso ya que la barrera energética de inversión de la magnetización resultó ser inferior ($E_a = 10,9 \text{ cm}^{-1}$) a la del Mn₁₂, debido a la poca anisotropía magnética del estado fundamental. En la tabla 1 se recogen algunos de los SMMs de manganeso más relevantes obtenidos hasta la fecha.

Tabla 1. Valores de espín, D y barrera efectiva obtenidos experimentalmente para diferentes SMMs y SIMs de manganeso.

Compuesto	S	D (cm ⁻¹)	E_a	Año, Ref.
Mn ₁₂	10	-0,46 ^[a]	43	1993 ⁵⁴
Mn ₁₂	19/2	-0,62 ^[a]	57	1999 ⁵⁷
Mn ₄	8	-0,25 ^[b]	12	1999 ⁵⁸ , 2000 ⁵⁹
Mn ₁₂	10	-0,50 ^[b]	45	2001 ⁶⁰
Mn ₁₂	10	-0,46 ^[b]	50	2001 ⁶¹
Mn ₄	9	-0,35 ^[a]	11	2001 ⁶²
Mn ₉	17/2	-0,29 ^[b]	21	2002 ⁶³
Mn ₂₂	10	-0,10	13,3	2004 ⁶⁴
Mn ₂₅	51/2	-0,02 ^[b]	8,3	2004 ⁶⁵
Mn ₃₀	5	-0,51 ^[b]	10,4	2004 ⁶⁶
Mn ₈₄	6	—	12,5	2004 ⁶⁷
Mn ₁₈	13	-0,13 ^[b]	14,8	2005 ⁶⁸
Mn ₂₅	61/2	-0,01 ^[b]	6,4	2007 ⁶⁹
Mn ₆	12	-0,43 ^[b]	60,5	2007 ⁷⁰ 2009 ^{71,72}
[Mn ^{III} (opbaCl ₂)(py) ₂] ⁻	2	-3,42 ^[a]	12,6	2013 ⁷³
[Mn ^{III} {(OPPh ₂) ₂ N} ₃]	2	-3,40 ^[b]	8,3	2013 ⁷⁴
[Mn ^{III} (dbm) ₂ (py) ₂]ClO ₄	2	-4,50 ^[a]	18,5	2015 ⁷⁵
Na ₅ [Mn ^{III} (L-tart) ₂]	2	-3,23 ^[a]	9,9	2015 ⁷⁶
[Mn ^{III} (TPP)Cl]	2	-2,29 ^[a]	10,0	2015 ⁷⁷
[Mn ^{III} (TPP)(Me ₂ pyNO) ₂]ClO ₄ ·CH ₃ CN	2	-3,80 ^[a]	15,5	2015 ⁷⁷
[Mn ^{III} (3-OEt-salme) ₂]BPh ₄	2	-4,40 ^[a]	7,08	2016 ⁷⁸
[NaMn ^{III} (CH ₃ OH) ₂ (HL)(L)(HCOO)] _n	2	-3,54 ^[b]	12,9	2017 ⁷⁹

^[a] Valores obtenidos a partir de medidas de resonancia paramagnética electrónica (EPR). ^[b]Valores obtenidos del ajuste de las magnetizaciones a diferentes temperaturas.

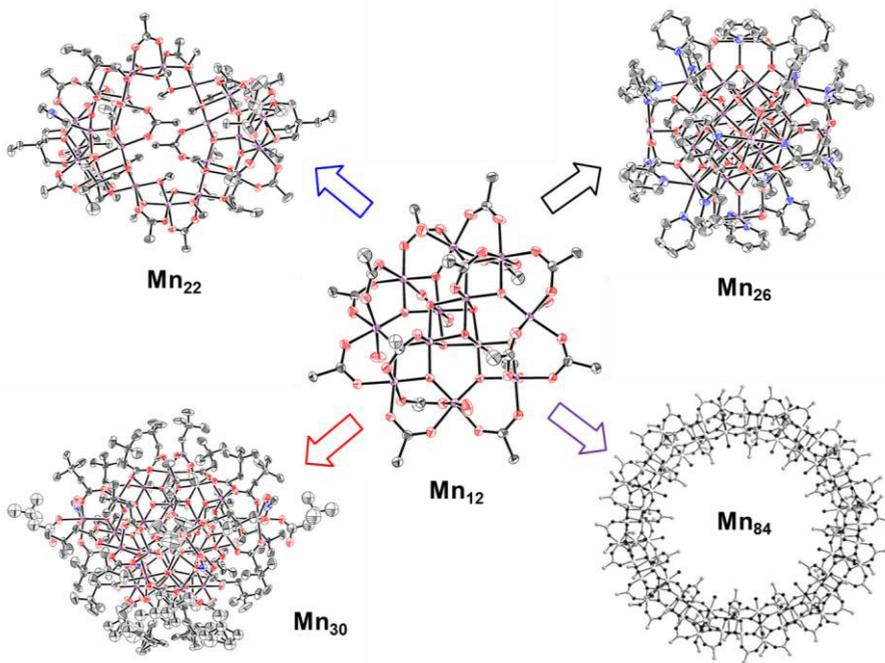


Figura 7. Estructuras cristalinas de moléculas imán de Mn: Mn_{12} , Mn_{22} , Mn_{26} , Mn_{30} y Mn_{84} .

Como podemos ver en la tabla, únicamente el compuesto de Mn_6 supera la barrera del Mn_{12} . Este hecho se atribuyó a que, con un mismo o similar valor de la anisotropía magnética axial, el momento de espín del estado fundamental ($S = 12$) es mayor. A lo largo de los años, varios grupos han obtenido y estudiado diferentes compuestos de la familia del Mn_6 llegando a obtener barreras de hasta $60,5 \text{ cm}^{-1}$.^{72,80} El éxito de esta familia se debe a que todos los iones metálicos implicados son anisotrópicos (en contraposición al Mn_{12}) y que sus correspondientes tensores D son colineales, permitiendo que la anisotropía local se traslade completamente al estado fundamental de la molécula. Todos estos resultados evidencian el hecho de que, a pesar del aumento del espín del estado fundamental, las temperaturas de bloqueo siguen siendo muy bajas. De hecho, estudios teóricos sobre sistemas de Mn_6 ^{45,81,82} muestran claramente que la barrera energética permanece más o menos constante, como se demuestra a través del teorema de Wigner–Eckart, a pesar del mayor valor del estado fundamental en aquellos que son ferromagnéticos. Por todo ello, el aumento de la anisotropía magnética axial local se postuló como el mejor candidato para incrementar la barrera energética y mejorar el comportamiento de SMM. Sin embargo, el

control de dicho parámetro no es fácil. Además y para ello se debería predecir la topología del complejo y, sobre todo, la alineación del eje anisotrópico de cada ion metálico, algo que resulta prácticamente imposible.

I.3. Moléculas Imán Mononucleares (SIMs)

Más recientemente, el descubrimiento de los efectos de lenta relajación magnética en complejos mononucleares de tierras raras,^{34,83-100} como en el caso del complejo [Ln(ftalocianina)₂] (Ln = Er y Dy) constituyó un hito en el campo todavía emergente del Nanomagnetismo molecular.²⁸ Estos compuestos son conocidos como Iones Imán o SIMs (Single-Ion Magnets en Inglés). Dado que los compuestos de partida de tierras raras son poco accesibles y presentan un índice de coordinación y una geometría variables, con el paso del tiempo se obtuvieron diversos SIMs de metales de transición altamente anisotrópos como Fe^{II},^{35,39,101-105} Co^{II},¹⁰⁶⁻¹¹⁰ Mn^{III},^{73-76,111} Ni(I)¹¹² y Re^{IV},¹¹³ cuya química de coordinación ya era conocida. Teniendo en cuenta que el primer ejemplo de SMM fue la molécula de Mn₁₂, resulta paradigmático que el primer ejemplo de SIM de Mn^{III} no fuese publicado hasta 2013. Esta tesis se encuadra en el comienzo de la búsqueda de compuestos mononucleares de Mn^{III} con estas particulares propiedades físicas.

Al ser los SIMs moléculas con un único centro metálico y lenta relajación magnética, constituyen tanto desde un punto de vista experimental como teórico, los modelos más simples para el estudio de la sinergia entre la anisotropía magnética y la dinámica de relajación magnética. Debido a que ésta es una propiedad no cooperativa de la molécula aislada, el comportamiento SIM depende de sutiles variaciones estructurales del entorno de coordinación del metal, que determinan directamente la naturaleza y magnitud de la anisotropía magnética del ion local. Los SIMs poseen un atractivo especial ya que los efectos de lenta relajación magnética pueden ser controlados por un estímulo externo como el campo magnético. Por otra parte, su menor tamaño respecto a los homólogos SMMs y el menor número de dominios mínimos en comparación con un imán clásico, aumenta la densidad de unidades de almacenaje de información o de computación. Todas estas características (modulación estructural, control externo de la relajación magnética y reducido tamaño), en combinación con su fácil manejo, hacen que estas moléculas biestables puedan ser explotadas como nuevos dispositivos en el emergente campo de la espintrónica molecular.

La utilización de compuestos con un único centro metálico paramagnético es una de las nuevas estrategias llevadas a cabo para la obtención de compuestos que presenten lenta relajación de la magnetización con barreras efectivas más elevadas. Una ventaja importante de estos sistemas es que, al tener un único centro metálico, la anisotropía magnética no se va a debilitar ni anular debido a una inadecuada orientación relativa de los ejes de anisotropía magnética axial. Por otra parte, tampoco existirán interacciones magnéticas intramoleculares que conduzcan a un estado fundamental no magnético o $S = 1/2$, que no permita presentar una lenta relajación de la magnetización.

En 2003, el grupo de Ishikawa obtuvo el primer SIM; un complejo mononuclear con un ion lantánido de fórmula $\text{Bu}_4\text{N}[\text{TbPc}_2]^{114}$ (Pc = Ftalocianina). Éste presenta una elevada barrera energética, $E_a = 230 \text{ cm}^{-1}$. La barrera energética de este compuesto supera claramente la de sus predecesores SMMs Mn_{12} y Mn_6 . Este hecho se sustentaba en la alta anisotropía magnética y momento de espín de los iones lantánidos. Por ello, desde entonces, la utilización de iones lantánidos como Tb^{III} , Dy^{III} , Ho^{III} o Er^{III} para obtener SIMs ha sido muy empleada. Así, se sintetizaron posteriormente diversos compuestos con el ligando ftalocianina, con barreras mucho más elevadas que la de su predecesor, como ocurre con el compuesto $[\text{Tb}(\text{Pc}(\text{OEt})_3)_2]^{85}$ con una barrera de activación de 509 cm^{-1} . Durante los años siguientes, se obtuvieron una gran cantidad de SIMs con iones lantánidos^{87–89,92,96,115–118} y esta estrategia se extendió también a compuestos con iones actínidos.^{34,97–99,119} Sin embargo, las sales de tierras raras son escasas y caras, contrariamente a las sales de metales de la primera serie de transición. Por ello, encontrar SIMs basados en estos metales más asequibles empezó a ser un reto interesante.

En 2010, el grupo de Jeffrey R. Long obtuvo el primer complejo mononuclear de la primera serie de transición que se comporta como un SIM. Este compuesto, de fórmula $\text{K}[(\text{tpaMes})\text{Fe}]^{35}$ (tpaMes = tris–(mesitilpirrolil– α –metil)–amina), presentaba un ion de Fe^{II} en una geometría de pirámide trigonal y un valor de la energía de activación de 42 cm^{-1} , similar a la del Mn_{12} . Esta investigación se extendió rápidamente a otros complejos mononucleares de metales de transición de la primera (Ni^{I} ,¹¹² Ni^{II} ,¹²⁰ Fe^{II} ,^{62,101–102,121} Co^{II} ^{106–108,110,122–126} y Mn^{III} ^{73–76,111}) y tercera^{113,127} series. Unos años más tarde, en 2013, también el grupo de Jeffrey R. Long publicó otro SIM de Fe^{II} ,⁷⁰ que fue el precursor del primer SIM de Fe^{I} , $[\text{K}(\text{crypt-222})][\text{Fe}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]$.¹²⁸ El bajo índice de coordinación redujo el campo de los ligandos, lo que permitió acercar los estados excitados al estado fundamental y, en consecuencia, incrementar la mezcla o interacción entre ellos y, en extensión, el valor de D del estado fundamental. La barrera energética de este compuesto ($E_a = 226 \text{ cm}^{-1}$) sigue

siendo la más grande obtenida hasta la fecha para un compuesto de la primera serie de transición. Además, las señales de bloqueo de la magnetización de este compuesto aparecen por debajo de 29 K siendo un valor considerablemente alto. Sin embargo, la estrategia de utilizar bajos estados de oxidación y bajos índices de coordinación no garantiza la obtención de barreras energéticas con valores elevados. Esto lo podemos ver en el compuesto $[(cAAC)_2Fe][B(C_6F_5)_4]^{129}$ {donde cAAC = ciclo alquil(amino) carbeno} que posee un valor de la energía de activación de tan sólo $22,4 \text{ cm}^{-1}$.

De entre los SIMs con metales de la primera serie de transición, los de Co^{II} han sido ampliamente investigados para la obtención de moléculas imán debido a la fuerte anisotropía magnética que presenta y otras particularidades típicas. El primer ejemplo de SIM de Co^{II} fue publicado en 2011 por T. Jurca *et al.*¹⁰⁶ En dicho trabajo se presentaron dos compuestos pentacoordinados de fórmula $[Co^{II}(ArN=CX)_2(NPh)(NCS)_2]$ (donde X = Me, Ph) con una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada para ambos casos. Estos compuestos, en presencia de un campo magnético *dc*, muestran señales fuera de fase de la susceptibilidad adiabática y se convertían así en la primera familia de complejos mononucleares de Co^{II} con comportamiento de molécula imán. Aunque los valores de la energía de activación ($12-17 \text{ cm}^{-1}$) no eran los más elevados, estos compuestos parecían prometedores.

En la tabla 1 se muestra como en los últimos años se han obtenido algunos complejos mononucleares de Mn^{III} . El primer ejemplo encontrado, con fórmula $PPh_4[Mn^{III}(opbaCl_2)(py)_2]$, fue publicado por Vallejo y *col.*¹⁰⁸ en 2013. Este compuesto posee una anisotropía magnética axial elevada ($D = -3,4 \text{ cm}^{-1}$, valor dentro del habitual para complejos de Mn^{III}) y una $E_a = 12,6 \text{ cm}^{-1}$, presentando una lenta relajación por debajo de 3 K. Sorprende el hecho de que hasta ese momento no se conociese ningún ejemplo de complejo mononuclear de Mn^{III} SIM teniendo en cuenta la importancia que ha tenido el manganeso en el nacimiento y la historia de los nanoimanes moleculares. Esto se comprende porque, a pesar de los valores moderados de *D* de este sistema, su pequeño momento de espín ($S = 2$) lleva a barreras de energía no muy elevadas y a temperaturas de bloqueo muy bajas o incluso por debajo de las temperaturas mínimas habituales de medida.

Ese mismo año, Kyritsis y *col.*⁷⁴ publicaron el compuesto $[Mn^{III}\{(OPPh_2)_2N\}_3]$, que al igual que su predecesor presentaba un valor de *D* similar pero una barrera de energía inferior ($E_a = 8,3 \text{ cm}^{-1}$). En el año 2015, Chen y *Col.*⁷⁵ presentaron tres complejos mononucleares de Mn^{III} de fórmulas $[Mn^{III}(dbm)_3]$, $[Mn^{III}(dbm)_2(DMSO)_2]ClO_4$ y $[Mn^{III}(dbm)_2(py)_2]ClO_4$. Los dos

primeros presentaban señales incipientes de la componente imaginaria de la susceptibilidad, mientras que el complejo de piridina mostraba claramente máximos en las señales fuera de fase, siendo el máximo dependiente de la frecuencia. Presentaba una mayor anisotropía magnética axial ($D = -4,5 \text{ cm}^{-1}$) y una barrera algo superior a su predecesor ($E_a = 18,5 \text{ cm}^{-1}$). Paralelamente en el grupo de Mark Murrie se preparó el compuesto $\text{Na}_5[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L-tart})_2]$,⁷⁶ con un valor de $D = -3,23 \text{ cm}^{-1}$, muy similar al de sus antecesores y una energía de activación inferior ($E_a = 9,9 \text{ cm}^{-1}$).

Los prometedores, aunque escasos, resultados publicados nos alentaron a seguir con la búsqueda de nuevos compuestos de Mn^{III} que presenten un comportamiento de molécula imán, convirtiéndose en un objetivo de tesis doctoral. Una de las ideas planteadas para desarrollar fue la de aprovechar la inherente anisotropía magnética del ion Mn^{III} de espín alto ($S = 2$), la cual podría ser reforzada con la utilización de ligandos que conduzcan a simetrías distorsionadas. Sin embargo, estos son objetivos locales dentro de una línea más general que es, una vez encontradas adecuadas esferas de coordinación del ion Mn^{III} para presentar el comportamiento magnético deseado, organizarlos en redes o entramados, con o sin otras unidades de otros iones metálicos que también muestren este particular fenómeno físico, manteniendo las propiedades locales. Estos nuevos sistemas serán llamados redes o matrices organizadas de SIMs. Cuando diferentes unidades SIMs estén presentes en el mismo sistema, hablaremos de multi-SIMs.

I.4. Propiedades Magnéticas de Complejos Mononucleares de Mn^{III}

Dado que en la presente Tesis necesitamos entender e interpretar las propiedades magnéticas de los compuestos de Mn^{III} , en el siguiente apartado discutiremos sus propiedades y cómo analizarlas.

Los complejos mononucleares de Mn^{III} de espín alto en una simetría octaédrica (grupo puntual O_h) presentan propiedades magnéticas que se describen a través de la ley de Curie debido a que no presentan un acoplamiento espín-órbita de primer orden. Este ion tiene una configuración electrónica $3d^4$ y su estado fundamental es un término 5D . Como se puede apreciar en la figura 8, el primer estado excitado es un término 3H y se encuentra a $4B + 4C$, siendo B y C parámetros de Racah ($B = 950 \text{ cm}^{-1}$, $C/B = 4,30$ para Mn^{III}), que es aproximadamente de unos 20.000 cm^{-1} . El primer estado excitado se encuentra despoblado a temperatura ambiente y por ello, su influencia en las propiedades magnéticas puede considerarse despreciable. Los estados excitados no contribuyen de ningún modo al

comportamiento magnético del ion Mn^{III} porque no están mezclados con el estado fundamental, ya que poseen diferente momento de espín. La degeneración de cada término se rompe por el efecto del campo cristalino en función de la simetría de la molécula. Por ello, consideraremos diferentes opciones de simetría y analizaremos el resultado del efecto del campo cristalino sobre el término fundamental.

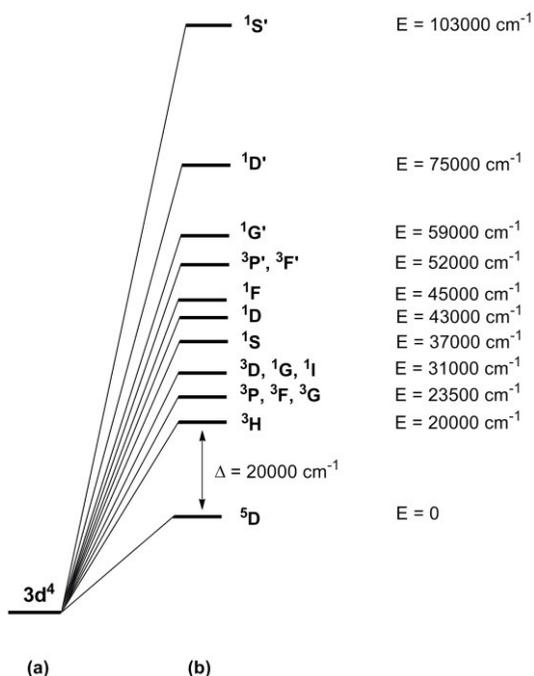


Figura 8. Esquema de la configuración electrónica para un ion Mn^{III} de espín alto. (a) Niveles sin repulsiones electrónicas; (b) Teniendo en cuenta la interacción de las repulsiones interelectrónicas.

Distorsiones de la geometría regular

Los complejos de Mn^{III} sufren el denominado efecto *Jahn–Teller* o elongación tetragonal a través del eje z . Así, los orbitales con componente z se estabilizan disminuyendo su energía, contrariamente a los orbitales restantes que aumentan en energía debido a la mayor repulsión electrónica que soportan. Si la elongación tiene lugar en uno sólo de los ligandos axiales, el complejo presenta una geometría pirámide cuadrada (grupo puntual, C_{4v}) mientras que, si tiene lugar en ambos, la geometría se describe como cuadrada (grupo puntual, D_{4h}) (Figura 9). En los complejos de Mn^{III} de alto espín, el término fundamental $5D$ se desdobra por efecto del campo cristalino en dos términos $5T_{2g}$ y $5E_g$, siendo $5E_g$ el

fundamental. La elongación axial produce el desdoblamiento del término 5E_g en dos singletes, ${}^5A_{1g}$ y ${}^5B_{1g}$ y el término ${}^5T_{2g}$ se desdobra en un doblete y un singlete, 5E_g y ${}^5B_{2g}$, respectivamente (Figura 10).

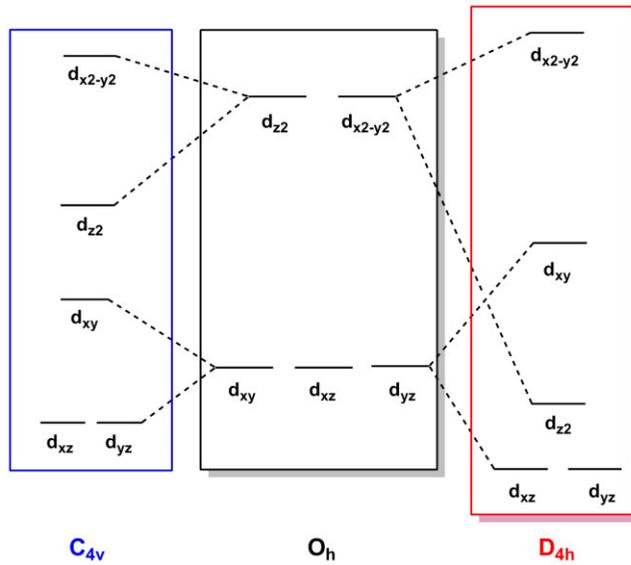


Figura 9. Disposición de los orbitales d para un ión d^4 en un entorno de coordinación O_h (negro), C_{4v} (azul) y D_{4h} (rojo).

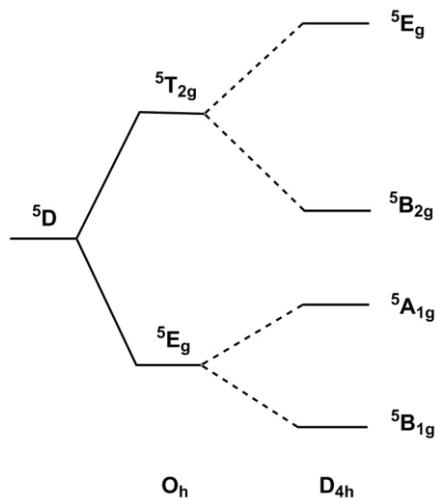


Figura 10. Esquema del nivel fundamental para un ion Mn^{III} libre, mostrando los niveles para un entorno octaédrico (O_h), y su desdoblamiento en un entorno con simetría octaédrica y distorsión axial (D_{4h}).

I.5. Materiales Multifuncionales

En la década de los noventa surgieron con fuerza los llamados polímeros de coordinación porosos (PCPs) (también llamados MOFs, del inglés Metal–Organic Frameworks). Estos compuestos, de naturaleza porosa, se presentaron como alternativa a las zeolitas, siendo capaces de mimetizar las propiedades de éstas.^{130,131} La construcción de este tipo de sistemas es un tema de gran relevancia en el campo de la ingeniería cristalina.^{132,133} Podemos entender estos materiales como una red construida a partir de nudos y nexos, donde los nudos son un centro metálico (o un complejo metálico discreto) y el nexo, un ligando orgánico diamagnético (o paramagnético en el caso de que se trate de un radical orgánico). La importancia de estos compuestos reside en la posibilidad de obtener redes abiertas accesibles a moléculas que actúen como huésped. Dichos sistemas pueden presentar fácilmente interesantes propiedades físicas de interés útiles en separación de gases,^{134,135} catálisis heterogénea,^{136,137} aplicaciones biomédicas^{138–141} y nanomateriales,^{142,143} etc. Incluso, pueden combinar varias de estas propiedades dando lugar a los llamados materiales multifuncionales.

No fue hasta 1990 cuando Hoskins y Robson obtuvieron el primer polímero de coordinación poroso capaz de intercambiar aniones.¹⁴⁴ A raíz de este descubrimiento, en 1994, Fujita y sus colaboradores estudiaron las propiedades catalíticas de un polímero de coordinación 2D de fórmula $[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{NO}_3)_2]$ ¹⁴⁵ donde 4,4'-bpy = 4,4'-bipiridina. Sin embargo, fue el grupo de Yaghi, en 1995, quien demostró la capacidad de los polímeros de coordinación para adsorber moléculas huésped.¹⁴⁶ Como consecuencia de estas investigaciones, Kitagawa verificó la funcionalidad y aplicabilidad de dichos compuestos, demostrando la existencia de porosidad permanente en ciertos compuestos de coordinación.¹⁴⁷

Existen algunas características que hacen a los MOFs ser candidatos idóneos a materiales porosos: (i) poseen estructuras porosas flexibles con comportamientos dinámicos en respuesta a las moléculas huésped que puedan alojar; (ii) son sistemas capaces de modificar su topología y tamaño del poro mediante la utilización de diversos ligandos, dando lugar a elevadas porosidades; (iii) poseen una alta cristalinidad y (iv) gracias a la utilización de iones metálicos paramagnéticos pueden coexistir, junto con la porosidad, propiedades físicas¹⁴⁸ como magnetismo, conductividad, propiedades ópticas y/o eléctricas. Por todas estas razones, los MOFs juegan un papel fundamental en el diseño de los denominados materiales multifuncionales.

I.5.1. Materiales Magnéticos Multifuncionales

Durante los últimos años, se ha desarrollado un especial interés en sintetizar polímeros de coordinación de alta dimensionalidad (1D–3D) que presenten otra propiedad física además de las propiedades magnéticas dando lugar a los llamados polímeros de coordinación magnéticos multifuncionales. Por ejemplo, en polímeros de coordinación de alta dimensionalidad (2D ó 3D) con amplios canales en su estructura cristalina, se pueden eliminar las moléculas de disolvente dando lugar a micro- o mesoporos. Estas estructuras porosas tienen potenciales aplicaciones en adsorción y catálisis, al poder ser fácilmente funcionalizados dichos poros. En otras ocasiones, se puede introducir la propiedad física adicional, bien funcionalizando el ligando, o bien insertando una molécula “huésped” en dichos canales que incorporen sus propiedades al material. A continuación, se muestran algunos ejemplos de materiales magnéticos multifuncionales.

I.5.1.1. Efecto del grado de hidratación sobre el comportamiento SMM

Las propiedades magnéticas pueden verse modificadas por un cambio en el grado de hidratación de la estructura. Así, por ejemplo, Xiao-Ming Chen *y Col.*¹⁴⁹ prepararon un compuesto con estructura 3D de fórmula $[\text{KCo}^{\text{II}}_7(\text{OH})_3(\text{ip})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, (donde H_2ip = Ácido Isoftálico). Este compuesto de color rojo se deshidrató y cuando se dejaba otra vez expuesto al aire, los cristales violetas recuperaban el color rojo inicial sin pérdida de cristalinidad. El compuesto hidratado presentaba señales fuera de fase (comportándose como un SMM), que desaparecían en el compuesto deshidratado (Figura 11). No obstante, dicho comportamiento se observaba de nuevo cuando la muestra se rehidrató al aire.

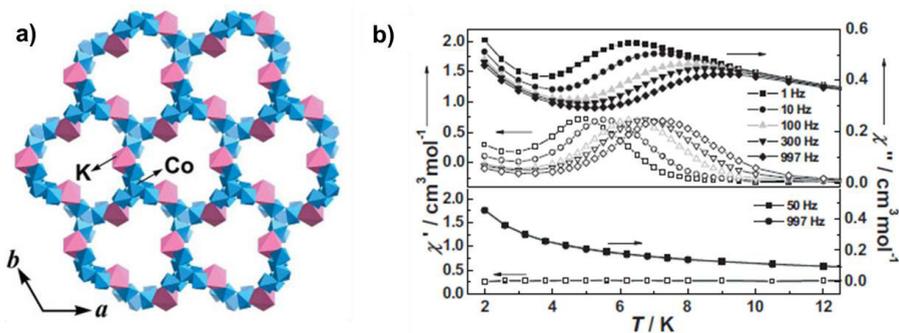


Figura 11. a) Vista mostrando los canales de la estructura en $[\text{KCo}^{\text{II}}_7(\text{OH})_3(\text{ip})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; b) Señales en fase y fuera de fase para el compuesto hidratado y el deshidratado a distintas frecuencias.

I.5.1.2. Efecto de la adsorción de moléculas sobre la transición de espín

En 2013, Coronado y *col.*¹⁵⁰ prepararon el compuesto monodimensional de fórmula $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{btzx})_3](\text{ClO}_4)_2$ con estructura 1D (Figura 12). En la estructura, el espacio disponible es muy limitado (aprox. 9 Å), por lo que únicamente pequeñas moléculas como N_2 o CO_2 pueden insertarse en los poros. Así pues, este compuesto presentaba transición de espín, la cual se estabilizaba cuando el compuesto se rellenaba de CO_2 ($T_{1/2} = 200 \rightarrow 209$ K) (Figura 13). En el caso del gas N_2 , no se producía su adsorción y por ello este sistema puede ser utilizado como un sensor de CO_2 en presencia de N_2 .

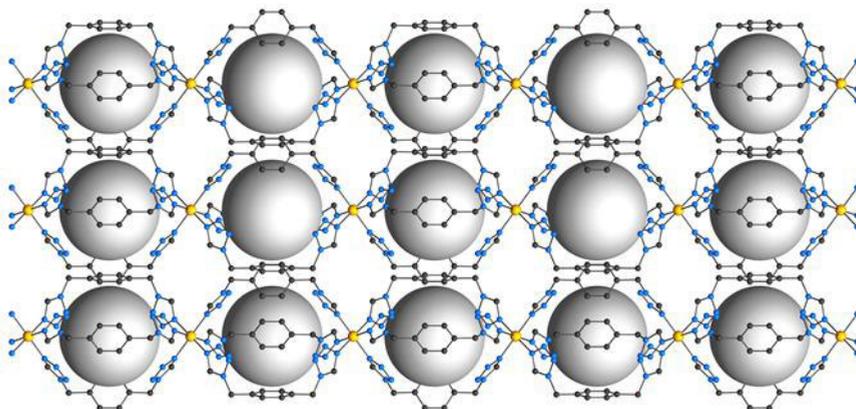


Figura 12. Estructura cristalina de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{btzx})_3](\text{ClO}_4)_2$ a lo largo del eje b mostrando tres cadenas distintas. Código de colores: Fe, naranja; C, gris; N, azul. Las esferas grises (diámetro de 9 Å) se dibujan para indicar el espacio vacío en los huecos.

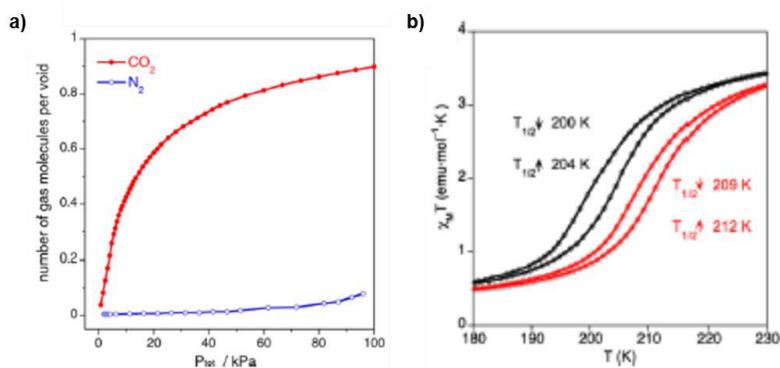


Figura 13. a) Isotermas de adsorción del compuesto $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{btzx})_3](\text{ClO}_4)_2$ con CO_2 a 273 K (rojo) y N_2 a 77 K (azul); b) dependencia con la temperatura de $\chi_M T$ del $[\text{Fe}(\text{btzx})_3](\text{ClO}_4)_2$ en ausencia (negro) y presencia de CO_2 (rojo).

I.5.1.3. Efecto de la luminiscencia sobre el carácter magnético

En 2013, el grupo de Kumar Maji estudió las propiedades luminiscentes y el comportamiento magnético del compuesto $[\text{KDy}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ con estructura 3D (Figura 14).¹⁵¹ Este compuesto resultaba ser débilmente ferromagnético, si bien, su fase deshidratada era antiferromagnética. Además, el estudio de sus propiedades luminiscentes, mostró que la intensidad de emisión del compuesto hidratado disminuía considerablemente al pasar a la fase deshidratada. Por otro lado, los ensayos de luminiscencia con otras moléculas huésped, tales como MeOH, EtOH o ACN, pusieron de manifiesto la posibilidad de utilizar este compuesto como un sensor de la presencia de humedad (Figura 15).

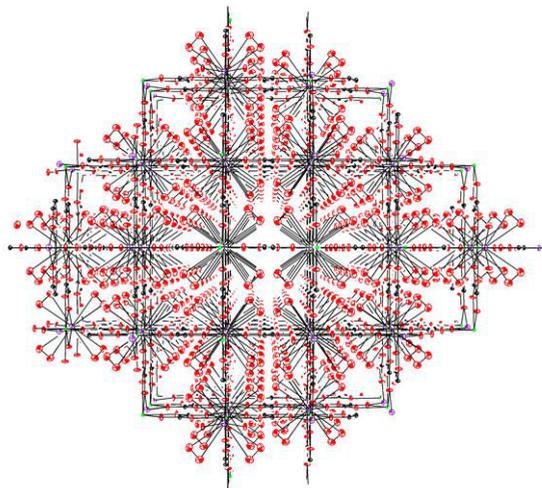


Figura 14. Estructura del compuesto $[\text{KDy}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$.

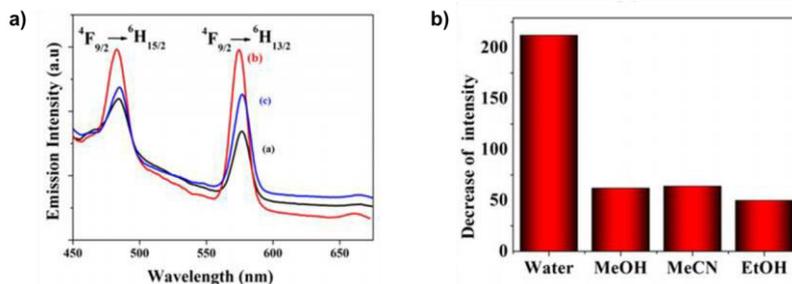


Figura 15. a) Espectro de emisión del compuesto $[\text{KDy}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ para: a) la fase inicial (hidratada); b) deshidratada; c) Rehidratada ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$). b) Cambio de la luminiscencia con el tiempo para distintos disolventes.

1.5.1.4. Efecto del huésped sobre el comportamiento SIM

En 2015, Vallejo y *col.*¹⁵² publicaron los compuestos de fórmula $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpeb})_2(\text{NCS})_2] n\text{G}$ (donde bpeb = 1,4-bis(piridin-4-etinil)benceno y G = 1,2-diclorobenceno (DCB), tiantreno (TAN), tolueno (TOL) y pirrol (PYR)). El compuesto de partida $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpeb})_2(\text{NCS})_2] \cdot 7\text{DCB}$ con estructura 2D, permitía llevar a cabo el reemplazo de las moléculas de disolvente por otras distintas, que quedaban alojadas en los poros. La estructura bidimensional y el entorno de coordinación se modificaban ligeramente al cambiar de huésped. El compuesto se comportaba como un SIM, si bien dicho comportamiento estaba modulado por la naturaleza del huésped insertado en la red, actuando pues, en cierto modo, como un sensor. (Figura 16).

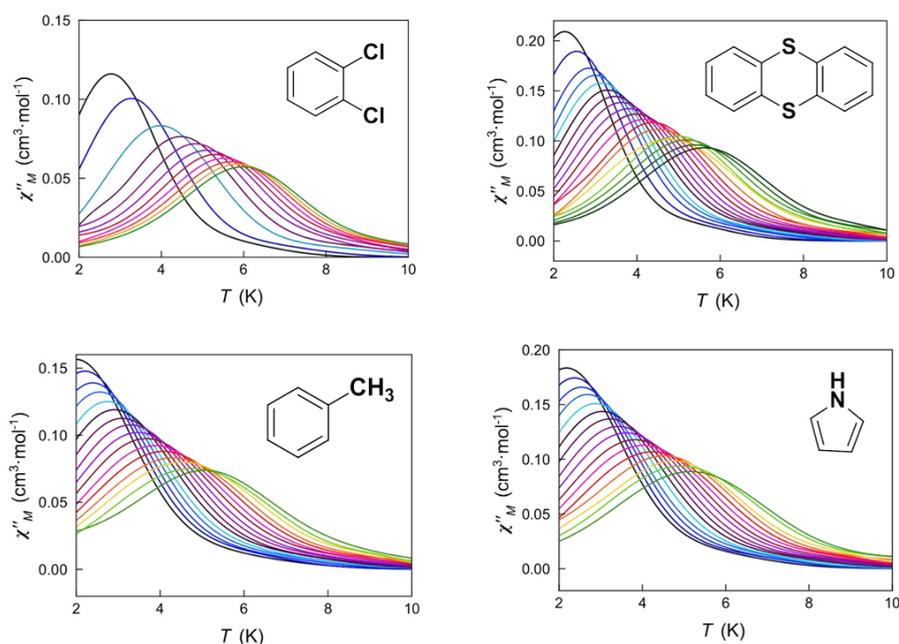


Figura 16. Representación gráfica de χ''_M frente a T bajo un campo *dc* de 250 G en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para los compuestos DCB@20, TAN@20, TOL@20 y PYR@20 (el ligando correspondiente aparece en la figura).

En esta tesis, se aborda la inserción controlada de SIMs de Mn^{III} , una vez sintetizados y caracterizados, en el interior de MOFs magnéticos. De ese modo podemos, teóricamente, analizar la posible interacción entre el momento magnético remanente del MOF magnético y el QTM característico de los SIMs.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Vallet, M; Faus, J; García-España, E.; Moratal, J. *Introducción a la Química Bioinorgánica*, Ed. Síntesis, Madrid **2000**.
- (2) Hadi, S. M.; Ullah, M. F.; Shamim, U.; Bhat, S. H.; Azmi, A. S. *Chemotherapy* **2010**, *56*, 280.
- (3) Bonnett, R. *Chemical Aspects of Photodynamic Therapy*, Gordon and Breach, London, **2000**.
- (4) Detty, M. R.; Gibson, S. L.; Wagner, S. J. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 3897.
- (5) Tovmasyan, A.; Carballal, S.; Ghazaryan, R.; Melikyan, L.; Weitner, T.; Maia, G. C.; Reboucas, S. J.; Radi, R.; Spasojevic, I.; Benov, L.; Batinic-Haberle, I. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11467.
- (6) Fiel, R. J.; Howard, J. C.; Mark, E. H.; Gupta, N. D. *Nucleic Acids Res.* **1979**, *6*, 3093.
- (7) Pasternack, R. F.; Sidney, D.; Hunt, P. A.; Snowden, E. A.; Gibbs, E. J. *Nucleic Acids Res.* **1986**, *14*, 3927.
- (8) Ward, B.; Skorobogaty, A.; Dabrowiak, J. C. *Biochemistry* **1986**, *25*, 7827.
- (9) Ford, K.; Fox, K. R.; Neidle, S.; Waring, M. J. *Nucleic Acids Res.* **1987**, *15*, 2221.
- (10) Sari, M. A.; Battioni, J. P.; Dupré, D.; Mansuy, D.; Le Pecq, J. B. *Biochemistry* **1990**, *29*, 4205.
- (11) Feng, Y.; Pilbrow, J. R. *Biophysical Chemistry* **1990**, *36*, 117.
- (12) Munson, B. R.; Fiel, R. J. *Nucleic Acids Res.* **1992**, *20*, 1345.
- (13) Sehlstedt, U.; Kim, S. K.; Carter, P.; Goodisman, J.; Vollano, J. F.; Nordbn, B.; Dabrowiak J. C. *Biochemistry*, **1994**, *33*, 417.
- (14) Mei, W. J.; Wei, X. Y.; Li, W. N. Xia, Q. *Transition Met. Chem.* **2008**, *33*, 1053.
- (15) Romera, C.; Sabater, L.; Garofalo, A.; Dixon, I. M.; Pratiellnorg, G. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8558.
- (16) Zhao, P.; Huang, J. W.; Ji, L. N. *J. Coord. Chem.* **2011**, *64*, 1977.
- (17) Gong, L.; Bae, I.; Kim, S. K. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 12510.
- (18) Chen, C. H.; Shi, J.; Tang, C. W. *Macromol. Symp.* **1997**, *125*, 1.
- (19) Shoustikov, A. A.; You, Y., Thompson, M. E. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **1998**, *4*, 3.
- (20) Picciolo, L. C.; Murata, H.; Kafafi, Z. H. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2378.
- (21) Ikai, M.; Ishikawa, F.; Aratani, N.; Osuka, A.; Kawabata, S.; Kajioka, T.; Takeuchi, H.; Fujikawa, H.; Taga, T. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 515.

- (22) Montes, V. A.; Pérez–Bolívar, C; Estrada, L. A.; Shinar, J.; Anzenbacher, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12598.
- (23) Xiang, H.; Cheng, J.; Ma, X.; Zhou, X.; Joseph–Chruma, J. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6128.
- (24) Fenwick, O.; Sprafke, J. K.; Binas, J.; Kondratuk, D. V.; Di Stasio, F.; Anderson, H. L.; Cacialli, F. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2451.
- (25) Kahn, O. *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 179.
- (26) “*Molecular Magnets. Recent Highlights*”, Linert, W. and Verdaguer, M. (Eds.), Springer Verlag, Wien, **2003**.
- (27) Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 268.
- (28) Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Villain, J. “*Molecular Nanomagnets*”. Oxford University Press, **2006**.
- (29) Coulon, C.; Miyasaka, H.; Clerac, R. *Struct. Bonding* **2006**, *122*, 163.
- (30) Pointillart, F.; Bernot, K.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1602.
- (31) Ferbinteanu, M.; Kajiwara, T.; Choi, K. Y.; Nojiri, H.; Nakamoto, A.; Kojima, N.; Cimpoesu, F.; Fujimura, Y.; Takaishi, S.; Yamashita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9008.
- (32) Poneti, G.; Bernot, K.; Bogani, L.; Caneschi, A.; Sessoli, R.; Wernsdorfer, W.; Gatteschi, D. *Chem. Commun.* **2007**, 1807.
- (33) Lin, P. H.; Burchell, T. J.; Clérac, R.; Murugesu, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8848.
- (34) Rinehart, J. D.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12558.
- (35) Freedman, D. E.; Harman, W. H.; Harris, T. D.; Long, G. J.; Chang, C. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1224.
- (36) Pointillart, F.; Bernot, K.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4355.
- (37) Yamashita, A; Watanabe, A.; Akine, S.; Nabeshima, T.; Nakano, M.; Yamamura, T.; Kajiwara, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4016.
- (38) Rinehart, J. D.; Meihaus, K. R.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7572.
- (39) Weismann, D.; Sun, Y.; Lan, Y.; Wolmershauser, G.; Powell, A. K.; Sitzmann, H. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4700.
- (40) Glaser, T. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 116.
- (41) Waldmann, O. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10035.
- (42) Neese, F.; Pantazis, D. A. *Faraday Discuss.* **2011**, *148*, 229.
- (43) Ako, A. M.; Hewitt, I. J.; Mereacre, V.; Clérac, R.; Wernsdorfer, W.; Powell, A. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4926.

- (44) Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Moggach, S.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2754.
- (45) Ruiz, E.; Cirera, J.; Cano, J.; Alvarez, S.; Loose, C.; Kortus, J. *Chem. Commun.* **2008**, 52.
- (46) Mishra, A.; Tasiopoulos, A. J.; Wernsdorfer, W.; Moush, E. E.; Moulton, B.; Zaworotko, M. J.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4832.
- (47) Stamatatos, T. C.; Teat, S. J.; Wernsdorfer, W.; Christou, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 521.
- (48) Chakov, N. E.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5919.
- (49) Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Cornia, A. *Chem. Commun.* **2000**, 725.
- (50) Wernsdorfer, W. *Semicond. Sci. Technol.* **2009**, *22*, 064013/1.
- (51) Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341.
- (52) Weia, Y.-Z.; Sridhar, S. J. *Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3119.
- (53) Bishay, S. T. *Egypt. J. Sol.* **2000**, *23*, 179.
- (54) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. *Nature* **1993**, *365*, 141.
- (55) Powell, A. K.; Heath, S. L.; Gatteschi, D.; Pardi, L.; Sessoli, R.; Spina, G.; Delgiallo, F.; Pieralli, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2491.
- (56) Goodwin, J. C.; Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Wernsdorfer, W.; Powell, A. K.; Heath, S. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, *12*, 1835.
- (57) Aubin, S. M. J.; Sun, Z.; Pardi, L.; Krzystek, J.; Folting, K.; Brunel, L.; Rheingold, A. L.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5329.
- (58) Brechin, E. K.; Huffman, J. C.; Christou, G.; Yoo, J.; Nakano, M.; Hendrickson, D. N. *Chem. Commun.* **1999**, *9*, 783.
- (59) Yoo, J.; Brechin, E. K.; Yamaguchi, A.; Nakano, M.; Huffman, J. C.; Maniero, A. L.; Brunel, L. C.; Awaga, K.; Ishimoto, H.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3615.
- (60) Soler, M.; Artus, P.; Folting, K.; Huffman, J. C.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4902.
- (61) Artus, P.; Boskovic, C.; Yoo, J.; Streib, W. E.; Brunel, L. C.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4199.
- (62) Yoo, J.; Yamaguchi, A.; Nakano, M.; Krzystek, J.; Streib, W. E.; Brunel, L. C.; Ishimoto, H.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4604.
- (63) E. K. Brechin, Soler, M.; Davidson, J.; Hendrickson, D. N.; Parsons, S.; Christou, G. *Chem. Commun.* **2002**, *19*, 2252.

- (64) Murugesu, M.; Raftery, J.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4203.
- (65) Murugesu, M.; Habrych, M.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4766.
- (66) Soler, M.; Wernsdorfer, W.; Folting, K.; Pink, M.; Christou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2156.
- (67) Tasiopoulos, A. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2117.
- (68) Brechin, E. K.; Sañudo, E. C.; Wernsdorfer, W.; Boskovic, C.; Yoo J.; Hendrickson, D. N.; Yamaguchi, A.; Ishimoto, H.; Concolino, T. E.; Rheingold, A. L.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 502.
- (69) Stamatatos, T. C.; Abboud, K. A.; Wernsdorfer, W.; Christou, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 884.
- (70) Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wood, P. A.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Perlepes, S. P.; Brechin, E. K., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8.
- (71) Inglis, R.; Jones, L. F.; Milios, C. J.; Datta, S.; Collins, A.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Hill, S.; Perlepes, S. P.; Piligkos, S.; Brechin, E. K. *Dalton Trans.* **2009**, *18*, 3403.
- (72) Cremades, E.; Cano, J.; Ruiz, E.; Rajaraman, G.; Milios, C. J.; Brechin, E. K. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8012.
- (73) Vallejo, J.; Pascual-Álvarez, A.; Cano, J.; Castro, I.; Julve, M.; Lloret, F.; Krzystek, J.; De Munno, G.; Armentano, D.; Wernsdorfer, W.; Ruiz-García, R.; Pardo, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14075.
- (74) Grigoropoulos, A.; Pissas, M.; Papatolis, P.; Psycharis, V.; Kyritsis, P.; Sanakis, Y. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12869.
- (75) Chen, L.; Wang, J.; Liu, Y. Z.; Song, Y.; Chen, X. T.; Zhang, Y. Q.; Xue, Z. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2*, 271.
- (76) Craig, G. A.; Marbey, J. J.; Hill, S.; Roubeau, O.; Parsons, S.; Murrie, M. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 13.
- (77) Pascual-Álvarez, A.; Vallejo, J.; Pardo, E.; Julve, M.; Lloret, F.; Krzystek, J.; Armentano, D.; Wernsdorfer, W.; Cano, J. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17299.
- (78) Realista, S.; Fitzpatrick, A. J.; Santos, G.; Ferreira, L. P.; Barroso, S.; Pereira, L. C. J.; Bandeira, N. A. G.; Neugebauer, P.; Hrubý, J.; Morgan, G. G.; van Slageren, J.; Calhorda, M. J.; Martinho, P. N. *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 12301.
- (79) Liu, Y. M.; Liu, Z. Y.; Yang, E. C.; Zhao, X. J. *Inorg. Chem. Commun.* **2017**, *77*, 27.
- (80) Inglis, R.; Milios, C. J.; Jones, L. F.; Piligkos, S.; Brechin, E. K. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 181.
- (81) Scaringe, R. P.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. *Mol. Phys.* **1978**, *35*, 701.

- (82) Martínez–Lillo, J.; Cano, J.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K. *Chem. A Eur. J.* **2015**, *21*, 8790.
- (83) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Wernsdorfer, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3650.
- (84) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Wernsdorfer, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2931.
- (85) Takamatsu, S.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Ishikawa, N. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7250.
- (86) Wang, Y.; Li, X. L.; Wang, T. W.; Song, Y.; You, X. Z. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 969.
- (87) Li, D. P.; Wang, T. W.; Li, C. H.; Liu, D. S.; Li, Y. Z.; You, X. Z. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2929.
- (88) Watanabe, A.; Yamashita, A.; Nakano, M.; Yamamura, T.; Kajiwara, T. *Chem. – A Eur. J.* **2011**, *17*, 7428.
- (89) Yamashita, A.; Watanabe, A.; Akine, S.; Nabeshima, T.; Nakano, M.; Yamamura, T.; Kajiwara, T. *Angew. Chemie* **2011**, *123*, 4102.
- (90) Tanaka, D.; Inose, T.; Tanaka, H.; Lee, S.; Ishikawa, N.; Ogawa, T. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7796.
- (91) Ruiz, J.; Mota, A. J.; Rodríguez–Diéguez, A.; Titos, S.; Herrera, J. M.; Ruiz, E.; Cremades, E.; Costes, J. P.; Colacio, E. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7916.
- (92) Cucinotta, G.; Perfetti, M.; Luzon, J.; Etienne, M.; Car, P. E.; Caneschi, A.; Calvez, G.; Bernot, K.; Sessoli, R. *Angew. Chemie* **2012**, *124*, 1638.
- (93) Fortea–Pérez, F. R.; Vallejo, J.; Julve, M.; Lloret, F.; De Munno, G.; Armentano, D.; Pardo, E. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4777.
- (94) Liu, S. S.; Ziller, J. W.; Zhang, Y. Q.; Wang, B. W.; Evans, W. J.; Gao, S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11418.
- (95) Zhang, P.; Zhang, L.; Wang, C.; Xue, S.; Lin, S. Y.; Tang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4484.
- (96) Feltham, H. L. C.; Brooker, S. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *276*, 1.
- (97) Magnani, N.; Apostolidis, C.; Morgenstern, A.; Colineau, E.; Griveau, J. C.; Bolvin, H.; Walter, O.; Caciuffo, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1696.
- (98) Mougél, V.; Chatelain, L.; Pécaut, J.; Caciuffo, R.; Colineau, E.; Griveau, J. C.; Mazzanti, M. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 1011.
- (99) King, D. M.; Tuna, F.; McMaster, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; McInnes, E. J. L.; Liddle, S. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4921.
- (100) Meihaus, K. R.; Minasian, S. G.; Lukens, W. W.; Kozimor, S. A.; Shuh, D. K.; Tyliczszak, T.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6056.
- (101) Harman, W. H.; Harris, T. D.; Freedman, D. E.; Fong, H.; Chang, A.; Rinehart, J. D.; Ozarowski, A.; Sougrati, M. T.; Grandjean, F.; Long, G. J.; Long, J. R.; Chang, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18115.

- (102) Lin, P. H.; Smythe, N. C.; Gorelsky, S. I.; Maguire, S.; Henson, N. J.; Korobkov, I.; Scott, B. L.; Gordon, J. C.; Baker, R. T.; Murugesu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15806.
- (103) Mossin, S.; Tran, B. L.; Adhikari, D.; Pink, M.; Heinemann, F. W.; Sutter, J.; Szilagyi, R. K.; Meyer, K.; Mendiola, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13651.
- (104) Atanasov, M.; Zadrozny, J. M.; Long, J. R.; Neese, F. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 139.
- (105) Zadrozny, J. M.; Atanasov, M.; Bryan, A. M.; Lin, C. Y.; Rekken, B. D.; Power, P. P.; Neese, F.; Long, J. R. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 125.
- (106) Jurca, T.; Farghal, A.; Lin, P.-H.; Korobkov, I.; Murugesu, M.; Richeson, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15814.
- (107) Zadrozny, J. M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20732.
- (108) Vallejo, J.; Castro, I.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; De Munno, G.; Wernsdorfer, W.; Pardo, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15704.
- (109) Colacio, E.; Ruiz, J.; Ruiz, E.; Cremades, E.; Krzystek, J.; Carretta, S.; Cano, J.; Guidi, T.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9130.
- (110) Chen, L.; Wang, J.; Wei, J. M.; Wernsdorfer, W.; Chen, X. T.; Zhang, Y. Q.; Song, Y.; Xue, Z. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12213.
- (111) Ishikawa, R.; Miyamoto, R.; Nojiri, H.; Breedlove, B. K.; Yamashita, M. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8300.
- (112) Poulten, R. C.; Page, M. J.; Algarra, A. G.; Le Roy, J. J.; López, I.; Carter, E.; Llobet, A.; Macgregor, S. A.; Mahon, M. F.; Murphy, D. M.; Murugesu, M.; Whittlesey, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13640.
- (113) Martínez-Lillo, J.; Mastropietro, T. F.; Lhotel, E.; Paulsen, C.; Cano, J.; De Munno, G.; Faus, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Nellutla, S.; Krzystek, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13737.
- (114) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S. Y.; Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694.
- (115) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11265.
- (116) Sugita, M.; Ishikawa, N.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1299.
- (117) Lopez, N.; Prosvirin, A. V.; Zhao, H.; Wernsdorfer, W.; Dunbar, K. R. *Chem. – A Eur. J.* **2009**, *15*, 11390.
- (118) Jiang, S. D.; Liu, S. S.; Zhou, L. N.; Wang, B. W.; Wang, Z. M.; Gao, S. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3079.
- (119) Magnani, N.; Colineau, E.; Griveau, J. C.; Apostolidis, C.; Walter, O.; Caciuffo, R. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8171.
- (120) Miklovič, J.; Valigura, D.; Boča, R.; Titiš, J. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12484.

- (121) Zadrozny, J. M.; Atanasov, M.; Bryan, A. M.; Lin, C.-Y.; Rekken, B. D.; Power, P. P.; Neese, F.; Long, J. R. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 125.
- (122) Martínez-Lillo, J.; Dolan, N.; Brechin, E. K. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12824.
- (123) Cao, D. K.; Feng, J. Q.; Ren, M.; Gu, Y. W.; Song, Y.; Ward, M. D. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8863.
- (124) Zhu, Y. Y.; Cui, C.; Zhang, Y. Q.; Jia, J.-H.; Guo, X.; Gao, C.; Qian, K.; Jiang, S.-D.; Wang, B. W.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1802.
- (125) Herchel, R.; Váhovská, L.; Potočňák, I.; Trávníček, Z. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5896.
- (126) Ion, A. E.; Nica, S.; Madalan, A. M.; Shova, S.; Vallejo, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Andruh, M. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 16.
- (127) Pedersen, K. S.; Sigrist, M.; Sørensen, M. A.; Barra, A. L.; Weyhermuller, T.; Piligkos, S.; Thuesen, C. A.; Vinum, M. G.; Mutka, H.; Weihe, H.; Clerac, R.; Bendix, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1351.
- (128) Zadrozny, J. M.; Xiao, D. J.; Atanasov, M.; Long, G. J.; Grandjean, F.; Neese, F.; Long, J. R. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 577.
- (129) Samuel, P. P.; Mondal, K. C.; Amin Sk. N.; Roesky, H. W.; Carl, E.; Neufeld, R.; Stalke, D.; Demeshko, S.; Meyer, F.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Christian, J.; Ramachandran, V.; van Tol, J.; Dalal, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11964.
- (130) Janiak, C. *Angew. Chemie* **1997**, *36*, 1431.
- (131) Yaghi, O. M.; Li, H.; Davis, C.; Richardson, D.; Groy, T. L. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474.
- (132) Moulton, B.; Zaworotko, M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629.
- (133) Li, M.; Li, D.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1343.
- (134) *Metal–Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage*; Farrusseng, D., Ed.; Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2011.
- (135) Burch, N. C.; Walton, K. S. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2850.
- (136) Cohen, S. M. *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 32.
- (137) Corma, A.; Garcia, H.; Llabres i Xamena, F. X. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4606.
- (138) Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J. F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, C.; Chang, J. S.; Hwang, Y. K.; Marsaud, V.; Bories, P. N.; Cynober, L.; Gil, S.; Férey, G.; Couvreur, P.; Gref, R. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 172.
- (139) Imaz, I.; Rubio-Martínez, M.; An, J.; Solé-Font, I.; Rosi, N. L.; Maspoch, D. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7287.
- (140) Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1232.

- (141) Cunha, D.; Ben Yahia, M.; Hall, S.; Miller, S. R.; Chevreau, H.; Elkaïm, E.; Maurin, G.; Horcajada, P.; Serre, C. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2767.
- (142) Zacher, D.; Shekhah, O.; Wöll, C.; Fischer, R. A. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1418.
- (143) Talin, A.; Centrone, A.; Ford, A. C.; Foster, M. E.; Stavila, V.; Haney, P.; Kinney, R. A.; Szalai, V.; El Gabaly, F.; Yoon, H. P.; Léonard, F.; Allendorf, M. D. *Science* **2014**, *343*, 66.
- (144) Hoskin, B. F.; Robson, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546.
- (145) Fujita, M.; Kwon, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151.
- (146) Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H. *Nature* **1995**, *378*, 703.
- (147) Kondo, M.; Yoshitomi, T.; Seki, K.; Matsuzaka, H.; Kitagawa, S. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1997**, *36*, 1725.
- (148) Silva, P.; Vilela, S. M. F.; Tome, J. P. C.; Almeida Paz, F. A. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6774.
- (149) Cheng, X. N.; Zhang, W. X.; Lin, Y. Y.; Zheng, Y. Z.; Chen, X. M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1494.
- (150) Coronado, E.; Giménez-Marqués, M.; Mínguez Espallargas, M.; Rey, F.; Vitorica-Yrezábal, I. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15986.
- (151) Mohapatra, S.; Rajeswaran, B.; Chakraborty, A.; Sundaresan, A.; Maji, T. K., *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 1673.
- (152) Vallejo, J.; Fortea-Pérez, F. R.; Pardo, E.; Benmansour, S.; Castro, I.; Krzystek, J.; Armentano, D.; Cano, J. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2286.

A

Sección A

Capítulo II

Capítulo III

A.1. INTRODUCCIÓN

En el marco del estudio de complejos con comportamiento de molécula imán, podemos distinguir entre complejos polinucleares y aquellos en los que únicamente existe un centro metálico paramagnético, el cual presenta el comportamiento de lenta relajación de la magnetización. Los últimos compuestos son conocidos como Single Ion Magnets (SIMs) (ver Introducción).

A raíz de la publicación en 2003 del primer SIM de fórmula $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{Tb}^{\text{III}}\text{Pc}_2]$ (Pc = Ftalocianina),¹ han aparecido numerosos estudios sobre complejos mononucleares con iones metálicos de la primera serie de transición²⁻⁵ y tierras raras⁶⁻⁹ que presentan lenta relajación de la magnetización. El interés de estos compuestos radica en que, al poseer un único centro metálico, la anisotropía magnética de la molécula no se anula o debilita por un inadecuado alineamiento de los tensores locales asociados al zfs de los centros metálicos, tal y como ocurre en algunos SMMs. Un ejemplo de esto, lo constituye el conocido compuesto Mn_{19} , que presenta un estado fundamental con el momento de espín más elevado conocido entre los SMMs ($S = 83/2$). Sin embargo, su valor de D de tan sólo 0.004 cm^{-1} , conduce a una barrera de energía (E_a) muy pequeña para un compuesto de este tipo.¹⁰

Centrándonos en los SIMs de Mn^{III} , no fue hasta 2013 cuando publicamos el primer estudio sobre un compuesto Mn^{III} con lenta relajación de la magnetización, en presencia de un campo magnético dc , de fórmula $\text{PPh}_4[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{opbaCl}_2)(\text{py})_2]$.¹¹ Este compuesto posee una anisotropía magnética axial elevada ($D = -3,4 \text{ cm}^{-1}$) y una $E_a = 12,6 \text{ cm}^{-1}$, exhibiendo el fenómeno de lenta relajación. Durante los años siguientes aparecieron nuevos sistemas de Mn^{III} que presentaban también dicho fenómeno¹²⁻¹⁴ si bien, todos estos ejemplos eran complejos octaédricos elongados axialmente. ¿Pero qué ocurre en el caso de los complejos pentacoordinados? ¿Pueden comportarse como SIMs? Utilizaremos como ejemplo el caso de complejos con ligandos porfirina, los cuales predisponen un entorno de coordinación cuadrado. Como veremos, un complejo pentacoordinado presenta una estructura menos distorsionada en comparación con un complejo octaédrico y el desdoblamiento del campo de ligandos es también menor, lo que se traduce en valores más pequeños de los parámetros D , E/D y E_a . Por ello, se llevará a cabo un estudio comparativo del valor de D obtenido teóricamente, con el obtenido a partir de las medidas de HFEPR para especies de diferente geometría para así relacionarlo con el carácter de molécula imán. La técnica de

HFEPR ha permitido estudiar gran cantidad de sistemas con anterioridad, en especial es particularmente relevante en aquellos que contienen el ión Mn^{III} (Tabla 1).

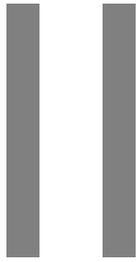
Tabla 1. Parámetros del Hamiltoniano de espín para complejos de Mn^{III} obtenidos por HFEPR.

Entorno	Complejo	D/cm^{-1}	E/cm^{-1}	E/D	g_x	g_y	g_z	ref
MnO_6	$[Mn(dbm)_3]$	-4,35	0,260	0,060	1,99	1,99	1,97	15
	$[Mn(acac)_3]$	-4,52	0,250	0,055	1,99	1,99	1,99	16
	$[Mn(dbm)_2(CH_3OH)_2]Br$	-3,46	0,130	0,037	1,99	1,99	1,99	17
	$[Mn\{(OPPh_2)_2N\}_3]$	-3,4	---	---	---	---	---	12
	$Na_3[Mn(L-tart)_2]$	-3,23	0,032	0,0099	2,00	2,00	2,00	14
MnO_4N_2	$[Mn(dbm)_2(py)_2]ClO_4$	-4,504	0,425	0,094	1,99	1,99	1,98	18
	$Ph_4P[Mn(opbaCl_2)(py)_2]$	-3,421	0,152	0,044	1,99	2,00	1,98	11
MnN_6	$[Mn(terpy)(N_3)_3]$	-3,29	0,51	0,155	2,00	1,98	2,01	19
	$[Mn(taa)]$	-5,90	0,50	0,085	2,00	2,00	2,00	20
	$[Mn(taa)]$	-5,90	0,50	0,085	2,00	2,00	2,00	20
MnN_5X	$[Mn(TPP)(py)Cl]$	-3,0	---	---	2,00	2,00	2,00	21
MnN_4X_2	$[Mn(py_2(NMe)_2F_2)PF_6]$	-4	---	---	---	---	---	22
	$[Mn(cyclam)Br_2]Br$	-1,16	0,0135	0,011	2,01	2,04	2,02	23
MnN_5	$[Mn(DPDME)(N_3)]$	-3,1	< 0,12	0,039	---	---	---	24
	$[Mn(cor)(py)]$	-2,78	0,030	0,011	2,02	2,02	2,00	25
MnN_4X	$[Mn(DPDME)Cl]$	-2,53	<0,013	0,005	---	---	---	24
	$[Mn(TPP)Cl]$	-2,29	0,00	---	2,01	2,01	1,98	26, 27
	$[Mn(Pc)Cl]$	-2,31	0,00	---	2,01	2,01	2,00	26-28
	$[Mn(ODMAPz)Cl]$	-2,33	0,00	---	---	---	1,98	29
	$[Mn(TSP)Cl]$	-3,12	0,00	---	2,00	2,00	2,00	30
	$[Mn(OEP)Cl]$	-2,40	< 0,02	0,008	2,00	2,00	2,00	31
	$[Mn(OEP)Br]$	-1,07	0,00	---	2,01	2,01	1,98	31
	$[Mn(DPDME)Br]$	-1,10	0,00	---	---	---	---	24
MnN_4O	$[Mn(tpfc)(OPPh_3)]$	-2,69	0,030	0,011	1,99	1,99	1,98	32
	$[Mn(TBP_8Cz)] \cdot MeOH$	-2,60	0,015	0,006	2,00	2,00	2,00	33
	$[Mn(OEP)(H_2O)]ClO_4$	-2,3	---	---	2,00	2,00	2,00	31

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S. Y.; Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694.
- (2) Freedman, D. E.; Harman, W. H.; Harris, T. D.; Long, G. J.; Chang, C. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1224.
- (3) Jurca, T.; Farghal, A.; Lin, P. H.; Korobkov, I.; Murugesu, M.; Richeson, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15814.
- (4) Poulten, R. C.; Page, M. J.; Algarra, A. G.; Le Roy, J. J.; López, I.; Carter, E.; Llobet, A.; Macgregor, S. A.; Mahon, M. F.; Murphy, D. M.; Murugesu, M.; Whittlesey, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13640.
- (5) Martínez-Lillo, J.; Mastropietro, T. F.; Lhotel, E.; Paulsen, C.; Cano, J.; De Munno, G.; Faus, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Nellutla, S.; Krzystek, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13737.
- (6) Li, D. P.; Wang, T. W.; Li, C. H.; Liu, D. S.; Li, Y. Z.; You, X. Z. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2929.
- (7) Watanabe, A.; Yamashita, A.; Nakano, M.; Yamamura, T.; Kajiwara, T. *Chem. – A Eur. J.* **2011**, *17*, 7428.
- (8) Magnani, N.; Apostolidis, C.; Morgenstern, A.; Colineau, E.; Griveau, J. C.; Bolvin, H.; Walter, O.; Caciuffo, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1696.
- (9) Mougel, V.; Chatelain, L.; Pécaut, J.; Caciuffo, R.; Colineau, E.; Griveau, J. C.; Mazzanti, M. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 1011.
- (10) Waldmann, O.; Ako, A. M.; Güdel, H. U.; Powell, A. K. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3486.
- (11) Vallejo, J.; Pascual-Álvarez, A.; Cano, J.; Castro, I.; Julve, M.; Lloret, F.; Krzystek, J.; De Munno, G.; Armentano, D.; Wernsdorfer, W.; Ruiz-García, R.; Pardo, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14075.
- (12) Grigoropoulos, A.; Pissas, M.; Papatolis, P.; Psycharis, V.; Kyritsis, P.; Sanakis, Y. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12869.
- (13) Chen, L.; Wang, J.; Liu, Y. Z.; Song, Y.; Chen, X. T.; Zhang, Y. Q.; Xue, Z. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2*, 271.
- (14) Craig, G. A.; Marbey, J. J.; Hill, S.; Roubeau, O.; Parsons, S.; Murrie, M. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 13.
- (15) Barra, A. L.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Abbati, G. L.; Cornia, A.; Fabretti, A. C.; Uytterhoeven, M. G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2329.
- (16) Basler, R.; Tregenna-Piggott, P. L. W.; Andres, H.; Dobe, C.; Gudel, H. U.; Janssen, S.; McIntyre, G. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3377.
- (17) Gatteschi, D.; Sorace, L.; Sessoli, R.; Barra, A. L., *Appl. Magn. Reson.* **2001**, *21*, 299.
- (18) Aromí, G.; Telser, J.; Ozarowski, A.; Brunel, L. C.; Stoeckli-Evans, H. M.; Krzystek, J., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 187.

- (19) Limburg, J.; Vrettos, J. S.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; de Paula, J. C.; Hassan, A.; Barra, A. L.; Duboc-Toia, C.; Collomb, M. N., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1698.
- (20) Kimura, S.; Otani, T.; Narumi, Y.; Kindo, K.; Nakano, M.; Matsubayashi, G., *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *272*, 1102.
- (21) Behere, D. V.; Mitra, S. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 992.
- (22) Albela, B.; Carina, R.; Policar, C.; Poussereau, S.; Cano, J.; Guilhem, J.; Tchertanov, L.; Blondin, G.; Delroisse, M.; Girerd, J. J., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6959.
- (23) Mossin, S.; Stefan, M.; ter Heerdt, P.; Bouwen, A.; Goovaerts, E.; Weihe, H., *Appl. Magn. Reson.* **2001**, *21*, 587.
- (24) Brackett, G. C.; Richards, P. L.; Caughey, W. S., *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 4383.
- (25) Krzystek, J.; Telser, J.; Hoffman, B. M.; Brunel, L. C.; Licoccia, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7890.
- (26) Krzystek, J.; Telser, J.; Pardi, L. A.; Goldberg, D. P.; Hoffman, B. M.; Brunel, L. C., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6121.
- (27) Krzystek, J.; Pardi, L. A.; Brunel, L. C.; Goldberg, D. P.; Hoffman, B. M.; Licoccia, S.; Telser, J., *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **2002**, *58*, 1113.
- (28) Goldberg, D. P.; Telser, J.; Krzystek, J.; Montalban, A. G.; Brunel, L. C.; Barrett, A. G. M.; Hoffman, B. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8722.
- (29) Kimura, S.; Otani, T.; Narumi, Y.; Kindo, K.; Nakano, M.; Matsubayashi, G., *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *272*, 1102.
- (30) Krzystek, J.; Telser, J., *J. Magn. Reson.* **2003**, *162*, 454.
- (31) Krzystek, J.; Telser, J.; Knapp, M. J.; Hendrickson, D. N.; Aromí, G.; Christou, G.; Angerhofer, A.; Brunel, L. C., *Appl. Magn. Reson.* **2001**, *21*, 571.
- (32) Bendix, J.; Gray, H. B.; Golubkov, G.; Gross, Z., *Chem. Commun.* **2000**, 1957.
- (33) Lansky, D. E.; Mandimutsira, B.; Ramdhanie, B.; Clausén, M.; Penner-Hahn, J.; Zvyagin, S. A.; Telser, J.; Krzystek, J.; Zhan, R. Q.; Ou, Z. P.; Kadish, K. M.; Zakharov, L.; Rheingold, A. L.; Goldberg, D. P., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4485.



Capítulo II

Complejos mononucleares precursores

II.1. OBJETIVOS

En este capítulo, se presentan dos ligandos de tipo porfirina y dos complejos mononucleares de manganeso(III), obtenidos a partir de ellos, los cuales presentan una esfera de coordinación constituida por cuatro N de tipo porfirínico y un ligando haluro, que serán utilizados como punto de partida para el estudio del efecto de las estructuras molecular y electrónica en la anisotropía magnética e, indirectamente, en el comportamiento de molécula imán. Los compuestos estudiados presentan las siguientes fórmulas: Ligandos: H_2TPP , $H_2TCPP-Me_4$. Complejos: $[Mn(TPP)Cl]$ (**1**), $[Mn(TCPP-H_4)Cl]$ (**2**). $[Mn(TPP)(H_2O)_2]BPh_4$ (**3**) y $[Mn(TPP)(H_2O)_2]ClO_4$ (**4**) (donde H_2TPP = 5,10,15,20-mesotetrafenilporfirina y $H_2TCPP-Me_4$ = tetrametil-4,4',4'',4'''-(porfirin-5,10,15,20-tetrail)tetrabenzoato (Figura 1).

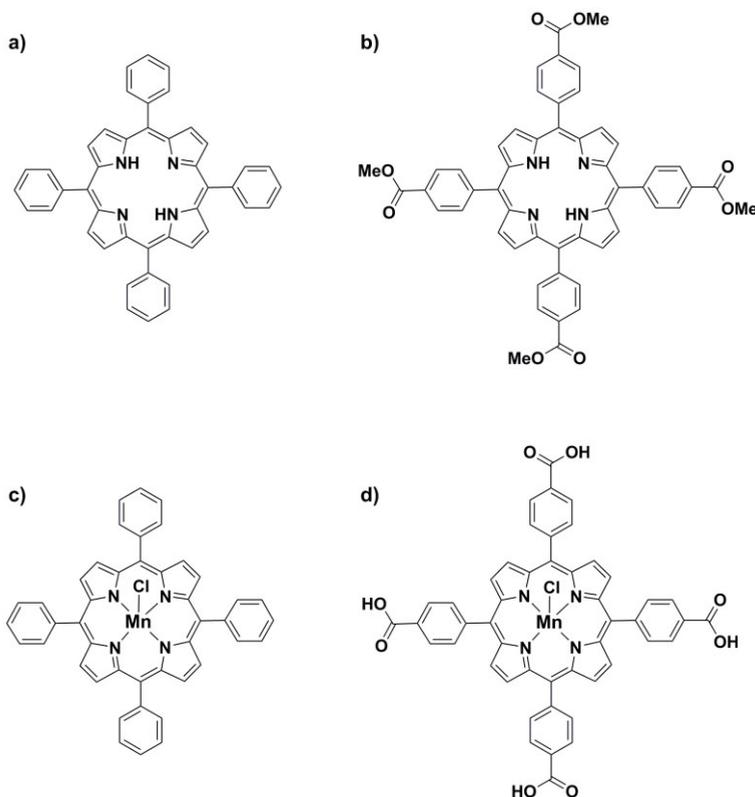


Figura 1. Estructura de los ligandos H_2TPP (a) y $H_2TCPP-Me_4$ (b) y los correspondientes complejos mononucleares **1** (c) y **2** (d).

Los compuestos **1** y **2** presentan un mismo entorno de coordinación con un ligando cloruro en posición axial y cuatro N del ligando porfirina constituyendo el plano ecuatorial del ion metálico (Figura 1). El carácter tetradentado de estos ligandos y su disposición en el plano favorece, a priori, una geometría de coordinación cuadrada, pudiendo ser distorsionada, hasta cierto punto, por los ligandos colocados en las posiciones axiales. Si bien la síntesis de **1** y **2** ya habían sido descritas con anterioridad, así como la estructura cristalina y la dependencia térmica de la susceptibilidad magnética de **1**, el estudio de las propiedades magnéticas dinámicas (*ac*) quedaba aún en el aire. En este sentido, su geometría y la elevada anisotropía del ion manganeso(III) los convertía en claros candidatos a mostrar un comportamiento de molécula imán. Por ello, se sintetizaron y caracterizaron de nuevo para completar su estudio magnético. Además, con el objetivo de establecer correlaciones magneto–estructurales y buscar una conexión entre éstas y el comportamiento de SIM, se emplearán como precursores para la obtención de nuevas moléculas imán.

II.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II.2.1. Síntesis y Caracterización

II.2.1.1. Síntesis de los ligandos H_2TPP y $H_2TCPP-Me_4$

El ligando H_2TPP se encuentra disponible comercialmente y el ligando $H_2TCPP-Me_4$ fue obtenido a partir del procedimiento descrito en la bibliografía basado en la reacción de condensación entre el *p*-formilbenzoato y el pirrol en medio ácido propiónico (Figura 2).¹

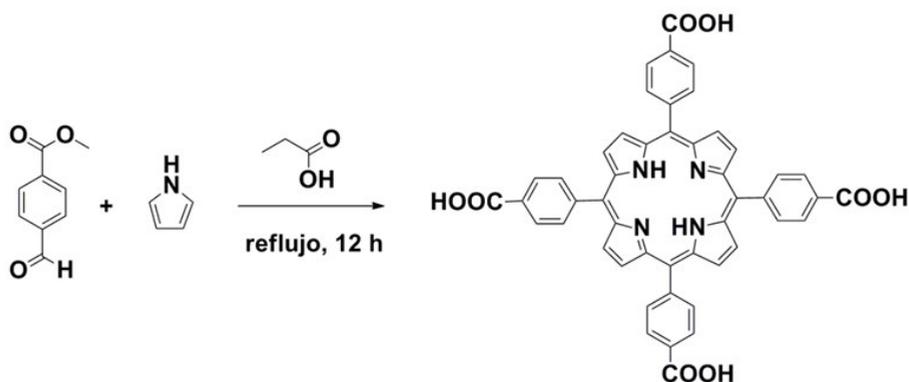


Figura 2. Síntesis del ligando $H_2TCPP-Me_4$.

II.2.1.2. Caracterización del ligando H₂T CPP–Me₄

La caracterización del ligando se llevó a cabo mediante análisis elemental, espectroscopia infrarroja, RMN-¹H y RMN-¹³C. Los valores teóricos del análisis elemental se dan entre paréntesis y el espectro RMN-¹H se obtuvo en CDCl₃.

Análisis elemental (%) para C₅₂H₃₈N₄O₈: C, 73,84 (73,75); H, 4,74 (4,52); N, 6,54 (6,62).

IR (ATR, ν_{máx}/cm⁻¹): 3400 (N–H), 2902 (CH_{alifático}), 1722 (C=O), 1602 (C=C), 1280 (C–O).

RMN-¹H (300 MHz, δ/ppm): 8.80 (s, 8H, β–H), 8.44 (d, 8H, Ph), 8.30 (d, 8H, Ph), 4.10 (s, 12H, CO₂CH₃), 2.81 (s, 2H, NH).

II.2.1.3. Síntesis del complejo [Mn(TPP)Cl] (1)

En un matraz de fondo redondo se introdujeron 4,50 g de Mn(AcO)₂·4H₂O (18,4 mmol), 1,0 g de AcONa (12,2 mmol) y 100 mL de DMF. La mezcla se mantuvo a reflujo durante una hora obteniendo una disolución verde oscura que se dejó enfriar a temperatura ambiente. A continuación, se adicionaron 100 mL de una disolución acuosa saturada de NaCl y la disolución se mantuvo en baño de hielo y con agitación durante una hora hasta que finalizó la precipitación de un sólido verde. El precipitado anterior se separó por filtración a vacío y se lavó con metanol para eliminar el exceso de NaCl. La disolución verde resultante se enfrió en baño de hielo y, manteniendo la agitación, se adicionó HCl concentrado gota a gota hasta que finalizó la precipitación del producto que se separó por filtración. Finalmente el sólido se recristalizó en acetona y la disolución resultante se dejó evaporar a temperatura ambiente, obteniendo así un sólido de color verde azulado que se filtró y se dejó secar al aire hasta peso constante.

II.2.1.4. Síntesis del complejo [Mn(TCPP–H₄)Cl] (2)

En un matraz de fondo redondo se introdujeron 2,5 g del ligando H₂T CPP–Me₄ (2,95 mmol), 4,5 g de MnCl₂·4H₂O (36,0 mmol) y 150 mL de DMF. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 6 horas obteniendo una disolución verde oscura que se dejó enfriar a temperatura ambiente. A continuación se adicionaron 200 mL de agua y el precipitado formado se filtró y lavó con 50 mL de agua adicionales. El sólido negro obtenido se disolvió en CHCl₃ y se lavó tres veces con agua. La fase orgánica se secó sobre MgSO₄ anhidro y se eliminó el disolvente por evaporación. Como resultado se obtuvo un sólido negro correspondiente al precursor con grupos éster, [Mn(TCPP–Me₄)Cl] (m = 2,20 g, R = 80%).

En una segunda etapa, el éster obtenido (1,85 g, 1,97 mmol) se suspendió en 90 mL de una mezcla THF/MeOH/H₂O 1:1:1 que contenía además 6,5 g de KOH (115,8 mmol). La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 12 h y tras enfriar a temperatura ambiente, THF y MeOH fueron eliminados por evaporación. Se adicionaron 150 mL de agua a la fase acuosa resultante y se mantuvo a reflujo hasta disolución completa del sólido. Entonces, la disolución resultante se acidificó con 30 mL de HCl al 37%. El sólido verde oscuro obtenido se filtró, se lavó con agua y se dejó secar al aire hasta peso constante (m = 1,50 g, R = 87%).

II.2.1.5. Síntesis de los complejos [Mn(TPP)(H₂O)₂]X [X = BPh₄ (3), ClO₄ (4)]

Se disolvieron 140,0 mg de [Mn(TPP)Cl] (0,2 mmol) en 30 mL de metanol. A continuación, se adicionaron gota a gota y bajo agitación 10 mL de una disolución metanólica que contenía 62,0 mg de AgClO₄ (0,30 mmol). El precipitado blanco formado (AgCl) se separó por filtración y la disolución resultante, de color marrón, se dejó evaporar a temperatura ambiente. Tras varios días se obtuvieron cristales de color negro del compuesto **3** que se filtraron y se dejaron secar al aire hasta peso constante.

Para la síntesis del compuesto **4**, se siguió el mismo procedimiento, pero, una vez separado el precipitado de AgCl, se adicionó 20 mL de una disolución metanólica que contenía 128,0 mg de NaBPh₄ (0,30 mmol). Tras varios días, se obtienen cristales de color negro que se filtraron y se dejaron secar al aire hasta peso constante.

II.2.1.6. Caracterización de los complejos 1–4

Una primera caracterización de estos compuestos se realizó mediante análisis elemental (C, H, N) y microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX) (Mn y Cl), que confirmaron la composición esperada (Tabla 1).

Tabla 1. Datos físico–químicos [a] de los compuestos 1–4.

Complejo	R [%] ^[a]	Mn/Cl ^[b]	C [%]	H [%]	N [%]
1	80	1,03	75,27	4,25	7,87
			(75,16)	(4,01)	(7,97)
2	87	1,10	65,74	3,40	6,22
			(65,58)	(3,21)	(6,37)
3	70	—	79,98	5,31	5,39
			(79,84)	(5,12)	(5,48)
4	80	1,08	65,92	4,29	6,84
			(65,80)	(4,02)	(6,98)

^[a]Rendimiento de la reacción. ^[b]Relación obtenida mediante análisis EDX acoplado a un microscopio electrónico de barrido. Los valores teóricos del análisis elemental se dan entre paréntesis.

Dado que las estructuras cristalinas de los compuestos **1**, **3** y **4** ya eran conocidas, se verificó que las nuevas muestras correspondían con las precedentes mediante difracción de Rayos–X en polvo (Figura 3).

Los espectros obtenidos coincidían, tanto en intensidad como en posición de los picos con los difractogramas teóricos obtenidos a partir de los ficheros cif ya publicados,^{2–4} confirmando la isoestructuralidad de todos los cristales.

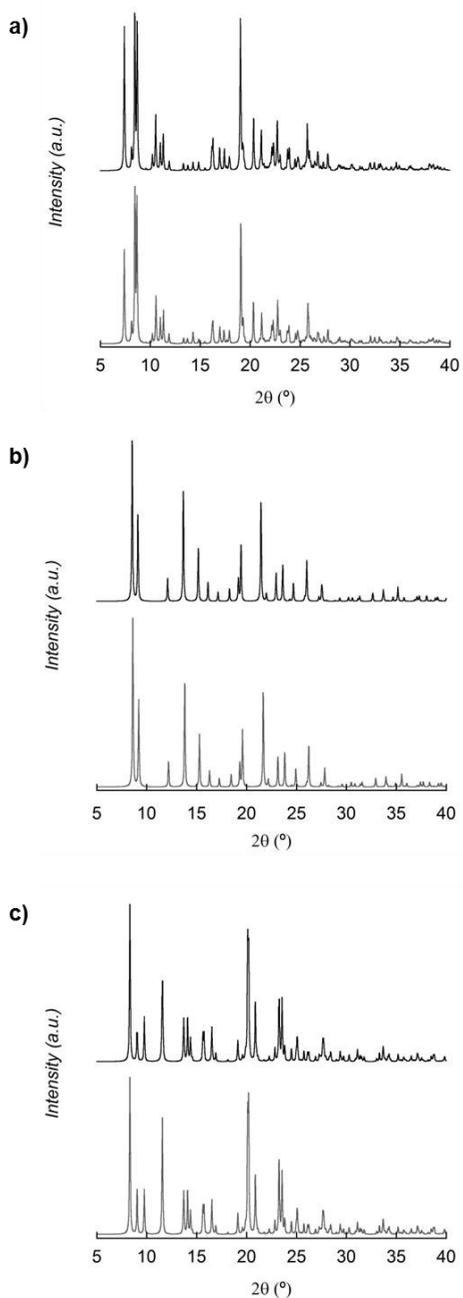


Figura 3. Difractogramas de Rayos-X en polvo de los compuestos **1** (a), **3** (b) y **4** (c) en el rango de 2θ entre $5\text{--}40^\circ$. Difractograma experimental línea negra (parte superior) y teórico línea gris (parte inferior).

II.2.2. Estructuras Cristalinas

A continuación se describe la estructura cristalina de los complejos **1**, **3** y **4**. Dado que ésta es conocida,²⁻⁴ no se hará una descripción detallada las mismas y únicamente se comentarán aquellos datos más relevantes para la discusión de las propiedades magnéticas y electrónicas. La estructura de las entidades en **1**, y **3** y **4** se muestra en las figuras 4–9. Para el compuesto **2** no ha sido posible la resolución de su estructura por difracción de Rayos X de monocristal, no obstante se hará referencia al estudio de sus propiedades magnéticas en esta memoria más adelante.

[Mn(TPP)Cl] (1). El grupo espacial de **1** es centrosimétrico, cristalizando en el sistema monoclinico, en el grupo $P2_1/m$. La estructura del compuesto **1** consiste en entidades mononucleares pentacoordinadas neutras de manganeso(III) donde la geometría de la esfera de coordinación del ion Mn(III) puede describirse como una pirámide de base cuadrada ligeramente distorsionada con una simetría aproximada C_{4v} ($\tau = 0,09$) (Figura 4).⁵ Los átomos de N de los grupos pirrol ocupan el plano ecuatorial y un ligando cloruro se sitúa en posición axial (MnN_4Cl). El plano basal no muestra una distorsión significativa respecto a la planaridad, si bien el átomo de Mn se encuentra desplazado respecto al plano MnN_4 (0,275 Å). En **1**, las distancias metal–ligando ecuatoriales son más cortas que la distancia axial, como es de esperar en el caso de un ión Mn^{III} de configuración d^4 de alto espín que presenta el Efecto Jahn–Teller.

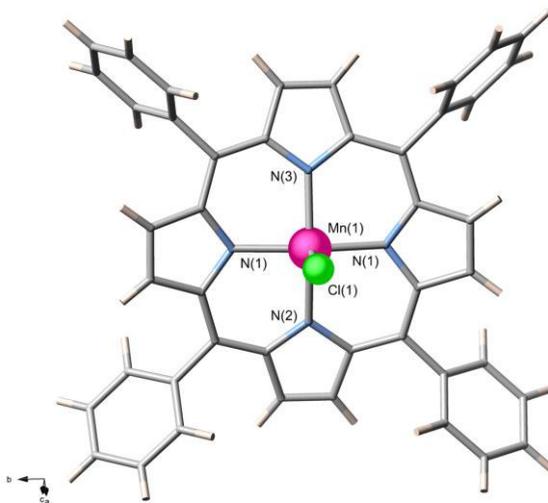


Figura 4. Estructura del compuesto 1.

Además, las distancias Mn–N, comprendidas entre 1,995(7)–2,020(7) Å y la distancia Mn–Cl [2,381(3) Å] presentan valores similares a otros complejos disponibles en la bibliografía.^{6–14}

Por otra parte, existen interacciones C–C en **1** entre los átomos C(22) de dos grupos *meso* fenilo de las dos entidades que componen la celda [$d(\text{C}(22)\text{--C}(22)) = 3,722 \text{ \AA}$] (Figura 5). Además, la distancia intermetálica más corta es 9,513 Å. Por tanto, ambos tipos de interacciones intermoleculares no deben ser eficientes para la transmisión del canje magnético.

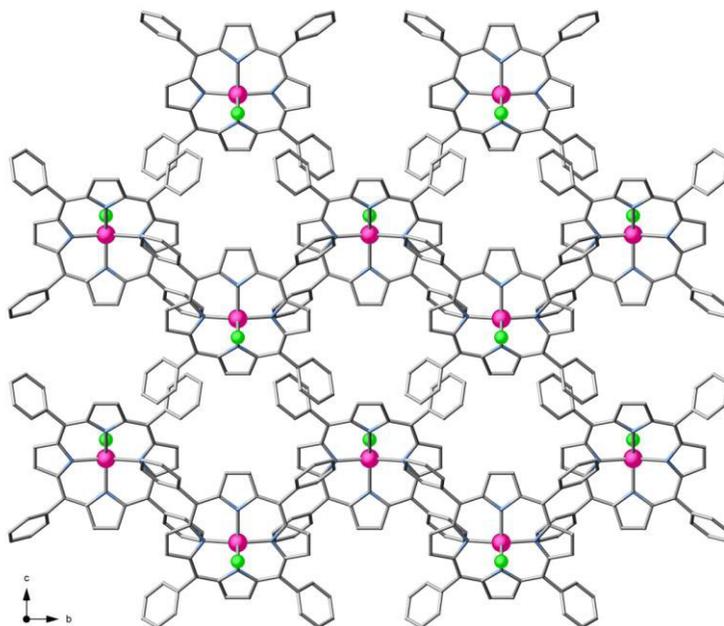


Figura 5. Vista del empaquetamiento en **1** donde se observan las interacciones entre los anillos meso fenilo.

[Mn(TPP)(H₂O)₂]BPh₄ (3**).** El grupo espacial de **3** es centrosimétrico, cristalizando en el sistema tetragonal, en el grupo I-4. La estructura del compuesto **3** consiste en entidades mononucleares hexacoordinadas catiónicas de manganeso(III), donde la geometría de la esfera de coordinación del ion Mn(III) puede describirse como un octaedro elongado axialmente (simetría D_{4h}) con los átomos de N de los grupos pirrol ocupando el plano ecuatorial y dos moléculas de agua en las posiciones axiales dando lugar a un entorno

MnN₄O₂ (Figura 6). La carga del complejo es compensada con un ión tetrafenilborato. El átomo de Mn se encuentra perfectamente insertado en el plano MnN₄ y constituye un centro de inversión. En **3**, las distancias metal–ligando ecuatoriales son más cortas que las distancias axiales, como es de esperar en el caso de un ión Mn^{III} de configuración d⁴ de alto espín que presenta el Efecto Jahn–Teller.

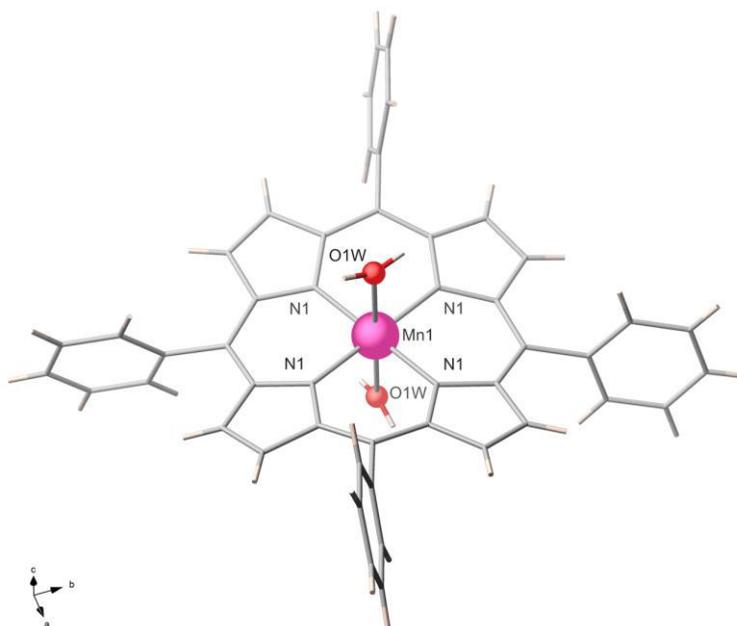


Figura 6. Estructura de la entidad cationica $[\text{Mn}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ en el compuesto **3**. Para mayor claridad se ha omitido el anión tetrafenilborato.

Respecto a los valores de los ángulos de enlace del ión metálico en los anillos quelato de 6 miembros todos ellos están alrededor de 90° y el ángulo correspondiente a los ligandos axiales O–Mn–O es 180°, tal y como se espera para un octaedro elongado tetragonalmente con una simetría ideal D_{4h} . Las distancias Mn–N, comprendidas entre 2,0106(10) y 2,0107(10) Å y las distancias Mn–Ow [2,2472(15) Å] presentan valores normales, teniendo en cuenta complejos similares disponibles en la bibliografía.^{6–16}

Por otra parte, la estructura de **3** se estabiliza por la existencia de interacciones C–C entre los átomos C(13) y C(14) de dos de los anillos fenilo del tetrafenilborato con los carbonos C(8) y C(7) de dos grupos *meso* fenilo de dos moléculas de porfirina vecinas, siendo dichas distancias de 3,642 Å y 3,756 Å, respectivamente (Figura 7). Además, la

distancia intermetálica más corta es 11,777 Å. Por tanto, ambos tipos de interacciones intermoleculares no deben ser eficientes para la transmisión del canje magnético.

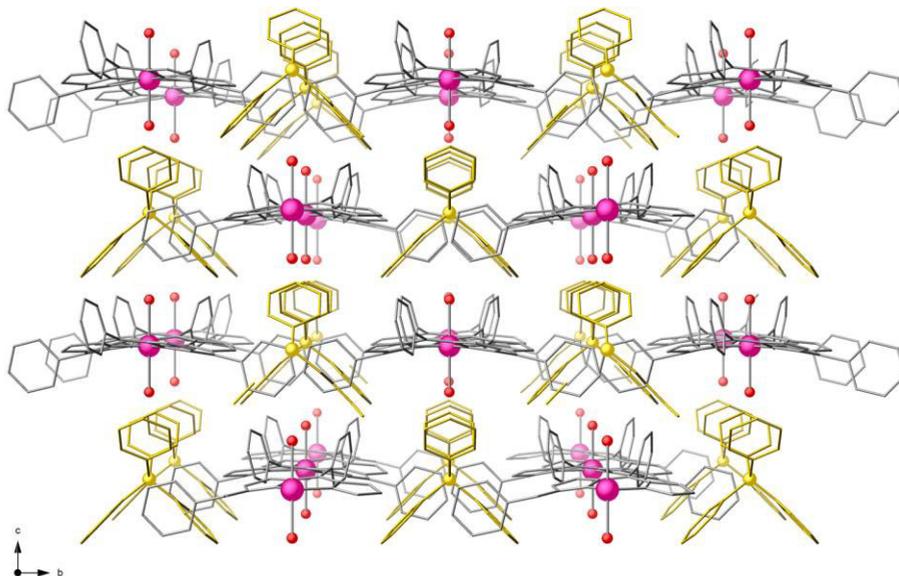


Figura 7. Vista del empaquetamiento en **3** donde se observan las interacciones entre los anillos meso fenilo y los anillos del anión tetrafenilborato. Los aniones tetrafenilborato se muestran en amarillo.

[Mn(TPP)(H₂O)₂]ClO₄ (4). El grupo espacial de **4** es centrosimétrico, cristalizando en el sistema monoclinico, en el grupo P2₁/m. La estructura del compuesto **4** consiste en entidades mononucleares hexacoordinadas catiónicas de manganeso(III) donde la geometría de la esfera de coordinación del ion Mn(III) puede describirse como un octaedro distorsionado elongado axialmente (simetría *D*_{4h}) con los átomos de N de los grupos pirrol ocupando el plano ecuatorial y dos moléculas de agua en las posiciones axiales (MnN₄O₂) (Figura 8). La carga del complejo está compensada por un anión perclorato. El átomo de Mn se encuentra perfectamente insertado en el plano MnN₄ y constituye un centro de inversión. En **4**, las distancias metal–ligando ecuatoriales son más cortas que la distancia axial, como es de esperar en el caso de un ión Mn^{III} de configuración *d*⁴ de alto espín que presenta el Efecto Jahn–Teller. Respecto a los valores de los ángulos de enlace del ión metálico en los anillos quelato de 6 miembros varían en un rango muy pequeño (alrededor de 90°) y el ángulo correspondiente a los ligandos axiales O–Mn–O es 180°, todos ellos similares a los esperados para un octaedro tetragonalmente elongado con una simetría

ideal D_{4h} . El resumen de los datos cristalográficos, así como las distancias y ángulos del entorno de coordinación, se presentan en las tablas 2 y 3, respectivamente. Las distancias Mn–N, comprendidas entre 2,001(2) Å y 2,007(2) Å y las distancias Mn–O [2,271(2) Å] presentan valores similares a otros complejos disponibles en la bibliografía.^{6–16}

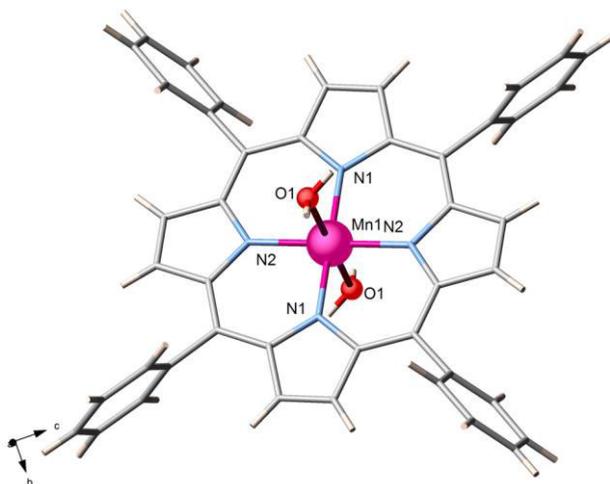


Figura 8. Estructura de la entidad catiónica $[\text{Mn}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ en el compuesto **4**. Para mayor claridad se ha omitido el anión perclorato.

Por otra parte, existen interacciones C–C en **4** entre los átomos C(16B)–C(14B) y C(13)–C(18B) de dos grupos fenilo de dos entidades diferentes [$d(\text{C}16\text{B})\text{--C}14\text{B}) = 3,497$ Å y $d(\text{C}13)\text{--C}(18\text{B})) = 3,427$ Å] (Figura 9). Además, la distancia intermetálica más corta es 8,193 Å. Por tanto, ambos tipos de interacciones deben ser lo suficientemente pequeñas como para no influir en la transmisión del canje magnético.

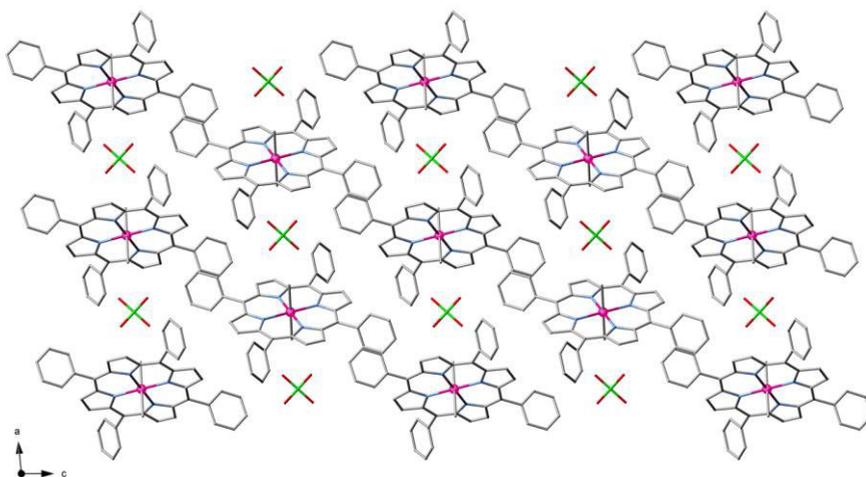


Figura 9. Vista del empaquetamiento en **4** donde se observan las interacciones entre los anillos meso fenilo.

II.2.3. Modelos Teóricos

En este apartado, vamos a discutir los posibles modelos teóricos que se podrían usar para analizar los comportamientos magnéticos experimentales de los complejos estudiados de manganeso(III). Ya hemos dado unas pautas sobre este punto en la introducción, pero aquí vamos a hacerlo con más profundidad, sentando las bases de los estudios realizados sobre la gran mayoría de compuestos presentados en la memoria.

Como ya se mencionó anteriormente, el ion libre manganeso(III) de espín alto presenta una configuración electrónica d^4 y un estado fundamental descrito por un término 5D . El estado excitado más próximo descrito por un término 3H se sitúa a unos 20.000 cm^{-1} y, puesto que a temperatura ambiente está totalmente despoblado, puede ser excluido de este estudio. Cuando este ion metálico forma parte de un compuesto de coordinación y su esfera de coordinación corresponde a un a geometría de un octaedro ideal, el estado 5D se desdobla en dos estados con contribución orbital, uno 5E_g y uno $^5T_{2g}$ (Figura 10). Al mismo tiempo el estado 3H sufre también un desdoblamiento en diferentes estados, donde el estado $^3T_{1g}$ sufre una fuerte estabilización que lo acerca significativamente al estado fundamental. Por ello, este estado que en un principio no debería de jugar ningún papel en las propiedades magnéticas del estado fundamental, ahora puede mezclar significativamente con éste induciéndole una anisotropía magnética, o mejor, un desdoblamiento a campo cero. Si la esfera de coordinación deja de ser idealmente octaédrica por una distorsión axial Jahn–Teller, habitual en los complejos de manganeso(III), para llegar a una simetría local D_{4h} , los estados 5E_g y $^5T_{2g}$ se desdoblarán en los estados $^5B_{1g}$ (estado fundamental), $^5A_{1g}$, $^5B_{2g}$ y 5E (Figura 10). Una distorsión rómbica diferenciando los ejes de coordinación del plano ecuatorial dos a dos, provocaría la pérdida del eje de simetría C_4 y llevaría a una simetría molecular C_{2v} . En este caso, los estados perderían la simetría “gerade” y el estado 5E_g se desdoblaría en uno 5B_2 y otro 5A_2 . Como resultado final de las dos últimas reducciones de simetría, los estados quintupletes excitados se situarían a alrededor de $20.000\text{--}25.000\text{ cm}^{-1}$ del estado fundamental y un estado triplete sería el primer estado excitado (Figura 10). Tanto, los estados excitados quintupletes como los tripletes pueden mezclar con el estado fundamental por medio de un operador de acoplamiento espín–órbita (SOC). Debido a la notable separación energética entre el estado fundamental y los excitados más próximos, o de otro modo, como el estado fundamental carece de momento orbital, este acoplamiento, o interacción de estados, será moderado y se hablará de un acoplamiento de segundo orden. Este acoplamiento SOC se

encarga de inducir un *zfs* en el estado fundamental del complejo de manganeso(III). La contribución de cada uno de los estados excitados al *zfs* fue evaluada analíticamente por J. Krzystek y *col.*⁶ y, posteriormente, aplicada a sistemas reales por B. Albelá y *col.*¹⁷ La expresión que relaciona la componente global axial del *zfs* con sus diferentes contribuciones se resume en la siguiente ecuación:

$$D = -\frac{\lambda^2}{2} \left[\frac{8 \sin^2 \theta}{E(1^5A_1)} + \frac{8 \cos^2 \theta}{E(2^5A_1)} - \frac{2}{E(5B_2)} - \frac{2}{E(5A_2)} + \frac{4}{E(3E)} \right] \quad (II.1)$$

siendo λ la constante de acoplamiento espín-órbita del complejo de manganeso(III), cuyo valor absoluto es ligeramente menor a la del ion libre, y θ , un valor que oscila entre 0 y 90° e indica el grado de mezcla entre los dos estados $5A_1$.

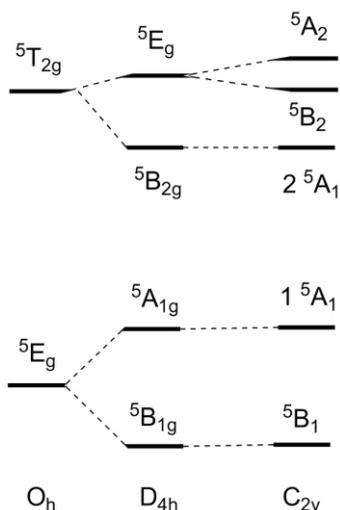


Figura 10. Diagrama de desdoblamiento de los términos cuando la simetría baja desde O_h hasta C_{2v} .

II.2.4. Espectroscopia HFEPR

Una de las ventajas de la espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR) es su alta sensibilidad, su directa relación con la estructura electrónica del estado fundamental y, en ocasiones, también con la de estados excitados próximos, y su menor ambigüedad respecto a las medidas clásicas de susceptibilidad magnética. Esta técnica ha sido de gran importancia en el estudio del zfs de algunos iones metálicos, principalmente en compuestos de manganeso(III). Dado los grandes valores de zfs axial (D) en estos últimos sistemas, se requiere el uso de fuentes más energéticas de las convencionales (frecuencias mayores) y campos magnéticos muy elevados. En estos casos, la técnica se pasa a denominar HFEPR (High Field–EPR). Aun así, esta técnica permite obtener mucha información, como el tipo de estado fundamental, el signo del parámetro D y una buena estimación de la proporción E/D .¹⁸ Por ello, se ha llevado a cabo un estudio de HFEPR sobre algunos de los compuestos presentados en esta memoria, a modo de ejemplo, puesto que, dada la similitud estructural entre los compuestos, los resultados son bastante similares entre sí.

Como punto de partida, se toma como referencia el compuesto **1**, complejo pentacoordinado cuyo HFEPR ya ha sido descrito con anterioridad.⁸ El valor de D obtenido para este compuesto mediante HFEPR es negativo y pequeño ($-2,29 \text{ cm}^{-1}$) dada la poca distorsión de la geometría molecular y el poco desdoblamiento generado por el ión cloruro axial.

II.2.5. Cálculos CAS y NEVPT2 de los Parámetros *zfs*

La estimación de los parámetros del *zfs* fue realizada mediante cálculos CAS y NEVPT2.¹⁹⁻²¹ Los cálculos permiten obtener los resultados que se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Contribuciones del cuadruplete (D_0) y de los tripletes (D_T) más significativas al parámetro axial del *zfs* y energías para los compuestos **1**, **3** y **4** obtenidas a partir del cálculo NEVPT2.

Compuesto	1	3	4
D (cm ⁻¹) ^a	-3,257	-3,366	-3,427
D (cm ⁻¹)	-3,295	-3,418	-3,472
E/D (cm ⁻¹)	0,097	0,000	0,007
$g_{average}$	1,989	1,99	1,990
$E(Q)$ (cm ⁻¹)	27172	28648	29517
$E(T_1)$ (cm ⁻¹)	15659	15645	16508
$E(T_2)$ (cm ⁻¹)	16087	15645	16951
D_0 (cm ⁻¹)	-0,758	-0,764	-0,746
D_{SO} (cm ⁻¹)	-2,842	-2,920	-2,970
D_{SS} (cm ⁻¹) ^a	-0,453	0,498	-0,503
D_0 (%)	26,7	26,2	25,1
D_T (%)	73,3	73,8	74,9

^a Método CAS. El resto de valores se obtienen por el método NEVPT2.

Los valores de D son negativos para los compuestos **1**, **3** y **4**. Dicho valor proviene principalmente de un acoplamiento espín-órbita (D_{SO}). El compuesto **1** presenta el valor de D más pequeño de los tres, sin embargo, es mucho mayor del que se espera según los resultados experimentales. En todos ellos, el valor de E/D es muy pequeño, indicando que existe poca distorsión del plano ecuatorial de la esfera de coordinación. Tanto es así, que para el complejo **3**, donde las distancias ecuatoriales son idénticas [$d(\text{Mn}-\text{N}) = 2,0107 \text{ \AA}$] se obtiene un valor de E/D igual a cero. Los complejos **1** y **4** presentan distancias menos similares entre sí, [$d(\text{Mn}-\text{N}) = 1,999-2,033 \text{ \AA}$ (**1**) y $2,001-2,007 \text{ \AA}$ (**4**)] pero no lo suficiente como para exhibir una distorsión significativa, lo que se traduce en un valor de E/D muy pequeño pero distinto de cero.

La contribución al parámetro D del acoplamiento espín-órbita es mayoritaria. De ésta, los estados quintupletes y tripletes contribuyen en el mismo sentido, sin embargo, los

estados tripletes lo hacen en mayor medida, ya que ellos están más cercanos al estado fundamental, como se preveía en la discusión cualitativa precedente. Veremos que esta situación se repite a lo largo de la memoria. Así, se observa que, en estos tres compuestos, cuando los estados excitados se encuentran más alejados del fundamental sus contribuciones se debilitan, tal y como sugiere la ecuación II.1. Si bien, aquí y en el resto de la memoria, los valores calculados de los parámetros que definen el *zfs* casan bien con los experimentales, en el caso de **1** hay una discrepancia y es la única que hemos encontrado.

Cálculos DFT para evaluar las componentes axial y rómbica del *zfs* también son habituales. Ellos son prácticos y rápidos, en comparación con sus homólogos CAS y NEVPT2. Sin embargo, aunque son capaces de reproducir las tendencias, los valores del parámetro *D* son menores que los encontrados experimentalmente. Diferentes justificaciones se han dado de ello, pero esta discrepancia está principalmente asociada a la dificultad de evaluar de manera precisa y rápida la energía de los estados excitados. Esto es especialmente grave en la evaluación de la energía de estados excitados de diferente multiplicidad a la del fundamental. Sin embargo, estos cálculos, por su valor cualitativo son de gran ayuda para comparar familias de compuestos. Nosotros hemos hecho lo mismo con estos tres compuestos y otros presentados a lo largo de la memoria, utilizando la aproximación basada en “quasi-restricted orbitals” (QRO). Según estos resultados, y de acuerdo con el experimental, únicamente el compuesto **1** presentaría un claramente más débil *zfs*. La discrepancia encontrada en los métodos post-Hartree-Fock es causada por la dificultad en la elección del modo en cómo hacer estos. Para realizar estos cálculos, se elige un conjunto de orbitales llenos y vacíos que acogerán un número definido de los electrones situados en la región de valencia. Para el cálculo del *zfs*, es habitual escoger los cinco orbitales *d* (posibles orbitales magnéticos) del metal de transición y el número de electrones que los ocupan en la configuración estable del ion metálico. Este conjunto conforma el llamado el espacio activo, de ahí el nombre de CAS para los cálculos. Así, en nuestro caso, escogeríamos cinco orbitales y cuatro electrones. Los estados excitados y fundamental se generan así a través de las diferentes combinaciones de situar los electrones en estos orbitales. Esta elección suele dar buenos resultados del *zfs*. Pero, si una buena descripción requiere de un espacio activo diferente, sus resultados serán erróneos. En **1** los orbitales del espacio activo elegido son orbitales muy localizados sobre el ion metálico, no teniendo en cuenta posibles deslocalizaciones electrónicas sobre los ligandos, a las cuales apuntan los resultados DFT. Por ello, hemos ampliado el espacio activo a 8 orbitales y 6 electrones, incluyendo orbitales cercanos con gran participación de

los átomos dadores de los ligandos coordinados. Los resultados ($D = -2,27 \text{ cm}^{-1}$ y $E/D = 0,149$) sí coinciden ahora con los experimentales. Como conclusión, decir que manejar correctamente cálculos de este tipo no es una tarea sencilla, y verificar que poseemos un resultado correcto es difícil y, a veces, inabordable. En resumen, hay que tener cuidado.

Estos resultados justifican porqué un complejo pentacoordinado presenta un menor valor del parámetro D si lo comparamos con un complejo octaédrico.

II.2.6. Análisis del Comportamiento de Molécula Imán

Los valores negativos de D obtenidos para los tres compuestos ponen de manifiesto la existencia de una significativa anisotropía magnética axial. Por consiguiente, estos compuestos podrían exhibir una lenta relajación de la magnetización, como ya sea observado en algunos complejos mononucleares octaédricos de Mn^{III} de alto espín.²²⁻²⁴ No obstante, y como veremos a continuación, los complejos pentacoordinados, como los compuestos **1** y **2**, pueden manifestar dicho comportamiento, si bien, puede no ser posible observar el máximo de la señal fuera de fase puesto que aparece a una temperatura por debajo de 2 K.

Las medidas de susceptibilidad magnética en presencia de un campo alternante (ac) para **1-4** únicamente proporcionan máximos fuera de fase en el caso de los compuestos **3** y **4**, los cuales se me muestran en las figuras 11 y 12, respectivamente.

En ambos existe una fuerte dependencia de χ' y χ'' con la frecuencia por debajo de la temperatura de bloqueo. Ninguno de los compuestos mostró señales fuera de fase de la susceptibilidad magnética (χ''_{M}) en ausencia de un campo dc aplicado, por lo que se comportan como imanes moleculares (SIMs) únicamente en presencia de campo magnético aplicado.

La lenta relajación magnética de **3** y **4** se analizó mediante la ecuación de Arrhenius (ecuación I.4 y figuras 13 y 14) y el modelo de Debye²⁵ (gráficos Cole–Cole, ecuación I.5 y figuras 15 y 16), lo que permitió obtener los tiempos de relajación (τ_0), la energía de activación (E_a) y el valor de α , parámetro que informa sobre la distribución de procesos de relajación en la muestra. Los valores obtenidos se resumen en la tabla 3.

La representación gráfica de χ''_{M} frente a χ'_{M} a diferentes temperaturas se muestra en las figuras 15 y 16. Todos ellos tienen forma de semicírculo *cuasi*-perfecto cuando se aplica

un campo magnético dc , poniéndose de manifiesto en los pequeños valores encontrados de α , indicando que existe un único proceso de relajación a las temperaturas analizadas.²⁶

La variación de los tiempos de relajación con la temperatura sigue una ley de Arrhenius (Figuras 13 y 14) característica de un mecanismo Orbach, sin la presencia de ningún otro tipo de relajación (Raman, fonones y/o efecto túnel). En general, los valores obtenidos de τ_0 y E_a son similares y del orden de los observados en otros SIMs de Mn^{III} octaédricos.²²⁻²⁴

Tabla 3. Datos magnéticos obtenidos de las medidas ac para los compuestos **3** y **4**.

Compuesto	$\tau_0^{[d]}$ (s)	$E_a^{[e]}$ (cm^{-1})	$\alpha^{[f]}$	$\chi_T^{[g]}$ ($cm^3 mol^{-1}$)	$\chi_S^{[h]}$ ($cm^3 mol^{-1}$)
3^a	$4,95 \cdot 10^{-7}$	10,2	0,074 (2,5 K)	0,720 (2,5 K)	0,842 (2,5 K)
			0,045 (3,0 K)	0,237 (3,0 K)	0,258 (3,0 K)
3^b	$3,94 \cdot 10^{-7}$	16,4	0,185 (3,0 K)	0,691 (3,0 K)	0,161 (3,0 K)
			0,116 (3,5 K)	0,154 (3,5 K)	0,633 (3,5 K)
3^c	$1,38 \cdot 10^{-7}$	19,7	0,255 (3,0 K)	0,599 (3,0 K)	0,153 (3,0 K)
			0,199 (3,5 K)	0,565 (4,5 K)	0,162 (3,5 K)
			0,134 (4,0 K)	0,525 (4,0 K)	0,180 (4,0 K)
4	$4,60 \cdot 10^{-8}$	8,7	0,110 (2,75 K)	0,730 (2,75 K)	0,190 (2,75 K)

Resultados obtenidos para un campo dc aplicado de 1.000 (a), 3.000 (b) y 5.000 G (c). ^[d]Factor pre-exponencial. ^[e]Barrera de energía. ^[f]Parámetro del Cole-Cole. ^[g]Susceptibilidad isoterma. ^[h]Susceptibilidad adiabática.

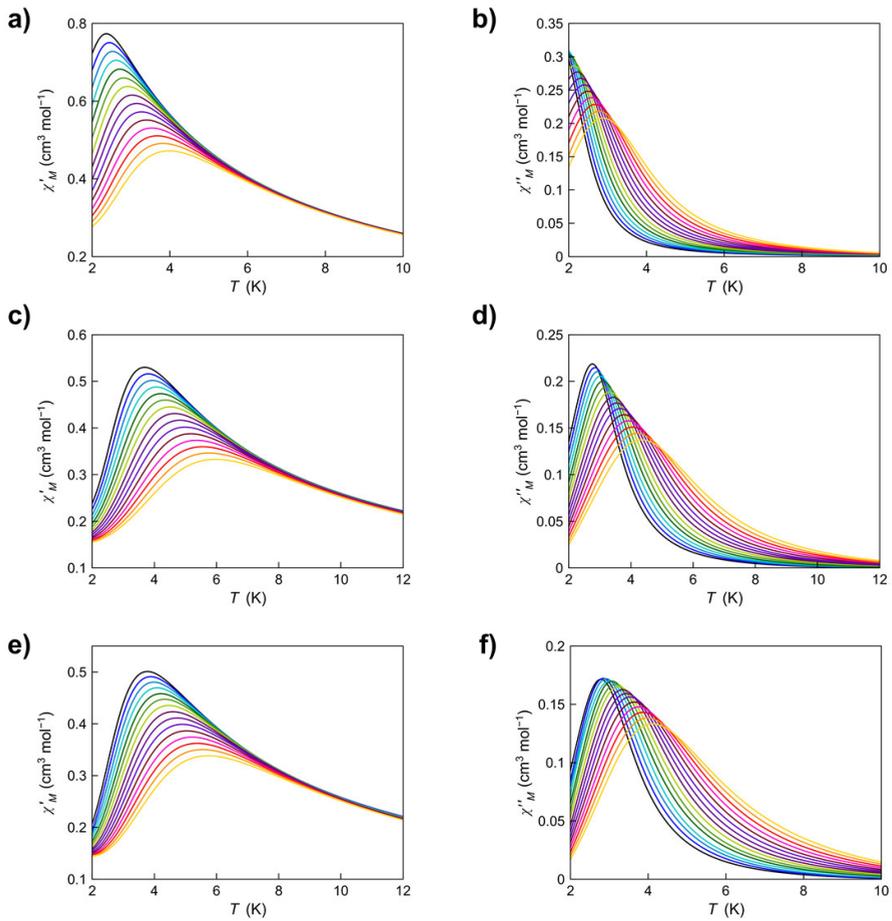


Figura 11. Dependencia con la temperatura de χ'_M (izquierda) y χ''_M (derecha) de **3** en presencia de un campo d_c de 1.000 (a), 2.500 (b) y 5.000 G (c) bajo un campo oscilante de $\pm 4,0$ G en un rango de frecuencias de 1,0 (negro) a 10,0 kHz (amarillo).

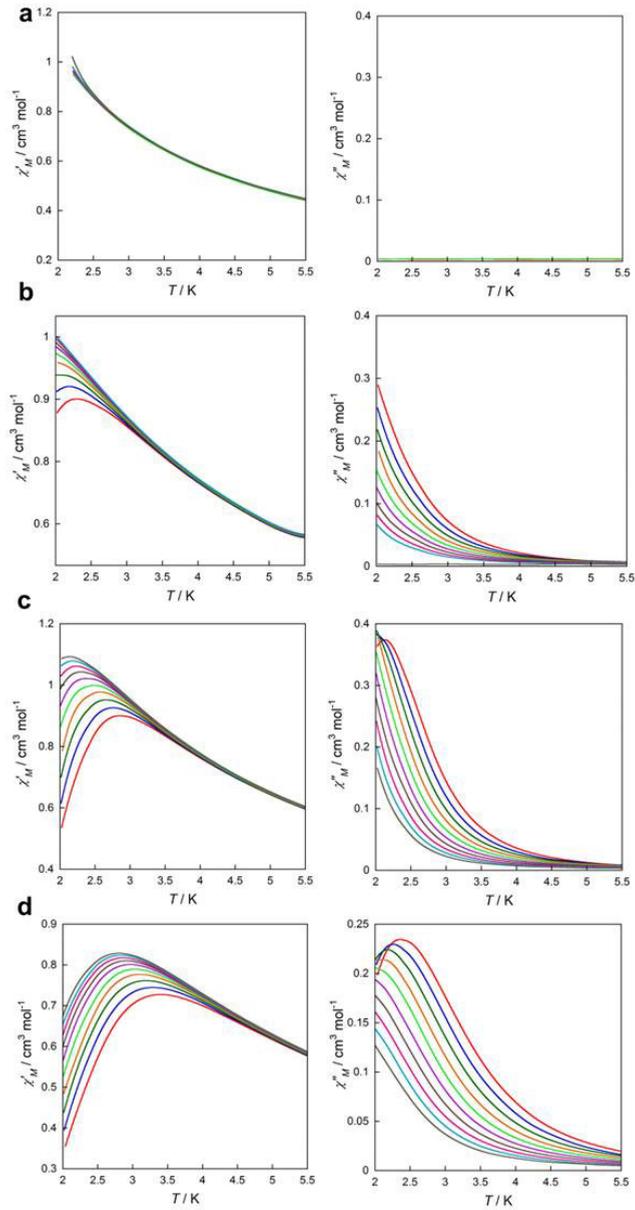


Figura 12. Dependencia con la temperatura de χ'_M (izquierda) y χ''_M (derecha) de **4** en presencia de un campo dc de 0 (a) 1.000 (b), 2.500 (c) y 5.000 G (d) bajo un campo oscilante de $\pm 4,0$ G en un rango de frecuencias de 1,0 (negro) a 10,0 kHz (amarillo).

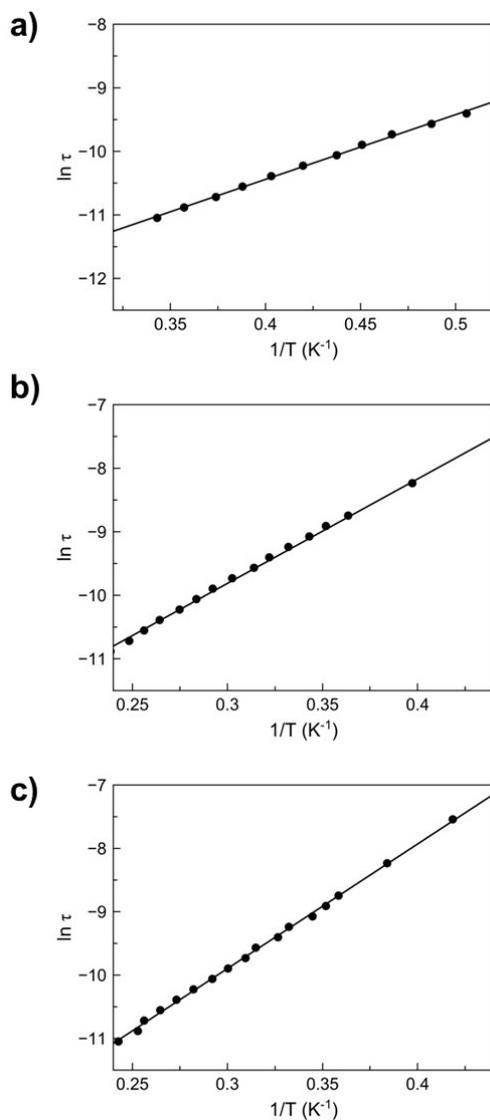


Figura 13. Representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ para el compuesto **3** a campos magnéticos de 1.000 (a), 3.000 (b) y 5.000 G (c). La línea continua muestra el ajuste.

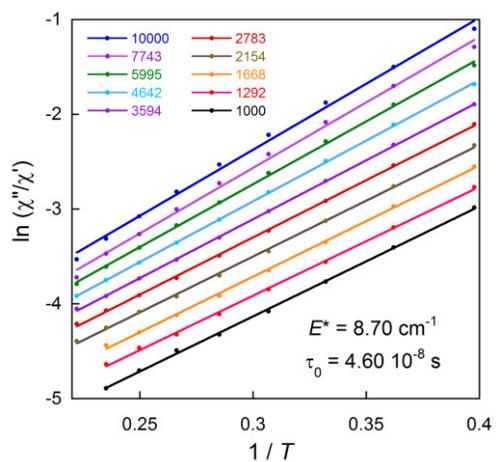


Figura 14. Representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ para el compuestos 4 en un campo magnético de 2.500 G. La línea continua muestra el ajuste.

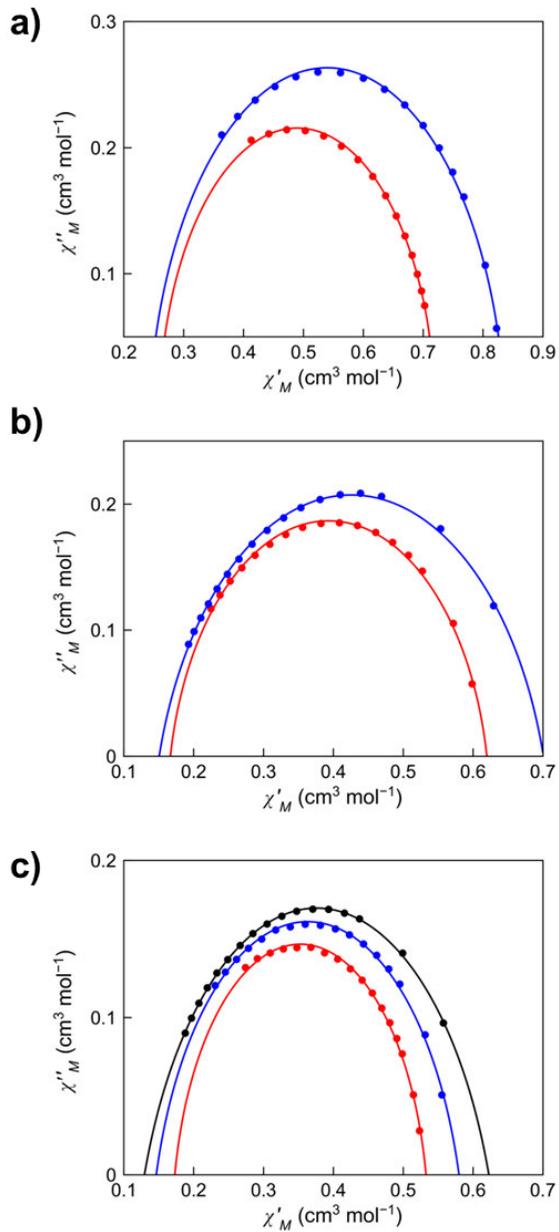


Figura 15. Representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M bajo un campo dc de 1.000 (a), 3.000 (b) y 5.000 G para **3**. Las líneas continuas muestran el ajuste para cada una de las diferentes temperaturas. El semicírculo azul corresponde a la temperatura más alta (ver tabla 3).

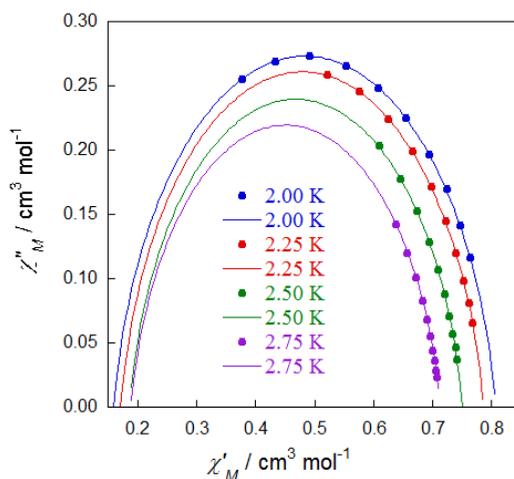


Figura 16. Representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M bajo un campo dc de 2.500 G para **4**. Las líneas continuas muestran el ajuste a las diferentes temperaturas. (ver tabla 3).

En los casos en los que no se observan máximos para χ''_M por encima de 2,0 K (límite de nuestro equipo), pero si se observa dependencia de la frecuencia sugiriendo que los máximos deben aparecer por debajo de esta temperatura, como es el caso de los compuestos **1** y **4**, puede realizarse un ajuste consistente en representar $\ln(\chi'_M/\chi''_M)$ frente a $1/T$ con objeto de estimar de manera aproximada el valor de la energía de activación E_a así como también el tiempo de relajación. A continuación, se muestran los resultados del método para el compuesto **1** (Figura 17 y Tabla 4). Los ajustes para el compuesto **4** se muestran en la figura 14.

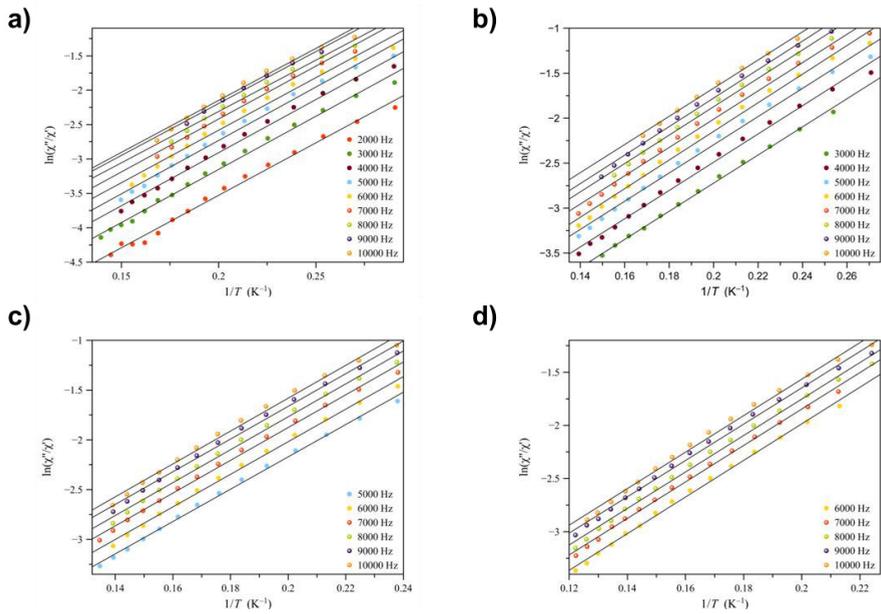


Figura 17. Representación del $\ln(\chi'_{\text{M}}/\chi''_{\text{M}})$ respecto a $1/T$ para el compuesto **1** a distintas frecuencias en presencia de un campo magnético de 1.000 (a), 2.000 (b), 3.000 (c) y 4.000 G (d).

Tabla 4. Datos de ac seleccionados para **1** a distintos campos aplicados.

H^a (G)	$\tau_0^b \times 10^8$ (s)	E_a^b (cm ⁻¹)
1.000	9,1	10,5
2.000	12,8	11,0
3.000	12,6	11,4
4.000	11,5	11,9

^a Campo magnético aplicado. ^b Cálculo de los valores del factor pre-exponencial (τ_0) y la energía de activación (E_a) mediante los gráficos $\ln(\chi'_{\text{M}}/\chi''_{\text{M}})$ frente a $1/T$.

II.3. CONCLUSIONES

En resumen, hemos sintetizado 4 compuestos mononucleares de manganeso(III) con ligandos porfirina, los cuales presentan entornos de coordinación pirámide base cuadrada MnN_5 (**1** y **2**) y octaédrico MnN_4O_2 (**3** y **4**) lo que ha servido como campo de pruebas para analizar cómo afectan los cambios electrónicos y estructurales a los parámetros que determinan la anisotropía magnética y, en última instancia a los parámetros que gobiernan y describen el comportamiento SIM.

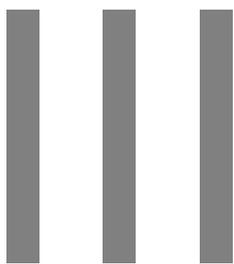
Dados los resultados del análisis magneto–estructural y los resultados de los cálculos teóricos podemos concluir que: (i) la anisotropía magnética axial (signo y magnitud) se encuentra ligada a la simetría de la molécula, por consiguiente, a la estructura electrónica y, en última instancia, a las posiciones relativas de los estados excitados. (ii) El valor de E/D está determinado por las distorsiones en el plano ecuatorial.

Respecto al análisis del comportamiento de molécula imán, remarcar que distintos entornos de coordinación producen valores significativamente diferentes de la energía de activación, siendo mayores cuanto mayor es el valor del parámetro D . Esto hace que, hasta cierto punto, se pueda modular los valores de la energía de activación y del tiempo de relajación, consiguiendo valores mejores de estos parámetros. Así pues, los compuestos **3** y **4** que presentan moléculas de agua coordinadas poseen un mayor valor de D y dan lugar a barreras de activación mayores observando los máximos fuera de fase a temperaturas más altas en comparación con el compuesto **1** que posee un valor de D más pequeño.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Feng, D.; Gu, Z. Y.; Li, J. R.; Jiang, H. R.; Wei, Z.; Zhou, H.C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1.
- (2) Tulinsky, A.; Chen, B. M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3647.
- (3) Turner, P.; Gunter, M. J.; Skelton, B.W.; White, A.H; Hambley, T.W. *J. Chem. Res.* **1996**, *18*, 220.
- (4) Williamson, M. M.; Hill, C.L. *Inorg.Chem.***1987**, *26*, 4155.
- (5) Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, C. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- (6) Krzystek, J.; Telsler, J.; Pardi, L. A.; Goldberg, D. P.; Hoffman, B. M.; Brunel, L. C., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6121.
- (7) Krzystek, J.; Pardi, L. A.; Brunel, L. C.; Goldberg, D. P.; Hoffman, B. M.; Licoccia, S.; Telsler, J., *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **2002**, *58*, 1113.
- (8) Goldberg, D. P.; Telsler, J.; Krzystek, J.; Montalban, A. G.; Brunel, L. C.; Barrett, A. G. M.; Hoffman, B. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8722.
- (9) Kimura, S.; Otani, T.; Narumi, Y.; Kindo, K.; Nakano, M.; Matsubayashi, G., *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *272*, 1102.
- (10) Krzystek, J.; Telsler, J., *J. Magn. Reson.* **2003**, *162*, 454.
- (11) Diskin-Posner, Y.; Patra, G. K.; Goldberg, I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *10*, 2515.
- (12) George, S.; Goldberg, I. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 755.
- (13) Krzystek, J.; Telsler, J.; Knapp, M. J.; Hendrickson, D. N.; Aromí, G.; Christou, G.; Angerhofer, A.; Brunel, L. C., *Appl. Magn. Reson.* **2001**, *21*, 571.
- (14) Pascual-Álvarez, A.; Vallejo, J.; Pardo, E.; Julve, M.; Lloret, F.; Krzystek, J.; Armentano, D.; Wernsdorfer, W.; Cano, J. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17299.
- (15) Hill, C.L.; Williamson, M. M. *Inorg.Chem.* **1985**, *24*, 3024.
- (16) Williamson, M. M.; Hill, C. L. *Inorg.Chem.***1986**, *25*, 4668.
- (17) Albela, B; Carina, R.; Policar, C.; Poussereau, S.; Cano, J.; Guilhem, J.; Tchertanov, L.; Blondin, G.; Delroisse, M; Girerd, J. J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6959.
- (18) Banci, L.; Bencini, A.; Benelli, C.; Gatteschi, D.; Zanchini, C. *In Structures versus Special Properties*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **1982**; pp 37–86.
- (19) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Evangelisti, S.; Leininger, T.; Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*,10252.
- (20) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Malrieu, J.P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9138.
- (21) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Malrieu, J.P. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *350*, 297–305.

-
- (22) Ishikawa, R.; Miyamoto, R.; Nojiri, H.; Breedlove, B. K.; Yamashita, M. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8300.
- (23) Vallejo, J.; Pascual-Álvarez, A.; Cano, J.; Castro, I.; Julve, M.; Lloret, F.; Krzystek, J.; De Munno, G.; Armentano, D.; Wernsdorfer, W.; Ruiz-García, R.; Pardo, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14075.
- (24) Craig, G. A.; Marbey, J. J.; Hill, S.; Roubeau, O.; Parsons, S.; Murrie, M. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 13.
- (25) Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341.
- (26) Mydosh, J. A. *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor & Francis, London, **1993**.



Capítulo III

Otros complejos mononucleares

III.1. OBJETIVOS

En este capítulo, se presentan distintos complejos de porfirina y manganeso(III) con una esfera de coordinación constituida por cuatro nitrógenos de tipo porfirínico y dos ligandos axiales de distinta naturaleza electrónica. Partiendo de los resultados mostrados en el capítulo II, se han preparado tres complejos hexacoordinados donde varía el ligando dispuesto en posición axial. Esto permitirá llevar a cabo un estudio acerca de la variación del valor de D , por tanto de la anisotropía magnética, con del grado de distorsión de la geometría y la naturaleza electrónica del entorno de coordinación del ion metálico. Los compuestos estudiados presentan las siguientes fórmulas: $[\text{Mn}(\text{TPP})(\text{pyNO})_2]\text{ClO}_4$ (**5**), $[\text{Mn}(\text{TPP})(\text{MepyNO})_2]\text{BPh}_4$ (**6**) y $[\text{Mn}(\text{TPP})(\text{Me}_2\text{pyNO})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**7**) [donde H_2TTP = 5,10,15,20-mesotetrafenilporfirina, pyNO = piridin- N -óxido, MepyNO = 3-metilpiridin- N -óxido, Me_2pyNO = 3,5-dimetilpiridin- N -óxido, ClO_4^- = perclorato y BPh_4^- = tetrafenilborato] (Figura 1).

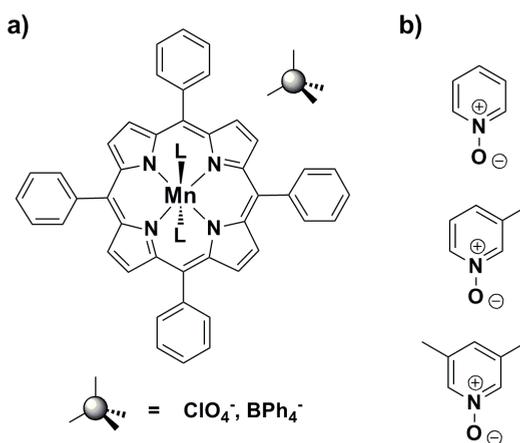


Figura 1. a) Estructura general de los complejos **5–7**; b) Ligandos axiales (L) utilizados.

Los compuestos **4–6** presentan un mismo entorno de coordinación con dos ligandos N -óxido en posición axial y cuatro átomos de nitrógeno del ligando porfirínico en el plano ecuatorial (MnN_4O_2). La geometría de coordinación del Mn(III) es octaédrica distorsionada (grupo puntual D_{4h}).

III.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.2.1. Síntesis y Caracterización

III.2.1.1. Síntesis de los complejos $[\text{Mn}(\text{TPP})(\text{pyNO})_2]\text{ClO}_4$ (5), $[\text{Mn}(\text{TPP})(\text{MepyNO})_2]\text{BPh}_4$ (6) y $[\text{Mn}(\text{TPP})(\text{Me}_2\text{pyNO})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (7)

Se disolvieron 68,0 mg de $[\text{Mn}(\text{TPP})\text{Cl}]$ (0,1 mmol) en 10 mL de metanol y se adicionaron 0,6 mmol del ligando *N*-óxido correspondiente. A continuación, se adicionaron gota a gota 5 mL de una disolución que contenía LiClO_4 (16,0 mg, 0,15 mmol) o KBPh_4 (54 mg, 0,15 mmol). La disolución resultante, de color verde oscuro, se filtró y se dejó a temperatura ambiente hasta la aparición de cristales. Tras varios días, se obtuvieron cristales prismáticos de color verde oliva aptos para Difracción de Rayos-X. Los cristales se separaron por filtración.

III.2.1.2. Análisis elemental y microscopía electrónica de los complejos

Una primera caracterización de estos compuestos se realizó mediante análisis elemental (C, H, N) y por microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX) (Mn y Cl), que confirmaron la composición esperada (Tabla 1).

Tabla 1. Datos físico-químicos [a] de los compuestos 5–7.

Complejo	R [%] ^[a]	M (g/mol)	Mn/Cl ^[b]	C [%]	H [%]	N [%]
5	46	957,29	1/1,10	68,92	4,25	8,66
				(67,75)	(4,00)	(8,78)
6	50	1.205,14	—	79,90	5,41	7,16
				(79,73)	(5,19)	(6,97)
7	53	1054,47	1/1,06	68,54	4,80	9,35
				(68,34)	(4,68)	(9,30)

^[a]Rendimiento de la reacción. ^[b]Relación obtenida mediante análisis EDX acoplado a un microscopio electrónico de barrido. Los valores teóricos del análisis elemental se dan entre paréntesis.

III.2.2. Estructuras Cristalinas

[Mn(TPP)(pyNO)₂]₂ClO₄ (5). El compuesto cristaliza en el grupo espacial *P*21/*c* del sistema cristalino monoclinico. Su estructura consiste en entidades catiónicas mononucleares [Mn(TPP)(pyNO)₂]⁺ y aniones perclorato que compensan la carga positiva del complejo. En la celda existen dos entidades cristalográficamente independientes (I y II). Las distintas unidades de Mn^{III} se hallan bien separadas unas de otras debido a la presencia de los sustituyentes fenilo situados en las posiciones *meso* del núcleo de porfirina. Cada ion Mn^{III} presenta una geometría octaédrica tetragonalmente elongada (MnN₄O₂), típica para el Mn^{III}. Los cuatro átomos de nitrógeno pertenecientes a los anillos pirrol de la porfirina constituyen el plano ecuatorial mientras que las posiciones axiales están ocupadas por los átomos de O de dos ligandos pyNO (Figura 2). El plano basal del átomo de manganeso es perfectamente plano en las dos entidades mononucleares ya que el átomo metálico está perfectamente insertado en el plano N₄. El valor medio de las distancias ecuatoriales Mn–N [$d(\text{Mn}(1)\text{--N}) = d(\text{Mn}(2)\text{--N}) = 2,018(3) \text{ \AA}$] es menor que la media de las distancias axiales [$d(\text{Mn}(1)\text{--O}) = 2,220(3) \text{ \AA}$ y $d(\text{Mn}(2)\text{--O}) = 2,207(3) \text{ \AA}$], como es de esperar para un ion Mn^{III} de configuración electrónica *d*⁴ de alto espín y una típica distorsión Efecto Jahn–Teller.

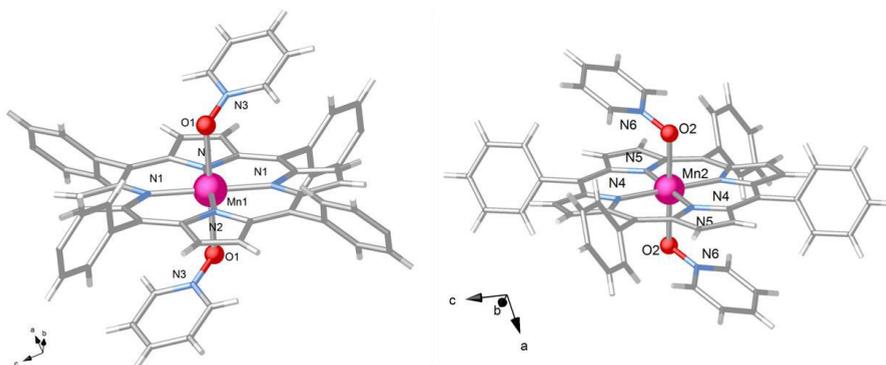


Figura 2. Vista en perspectiva de las dos entidades catiónicas mononucleares cristalográficamente independientes [Mn(TPP)(pyNO)₂]⁺ en el compuesto 5. Para mayor claridad se ha omitido el anión perclorato.

Los valores de los ángulos de enlace del ion metálico en los anillos quelato de 6 miembros varían en un rango muy pequeño [90,61(12)^o–89,39(12)^o para Mn(1) y 90,17(11)^o–89,83(11)^o para Mn(2)] y el ángulo correspondiente a los ligandos axiales O–Mn–O es 180^o para Mn(1) y Mn(2), los cuales son similares a las ideales para un octaedro

tetragonalmente elongado con simetría ideal D_{4h} , es decir, 90 y 180° respectivamente. El resumen de los datos cristalográficos, así como las distancias y ángulos del entorno de coordinación, se presentan en las tablas 2 y 3, respectivamente.

El anillo constituido por los 24 átomos del núcleo de la porfirina es plano, si bien los cuatro sustituyentes fenilo en posiciones *meso* no están orientados perfectamente perpendiculares al núcleo de la porfirina, sino que se hallan ligeramente inclinados alrededor de los enlaces C–C sencillos estando girados en sentido opuesto de dos en dos reduciendo así su simetría y haciendo desaparecer el eje de simetría C_4 . Además, los ligandos axiales pyNO se disponen en una configuración *anti* con respecto a al vector axial O–Mn–O.

Por otra parte, existen interacciones C–C en **5** entre los átomos del anillo meso fenilo con los anillos de *N*-óxido de ambas entidades [$d(\text{C}(41)\text{--}\text{C}(27)) = 3,738 \text{ \AA}$, $d(\text{C}(51)\text{--}\text{C}(21)) = 3,514$ y $d(\text{C}(52)\text{--}\text{C}(22)) = 3,541 \text{ \AA}$] (Figura 3). Además, la distancia intermetálica más corta es $8,193 \text{ \AA}$. La distancia intermolecular más corta Mn(1)⋯Mn(2) es $10,845 \text{ \AA}$. Por tanto, ambos tipos de interacciones intermoleculares no deben ser eficientes para la transmisión del canje magnético permitiendo que los monómeros se comporten como entidades aisladas.

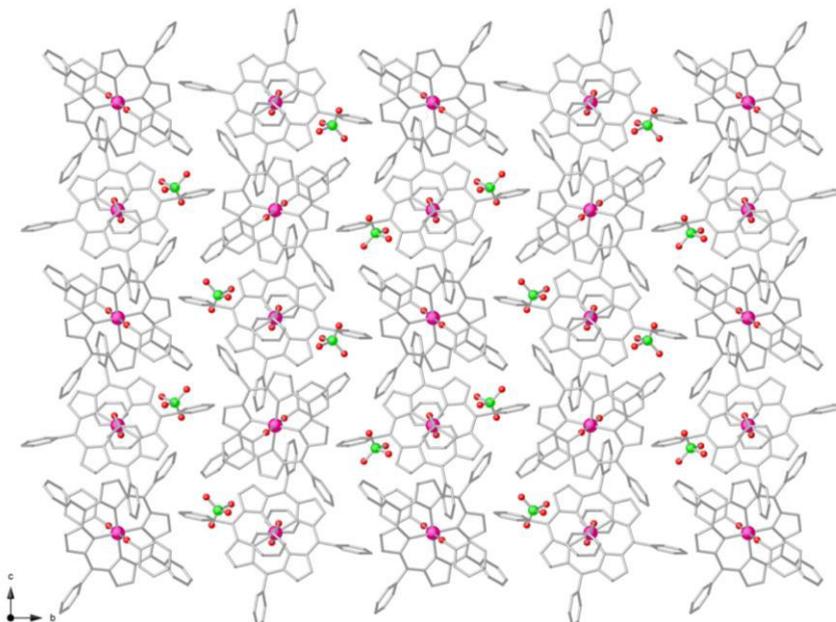


Figura 3. Vista del empaquetamiento en el compuesto **5**.

[Mn(TPP)(MepyNO)₂]BPh₄ (6). El compuesto cristaliza en el grupo espacial *P21/c* del sistema cristalino monoclinico. Su estructura consiste en entidades catiónicas mononucleares [Mn(TPP)(MepyNO)₂]⁺ y aniones tetrafenilborato que compensan la carga positiva del complejo. En la celda existen dos entidades cristalográficamente independientes (I y II). Las distintas unidades de Mn^{III} se hallan bien separadas unas de otras debido a la presencia de los sustituyentes fenilo situados en las posiciones *meso* del núcleo de porfirina y de los aniones voluminosos tetrafenilborato. Como es habitual, cada ion Mn^{III} presenta una geometría octaédrica tetragonalmente elongada (MnN₄O₂), debido a una distorsión Jahn–Teller. Los cuatro átomos de nitrógeno pertenecientes a los anillos pirrol de la porfirina constituyen el plano ecuatorial mientras que las posiciones axiales están ocupadas por los átomos de O de dos ligandos MepyNO (Figura 4). El plano basal del átomo de manganeso es casi perfectamente plano en las dos entidades mononucleares, ya que el átomo metálico está tan solo ligeramente desplazado respecto al plano N₄ [la distancia del átomo de Mn respecto al plano es 0,039 Å para Mn(1) y 0,033 Å para Mn(2)]. El valor medio de las distancias ecuatoriales Mn–N [$d(\text{Mn}(1)\text{--N}) = 2,002(10)$ Å y $d(\text{Mn}(2)\text{--N}) = 2,015(11)$ Å] es menor que la media de las distancias axiales [$d(\text{Mn}(1)\text{--O}) = 2,172(10)$ Å y $d(\text{Mn}(2)\text{--O}) = 2,224(14)$ Å] como es de esperar para un ion Mn^{III} de configuración electrónica d⁴ de alto espín que presenta elongación tetragonal.

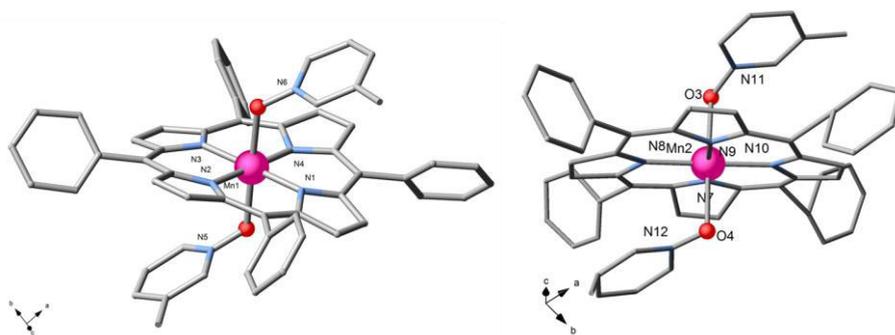


Figura 4. Vista en perspectiva de las dos entidades catiónicas mononucleares [Mn(TPP)(MepyNO)₂]⁺ cristalográficamente independientes en el compuesto **6**. Para mayor claridad se han omitido los aniones tetrafenilborato.

Los valores de los ángulos de enlace del ion metálico en los anillos quelato de 6 miembros varían en un rango muy pequeño [91,20(4)^o–89,90(4)^o para Mn(1) y 90,90(5)^o–89,10(5)^o para Mn(2)] y el ángulo correspondiente a los ligandos axiales O–Mn–O es 177,3(4)^o para Mn(1) y 177,9(6)^o para Mn(2), muy cercanos a 90^o y 180^o respectivamente,

ángulos típicos para un octaedro tetragonalmente elongado con simetría ideal D_{4h} . El resumen de los datos cristalográficos, así como las distancias y ángulos del entorno de coordinación, se presentan en las tablas 2 y 4, respectivamente.

El anillo constituido por los 24 átomos del núcleo de la porfirina es plano, si bien los cuatro sustituyentes fenilo en posiciones *meso* no están orientados perfectamente perpendiculares al núcleo de la porfirina, sino que se hallan ligeramente inclinados alrededor de los enlaces C–C sencillos, estando girados en sentido opuesto de dos en dos, reduciendo así su simetría al desaparecer el eje C_4 . Además, los ligandos axiales MepyNO se disponen en una configuración *anti* con respecto a al vector axial O–Mn–O.

Por otra parte, en el compuesto **6**, un anión tetrafenilborato, insertado entre las entidades catiónicas, establece interacciones C–C a través de sus cuatro sustituyentes fenilo con las dos entidades contiguas (Figura 5). Así pues, en la entidad I se observan interacciones entre los átomos C(114) y C(113) de un anillo del tetrafenilborato con los átomos C(45) y C(46) de un anillo de *N*-óxido, siendo dichos valores de 3,541 Å y 3,685 Å, respectivamente. Además, el átomo C(120) de otro anillo fenilo del tetrafenilborato interacciona con el átomo C(32) de un anillo pirrol a una distancia de 3,799 Å. En cuanto a la entidad II, se establecen interacciones entre los átomos C(134) y C(133) de un anillo del tetrafenilborato con los átomos C(101) y C(102) de un anillo de *N*-óxido, siendo dichos valores de 3,343 Å y 3,699 Å, respectivamente. Además, los átomos C(127) y C(126) de otro anillo fenilo de tetrafenilborato interaccionan con los átomos C(59) y C(58) de un anillo pirrol a una distancia de 3,217 Å y 3,578 Å, respectivamente. Por último, las distancias intermetálicas más cortas son las Mn(2)⋯Mn(2) [10,945 Å y 11,022 Å]. Por tanto, ambos tipos de interacciones intermoleculares no deben ser eficientes para la transmisión del canje magnético.

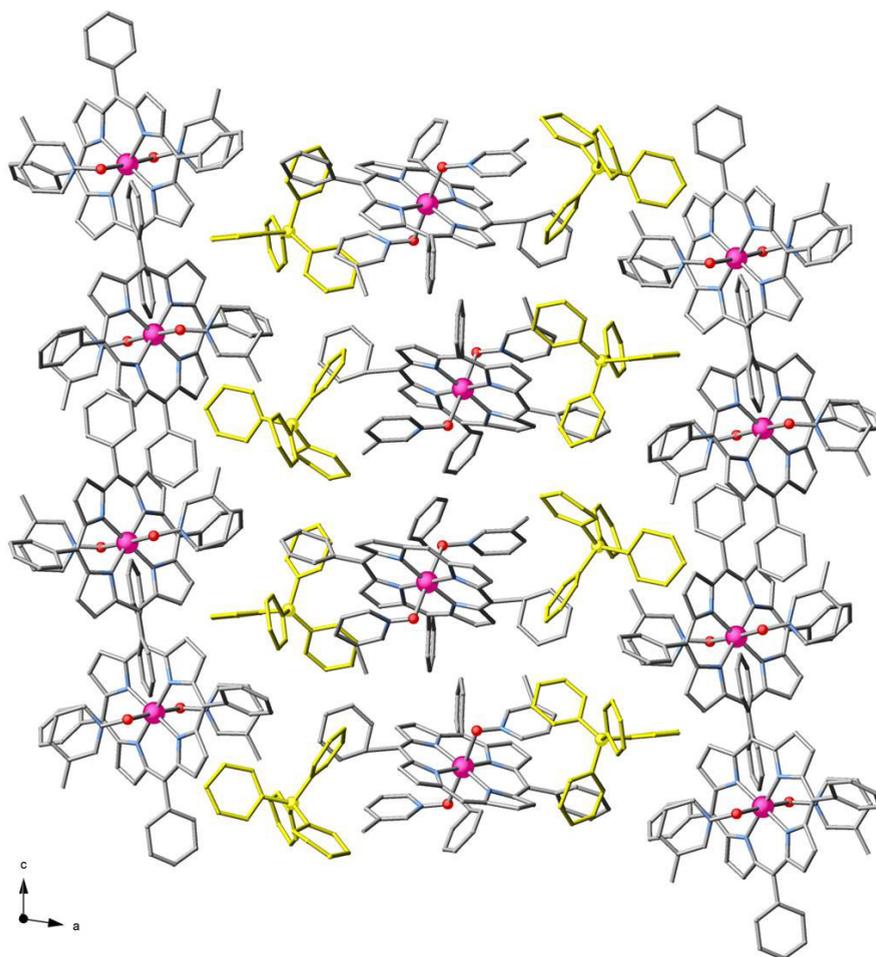


Figura 5. Vista del empaquetamiento en **6** mostrando la disposición alternada de los aniones tetrafenilborato (amarillo).

[Mn(TPP)(Me₂pyNO)₂]ClO₄·CH₃CN (7). El compuesto cristaliza en el grupo espacial *P*-1 del sistema cristalino triclinico. Su estructura consiste en entidades catiónicas mononucleares [Mn(TPP)(Me₂pyNO)₂]⁺, iones perclorato que compensan la carga positiva del complejo y moléculas de acetonitrilo de cristalización. Las distintas unidades de Mn^{III} se hallan bien separadas unas de otras debido a la presencia de los sustituyentes fenilo situados en las posiciones *meso* del núcleo de porfirina.

Cada ion Mn^{III} presenta una geometría octaédrica tetragonalmente elongada (MnN₄O₂), típica para el Mn^{III}. Los cuatro átomos de nitrógeno pertenecientes a los anillos pirrol de la

porfirina constituyen el plano ecuatorial, mientras que las posiciones axiales están ocupadas por los átomos de O de dos ligandos 3,5-Me₂pyNO (Figura 6). El plano basal del átomo de manganeso no presenta una corrugación apreciable, es decir, distorsión respecto a la planaridad, ya que el átomo metálico está desplazado ligeramente hacia una de las posiciones axiales (la desviación del átomo de manganeso respecto al plano N₄ es aproximadamente de 0,015(1) Å). El valor medio de las distancias ecuatoriales Mn–N [$d(\text{Mn–N}) = 2,028(2)$ Å] es menor que la media de las distancias axiales [$d(\text{Mn–O}) = 2,223(1)$ Å], tal y como se espera para un ion Mn^{III} de configuración electrónica d⁴ de espín alto que presenta Efecto Jahn–Teller.

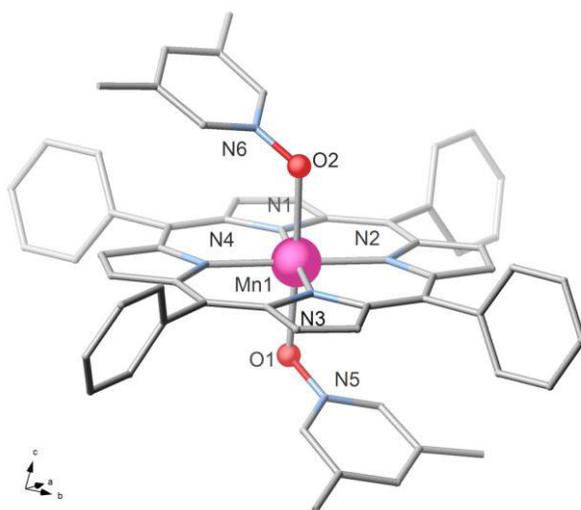


Figura 6. Vista en perspectiva de la entidad catiónica mononuclear [Mn(TPP)(Me₂pyNO)₂]⁺ en el compuesto **7** mostrando la numeración del entorno de coordinación del ión metálico así como la disposición *anti* de los ligandos 3,5-Me₂pyNO. Para mayor claridad se han omitido el anión perclorato y la molécula de acetonitrilo de cristalización.

Los valores de los ángulos de enlace del catión metálico en los anillos quelato de 6 miembros varían en un rango muy pequeño [90,94(6)^o–89,14(6)^o] y el ángulo correspondiente a los ligandos axiales O–Mn–O es 177,02(5)^o, todos ellos similares a aquellos esperados para un octaedro tetragonalmente elongado con una simetría ideal D_{4h}. El resumen de los datos cristalográficos, así como las distancias y ángulos del entorno de coordinación, se presentan en las tablas 2 y 5, respectivamente.

El anillo constituido por los 24 átomos del núcleo de la porfirina es casi plano, siendo la mayor desviación respecto al plano 0,070(1) del C(2) perteneciente a uno de los grupos pirrol. Los cuatro sustituyentes fenilo en posiciones *meso* no están orientados perfectamente perpendiculares al núcleo de la porfirina, sino que se hallan ligeramente inclinados alrededor de los enlaces C–C sencillos (los ángulos diedros (ϕ) se hallan en el rango [79,20(6)^o–69,88(5)^o], tres de ellos estando girados en sentido opuesto al cuarto reduciendo así su simetría al desaparecer el eje C_4 (Figura 6). Además, los ligandos axiales Me_2pyNO se disponen en una configuración *anti* con respecto a al vector axial O–Mn–O.

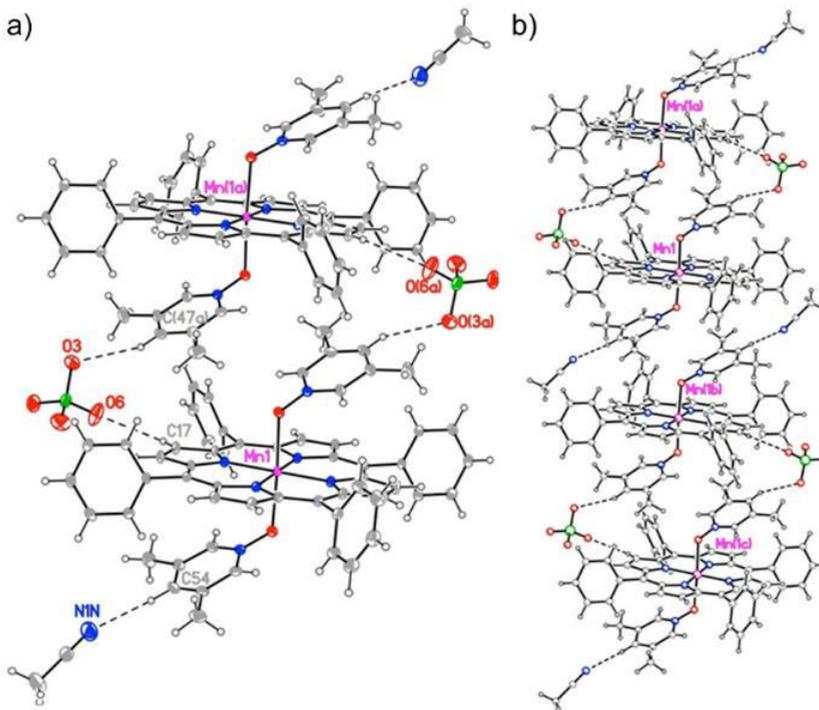


Figura 7. a) Vista en perspectiva de las parejas de monómeros en **7**; b) Fragmento de la estructura supramolecular en cadena. Las interacciones intermoleculares C–H \cdots O y C–H \cdots N aparecen como líneas discontinuas. Distancias intermoleculares de enlace seleccionadas (Å) y ángulos ($^{\circ}$): C(47a) \cdots O(3) = 3,440(1), C(17) \cdots O(6) = 3,191(1), y C(54) \cdots N(1N) = 3,564(1); C(47a)–H(47a) \cdots O(3) = 156,2(1), C(17)–H(17) \cdots O(6) = 114,9(1), y C(54)–H(54) \cdots N(1N) = 154,5(1) [Código de simetría: (a) = 1 – x, 1 – y, 1 – z; (b) = 1 – x, 1 – y, 2– z; (c) = x, y, 1 + z].

Por otro lado, en la celda cristalina, se hallan parejas de entidades mononucleares de Mn^{III} apiladas entre sí y ligeramente desplazadas a lo largo del eje cristalográfico *c* (Figuras 7a y 7b). Para cada columna de monómeros, existen interacciones intermoleculares débiles

entre los átomos de hidrógeno de los anillos heterocíclicos de pirrol y piridina pertenecientes a los ligandos Me₂pyNO y TPP respectivamente, y los aniones perclorato y las moléculas de acetonitrilo de cristalización [H \cdots O = 2,569(3) (piridina) y 2,686(3) Å (pirrol) y H \cdots N = 2,680(4) Å (piridina)]. En este caso existe un empaquetamiento en zigzag de columnas adyacentes apiladas dando lugar a una estructura supramolecular laminar las cuales son perpendiculares a la dirección [1,1,0] (Figura 8a). Las distancias dentro de la misma cadena Mn(1) \cdots Mn(1a) y Mn(1) \cdots Mn(1b) son 9,813(1) y 9,506(1) Å respectivamente, mientras que la separación más corta entre cadenas es 11,057(1) Å (Figura 8).

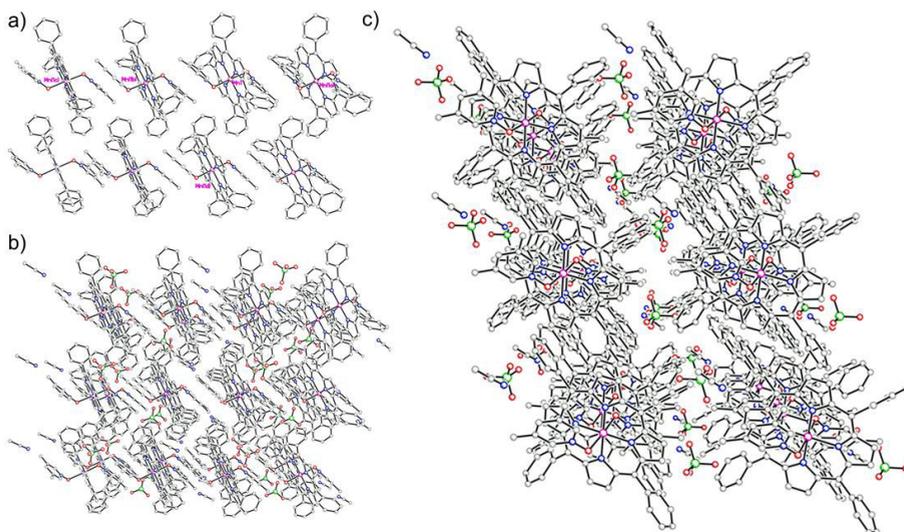


Figura 8. (a) Vista en perspectiva del complejo **7** a lo largo de la dirección [0,1,0]. Distancias intermetálicas seleccionadas (Å): Mn(1) \cdots Mn(1a) = 9,813(1), Mn(1) \cdots Mn(1b) = 9,506(1) y Mn(1) \cdots Mn(1d) = 11,057(1) [código de simetría: (a) = 1 - x, 1 - y, 1 - z; (b) = 1 - x, 1 - y, 2 - z; (c) = x, y, 1 + z; (d) = -1 + x, y, z]; Vista en perspectiva (b) y a lo largo del eje cristalográfico c del empaquetamiento (c).

En los compuestos **5–7** las distancias Mn–N y Mn–O, presentan valores normales a los encontrados en sistemas similares disponibles en la bibliografía.^{1–11}

Tabla 2. Resumen de los datos cristalográficos para los compuestos 5–7.

	5	6	7
Fórmula	C ₅₄ H ₃₈ MnClN ₆ O ₆	C _{158,5} H ₁₃₀ B ₂ Mn ₂ N ₁₂ O ₄	C ₃₀ H ₄₉ MnClN ₇ O ₆
<i>M</i> (g mol ⁻¹)	957,29	2398,24	1054,45
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclinico
Grupo Espacial	<i>P</i> 21/ <i>c</i>	<i>P</i> 21/ <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	10,7232(5)	31,1110(15)	11,057(2)
<i>b</i> (Å)	24,8525(11)	10,9096(5)	13,300(3)
<i>c</i> (Å)	17,1672(8)	38,1584(17)	19,284(4)
α (°)	90	90	82,764(10)
β (°)	99,504(2)	98,770(2)	78,532(9)
γ (°)	90	90	73,924(9)
<i>V</i> (Å ³)	4512,2(4)	12799,9(10)	2662,9(10)
<i>Z</i>	4	4	2
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1,409	1,245	1,315
<i>F</i> (0,0,0)	1976	5028	1096
μ (mm ⁻¹)	0,413	0,260	0,357
<i>T</i> (K)	296(2)	293(2)	293(2)
Reflec. Indep. (<i>R</i> _{int})	4764 (0,0439)	13429 (0,1294)	10945 (0,0449)
Reflec. Obs. [<i>h</i> >2 σ (<i>I</i>)]	4089	8532	8523
<i>R</i> ₁ ^a [<i>h</i> >2 σ (<i>I</i>)] (all)	0,0415 (0,0518)	0,1646 (0,2184)	0,0417 (0,0582)
<i>wR</i> ₂ ^b [<i>h</i> >2 σ (<i>I</i>)] (all)	0,1275 (0,1498)	0,4130 (0,4502)	0,1180 (0,1378)

$$^a R_1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|. \quad ^b wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

Tabla 3. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **5**.

I		II	
Mn(1)–N(1)	2,030(3)	Mn(2)–N(4)	2,013(3)
Mn(1)–N(2)	2,006(3)	Mn(2)–N(5)	2,024(3)
Mn(1)–O(1)	2,220(3)	Mn(2)–O(2)	2,207(3)
N(1)–Mn(1)–N(1)	180,0	N(4)–Mn(1)–N(4)	180,0
N(1)–Mn(1)–N(2)	89,39(12)	N(4)–Mn(1)–N(5)	89,83(11)
N(1)–Mn(1)–N(2)	90,61(12)	N(4)–Mn(1)–N(5)	90,17(11)
N(2)–Mn(1)–N(2)	180,0	N(5)–Mn(1)–N(5)	180,0
N(1)–Mn(1)–O(1)	89,31(11)	N(4)–Mn(1)–O(2)	89,30(11)
N(1)–Mn(1)–O(1)	90,69(11)	N(4)–Mn(1)–O(2)	90,70(11)
N(2)–Mn(1)–O(1)	88,86(11)	N(5)–Mn(1)–O(2)	86,90(11)
N(2)–Mn(1)–O(1)	91,14(11)	N(5)–Mn(1)–O(2)	93,10(11)
O(1)–Mn(1)–O(1)	180,0	O(2)–Mn(1)–O(2)	180,0

Tabla 4. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **6**.

	I		II
Mn(1)–N(1)	1,999(10)	Mn(2)–N(7)	2,029(14)
Mn(1)–N(2)	1,999(10)	Mn(2)–N(8)	2,004(11)
Mn(1)–N(3)	1,990(11)	Mn(2)–N(9)	2,002(11)
Mn(1)–N(4)	1,990(11)	Mn(2)–N(10)	2,023(13)
Mn(1)–O(1)	2,167(11)	Mn(2)–O(3)	2,241(18)
Mn(1)–O(2)	2,178(10)	Mn(2)–O(4)	2,207(14)
<hr/>			
N(1)–Mn(1)–N(2)	91,20(4)	N(7)–Mn(2)–N(8)	89,60(6)
N(1)–Mn(1)–N(3)	178,8(5)	N(7)–Mn(2)–N(9)	176,8(7)
N(1)–Mn(1)–N(4)	88,90(4)	N(7)–Mn(2)–N(10)	90,40(6)
N(2)–Mn(1)–N(3)	89,40(4)	N(8)–Mn(2)–N(9)	90,90(5)
N(2)–Mn(1)–N(4)	178,8(5)	N(8)–Mn(2)–N(10)	179,4(7)
N(3)–Mn(1)–N(4)	90,50(4)	N(9)–Mn(2)–N(10)	89,10(5)
N(1)–Mn(1)–O(1)	87,10(4)	N(7)–Mn(2)–O(3)	87,50(8)
N(2)–Mn(1)–O(1)	92,30(4)	N(8)–Mn(2)–O(3)	90,10(6)
N(3)–Mn(1)–O(1)	91,80(4)	N(9)–Mn(2)–O(3)	89,30(6)
N(4)–Mn(1)–O(1)	88,90(4)	N(10)–Mn(2)–O(3)	89,30(6)
N(1)–Mn(1)–O(2)	90,70(4)	N(7)–Mn(2)–O(4)	93,20(7)
N(2)–Mn(1)–O(2)	86,20(4)	N(8)–Mn(2)–O(4)	91,90(5)
N(3)–Mn(1)–O(2)	90,40(4)	N(9)–Mn(2)–O(4)	90,00(4)
N(4)–Mn(1)–O(2)	92,70(4)	N(10)–Mn(2)–O(4)	88,70(5)
O(1)–Mn(1)–O(2)	177,3(4)	O(3)–Mn(2)–O(4)	177,9(6)

Tabla 5. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto 7.

I		II	
Mn(1)–N(1)	2,0267(15)	Mn(1)–N(4)	2,0262(15)
Mn(1)–N(2)	2,0310(15)	Mn(1)–O(1)	2,2006(14)
Mn(1)–N(3)	2,0272(15)	Mn(1)–O(2)	2,2450(15)
N(1)–Mn(1)–N(2)	90,57(6)	N(3)–Mn(1)–O(1)	91,48(6)
N(1)–Mn(1)–N(3)	179,43(6)	N(4)–Mn(1)–O(1)	87,44(6)
N(1)–Mn(1)–N(4)	89,35(6)	N(1)–Mn(1)–O(2)	89,52(6)
N(2)–Mn(1)–N(3)	89,14(6)	N(2)–Mn(1)–O(2)	90,21(6)
N(2)–Mn(1)–N(4)	179,82(7)	N(3)–Mn(1)–O(2)	89,99(6)
N(3)–Mn(1)–N(4)	90,94(6)	N(4)–Mn(1)–O(2)	89,95(6)
N(1)–Mn(1)–O(1)	89,03(6)	O(1)–Mn(1)–O(2)	177,02(5)
N(2)–Mn(1)–O(1)	92,40(6)		

La estructura de los compuestos **5–7** es similar a los anteriores, presentando el ion Mn^{III} un entorno octaédrico tetragonalmente elongado, si bien el grado de distorsión respecto a dicha geometría no es el mismo en todos ellos. A continuación, procedemos a realizar una descripción más detallada de las características estructurales de este grupo de compuestos, con el fin de evaluar si existe una correlación entre la distorsión geométrica y el comportamiento de molécula imán.

III.2.3. Modelos Teóricos

Se utilizaron cálculos CAS para corroborar los efectos del alargamiento tetragonal y de la distorsión rómbica en la estructura electrónica y, por lo tanto, en la anisotropía magnética axial de los compuestos **5–7**. Estos cálculos se basan en una aproximación multiconfiguracional, donde los estados considerados importantes para describir correctamente el estado fundamental se construyen a partir de una selección de orbitales, que conforman el llamado espacio activo completo. Como se ha dicho anteriormente, las desviaciones menores del plano de los átomos de carbono del núcleo de porfirina y la presencia de los derivados de *N*-óxido en posiciones axiales reducen la simetría molecular del ion Mn^{III} de D_{4h} a una *pseudo* C_{2v} que se manifiesta en el desdoblamiento de los orbitales t_{2g} . Sin embargo, los grupos fenilo asimétricos del ligando de porfirina reducen la

simetría molecular a C_1 y provocan la separación energética de los orbitales d_{xz} y d_{yz} (Figura 9). Este hecho también ocurrirá para una simetría C_2 y, dado que esta geometría puede considerarse una *pseudo* simetría C_2 , la hemos utilizado para denotar los orbitales y los estados de espín. Como resultado, de los cinco orbitales d, el orbital d_{xy} es el único vacío y por lo tanto no magnético (Figuras 9 y 10). Los cinco estados del quintuplete muestran diferentes energías debido a la distorsión rómbica de la geometría octaédrica.

Los cálculos CAS y NEVPT2¹²⁻¹⁴ sobre los compuestos **5-7** permiten estimar valores para los parámetros *zfs*. Así, se obtuvieron valores de D negativos y muy pequeños para la relación E/D , los cuales como veremos, están muy próximos a los encontrados por espectroscopia HFEPR y datos magnéticos. El pequeño valor del cociente E/D muestra una deformación rómbica muy débil de la esfera de coordinación. Por otra parte, el valor negativo de D , que proviene principalmente de un acoplamiento espín-órbita (D_{SO}), es del mismo orden que los encontrados para otros complejos de Mn^{III} axialmente elongados. Sólo unos cuantos estados interactúan o se mezclan significativamente con el estado fundamental (Figura 9), estabilizando éste último y causando también el *zfs*. Al igual que en otros complejos de Mn^{III} , los estados de los tripletes excitados son los que más contribuyen al valor de D , aproximadamente un 75-80%. La contribución más débil de los estados del quintuplete (D_Q) incluye el acoplamiento espín-espín (D_{SS}) y el resto de contribuciones a D_Q procedían de estados excitados y del término de espín-órbita. Los cálculos permiten obtener los resultados que se muestran en la tabla 6.

La tendencia de valores de E/D se explica a partir de los valores de las distancias Mn-N que componen el plano ecuatorial. El complejo **7**, en el que las distancias ecuatoriales son más similares, presenta el valor de E/D más bajo de los tres. En cuanto a las contribuciones del quintuplete y los tripletes es similar en los tres casos, si bien sus energías relativas son algo diferentes. En este caso el valor de D viene determinado principalmente por la separación energética de los estados triplete. Así pues, **6** es el compuesto que presenta el mayor valor de D , debido a que la diferencia de energía de los estados triplete es la más pequeña [$\Delta_T^{Medio}(\mathbf{6}) = 877 \text{ cm}^{-1} < \Delta_T^{Medio}(\mathbf{7}) = 901 \text{ cm}^{-1} < \Delta_T^{Medio}(\mathbf{5}) = 978 \text{ cm}^{-1}$].

Tabla 6. Contribuciones del cuádruplete (D_Q) y de los tripletes (D_T) más significativas al parámetro axial del zfs y energías para los compuestos **5–7** obtenidas a partir del cálculo NEVPT2. En los compuestos que presentan dos unidades moleculares diferentes, se proporcionan los resultados de cada una de ellas.

Compuesto	5	6	7
D (cm^{-1}) ^a	-3,810 / -3,993	-3,980 / -3,958	-3,941
D (cm^{-1})	-3,953 / -4,216	-4,265 / 4,165	-4,104
E/D (cm^{-1})	0,043 / 0,031	0,024 / 0,014	0,016
g_{average}	1,989 / 1,989	1,989 / 1,989	1,988
$E(Q_4)$ (cm^{-1})	27423 / 27437	28106 / 27728	26850
$E(T_1)$ (cm^{-1})	13027 / 12136	11590 / 12461	12779
$E(T_2)$ (cm^{-1})	13980 / 13139	12561 / 13245	13680
D_Q (cm^{-1})	-0,786 / -0,786	-0,761 / -0,778	-0,806
D_{SO} (cm^{-1})	-3,430 / -3,738	-3,793 / -3,689	-3,626
D_{SS} (cm^{-1}) ^a	-0,480 / -0,475	-0,472 / -0,476	-0,478
D_Q (%)	22,6 / 21,0	20,1 / 21,1	22,2
D_T (%)	77,4 / 79,0	79,9 / 78,9	77,8

^a Método CAS. El resto de valores se obtienen por el método NEVPT2.

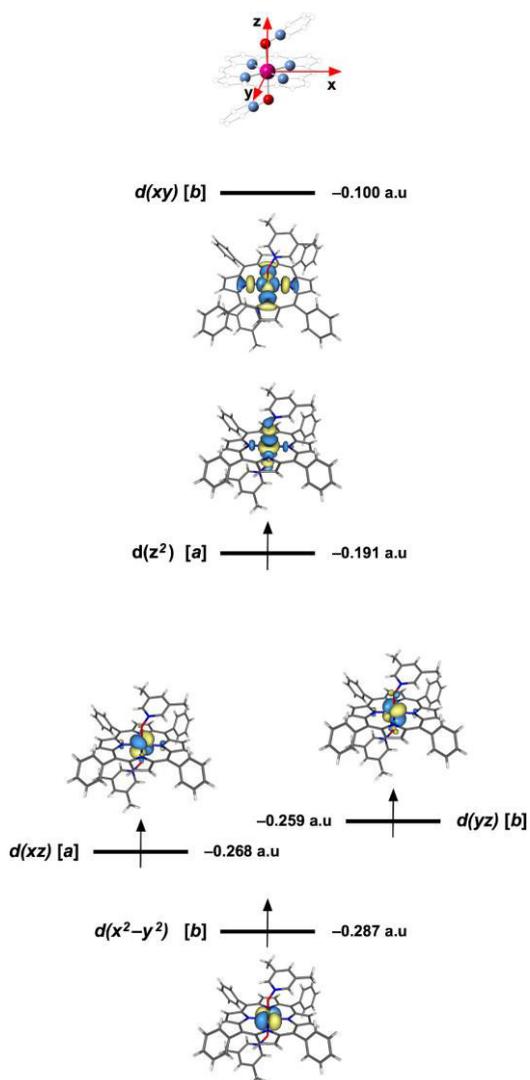


Figura 9. Vistas en perspectiva de los orbitales del metal calculados para el estado fundamental del quintuplete ($S = 2$) del complejo **7**. Los ejes x e y moleculares se toman a lo largo de la bisectriz de los enlaces ecuatoriales mientras que el eje z se toma a lo largo de los enlaces axiales. Los valores numéricos corresponden a la energía de los orbitales naturales obtenidos del cálculo CAS. La etiqueta entre corchetes indica la simetría de los orbitales d en una simetría C_2 . Siguiendo una notación {abcde} donde la etiqueta a , b , c , d y e se refiere al número de electrón en cada orbital d (0, 1 ó 2) empezando desde el orbital más bajo hasta el más alto, el estado de espín fundamental se denota como {11110}.

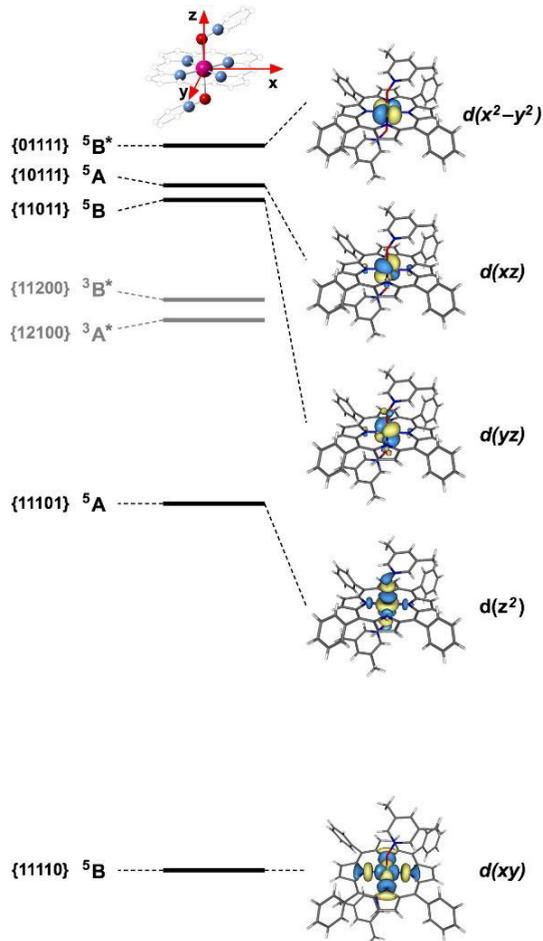


Figura 10. Representación esquemática cuantitativa de la división de los términos espectroscópicos de un ion d^4 de alto espín en una simetría con distorsión rómbica (C_2). Los estados triplete más bajos (color gris) se incluyen también. Los estados con una mayor contribución a la anisotropía magnética axial están marcados con asterisco. Se muestra una imagen del único orbital vacío d en cada estado de quinteto.

III.2.4. Espectroscopia HFEPR

El signo y la magnitud del zfs en **7** y su naturaleza casi axial fueron confirmados por medidas de HFEPR (Figura 11). El valor del parámetro D para **7** es negativo, puesto que la simulación realizada con un valor positivo del parámetro D no reproduce todas las señales de los espectros experimentales (Figura 11a). Este resultado confirma totalmente los resultados predichos por los cálculos teóricos.

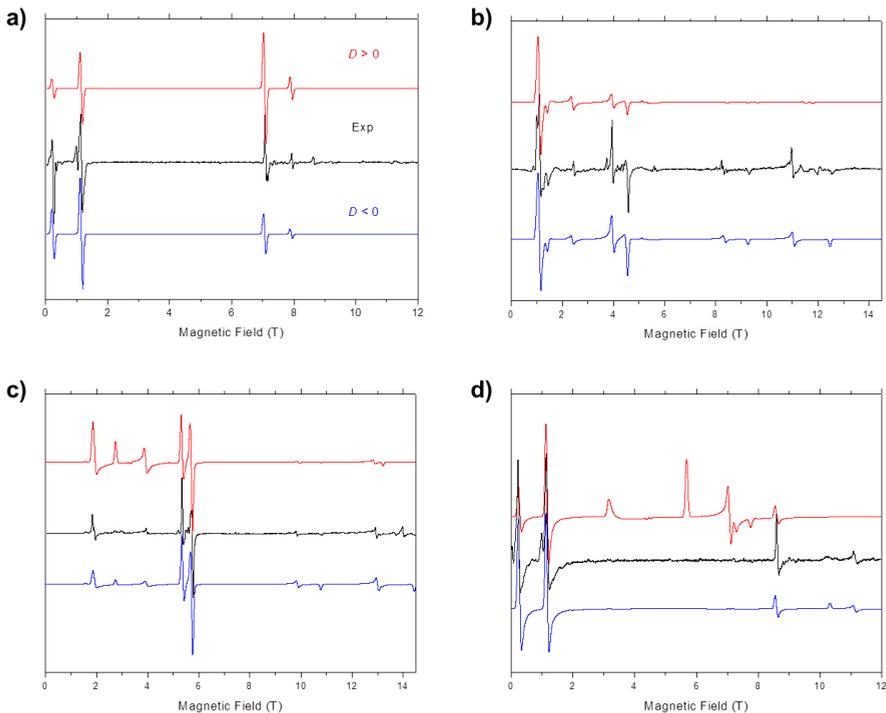


Figura 11. a) Espectro HFEPR en *n*-eicosano del compuesto **7** a 314,4 GHz y 5 K (línea negra) acompañado por simulaciones usando los parámetros del zfs obtenidos asumiendo una única orientación de los cristales. b–c) Espectro HFEPR en *n*-eicosano del compuesto **7** a 157,2 GHz y 10 K (línea negra) y a 209,6 GHz y 10 K acompañado por simulaciones usando los parámetros del zfs obtenidos de los mapas bidimensionales campo/frecuencia, con $g_{iso} = 2,00$ y asumiendo una distribución homogénea de los cristales. d) Espectro HFEPR en *n*-eicosano del compuesto **7** a 314,4 GHz y 5 K (línea negra) acompañado por simulaciones usando los parámetros del zfs obtenidos de los mapas bidimensionales campo/frecuencia, con $g_{iso} = 2,00$ y asumiendo una distribución homogénea de los cristales. Línea negra: experimental; Línea roja: D positivo y línea azul: D negativo.

Dado que se observaron fuertes efectos de torsión en presencia del campo magnético en una muestra policristalina fruto de la elevada anisotropía de la misma, el estudio se realizó sobre una muestra preparada en *n*-eicosano. Se registraron espectros de patrones de polvo de alta calidad a distintas temperaturas y frecuencias (Figuras 11b–11d). Las simulaciones de estos espectros confirman claramente el signo negativo de D , mientras que los parámetros reales del Hamiltoniano de espín, incluyendo el zfs de cuarto orden, se obtuvieron a partir de mapas de datos bidimensionales de campos de resonancia frente a frecuencia a 10 K (Figura 12). El mejor ajuste para el estado fundamental $S = 2$ se alcanzó con los parámetros $D = -3,817(4) \text{ cm}^{-1}$, $|E| = 0,160(4) \text{ cm}^{-1}$, ($E/D = 0,04$), $B_0^4 = B_2^4 = 0$, $B_4^4 = 20(5) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ y un factor g prácticamente isotrópico [$g_1 = 2,013(5)$, $g_2 = 2,001(4)$, y $g_3 = 1,994(4)$]. El signo negativo de D coincide con el alargamiento axial observado en la esfera de coordinación del Mn^{III} en **7** y su valor también coincide perfectamente con el obtenido de la magnetometría, un hecho poco habitual. La técnica HFEPR es capaz de calcular el factor rómbico E/D (0,040) que las medidas magnéticas de *dc* no pueden. En conjunto, los parámetros zfs se encuentran en el rango de los encontrados en los estudios de HFEPR para otros complejos octaédricos de Mn^{III} ,^{15–24} mientras que presentan mayor magnitud que los observados en la coordinación piramidal–cuadrada.^{25–31}

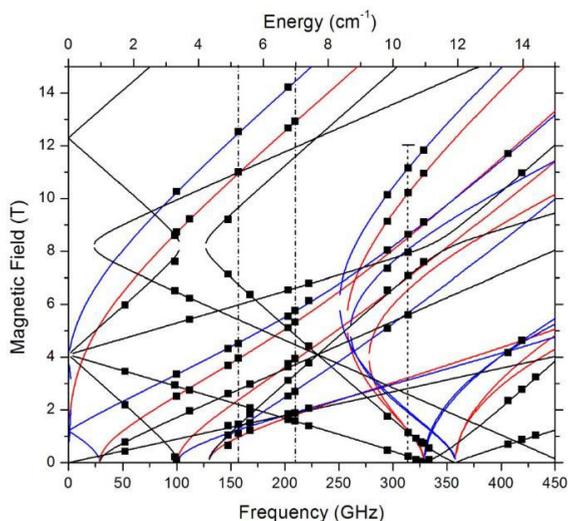


Figura 12. Mapa 2D campo/frecuencia de puntos de inflexión HFEPR en del compuesto **7** a bajas temperaturas. Los cuadrados son resonancias experimentales mientras que las curvas fueron simuladas usando los parámetros hamiltonianos de mejor ajuste (ver texto). Las líneas verticales discontinuas indican las frecuencias a las que se registraron los espectros.

III.2.5. Propiedades Magnéticas

Las propiedades magnéticas de corriente continua (*dc*) de los compuestos **5–7** en forma de $\chi_M T$ frente a T [siendo χ_M la susceptibilidad magnética de *dc* por ión Mn^{III}] y M frente a H/T [M es la magnetización molar *dc* por unidad mononuclear y H el campo magnético aplicado] se muestran en la figura 13.

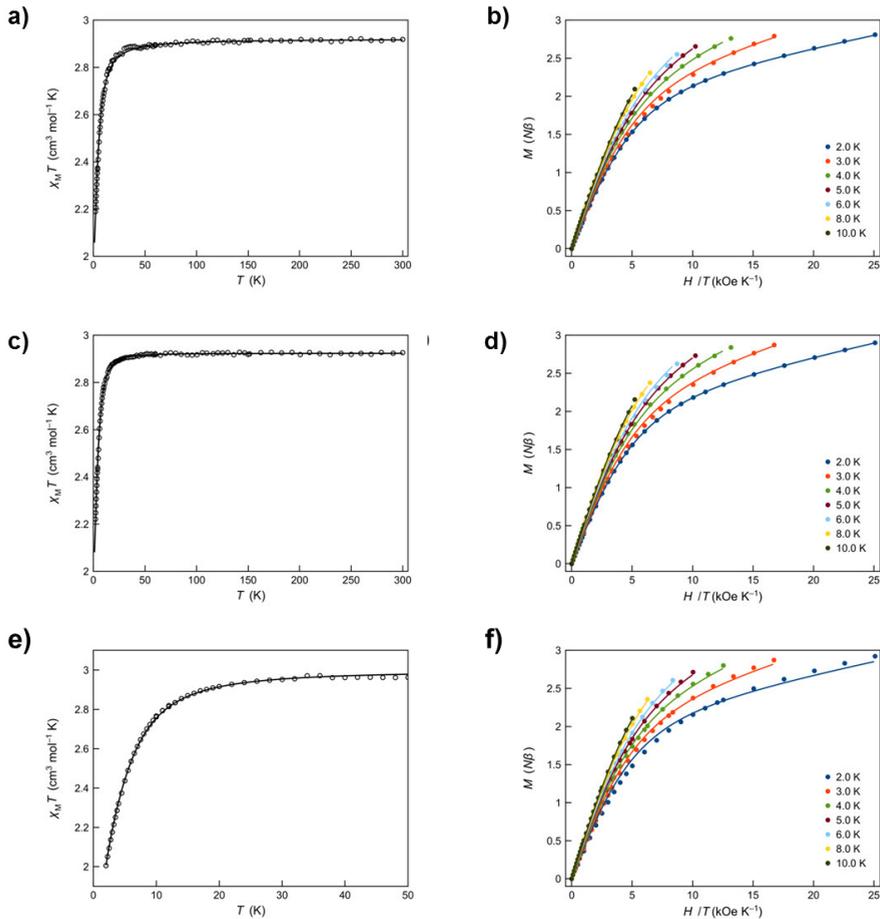


Figura 13. Izquierda: Dependencia con la temperatura de $\chi_M T$ para **5** (a), **6** (c) y **7** (e) bajo un campo magnético aplicado de 250 ($T < 20$ K) y 5.000 G ($T \geq 20$ K): (O) Valores experimentales; (—) Ajuste (véase texto). Dependencia de M con H/T para **5** (b), **6** (d) y **7** (f) en un rango de temperaturas de 2–10 K. Las líneas sólidas representan el mejor ajuste (véase texto).

El valor máximo de M para los compuestos **5–7** a 2 K y un campo $H = 5000$ G fueron respectivamente, 2,81, 2,90 y 2,92 $N\beta$ (Figura 13b, 13d y 13f respectivamente). Estos valores están por debajo de lo esperado para la magnetización por saturación (M_s) considerando un ion Mn^{III} de alto espín sin zfs ($M_s = gN = 4,0 N\beta$ con $S = 2$ y $g = 2$). Esta característica confirma la existencia de un zfs significativo, sugiriendo que los posibles acoplamientos magnéticos intermoleculares no deben ser excesivamente fuertes (únicamente es apreciable para el compuesto **7** como se verá a continuación). En el caso del compuesto **7**, los datos de magnetización de campo variable en el rango de temperaturas 2–10 K no pudieron superponerse a altos valores H/T , quedando muy por debajo de la función de Brillouin para un estado de espín quintuplete ($S = 2$ con $g = 2$). En general, esto apoya la presencia de una apreciable anisotropía magnética de un solo ion del estado fundamental quintuplete del ion Mn^{III} de alto espín, como se espera para una geometría octaédrica tetragonalmente elongada.

Tanto la dependencia de la temperatura de la susceptibilidad magnética como de las curvas de magnetización puede ser bien simulada a través del paquete VPMAG,³² definiéndose el hamiltoniano anisotrópico como $H = D[S_z^2 + S(S+1)/3] + E(S_x^2 + S_y^2) + \beta Hg(S_x + S_y + S_z)$. Este hamiltoniano tiene en cuenta las contribuciones axiales (D) y rómbicas (E) al zfs , así como el efecto Zeeman. La inclusión de una pequeña interacción intermolecular antiferromagnética (θ) fue necesaria para poder describir la caída un tanto abrupta de $\chi_M T$ (Figura 11e), cuya debilidad está de acuerdo con la forma de las curvas de magnetización y el tipo de contactos intermoleculares existentes en la estructura cristalina. Los valores de los parámetros que describieron mejor las curvas experimentales fueron: para el compuesto **5** $g = 1,974$, $D = -3,43 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0,002$; para **6** $g = 1,974$, $D = -3,47 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0,070$ con $F = 4,8 \times 10^{-4}$ y para **7** $g = 2,00$, $D = -3,90 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0,0$ y $\theta = -0,16 \text{ cm}^{-1}$ con $F = 2,1 \times 10^{-4}$. F es el factor de acuerdo definido como $F = \sum(\varphi_{\text{exp}} - \varphi_{\text{calc}})^2 / \sum\varphi_{\text{exp}}^2$, donde φ es la propiedad física observable. El valor de D se encuentra dentro del rango de valores encontrados previamente en otros complejos de Mn^{III} elongados axialmente mientras que el valor casi nulo de la relación E/D coincide con una distorsión rómbica insignificante observada en la estructura cristalina.^{26,33–36}

III.2.6. Análisis del Comportamiento de Molécula Imán

Los valores pequeños pero negativos de D obtenidos para los tres compuestos puso de manifiesto la existencia de una significativa anisotropía magnética axial. Por consiguiente, estos compuestos podrían exhibir una lenta relajación de la magnetización, como ya sea observado en algunos complejos mononucleares octaédricos de Mn^{III} de alto espín.^{15, 17, 37}

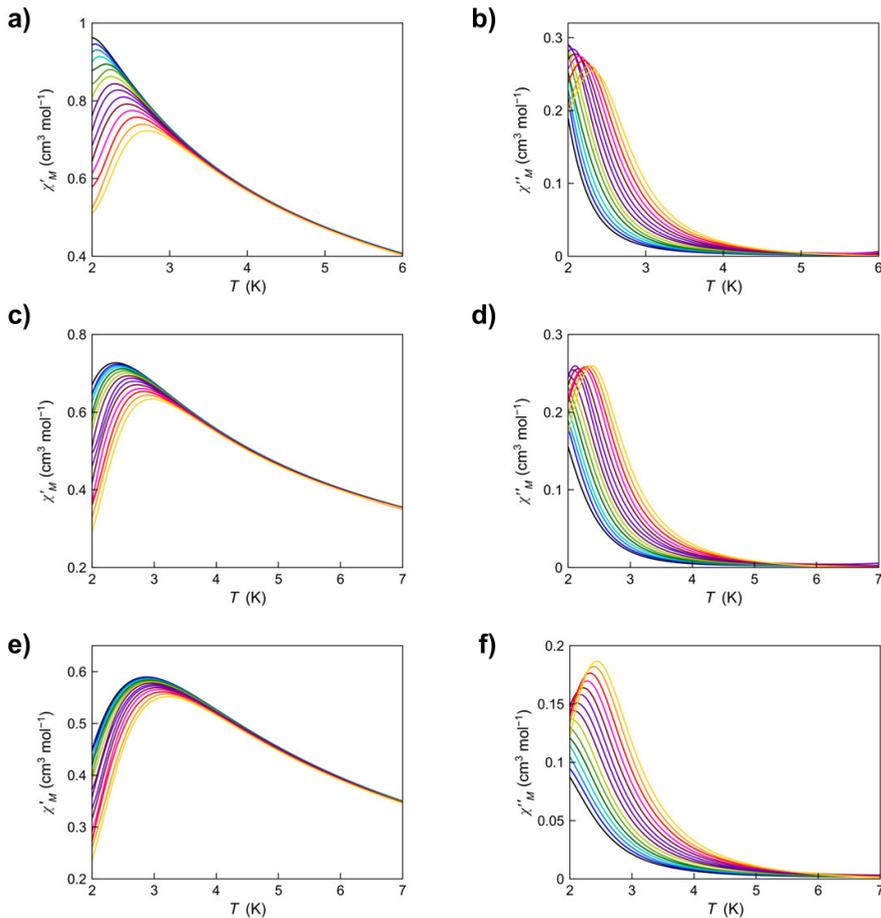


Figura 14. Dependencia con la temperatura de χ'_M (izquierda) y χ''_M (derecha) de **5** en presencia de un campo d_c de 1.000 (a, b), 3.000 (c, d) y 5.000 G (e, f) bajo un campo oscilante de $\pm 4,0$ G en un rango de frecuencias de 1,0 (negro) a 10,0 kHz (amarillo).

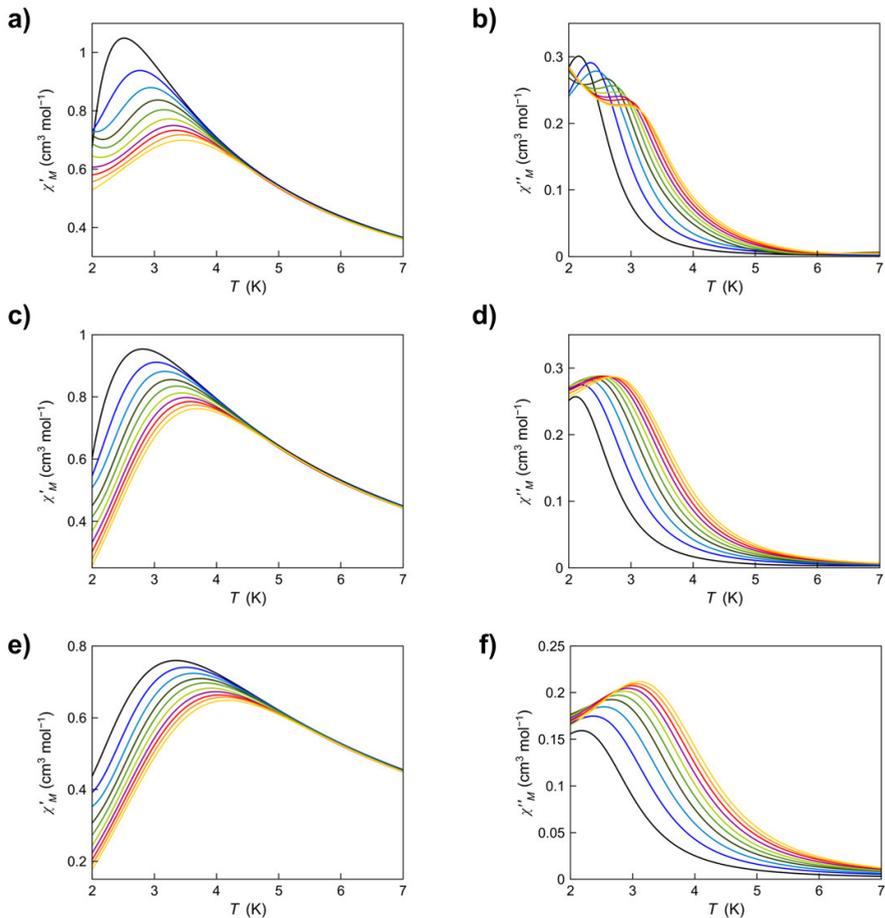


Figura 15. Dependencia con la temperatura de χ'_M (izquierda) y χ''_M (derecha) de **7** en presencia de un campo dc de 1.000 (a, b), 3.000 (c, d) y 5.000 G (e, f) bajo un campo oscilante de $\pm 4,0$ G en un rango de frecuencias de 1,0 (negro) a 10,0 kHz (amarillo).

Las susceptibilidades magnéticas de corriente alterna (ac) en forma de las gráficas χ' y χ'' frente a T para los complejos **5** y **7** con diferentes campos estáticos aplicados se muestran en las figuras 14 y 15. Se observan señales fuera de fase para **5** y **7**, siendo inexistentes en el caso del compuesto **6**. En **5** y **7** existe dependencia de χ' y χ'' con la frecuencia y la aparición de máximos indicando la temperatura de bloqueo. Probablemente, el compuesto **6** también se comporte como un SIM, ya que cumple todos los requisitos para ello y es muy similar a **5** y **7**. Sin embargo, este comportamiento probablemente ocurra por debajo de 2 K. Esta diferencia en la aparición de señales fuera de fase ac no es extraño.

Por ejemplo, existe un desplazamiento en la temperatura en que **5** y **7** se comportan como SIMs a pesar de sus similares energías de activación.

A continuación, la lenta relajación magnética de **5** y **7** se analizó mediante la ecuación de Arrhenius (Ecuación I.4 y Figura 16) y el modelo de Debye³⁸ (gráficos Cole–Cole, Ecuación I.5 y Figura 17), lo que permitió obtener valores de los tiempos de relajación (τ_0), la energía de activación (E_a) y el valor de α , parámetro que informa sobre la distribución de procesos de relajación en la muestra. Los valores obtenidos se resumen en la tabla 7.

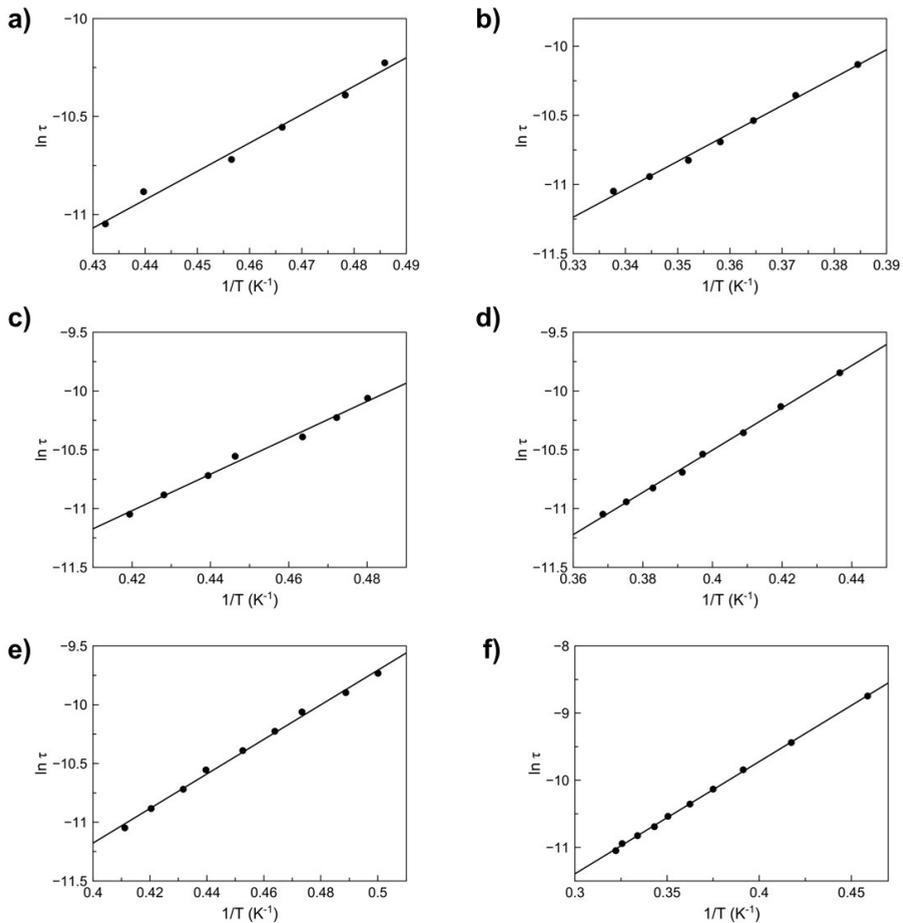


Figura 16. Representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ para **5** (a, c, e) y **7** (b, d, f) a campos magnéticos de 1.000 (superior), 3.000 (centro) y 5.000 G (inferior). La línea continua muestra el ajuste.

La variación de los tiempos de relajación con la temperatura sigue una ley de Arrhenius (Figura 16), es decir, una representación lineal sin la curvatura típica de otro tipo de ningún otro tipo de relajación (Orbach, Raman, fonones y/o efecto túnel). En general, los valores obtenidos de τ_0 y E_a son similares y del orden de los observados en otro SIMs de Mn^{III} octaédricos.^{15,17,37} Hay que destacar, tal como se espera en un sistema en que el *zfs* proviene de un acoplamiento spin-órbita de segundo orden, por tanto, moderado o pequeño, la energía de activación depende directamente de las componentes axial (D) y rómbica (E) del *zfs* según la siguiente ecuación $E_a = (S^2 - 1/4)\sqrt{D^2 + 3E^2}$. Así, con valores de E/D casi nulos y de $|D|$ alrededor de $3,8 \text{ cm}^{-1}$, deberíamos de esperar energías de activación cercanas a los $15,2 \text{ cm}^{-1}$, similares a los observados experimentalmente.

La representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M a diferentes temperaturas y campos aplicados se muestra en la Figura 17. Todos ellos tienen forma de semicírculo *cuasi*-perfecto cuando se aplica un campo magnético dc , poniéndose de manifiesto en los pequeños valores encontrados de α , lo que es una evidencia de la existencia un único proceso de relajación a las temperaturas analizadas.³⁹

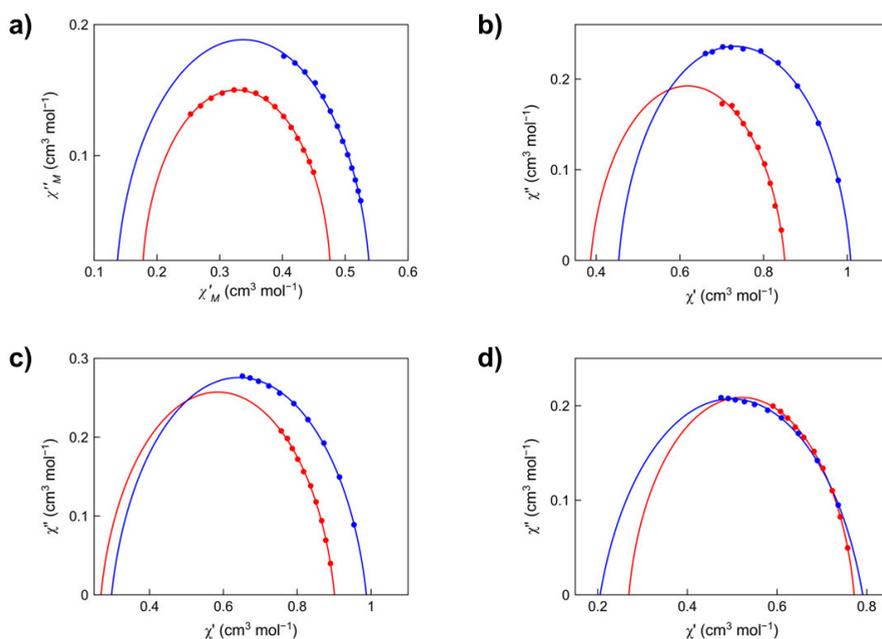


Figura 17. Representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M para **5** (a, $H = 5000 \text{ G}$) y **7** (b, $H = 1.000 \text{ G}$; c, $H = 3.000 \text{ G}$ y d $H = 5.000 \text{ G}$). Las líneas continuas muestran el ajuste a las diferentes temperaturas. El semicírculo azul corresponde a la temperatura más alta (ver tabla 7).

Tabla 7. Datos magnéticos obtenidos de las medidas *ac* para los compuestos **5** y **7**.

Compuesto	$\tau_0^{[d]}$ (s)	$E_a^{[e]}$ (cm ⁻¹)	$\alpha^{[f]}$	$\chi_T^{[g]}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$\chi_S^{[h]}$ (cm ³ mol ⁻¹)
5	$4,95 \cdot 10^{-7}$	14.7	0,107 (2,0 K)	0,477 (2,0 K)	0,177 (2,0 K)
			0,046 (2,2 K)	0,539 (2,2 K)	0,136 (2,2 K)
7^a	$1,23 \cdot 10^{-8}$	15.5	0,100 (3,0 K)	0,530 (3,0 K)	1,160 (3,0 K)
			0,120 (3,5 K)	0,450 (3,5 K)	0,980 (3,5 K)
7^b	$1,19 \cdot 10^{-8}$	15.6	0,130 (3,0 K)	0,350 (3,0 K)	1,140 (3,0 K)
			0,140 (3,5 K)	0,310 (3,5 K)	1,040 (3,5 K)
7^c	$1,07 \cdot 10^{-7}$	15.7	0,22 (3,0 K)	0,780 (3,0 K)	0,220 (3,0 K)
			0,12 (3,5 K)	0,770 (3,5 K)	0,270 (3,5 K)

Resultados obtenidos para un campo *dc* aplicado de 1.000 (a), 3.000 (b) y 5.000 G (c). ^[d]Factor pre-exponencial. ^[e]Barrera de energía. ^[f]Parámetro del Cole-Cole. ^[g]Susceptibilidad isoterma. ^[h]Susceptibilidad adiabática.

III.3. CONCLUSIONES

En resumen, hemos sintetizado tres compuestos mononucleares de manganeso(III) con ligandos porfirina, los cuales presentan entornos de coordinación octaédricos similares MnN_4O_2 (**5–7**) pero donde los ligandos axiales son de diferente naturaleza. Este último factor ha permitido analizar cómo afectan los cambios electrónicos y estructurales a los parámetros que determinan la anisotropía magnética y, en última instancia a los parámetros que gobiernan y describen el comportamiento SIM.

Dados los resultados del análisis magneto–estructural y los resultados de los cálculos teóricos podemos concluir que los compuestos **5–7** presentan valores de D y E/D muy similares aunque no idénticos. Además, en el caso del compuesto **7**, dichos valores exhiben una buena correlación con los resultados extraídos mediante magnetometría y HFEPR. El valor de D en todos es ellos es negativo poniendo de manifiesto la anisotropía axial elevada existente en estos complejos de Mn^{III} octaédricos tetragonalmente elongados. Éstos se comportan como centros metálicos independientes aun existiendo dos especies cristalográficamente diferentes en la estructura, como es el caso de los compuestos **5** y **6**.

Respecto al análisis del comportamiento de molécula imán remarcar que los compuestos **5** y **7** se comportan como SIMs, aun habiendo dos moléculas en la entidad asimétrica del compuesto **5**, pudiendo observar claramente las señales fuera de fase. Sin embargo, el compuesto **6**, pese a ser muy similar estructuralmente a los anteriores, presenta valores nulos de susceptibilidad ac , indicando pues que no hay efectos de lenta relajación en este compuesto (al menos por encima de 2,0 K). Este hecho confirma que cambios minúsculos en el entorno de coordinación y estructura electrónica del manganeso(III) pueden variar de manera drástica el comportamiento magnético de estos compuestos hasta el punto de presentar comportamiento SIM (**5** y **7**) o no hacerlo (**6**).

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Krzystek, J.; Telsler, J.; Pardi, L. A.; Goldberg, D. P.; Hoffman, B. M.; Brunel, L. C., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6121.
- (2) Krzystek, J.; Pardi, L. A.; Brunel, L. C.; Goldberg, D. P.; Hoffman, B. M.; Licoccia, S.; Telsler, J., *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **2002**, *58*, 1113.
- (3) Goldberg, D. P.; Telsler, J.; Krzystek, J.; Montalban, A. G.; Brunel, L. C.; Barrett, A. G. M.; Hoffman, B. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8722.
- (4) Kimura, S.; Otani, T.; Narumi, Y.; Kindo, K.; Nakano, M.; Matsubayashi, G., *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *272*, 1102.
- (5) Krzystek, J.; Telsler, J., *J. Magn. Reson.* **2003**, *162*, 454.
- (6) Diskin-Posner, Y.; Patra, G. K.; Goldberg, I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *10*, 2515.
- (7) George, S.; Goldberg, I. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 755.
- (8) Krzystek, J.; Telsler, J.; Knapp, M. J.; Hendrickson, D. N.; Aromí, G.; Christou, G.; Angerhofer, A.; Brunel, L. C., *Appl. Magn. Reson.* **2001**, *21*, 571.
- (9) Pascual-Álvarez, A.; Vallejo, J.; Pardo, E.; Julve, M.; Lloret, F.; Krzystek, J.; Armentano, D.; Wernsdorfer, W.; Cano, J. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17299.
- (10) Hill, C.L.; Williamson, M. M. *Inorg.Chem.* **1985**, *24*, 3024.
- (11) Williamson, M. M.; Hill, C. L. *Inorg.Chem.* **1986**, *25*, 4668.
- (12) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Evangelisti, S.; Leininger, T.; Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10252.
- (13) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Malrieu, J.P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9138.
- (14) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Malrieu, J.P. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *350*, 297–305.
- (15) Vallejo, J.; Pascual-Álvarez, A.; Cano, J.; Castro, I.; Julve, M.; Lloret, F.; Krzystek, J.; De Munno, G.; Armentano, D.; Wernsdorfer, W.; Ruiz-García, R.; Pardo, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14075.
- (16) Grigoropoulos, A.; Pissas, M.; Papatolis, P.; Psycharis, V.; Kyritsis, P.; Sanakis, Y. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12869.
- (17) Craig, G. A.; Marbey, J. J.; Hill, S.; Roubeau, O.; Parsons, S.; Murrie, M. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 13.
- (18) Barra, A. L.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Abbati, G. L.; Cornia, A.; Fabretti, A. C.; Uytterhoeven, M. G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2329.
- (19) Basler, R.; Tregenna-Piggott, P. L. W.; Andres, H.; Dobe, C.; Gudel, H. U.; Janssen, S.; McIntyre, G. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3377.
- (20) Gatteschi, D.; Sorace, L.; Sessoli, R.; Barra, A. L., *Appl. Magn. Reson.* **2001**, *21*, 299.
- (21) Aromí, G.; Telsler, J.; Ozarowski, A.; Brunel, L. C.; Stoeckli-Evans, H. M.; Krzystek, J., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 187.

- (22) Limburg, J.; Vrettos, J. S.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; de Paula, J. C.; Hassan, A.; Barra, A. L.; Duboc-Toia, C.; Collomb, M. N., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1698.
- (23) Kimura, S.; Otani, T.; Narumi, Y.; Kindo, K.; Nakano, M.; Matsubayashi, G., *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *272*, 1102.
- (24) Behere, D. V.; Mitra, S. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 992.
- (25) Brackett, G. C.; Richards, P. L.; Caughey, W. S., *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 4383.
- (26) Krzystek, J.; Telser, J.; Pardi, L. A.; Goldberg, D. P.; Hoffman, B. M.; Brunel, L. C., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6121.
- (27) Krzystek, J.; Pardi, L. A.; Brunel, L. C.; Goldberg, D. P.; Hoffman, B. M.; Licoccia, S.; Telser, J., *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **2002**, *58*, 1113.
- (28) Goldberg, D. P.; Telser, J.; Krzystek, J.; Montalban, A. G.; Brunel, L. C.; Barrett, A. G. M.; Hoffman, B. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8722.
- (29) Kimura, S.; Otani, T.; Narumi, Y.; Kindo, K.; Nakano, M.; Matsubayashi, G., *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *272*, 1102.
- (30) Krzystek, J.; Telser, J., *J. Magn. Reson.* **2003**, *162*, 454.
- (31) Krzystek, J.; Telser, J.; Knapp, M. J.; Hendrickson, D. N.; Aromí, G.; Christou, G.; Angerhofer, A.; Brunel, L. C., *Appl. Magn. Reson.* **2001**, *21*, 571.
- (32) Cano, J. VPMAG package; University of Valencia: Valencia, Spain, 2003
- (33) Albela, B.; Carina, R.; Policar, C.; Poussereau, S.; Cano, J.; Guilhem, J.; Tchertanov, L.; Blondin, G.; Delroisse, M.; Girerd, J. J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6959.
- (34) Mantel, C.; Chen, H.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; P. caut, J.; Collomb, M.-N. Ile; Duboc, C. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 541.
- (35) Retegan, M.; Collomb, M. N.; Neese, F.; Duboc, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *15*, 223.
- (36) Mantel, C.; Hassan, A. K.; Pécaut, J.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N.; Duboc-Toia, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12337.
- (37) Ishikawa, R.; Miyamoto, R.; Nojiri, H.; Breedlove, B. K.; Yamashita, M. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8300.
- (38) Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341.
- (39) Mydosh, J. A. *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor & Francis, London, **1993**.

B

Sección B

Capítulo IV

En el año 2001, se descubrió que los compuestos 1D podían presentar relajación lenta de la magnetización, abriendo nuevas perspectivas en el desarrollo de los imanes moleculares. Estos compuestos se denominaron cadenas imán (SCM).¹

Las condiciones que deben cumplir los sistemas 1D para que se observe comportamiento de SCM son: (i) importante anisotropía Ising de los centros magnéticos y (ii) interacciones intermoleculares muy pequeñas o nulas, para evitar un orden 2D o 3D.²⁻⁹

Así, el primer ejemplo de cadena imán fue el compuesto $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]$ en la que se alternan radicales nitronil-nitróxido ($S = 1/2$) e iones $\text{Co}(\text{II})$ de espín alto ($S = 3/2$).¹ Éste mostró histéresis a baja temperatura sin presentar un orden magnético tridimensional. La interacción Rad-Co es antiferromagnética y como los espines no se compensan se generan cadenas ferrimagnéticas. Este compuesto presenta relajación lenta de la magnetización por debajo de 17 K con una barrera de energía $E_a = 107 \text{ cm}^{-1}$.

Desde entonces, se han preparado diferentes tipos de SCM, siguiendo siempre la estrategia de utilizar complejos o radicales orgánicos como ligandos frente a otros complejos con posiciones accesibles. Entre ellos, podemos encontrar:

a) Compuestos del tipo $\{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}(\text{CN})_4]_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x\}$ [donde L = 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina y 2,2'-bipirimidina, M = Co^{II} y Cu^{II}].¹⁰ Cuando $x = 2$, las cadenas son simples, mientras que cuando $x = 1$, las cadenas son dobles. Las primeras presentan interacción ferromagnética intracadena, mientras que las segundas son sistemas metamagnéticos, que exhiben comportamiento SCM al aplicar un determinado campo magnético. En las primeras se han observado histéresis por debajo de 7 K y E_a de hasta 100 cm^{-1} .

b) Compuestos del tipo $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{salen})\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pao})_2\text{L}_2]\text{X}$ [donde salen = derivados de bases de Schiff del ácido salicílico y una diamina, pao = piridina-2-aldoximato, L = ligando aromático nitrogenado, X = anión], que pueden considerarse como cadenas ferromagnéticas de unidades anisotrópicas Mn(III)-Ni-Mn(III) con un estado fundamental $S = 3$. Para estos compuestos, $E_a \approx 48,7 \text{ cm}^{-1}$. Además, presentan un ciclo de histéresis en la magnetización por debajo de 3,5 K.¹¹

c) Compuestos como $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{III}}_2(5\text{-Meosalen})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ [donde 5-MeOsalen = N,N'-etilenbis(salicilidenaminato)], Éste se describe como un sistema monodimensional, o cadena, formado por unidades Mn(III)-Fe(III)-Mn(III), donde ligandos cianuro actúan de puente transmitiendo una interacción ferromagnética. Estas cadenas están débilmente y

ferromagnéticamente conectadas por medio de grupos fenolato con interacciones ferromagnéticas débiles.¹¹

d) Pero centrándonos en las porfirinas, también se ha descrito algún ejemplo de cadena imán, como el compuesto $[\text{Mn}(\text{TPP})][\text{Mn}(\text{TPP})(\text{CN})_2]$ [donde TPP es la meso-tetra(4-fenil)-porfirina]. Este compuesto está formado por unidades $[\text{Mn}(\text{TPP})(\text{CN})_2]^-$, en las cuales el ion Mn^{III} se encuentra en su configuración de bajo espín como más estable. Esto es debido al fuerte campo de ligando generado por los ligandos cianuros que, en este caso, coordinan al ion metálico por su átomo de carbono. La carga del complejo está compensada por cationes $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$, donde el Mn^{III} presenta configuración de espín alto, ya que este se encuentra formando parte de la cadena debido a la coordinación de los ligandos cianuros de la anterior unidad, pero esta vez por los átomos de nitrógeno. Entre las distintas unidades existe interacción ferromagnética presentando este sistema una barrera $E_a = 31.5 \text{ cm}^{-1}$.¹²

No obstante, la SCM que presenta la mayor temperatura de bloqueo, es una cadena de cobalto con el radical 2-(1'-pirenil)-4,4,5,5-tetrametil-4,5-dihidro-1H-imidazol-3-oxido-1-oxil (PyrNN), $[\text{Co}(\text{hfac})_2\text{PyrNN}]_n$, la cual presenta un ciclo de histéresis magnética hasta 14 K.¹³

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Lalioti, N.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Venturi, G.; Vindigni, A.; Rettori, A.; Pini, M. G.; Novak, M. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1760.
- (2) Zhang, W. X.; Ishikawa, R.; Breedlove, B.; Yamashita, M. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 3772.
- (3) Miyasaka, H.; Julve, M.; Yamashita, M.; Clérac, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3420.
- (4) Hu, P.; Zhang, C.; Gao, Y.; Li, Y.; Ma, Y.; Li, L.; Liao, D. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *398*, 136.
- (5) Li, X.-B.; Zhuang, G.-M.; Wang, X.; Wang, K.; Gao, E. Q. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1814.
- (6) Cheng, X.-N.; Zhang, W. X.; Zheng, Y. Z.; Chen, X. M. *Chem. Commun.* **2006**, 3603.
- (7) Stamatos, T. C.; Abboud, K. A.; Wernsdorfer, W.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 807.
- (8) Wang, S.; Zuo, J. L.; Gao, S.; Song, Y.; Zhou, H. C.; Zhang, Y. Z.; You, X. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8900.
- (9) Sun, H.-L.; Wang Z. M.; Gao, S. *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*, 1081.
- (10) Lescouëzec, R.; Toma, L.M.; Vaissermann, J.; Verdaguer, M.; Delgado, F. S.; Ruiz-Pérez, C.; Lloret, F.; Julve, M. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2691;
- (11) Coulon, C.; Miyasaka, H.; Clérac, R. *Struct. Bond.* **2006**, *122*, 163.
- (12) Bernot, k.; Bogani, I.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 7947.
- (13) Vaz, M. G. F.; Rafael, A.; Cassaro, A.; Akpınar, H.; Schlueter, J. A.; Lahti, P. M.; Novak, M. A. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5460.

IV

Capítulo IV

Sistemas monodimensionales

IV.1. OBJETIVOS

Tomando como referencia los resultados vistos en el capítulo IIB para los complejos mononucleares, en este capítulo pretendemos explorar una nueva estrategia para organizar estos SIMs. El objetivo es obtener sistemas de mayor dimensionalidad, en concreto mono-dimensionalidad (1D), donde el ligando conector sea lo suficientemente extenso para no mediar interacción magnética alguna entre los centros paramagnéticos. De este modo, aunque las unidades SIMs se encuentren formando parte de un sistema periódico, su comportamiento magnético será el correspondiente al de unidades individuales. En estos casos, nos referiremos a nuestros sistemas como poliSIMs.

Así, la base de nuestra estrategia sintética se centrará en la elección y síntesis de ligandos puentes adecuados, aquellos que presenten grupos coordinantes y proporcionen únicamente caminos de comunicación extensos. Es posible que en algunos casos sí se medie alguna comunicación magnética, pero, mientras sea lo suficientemente débil para no considerarse importante a la temperatura en que se observa el comportamiento de SIM de la unidad mononuclear de manganeso(III), será suficiente para nosotros. Estudiar cómo la extensión progresiva del ligando conector afecta al comportamiento de imán molecular será uno de los objetivos en esta sección. Esto dará lugar a una nueva familia de polímeros de coordinación con estructura de cadena (1D). Para ello, se han escogido ligandos polipiridínicos y poliaminos, de manera que generen un entorno de coordinación del ion Mn^{III} que es similar al observado en complejos mononucleares que ya han sido estudiados y presentan lenta relajación de la magnetización. Mantener el entorno de coordinación de conocidos SIMs aislados es importante porque podemos conocer el comportamiento magnético esperado, ya que la configuración electrónica y, por tanto, el valor del parámetro D del zfs, al menos en lo que se refiere al signo, serán conservados.

Los compuestos estudiados, todos ellos monodimensionales, presentan las siguientes fórmulas: $\{[Mn(TPP)(\mu-4,4'-bpy)]BPh_4\}_n$ (**9**), $\{[Mn(TPP)(\mu-dpbz)]ClO_4\}_n$ (**10**), y $\{[Mn(TPP)(H_2O)_2][Mn(TPP)(\mu-H_2tpeba)](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O\}_n$ (**11**) [donde H_2TPP = 5,10,15,20-mesotetrafenilporfirina, bpy = 4,4'-bipiridina, $dpbz$ = 1,4-dipiridilbenceno y H_2tpeba = 4,4'-(1,4-fenilenbis(etin-2,1-diil)dianilina)]. No obstante, con el fin de comparar resultados se ha estudiado el compuesto $[Mn(TPP)(py)_2]BPh_4$ (**8**) a modo de referencia [donde py = piridina].

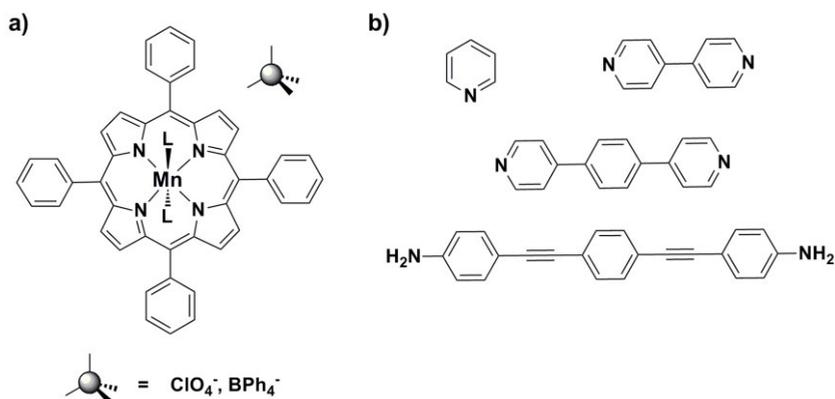


Figura 1. a) Estructura general de los complejos **8–11**; b) Ligandos axiales (L) utilizados.

Esta estrategia difiere enormemente de la empleada en las llamadas cadenas imán (SCMs). En ella, se buscaba una interacción lo más fuerte posible entre iones metálicos vecinos (ferro– o ferrimagnética) con el objetivo de tener un estado fundamental magnético y el comportamiento magnético de largo alcance a lo largo de toda la cadena. En nuestra estrategia, por el contrario, pretendemos que no exista interacción alguna entre los centros metálicos, comportándose como SIMs, para lo cual se emplean ligandos que los separen lo máximo posible.

IV.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.2.1. Síntesis y Caracterización

IV.2.1.1. Síntesis del complejo $[\text{Mn}(\text{TPP})(\text{py})_2]\text{BPh}_4$ (8)

Se disolvieron 68,0 mg de $[\text{Mn}(\text{TPP})\text{Cl}]$ (0,1 mmol) en 10 mL de metanol y se adicionaron 2 mL de piridina. A continuación, se adicionaron gota a gota 5 mL una disolución que contenía 54,0 mg de KBPh_4 (0,15 mmol). La disolución resultante de color verde oscuro se filtró y se dejó a temperatura ambiente hasta la aparición de cristales. Tras varios días se obtuvieron cristales prismáticos de color verde oscuro aptos para Difracción de Rayos-X. Los cristales se separaron por filtración y se dejaron secar al aire hasta peso constante.

IV.2.1.2. Síntesis de los complejos $\{[\text{Mn}(\text{TPP})(\mu\text{-bpy})]\text{BPh}_4\}_n$ (9) y $\{[\text{Mn}(\text{TPP})(\mu\text{-dpbz})]\text{ClO}_4\}_n$ (10)

Se disolvieron 68,0 mg de $[\text{Mn}(\text{TPP})\text{Cl}]$ (0,1 mmol) en 10 mL de metanol y se adicionaron 0,3 mmol del ligando bipyridina correspondiente. A continuación, se adicionaron gota a gota 5 mL de una disolución que contenía LiClO_4 (16,0 mg, 0,15 mmol) o KBPh_4 (54 mg, 0,15 mmol). La disolución resultante de color marrón oscuro se filtró y se dejó a temperatura ambiente hasta la aparición de cristales. Tras varios días, se obtuvieron cristales prismáticos de color marrón aptos para Difracción de Rayos-X. Los cristales se separaron por filtración y se dejaron secar al aire hasta peso constante.

IV.2.1.3. Síntesis del complejo $\{[\text{Mn}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}(\text{TPP})(\mu\text{-H}_2\text{tpeba})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (11)

Se disolvieron 35,0 mg de $[\text{Mn}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ (0,05 mmol) en 20 mL de metanol y se adicionaron 31,0 mg del ligando H_2tpeba (0,1 mmol). A continuación, se adicionaron gota a gota 5 mL una disolución que contenía LiClO_4 (16,0 mg, 0,15 mmol). La disolución resultante de color marrón oscuro se filtró y se dejó a temperatura ambiente hasta la aparición de cristales. Tras varios días, se obtuvieron cristales laminares de color marrón aptos para Difracción de Rayos-X. Los cristales se separaron por filtración y se dejaron secar al aire hasta peso constante.

IV.2.1.4. Caracterización de los complejos 8–11

IV.2.1.4.1. Análisis elemental y microscopía electrónica de los complejos

Una primera caracterización de estos compuestos se realizó mediante análisis elemental (C, H, N) y por microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX) (Mn y Cl), que confirmaron la composición esperada (Tabla 1).

Tabla 1. Datos físico–químicos [a] de los compuestos 8–11.

Complejo	R [%] ^[a]	M (g/mol)	Mn/Cl ^[b]	C [%]	H [%]	N [%]
8	41	1145,06	—	82,10	5,32	7,27
				(81,81)	(5,11)	(7,34)
9	48	1143,03	—	82,37	5,27	7,23
				(81,96)	(4,94)	(7,35)
10	39	999,37	1/1,11	72,31	4,24	8,25
				(72,11)	(4,03)	(8,41)
11	35	1928,60	1/1,05	68,65	4,20	7,09
				(68,44)	(4,04)	(7,26)

^[a]Rendimiento de la reacción. ^[b]Relación obtenida mediante análisis EDX acoplado a un microscopio electrónico de barrido. Los valores teóricos del análisis elemental se dan entre paréntesis.

IV.2.2. Estructuras cristalinas

[Mn(TPP)(py)₂]BPh₄ (8). El compuesto cristaliza en el grupo espacial *P*–1 del sistema triclinico. Su estructura consiste en entidades catiónicas mononucleares [Mn(TPP)(py)₂]⁺ y aniones tetrafenilborato que compensan la carga positiva del complejo. En la celda existen dos entidades mononucleares cristalográficamente independientes (I y II). Las distintas entidades de Mn^{III} se hallan bien separadas unas de otras debido a la presencia de los sustituyentes fenilo situados en las posiciones *meso* del núcleo de porfirina y a la presencia de los voluminosos aniones tetrafenilborato. Cada ión Mn^{III} presenta una geometría octaédrica tetragonalmente elongada (MnN₆), típica de Mn^{III}. Los cuatro átomos de nitrógeno pertenecientes a los anillos pirrol de la porfirina constituyen el plano ecuatorial, mientras que las posiciones axiales están ocupadas por los átomos de nitrógeno de dos ligandos piridina (Figuras 2a y 3a). El plano basal del átomo de manganeso es

perfectamente plano en las dos entidades mononucleares ya que el átomo metálico está perfectamente insertado en dicho plano. El valor medio de las distancias ecuatoriales Mn–N [$d(\text{Mn}(1)\text{--N}) = 1,990(7)$ y $d(\text{Mn}(2)\text{--N}) = 2,010(6)$ Å] es menor que la media de las distancias axiales [$d(\text{Mn}(1)\text{--N}) = 2,360(6)$ Å y $d(\text{Mn}(2)\text{--N}) = 2,377(7)$ Å] como es de esperar para un ión Mn^{III} de configuración d^4 de alto espín que presenta el Efecto Jahn–Teller. Los valores de los ángulos de enlace del ión metálico en los anillos quelato de 6 miembros varían en un rango muy pequeño [$90,30(5)^\circ\text{--}89,70(5)^\circ$ y $90,70(4)^\circ\text{--}89,30(4)^\circ$ para Mn(1) y Mn(2), respectivamente]. El ángulo correspondiente a los ligandos axiales N–Mn–N es 180° para Mn(1) y Mn(2), son similares a los esperados para un octaedro tetragonalmente elongado con una simetría ideal D_{4h} . El resumen de los datos cristalográficos, así como las distancias y ángulos del entorno de coordinación se presentan en las tablas 2 y 3, respectivamente.

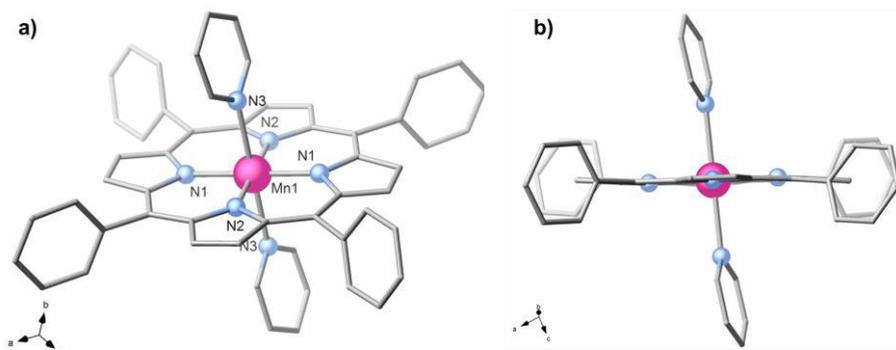


Figura 2. a) Vista en perspectiva de la entidad catiónica mononuclear I $[\text{Mn}(\text{TPP})(\text{py})_2]^+$ en **8**. Para mayor claridad se ha omitido el anión tetrafenilborato; b) Vista lateral de la entidad I.

El anillo constituido por los 24 átomos del núcleo de la porfirina es plano (Figuras 2b y 3b), si bien los cuatro sustituyentes fenilo en posiciones *meso* no están orientados perfectamente perpendiculares al núcleo porfirina. Por el contrario, éstos se hayan ligeramente girados alrededor de los enlaces C–C en sentido opuesto de dos en dos reduciendo así su simetría al desaparecer el eje C_4 .

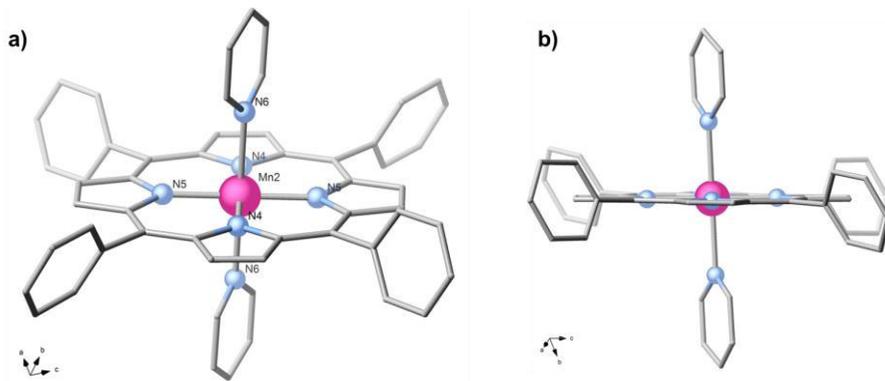


Figura 3. a) Vista en perspectiva de la entidad catiónica mononuclear II $[\text{Mn}(\text{TPP})(\text{py})_2]^+$ en **8**. Para mayor claridad se ha omitido el anión tetrafenilborato.; b) Vista lateral de la entidad I.

Por otra parte, existen interacciones C–C entre los átomos C(23) y C(24) de un anillo de piridina de la entidad I con los átomos C(41) y C(40) de un grupo fenilo del anillo de porfirina de la entidad II, siendo dichos valores de 3,774 Å y 3,580 Å, respectivamente. Además, el anión tetrafenilborato, insertado entre ambas entidades mononucleares, establece interacciones de apilamiento a través de dos de sus sustituyentes fenilo (Figura 4). Así, los anillos C(61)–C(66) y C(55)–C(60) poseen sus centroides situados a una distancia de 3,753 Å y 3,623 Å de los átomos C(8) y C(29) pertenecientes al anillo pirrólico de las entidades I y II, respectivamente. Por último, las distancias intermetálicas más cortas son: Mn(1)⋯Mn(2) 11,070 Å y Mn(2)⋯Mn(2) 11,230 Å, por tanto, todas estos contactos no deben ser eficientes para la transmisión del canje magnético.

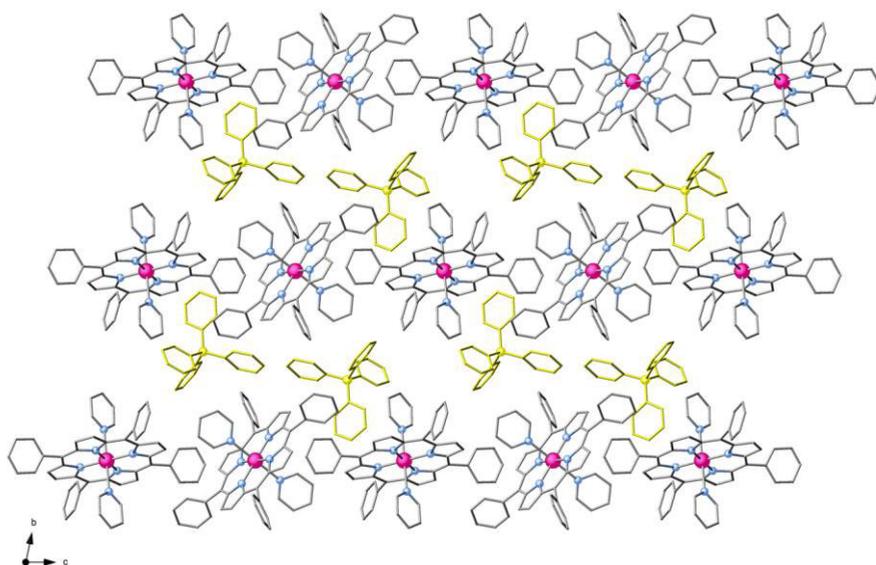


Figura 4. Vista del empaquetamiento en el compuesto **8** mostrando la disposición alternada de los aniones tetrafenilborato. Los aniones tetrafenilborato aparecen representados en amarillo,

$\{[\text{Mn}(\text{TPP})(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})]\text{BPh}_4\}_n$ (9**)** y **$\{[\text{Mn}(\text{TPP})(\mu\text{-dpbz})]\text{ClO}_4\}_n$ (**10**)**. Los grupos espaciales de las estructuras cristalinas son centrosimétricos en **9** y **10**. Mientras que **9** cristaliza en el grupo $C2/c$ del sistema cristalino monoclinico, **10** lo hace en el grupo $P\bar{1}$ del sistema triclínico. La estructura de estos compuestos consiste en cadenas catiónicas de manganeso(III) hexacoordinadas donde la geometría de la esfera de coordinación del ion Mn^{III} corresponde a un octaedro distorsionado con los átomos de nitrógeno del anillo de porfirina ocupando el plano ecuatorial y dos átomos de N de tipo piridínico dispuestos en las posiciones axiales (MnN_6) (Figuras 5 y 6). Las distintas cadenas presentan una disposición paralela entre ellas, estando orientadas en la misma dirección. El plano basal no muestra una distorsión significativa respecto a la planaridad, si bien el átomo de Mn se encuentra perfectamente insertado en el plano MnN_4 [0,008 Å (**9**) y 0,000 Å (**10**)]. El valor medio de las distancias ecuatoriales Mn–N [2,010(2) Å (**9**) y 2,008(3) Å (**10**)] es menor que la media de las distancias axiales [2,375(2) Å (**9**) y 2,377(3) Å (**10**)], como es de esperar para un ión Mn^{III} en configuración de alto espín que presenta una elongación tetragonal. Los valores de los ángulos de enlace del ion metálico en los anillos quelato de 6 miembros varían en un rango muy pequeño [90,77(10)°–89,60(10)° y 90,06(13)°–89,94(13)°] para **9** y **10**, respectivamente. El ángulo correspondiente a los ligandos axiales N–Mn–N es 180° para

ambos sistemas, valores que son similares a los esperados para un octaedro tetragonalmente elongado con una simetría ideal D_{4h} . El resumen de los datos cristalográficos, así como las distancias y ángulos del entorno de coordinación se presentan en las tablas 2 y 4–5, respectivamente.

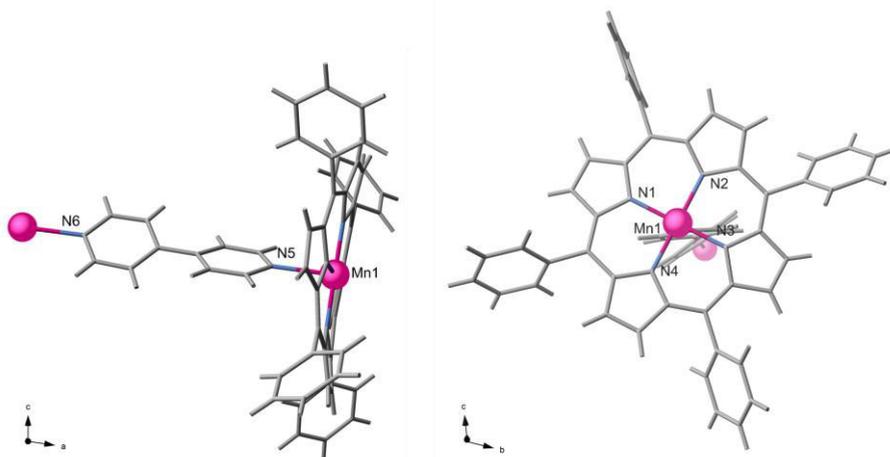


Figura 5. Vista en perspectiva de la unidad asimétrica $[\text{Mn}(\text{TPP})(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})]^+$ en el complejo **9**. Para mayor claridad la unidad asimétrica se ha dividido en dos partes y se ha omitido el anión tetrafenilborato.

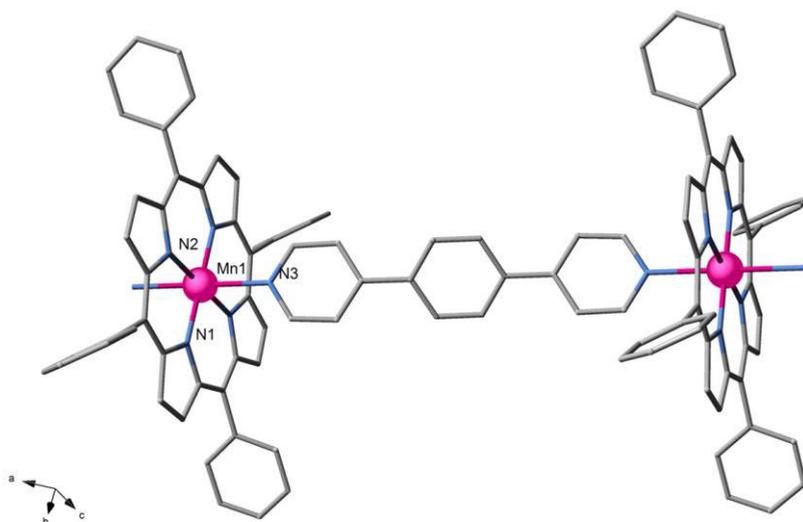


Figura 6. Vista en perspectiva de la unidad asimétrica $[\text{Mn}(\text{TPP})(\mu\text{-dpbz})]^+$ en el complejo **10**. Para mayor claridad la se ha omitido el anión perclorato.

El ligando 4,4'-bipiridina puente presenta sus anillos ligeramente girados uno respecto a otro (Figuras 7 y 8) y el anillo constituido por los 24 átomos del núcleo de la porfirina no es plano. Sin embargo, de manera similar a como ocurre en **8**, los cuatro sustituyentes fenilo en posiciones *meso* están girados alrededor del enlace C–C reduciendo así su simetría al desaparecer el eje C_4 .

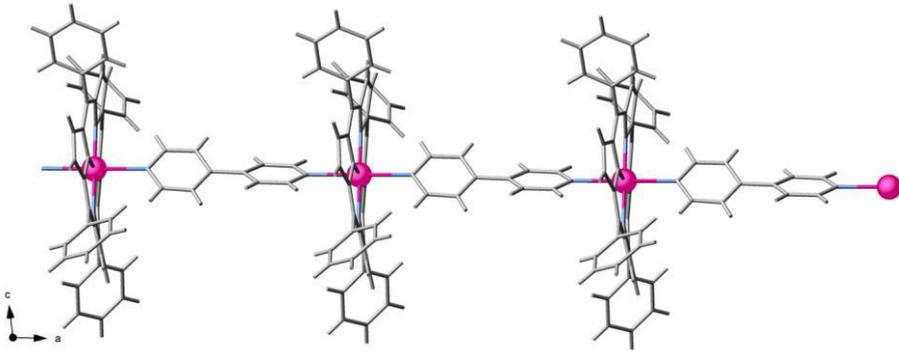


Figura 7. Vista en perspectiva de la cadena catiónica $[\text{Mn}(\text{TPP})(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})]^+$ en el complejo **9** mostrando la disposición alternada de los anillos del ligando 4,4'-bipiridina. Para mayor claridad se ha omitido el anión tetrafenilborato.

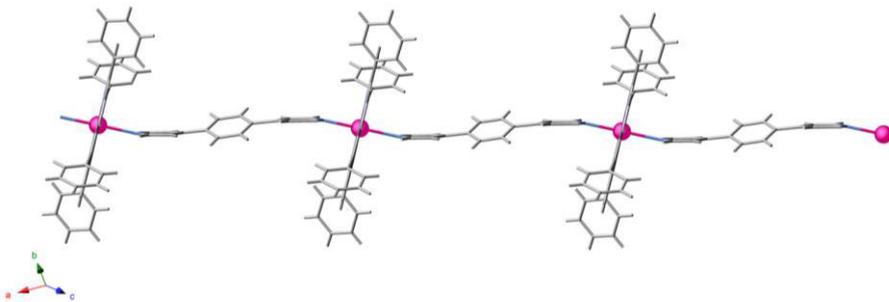


Figura 8. Vista en perspectiva de la cadena catiónica $[\text{Mn}(\text{TPP})(\mu\text{-dpbz})]^+$ en el complejo **10** mostrando la disposición alternada de los anillos del ligando 1,4-dipiridilbenceno. Para mayor claridad se ha omitido el anión perclorato.

Por otra parte, en el compuesto **9**, el anión tetrafenilborato, insertado entre las entidades catiónicas, establece interacciones C–C a través de dos de sus sustituyentes fenilo con dos entidades contiguas. Así pues se observan interacciones entre los átomos C(65) y C(66) de un anillo del tetrafenilborato con los átomos C(35) y C(36) de un grupo fenilo del anillo de porfirina de una entidad, siendo dichos valores de 3,765 Å y 3,793 Å, respectivamente.

Además, los átomos C(75) y C(76) de otro anillo fenilo del tetrafenilborato interactúan con los átomos C(17) y C(18) de un anillo pirrol de la molécula vecina a una distancia de 3,701 Å y 3,793 Å, respectivamente. Estas interacciones dan lugar a una estructura 2D en la que las cadenas se apilan formando planos (Figura 9). Por último, las distancias intermetálicas más cortas inter- e intramolecular son Mn(1)⋯Mn(1) 10,510 Å y Mn(1)⋯Mn(1) 11,843 Å, respectivamente.

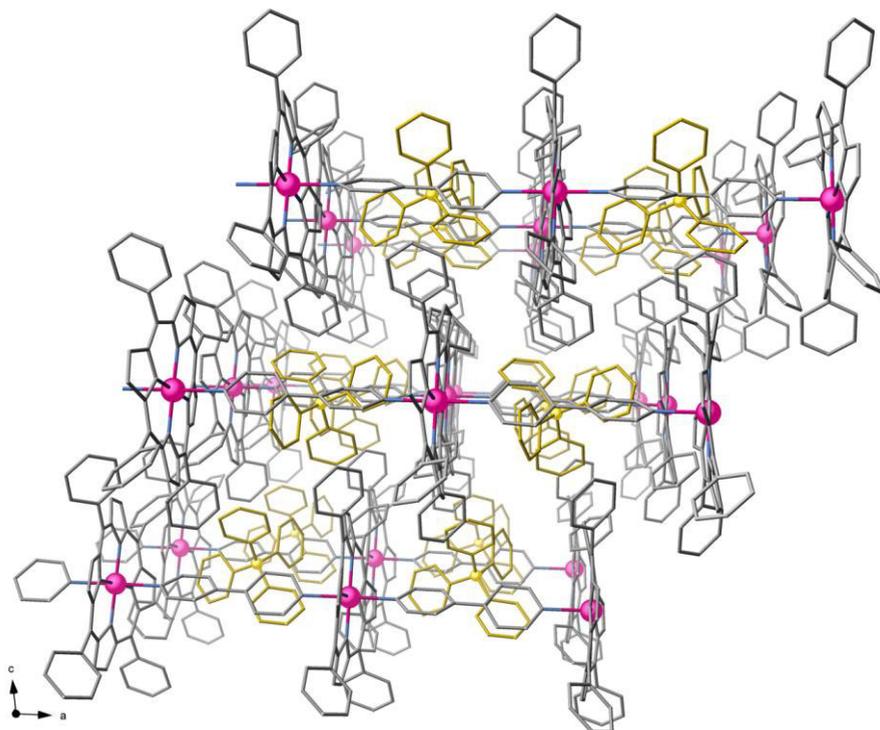


Figura 9. Empaquetamiento de las cadenas en el compuesto **9** mostrando la estructura 2D y la posición relativa de los aniones tetrafenilborato. Los aniones tetrafenilborato aparecen representados en amarillo,

En cuanto al compuesto **10**, el ligando puente juega un papel fundamental, dando lugar a interacciones C–C con las cadenas próximas (Figura 10). Así pues, cada uno de los anillos externos establece interacciones a través del C(25) con los átomos C(15) de entidades vecinas distintas siendo la distancia que los separa de 3,460 Å. El anillo central [C(28)–C(30)] interactúa con el C(3) del grupo pirrol de dos entidades cercanas siendo la distancia al centroide de 3,892 Å. Por último, las distancias intermetálicas más cortas inter- e intramolecular son Mn(1)⋯Mn(1) 16,035 Å y Mn(1)⋯Mn(1) 11,077 Å, respectivamente.

Por tanto, todas estas interacciones en **9** y **10** son lo suficientemente lejanas como para suponer que las entidades mononucleares estarán aisladas magnéticamente y no interaccionarán.

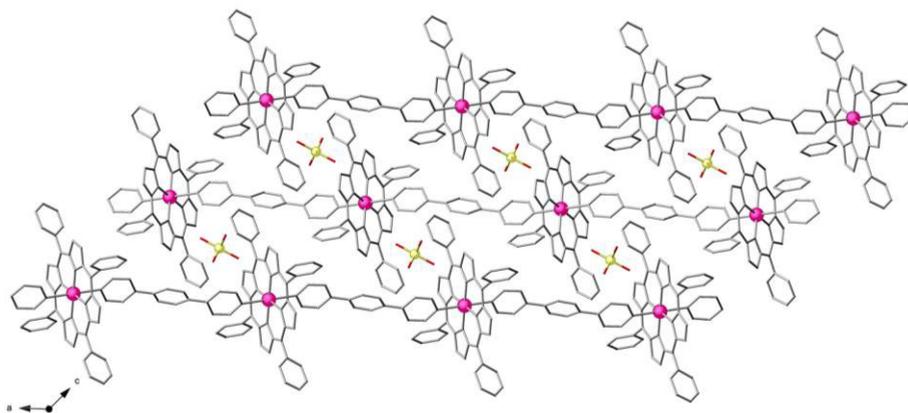


Figura 10. Vista en perspectiva del empaquetamiento en el compuesto **10** mostrando la posición relativa de las cadenas de Mn^{III} .

$\{[\text{Mn}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}(\text{TPP})(\mu\text{-H}_2\text{tpeba})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (11**).** El compuesto cristaliza en el grupo espacial $P\bar{1}$ del sistema cristalino triclinico. Su estructura contiene dos entidades cristalográficamente diferentes, un complejo mononuclear $[\text{Mn}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ y un sistema monodimensional $[\text{Mn}(\text{TPP})(\mu\text{-H}_2\text{tpeba})]^+$. Dos aniones perclorato se encargan de compensar de compensar las cargas y dos moléculas de agua de cristalización coexisten en la red. Las cadenas de iones Mn^{III} se hallan bien separadas unas de otras debido a la presencia del complejo mononuclear entre las mismas. El catión Mn^{III} presenta una geometría octaédrica tetragonalmente elongada tanto en la entidad mononuclear (MnN_4O_2) como en la cadena (MnN_6). Los cuatro átomos de nitrógeno pertenecientes a los anillos pirrol de la porfirina constituyen el plano ecuatorial mientras que las posiciones axiales están ocupadas por dos átomos de oxígeno pertenecientes a dos moléculas de agua coordinadas en el complejo mononuclear (Figura 11) y por los átomos de nitrógeno de dos ligandos H_2tpeba de la cadena (Figura 12). El plano basal del átomo de manganeso es completamente plano en las dos entidades, encontrándose el átomo de manganeso insertado en el plano N_4 . El valor medio de las distancias ecuatoriales Mn-N [$d(\text{Mn}(1)\text{-N}) = 2,002(6)$ y $d(\text{Mn}(2)\text{-N}) = 2,016(6)$ Å] es menor que la media de las distancias axiales

$[d(\text{Mn}(1)\text{--N}) = 2,431(6) \text{ \AA} \text{ y } d(\text{Mn}(2)\text{--O}_w) = 2,281(7) \text{ \AA}]$, como es de esperar para un ión Mn^{III} de configuración d^4 de alto espín que presenta distorsión Jahn–Teller.

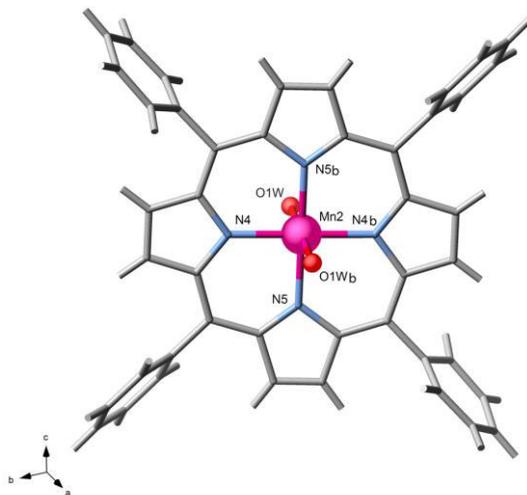


Figura 11. Vista en perspectiva de la entidad mononuclear $[\text{Mn}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ en la unidad asimétrica del compuesto **11**. Los aniones perclorato se han omitido para mayor claridad.

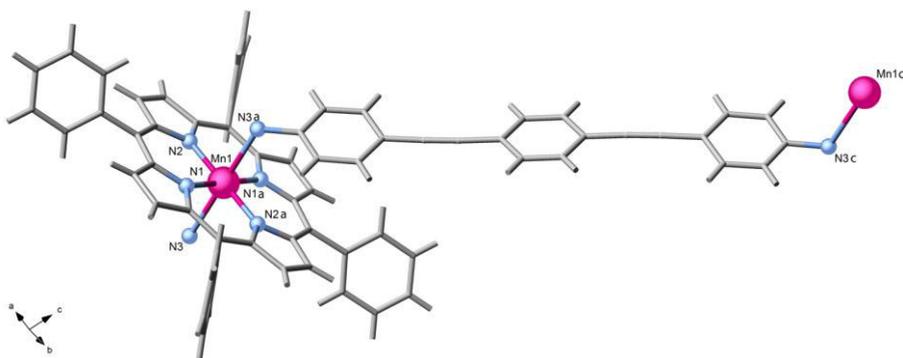


Figura 12. Vista en perspectiva de la entidad con estructura de cadena $[\text{Mn}(\text{TPP})(\mu\text{-H}_2\text{tpeba})]^+$ en la unidad asimétrica del compuesto **11**. Los aniones perclorato se han omitido para mayor claridad.

Los valores de los ángulos de enlace del ión metálico en los anillos quelato de 6 miembros varían en un rango muy pequeño $[90,10(2)^\circ\text{--}89,90(2)^\circ$ para $\text{Mn}(1)$ y $91,00(3)\text{--}89,00(3)^\circ$ para $\text{Mn}(2)]$ y el ángulo correspondiente a los ligandos axiales $\text{N}(5)\text{--Mn}(1)\text{--N}(5)$ y $\text{O}(1w)\text{--Mn}(2)\text{--O}(1w)$ es 180° . Todos los ángulos son, por tanto, similares a los esperados

para un octaedro elongado tetragonalmente con una simetría ideal D_{4h} . El resumen de los datos cristalográficos, así como las distancias y ángulos del entorno de coordinación se presentan en las tablas 6 y 7, respectivamente.

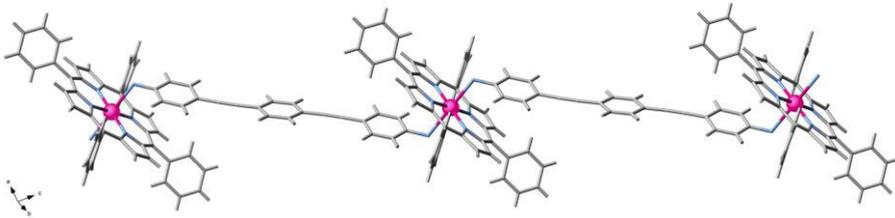


Figura 13. Vista en perspectiva de la entidad con estructura de cadena $[\text{Mn}(\text{TPP})(\mu\text{-H}_2\text{tpeba})]^+$ en el compuesto **11** mostrando la disposición *anti* de los ligandos H_2tpeba . Los aniones perclorato se han omitido para mayor claridad.

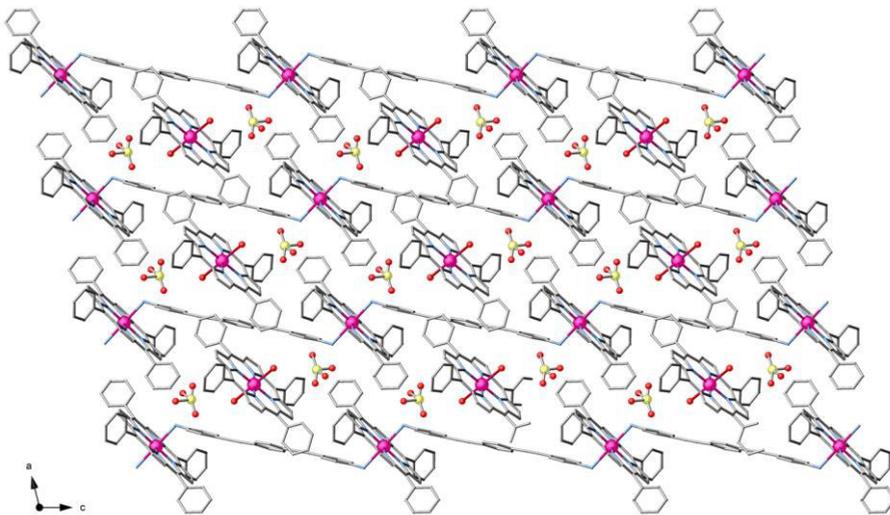


Figura 14. Vista en perspectiva del empaquetamiento en el compuesto **11** mostrando la posición relativa de las entidades mononuclear y cadena.

El ligando H_2tpeba puente presenta sus anillos ligeramente girados uno respecto a otro (Figura 13) y, de nuevo, el anillo constituido por los 24 átomos del núcleo de la porfirina no es plano con los cuatro sustituyentes fenilo rotados “de dos en dos” alrededor del enlace simple C–C que conecta el grupo fenilo con el profirínico.

Por otra parte, en el compuesto **11**, la estructura se estabiliza por la presencia de interacciones C–C entre el complejo mononuclear y la cadena (Figura 14). Así pues, los

átomos C(47) de dos sustituyentes *meso* fenilo del monómero dispuestos entre sí en disposición *trans*, se encuentran a una distancia de 3,434 Å del carbono C(2) de un anillo pirrol de dos cadenas vecinas. Además, los carbonos C(51) de los otros dos sustituyentes fenilo del anillo de porfirina, interaccionan con el anillo central del ligando puente (C(31)–C(33)), siendo la distancia al centroide del anillo de 3,672 Å. Estas interacciones generan como resultado una estructura bidimensional donde las distintas cadenas se apilan formando planos (Figura 15). Por último, las distancias intermetálicas más cortas inter- e intramoleculares son: $\text{Mn}(1)\cdots\text{Mn}(1)_{\text{intercadena}}$ 14,618 Å, $\text{Mn}(1)\cdots\text{Mn}(1)_{\text{intracadena}}$ 22,132 Å, $\text{Mn}(1)\cdots\text{Mn}(2)$ 11,897 Å y $\text{Mn}(2)\cdots\text{Mn}(2)$ 10,751 Å. Por tanto, las distintas unidades monómero–cadena se hallan aisladas desde el punto de vista magnético.

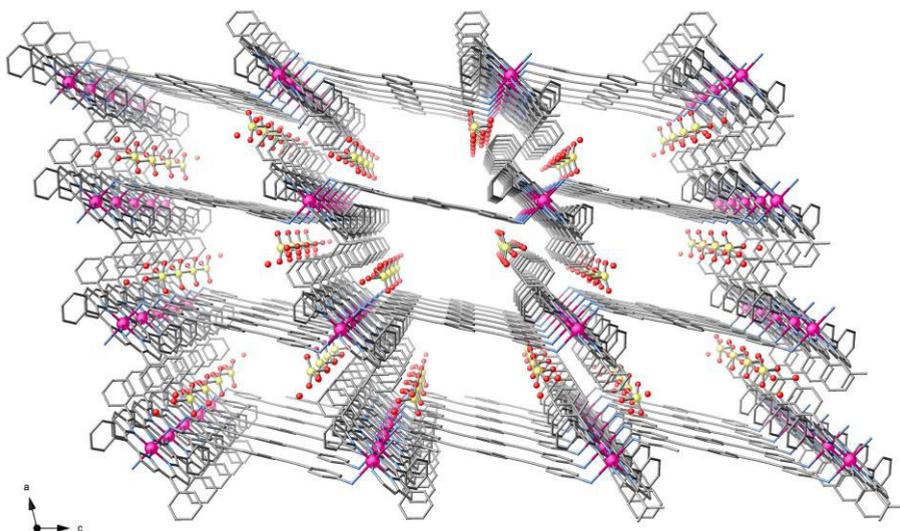


Figura 15. Vista en perspectiva del empaquetamiento del compuesto **11** mostrando los planos originados por el apilamiento de las cadenas.

En los compuestos **8–11** las distancias Mn–N y Mn–O, presentan valores muy similares a otros análogos que se pueden encontrar en la bibliografía.^{1–11}

Tabla 2. Resumen de los datos cristalográficos para los compuestos **8–10**.

	8	9	10
Fórmula	C ₃₉ H ₂₉ B _{0,50} Mn _{0,50} N ₃	C ₇₈ H ₅₆ BMnN ₆	C ₆₀ H ₄₀ Cl ₂ Mn ₂ N ₆ O ₃
<i>M</i> (g mol ⁻¹)	572,53	1143,03	1073,76
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	11,2296(7)	11,843(5)	30,411(7)
<i>b</i> (Å)	13,8295(9)	13,679(5)	10,180(2)
<i>c</i> (Å)	21,5708(21)	20,424(5)	21,228(8)
α (°)	76,561(3)	107,846(5)	90
β (°)	77,943(3)	96,217(5)	133,250(8)
γ (°)	81,151(3)	95,372(5)	90
<i>V</i> (Å ³)	3166,8(4)	3102,7(19)	4787,0(2)
<i>Z</i>	4	2	4
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1,201	1,223	1,364
<i>F</i> (0,0,0)	1196	1192	2200
μ (mm ⁻¹)	0,258	0,263	0,387
<i>T</i> (K)	293(2)	293(2)	296(2)
Reflec. Indep. (<i>R</i> _{int})	2983 (0,0342)	7852 (0,0662)	3459 (0,0612)
Reflec. Obs. [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	2499	6560	2415
<i>R</i> ₁ ^a [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] (all)	0,0495 (0,0635)	0,0495 (0,0613)	0,0565 (0,0891)
<i>wR</i> ₂ ^b [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] (all)	0,1179 (0,1455)	0,1348 (0,1522)	0,1532 (0,1867)

$$^a R_1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|, \quad ^b wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

Tabla 3. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **8**.

I		II	
Mn(1)–N(1)	1,989(7)	Mn(2)–N(4)	2,006(6)
Mn(1)–N(2)	1,992(7)	Mn(2)–N(5)	2,013(7)
Mn(1)–N(3)	2,360(6)	Mn(2)–N(6)	2,377(7)
N(1)–Mn(1)–N(1)	180,0	N(4)–Mn(2)–N(4)	180,0
N(1)–Mn(1)–N(2)	89,70(5)	N(4)–Mn(2)–N(5)	89,30(4)
N(1)–Mn(1)–N(2)	90,30(5)	N(4)–Mn(2)–N(5)	90,70(4)
N(2)–Mn(1)–N(2)	180,0	N(5)–Mn(2)–N(5)	180,0
N(1)–Mn(1)–N(3)	93,46(19)	N(4)–Mn(2)–N(6)	91,50(3)
N(1)–Mn(1)–N(3)	86,54(19)	N(4)–Mn(2)–N(6)	88,50(3)
N(2)–Mn(1)–N(3)	90,60(3)	N(5)–Mn(2)–N(6)	88,00(2)
N(2)–Mn(1)–N(3)	89,40(3)	N(5)–Mn(2)–N(6)	92,00(2)
N(3)–Mn(1)–N(3)	180,0	N(6)–Mn(2)–N(6)	180,0

Tabla 4. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **9**.

9			
Mn(1)–N(1)	2,006(2)	Mn(1)–N(4)	2,016(2)
Mn(1)–N(2)	2,008(2)	Mn(1)–N(5)	2,373(2)
Mn(1)–N(3)	2,012(2)	Mn(1)–N(6)	2,376 (2)
N(1)–Mn(1)–N(3)	178,55(9)	N(2)–Mn(1)–N(5)	89,39(9)
N(1)–Mn(1)–N(2)	89,97(10)	N(4)–Mn(1)–N(5)	91,13(9)
N(3)–Mn(1)–N(2)	89,68(10)	N(1)–Mn(1)–N(6)	92,17(9)
N(1)–Mn(1)–N(4)	89,60(10)	N(3)–Mn(1)–N(6)	89,24(8)
N(3)–Mn(1)–N(4)	90,77(10)	N(2)–Mn(1)–N(6)	89,81(9)
N(2)–Mn(1)–N(4)	179,32(9)	N(4)–Mn(1)–N(6)	89,69(9)
N(1)–Mn(1)–N(5)	90,11(9)	N(5)–Mn(1)–N(6)	177,59(8)
N(3)–Mn(1)–N(5)	88,48(9)		

Tabla 5. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **10**.

10			
Mn(1)–N(1)	2,005(3)	Mn(1)–N(1)#	2,005(3)
Mn(1)–N(2)	2,011(3)	Mn(1)–N(2)#	2,011(3)
Mn(1)–N(3)	2,377(3)	Mn(1)–N(3)#	2,377(3)
N(1)–Mn(1)–N(1)#	180,0	N(1)–Mn(1)–N(3)#	90,52(12)
N(2)–Mn(1)–N(1)	89,94(13)	N(1)–Mn(1)–N(3)	89,48(12)
N(2)–Mn(1)–N(1)#	90,05(13)	N(2)#–Mn(1)–N(3)	88,97(12)
N(2)#–Mn(1)–N(1)	90,06(13)	N(2)#–Mn(1)–N(3)#	91,03(12)
N(2)#–Mn(1)–N(1)#	89,95(13)	N(1)#–Mn(1)–N(3)#	89,48(12)
N(2)–Mn(1)–N(2)#	180,0	N(1)#–Mn(1)–N(3)	90,52(12)
N(2)–Mn(1)–N(3)	91,03(12)	N(3)–Mn(1)–N(3)#	180,0(9)
N(2)–Mn(1)–N(3)#	88,97(12)		

Tabla 6. Resumen de los datos cristalográficos para el compuesto **11**.

11	
Fórmula	$C_{110}H_{78}Cl_2Mn_2N_{10}O_{13}$
M (g mol ⁻¹)	1928,60
Sistema Cristalino	Triclinico
Grupo Espacial	$P-1$
a (Å)	10,7509(11)
b (Å)	12,2977(15)
c (Å)	18,8310(2)
α (°)	91,9840(6)
β (°)	103,704(6)
γ (°)	101,592(6)
V (Å ³)	2360,6(5)
Z	1
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1,357
$F(0,0,0)$	996
μ (mm ⁻¹)	0,395
T (K)	296(2)
Reflec. Indep. (R_{int})	7406 (0,1082)
Reflec. Obs. [$I > 2\sigma(I)$]	3415
R_1^a [$I > 2\sigma(I)$] (all)	0,0951 (0,1955)
wR_2^b [$I > 2\sigma(I)$] (all)	0,2434 (0,3269)

$$^a R_1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|. \quad ^b wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

Tabla 7. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **11**.

11 (MnN₆)		11 (MnN₄O₂)	
Mn(1)–N(1)	2,005(6)	Mn(2)–N(4)	2,013(6)
Mn(1)–N(1)#	2,005(6)	Mn(2)–N(4)#	2,013(6)
Mn(1)–N(2)	1,999(6)	Mn(2)–N(5)	2,019(7)
Mn(1)–N(2)#	1,999(6)	Mn(2)–N(5)#	2,019(7)
Mn(1)–N(3)	2,431(6)	Mn(2)–O(1w)	2,281(6)
Mn(1)–N(3)#	2,431(6)	Mn(2)–O(1w)#	2,281(6)
N(1)–Mn(1)–N(1)#	180,0	N(4)–Mn(1)–N(4)#	180,0
N(2)–Mn(1)–N(1)	89,90(2)	N(4)–Mn(1)–N(5)	89,90(3)
N(2)–Mn(1)–N(1)#	90,10(2)	N(4)–Mn(1)–N(5)#	90,10(3)
N(2)#–Mn(1)–N(1)	90,10(2)	N(4)#–Mn(1)–N(5)	90,10(3)
N(2)#–Mn(1)–N(1)#	89,90(2)	N(4)#–Mn(1)–N(5)#	89,90(3)
N(2)–Mn(1)–N(2)#	180,0	N(5)–Mn(1)–N(5)#	180,0
N(2)–Mn(1)–N(3)	93,10(2)	N(4)–Mn(1)–O(1w)	93,20(2)
N(2)–Mn(1)–N(3)#	86,90(2)	N(4)–Mn(1)–O(1w)#	86,80(2)
N(1)–Mn(1)–N(3)#	91,50(2)	N(5)–Mn(1)–O(1w)	92,20(2)
N(1)–Mn(1)–N(3)	88,50(2)	N(5)–Mn(1)–O(1w)#	86,70(2)
N(2)#–Mn(1)–N(3)	86,90(2)	N(4)#–Mn(1)–O(1w)	86,80(2)
N(2)#–Mn(1)–N(3)#	93,10(2)	N(4)#–Mn(1)–O(1w)#	93,10(2)
N(1)#–Mn(1)–N(3)#	88,50(12)	N(5)#–Mn(1)–O(1w)#	92,20(2)
N(1)#–Mn(1)–N(3)	91,50(2)	N(5)#–Mn(1)–O(1w)	86,70(2)
N(3)–Mn(1)–N(3)#	180,0	O(1w)–Mn(1)–O(1w)#	180,0

La estructura de los compuestos **8–11** muestra un entorno octaédrico elongado tetragonalmente de manera similar a los compuestos mononucleares vistos con anterioridad. Sin embargo, el grado de distorsión respecto a dicha geometría no es el mismo en todos ellos. A continuación procedemos a evaluar si existe una correlación entre la distorsión geométrica y el comportamiento de molécula imán. En principio, al encontrarse los centros metálicos suficientemente separados unos de otros, todos ellos deberían comportarse como poliSIMs.

IV.2.3. Modelos Teóricos

Al igual que en capítulos anteriores, se han empleado cálculos de espacio activo completo (CAS) para corroborar los efectos del alargamiento tetragonal y de la distorsión rómbica en la estructura electrónica en la anisotropía magnética axial de los compuestos **8–11**. Los cálculos CAS y NEVPT2^{12–14} sobre los compuestos **8–11** proporcionaron valores de los parámetros *zfs*, obteniendo valores de *D* negativos y de *E/D* pequeños, los cuales están muy próximos a los encontrados por los datos magnéticos. El pequeño valor del cociente *E/D* muestra una deformación rómbica muy débil de la esfera de coordinación, siendo más acusada en **8**.

En cuanto el valor negativo de *D*, que proviene principalmente de un acoplamiento espín–órbita (*D*_{SO}), es similar al valor presentado por otros complejos de Mn^{III} axialmente elongados. Así, **8** y **9**, que presentan un *D*_{SO} similar y elevado, son los que tienen el mayor valor de *D*. Sólo unos cuantos estados interactúan o se mezclan significativamente con el estado fundamental, estabilizando éste último y causando también el *zfs*. Al igual que en los complejos anteriores, los estados de los tripletes excitados son los que más contribuyen al valor de *D*, aproximadamente un 75%. La contribución más débil de los estados del quintuplete (*D*_Q) incluye el acoplamiento espín–espín (*D*_{SS}) y el resto de contribuciones a *D*_Q procedían de estados excitados y del término de espín–órbita. Los cálculos permiten obtener los resultados que se muestran en la tabla 8.

En las diferentes formas que aparecen en los cuatro compuestos, el plano ecuatorial de la esfera de coordinación del ion Mn^{III} mantiene una alta planaridad, el ion metálico se mantiene dentro del plano y las distancias metal–ligando ecuatoriales son muy similares, por lo que la componente rómbica (*E*) del *zfs* es casi nulo. El compuesto **9** presenta una diferencia mayor entre estas distancias, pero, sin embargo, su valor de *E/D* calculado es de los menores. Aunque parezca anecdótico, no lo es tanto. Mientras el resto de compuesto presenta un centro de inversión en la posición del ion metálico, manteniendo así un eje con distancia más largas y otro con estas más cortas, no ocurre de igual forma en **9**. En este sistema, las distancias Mn–N mayor y menor se colocan en el mismo eje, de manera que los ejes *x* e *y* parecen más homogéneos. En todos los casos, y a pesar de que existen otros estados excitados tripletes que también contribuyen algo al valor de *D*, la contribución global proveniente de los estados tripletes disminuye cuando los primeros estados excitados se alejan del estado fundamental y, en consecuencia, interaccionan menos con

este vía un acoplamiento espín-órbita. Sin embargo, estos cambios son débiles, ya que los cambios estructurales y del campo de ligandos en estos sistemas es poco significativo.

Tabla 8. Contribuciones del cuádruplete (D_Q) y de los tripletes (D_T) más significativas al parámetro axial del zfs y energías para los compuestos **8–11** obtenidas a partir del cálculo NEVPT2.

Compuesto	8	9	10	11
$D(\text{cm}^{-1})^a$	-3,429 / -3,488	-3,470	-3,433	-3,448 / -3,481
$D(\text{cm}^{-1})$	-3,593 / -3,590	-3,594	-3,554	-3,502 / 3,584
$E/D(\text{cm}^{-1})$	0,049 / 0,040	0,014	0,020	0,015 / 0,004
g_{average}	1,990 / 1,989	1,989	1,989	1,990 / 1,989
$E(Q)(\text{cm}^{-1})$	29433 / 28480	28624	28685	28771 / 29314
$E(T_1)(\text{cm}^{-1})$	13650 / 14353	14008	14069	15860 / 15023
$E(T_2)(\text{cm}^{-1})$	14368 / 14386	14323	14435	16489 / 15145
$D_{SS}(\text{cm}^{-1})^a$	-0,486 / -0,490	-0,488	-0,488	-0,499 / -0,491
$D_{SO}(\text{cm}^{-1})$	-3,107 / -3,100	-3,107	-3,065	-3,003 / -3,093
$D_Q(\text{cm}^{-1})$	-0,734 / -0,765	-0,759	-0,759	-0,765 / -0,743
$D_T(\text{cm}^{-1})$	-2,374 / -2,336	-2,349	-2,309	-2,233 / -2,351
$D_Q(\%)$	23,6 / 24,7	24,4	24,7	25,5 / 24,0
$D_T(\%)$	76,4 / 75,0	75,6	75,3	74,5 / 76,0

^a Método CAS. El resto de valores se obtienen por el método NEVPT2.

IV.2.4. Espectroscopía HFEPR

El signo y la magnitud del zfs en **10** y su naturaleza axial fueron confirmados por medidas de HFEPR (Figura 9). El valor del parámetro D es negativo, tal y como demuestran los espectros de HFEPR (Figura 16).

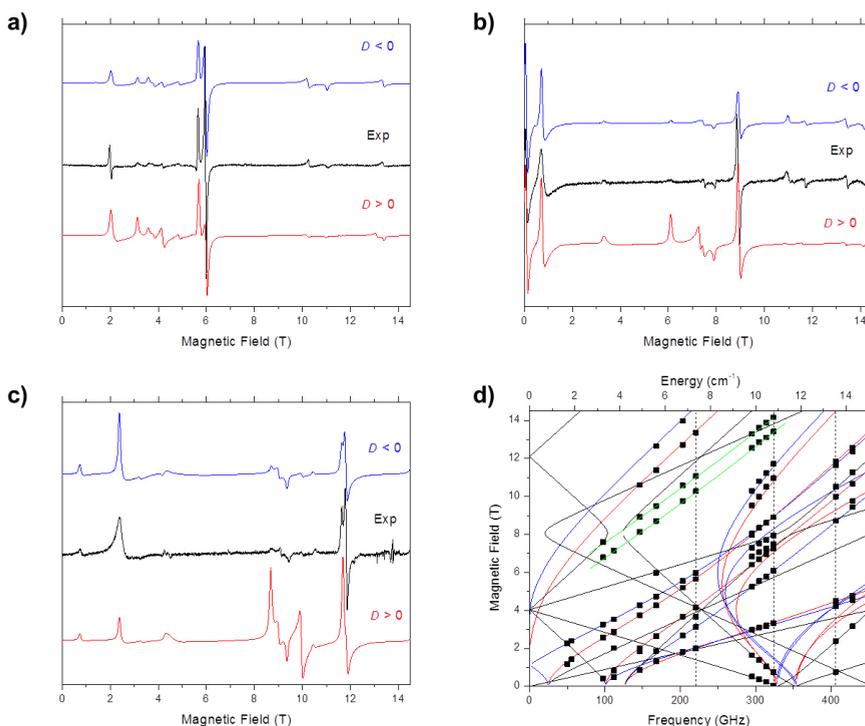


Figura 16. a) Espectro HFEPR en *n*-eicosano del compuesto **10** a 220,8 GHz y 15 K (línea negra) acompañado por simulaciones usando los parámetros del zfs obtenidos de los mapas bidimensionales campo/frecuencia, con $g_{\text{iso}} = 2,00$ y asumiendo una distribución homogénea de los cristales; b–c) Espectro HFEPR en *n*-eicosano del compuesto **10** a 324,0 GHz y 15 K (línea negra) y a 406,4 GHz y 15 K acompañado por simulaciones usando los parámetros del zfs obtenidos de los mapas bidimensionales campo/frecuencia, con $g_{\text{iso}} = 2,00$ y asumiendo una distribución homogénea de los cristales; d) Mapa 2D campo/frecuencia de puntos de inflexión HFEPR en el compuesto **10** a bajas temperaturas. Los cuadrados son resonancias experimentales mientras que las curvas fueron simuladas usando los parámetros hamiltonianos de mejor ajuste (ver texto). Las líneas verticales discontinuas indican las frecuencias a las que se registraron los espectros.

El estudio se realizó en las mismas condiciones que para el complejo **10**. Se registraron espectros de patrones de polvo de alta calidad a distintas temperaturas y frecuencias (Figuras 16a–16c). Las simulaciones de estos espectros confirman claramente el signo negativo de D , mientras que los parámetros reales del Hamiltoniano de espín, incluyendo el zfs de cuarto orden, se obtuvieron a partir de mapas de datos bidimensionales de campos de resonancia frente a frecuencia a 15 K (Figura 16d). El mejor ajuste para el estado fundamental $S = 2$ se alcanzó con los parámetros $D = -3,789(6) \text{ cm}^{-1}$, $|E| = 0,140(4) \text{ cm}^{-1}$, ($E/D = 0,037$), $B_0^4 = B_2^4 = 0$, $B_4^4 = 37(12) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ y un factor g prácticamente isotrópico [$g_1 = 2,000(5)$, $g_2 = 2,000(4)$, y $g_3 = 2,009(9)$]. El signo negativo de D coincide con el alargamiento axial observado en la esfera de coordinación del Mn^{III} en **10**. En conjunto, los parámetros zfs se encuentran en el rango de los encontrados en los estudios de HFEPR para otros complejos octaédricos de Mn^{III} ,^{15–24}.

IV.2.5. Propiedades Magnéticas

Las propiedades magnéticas estáticas (*dc*) de los compuestos **8–11** en forma de $\chi_M T$ frente a T [siendo χ_M la susceptibilidad magnética de *dc* por ion Mn^{III}] y M frente a H/T [M es la magnetización molar *dc* por unidad mononuclear y H el campo magnético aplicado] se muestran en la Figura 17.

El valor máximo de M para los compuestos **8–11** a 2 K y un campo $H = 5.000$ G fueron respectivamente, 2,81, 2,86, 2,89 y 5,54 $N\beta$. Estos valores están por debajo de lo esperado para la magnetización por saturación considerando un ion Mn^{III} de alto espín sin *zfs* ($M_s = gN = 4,0 N\beta$ con $S = 2$ y $g = 2$), dos en el caso del compuesto **11**. Esta característica confirma la existencia de un *zfs* significativo, descartándose la presencia de acoplamientos magnéticos fuertes.

Tanto la dependencia de la temperatura de la susceptibilidad magnética como de las curvas de magnetización puede ser bien simulada a través del paquete VPMAG,²⁵ definiéndose el hamiltoniano anisotrópico como $H = D[S_z^2 + S(S+1)/3] + E(S_x^2 + S_y^2) + \beta Hg(S_x + S_y + S_z)$. Este hamiltoniano tiene en cuenta las contribuciones axiales (D) y rómbicas (E) al *zfs*, así como el efecto Zeeman. La inclusión de una pequeña interacción intermolecular antiferromagnética (θ) fue necesaria para poder describir la caída un tanto abrupta de $\chi_M T$ en **10** (Figura 17e), cuya debilidad está de acuerdo con la forma de las curvas de magnetización y el tipo de contactos intermoleculares existentes en la estructura cristalina. Los valores de los parámetros que describieron mejor las curvas experimentales fueron: para el compuesto **8** $g = 1,984$, $D = -3,88 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0,028$, $F = 4,3 \times 10^{-5}$; para **9** $g = 1,984$, $D = -3,72 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0,006$, para **10** $g = 1,982$, $D = -3,44 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0,019$, $\theta = -0,24 \text{ cm}^{-1}$, $F = 2,0 \times 10^{-5}$ y para **11** $g = 1,966$, $D = -3,51 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0,030$, $F = 4,3 \times 10^{-5}$; donde F es el factor de acuerdo definido como $F = \Sigma(\varphi_{\text{exp}} - \varphi_{\text{calc}})^2 / \Sigma\varphi_{\text{exp}}^2$, donde φ es la propiedad física observable. El valor de D se encuentra dentro del rango de valores encontrados previamente en otros complejos de Mn^{III} alargados axialmente mientras que el valor prácticamente de E/D coincide con una distorsión rómbica insignificante vista en la estructura cristalina.^{26–30} Las posibles interacciones inter- e intramoleculares en estos compuestos fueron estudiadas por cálculos DFT usando la aproximación broken-symmetry. Los resultados teóricos sugieren que en todos los sistemas las interacciones intermoleculares son nulas. Sin embargo, el compuesto **11** sí parece presentar interacciones antiferromagnéticas a través de la cadena, pero, de todos modos, demasiado débiles para tenerlas en cuenta.

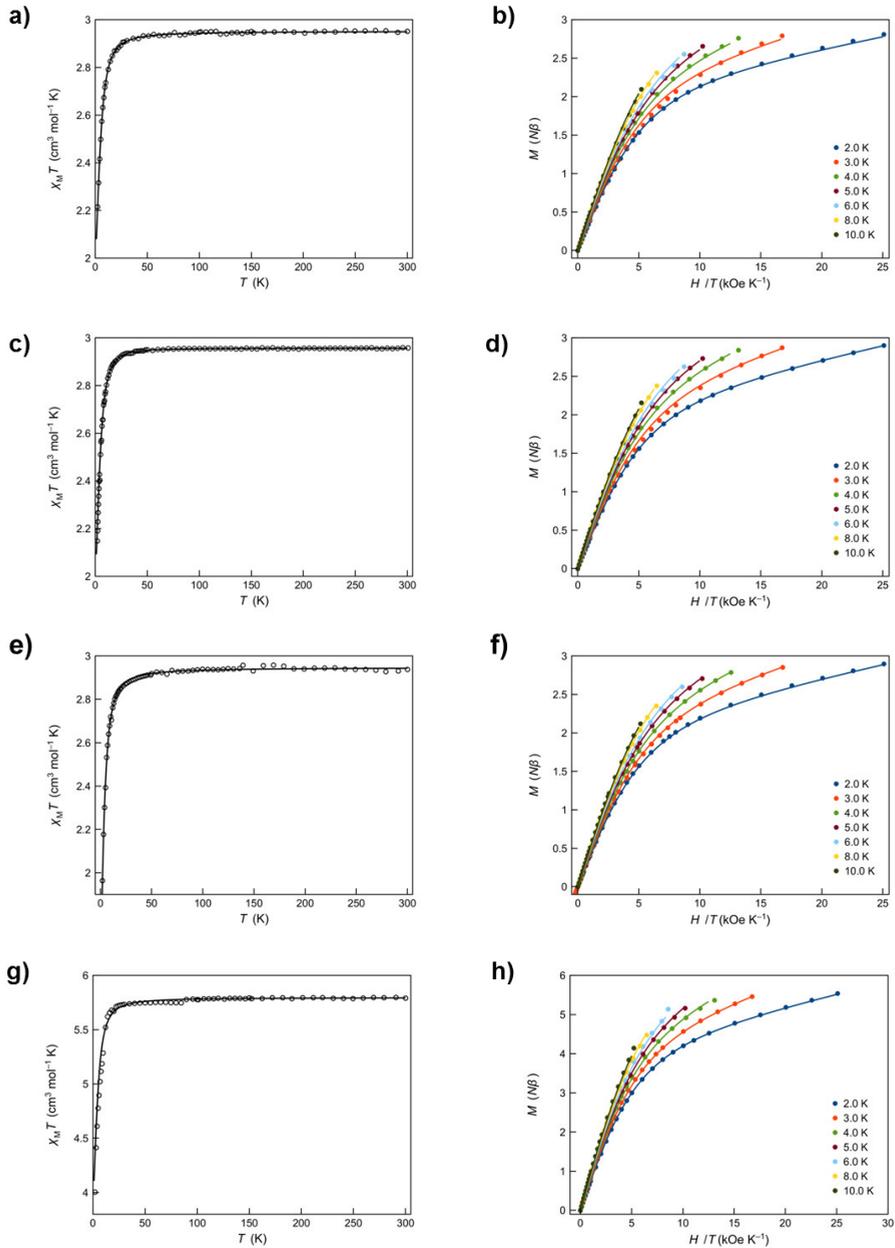


Figura 17. Izquierda: Dependencia con la temperatura de $\chi_M T$ para **8** (a), **9** (c), **10** (e) y **11** (g) bajo un campo magnético aplicado de 250 ($T < 20$ K) y 5.000 G ($T \geq 20$ K): (O) Valores experimentales; (—) Ajuste (véase texto). Dependencia de M con H/T para **8** (b), **9** (d), **10** (f) y **11** (h) en un rango de temperaturas de 2–10 K. Las líneas sólidas representan el mejor ajuste (véase texto).

IV.2.6. Análisis del Comportamiento de Molécula Imán

Los valores pequeños y negativos, aunque modestos, de D obtenidos para los cuatro compuestos puso de manifiesto la existencia de una significativa anisotropía magnética axial. Estos compuestos podrían exhibir una lenta relajación de la magnetización, como ya sea observado en algunos complejos mononucleares octaédricos de Mn^{III} de alto espín.^{15, 17, 31} Las medidas de susceptibilidad magnética en presencia de un campo alternante (ac) para **9–11** se muestran en las Figuras 18–20.

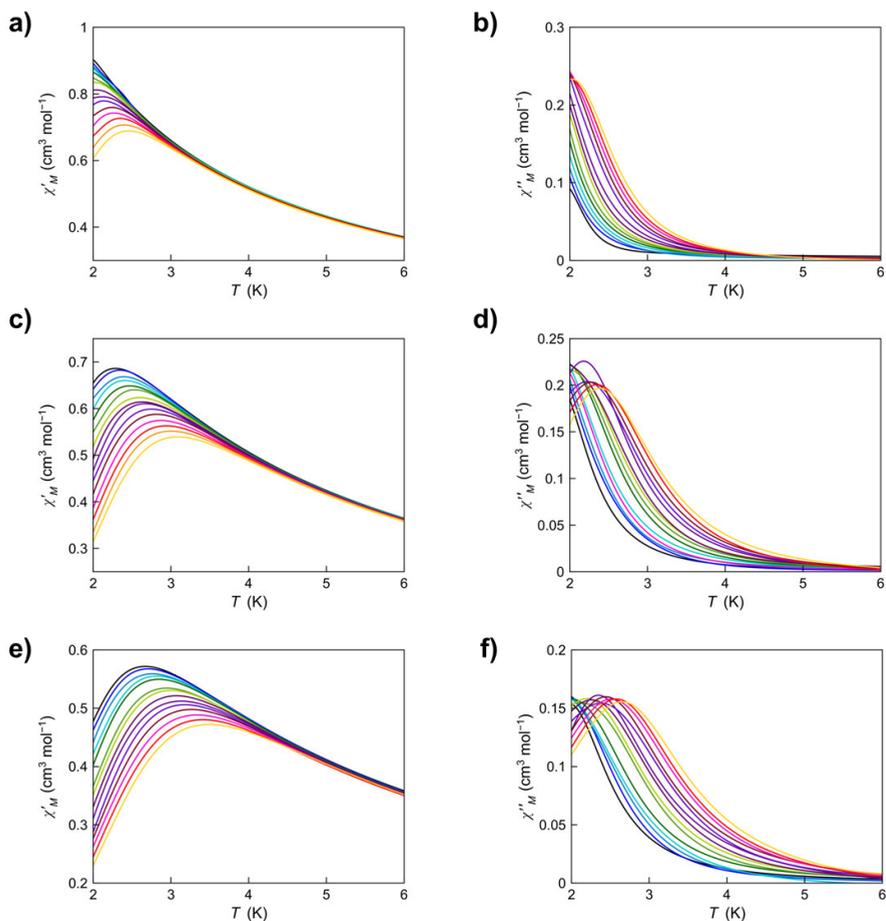


Figura 18. Dependencia con la temperatura de χ'_M (izquierda) y χ''_M (derecha) de **9** en presencia de un campo dc de 1.000 (a, b), 3.000 (c, d) y 5.000 G (e, f) bajo un campo oscilante de $\pm 4,0$ G en un rango de frecuencias de 1,0 (negro) a 10,0 kHz (amarillo).

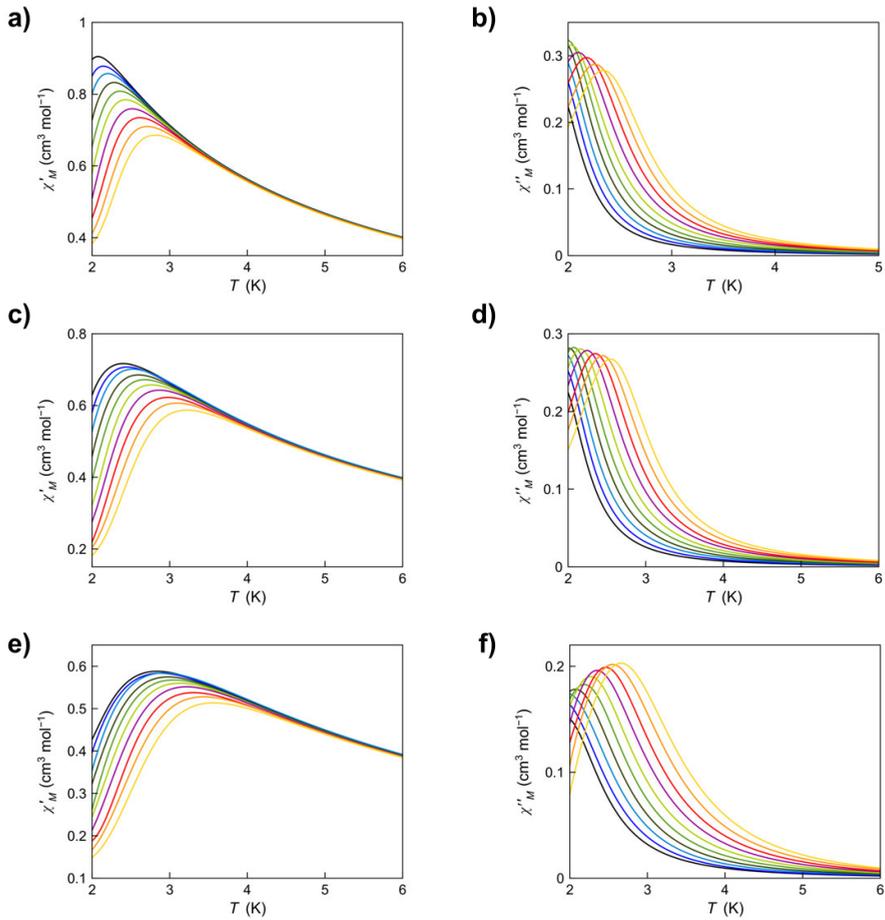


Figura 19. Dependencia con la temperatura de χ'_M (izquierda) y χ''_M (derecha) de **10** en presencia de un campo dc de 1.000 (a, b), 3.000 (c, d) y 5.000 G (e, f) bajo un campo oscilante de $\pm 4,0$ G en un rango de frecuencias de 1,0 (negro) a 10,0 kHz (amarillo).

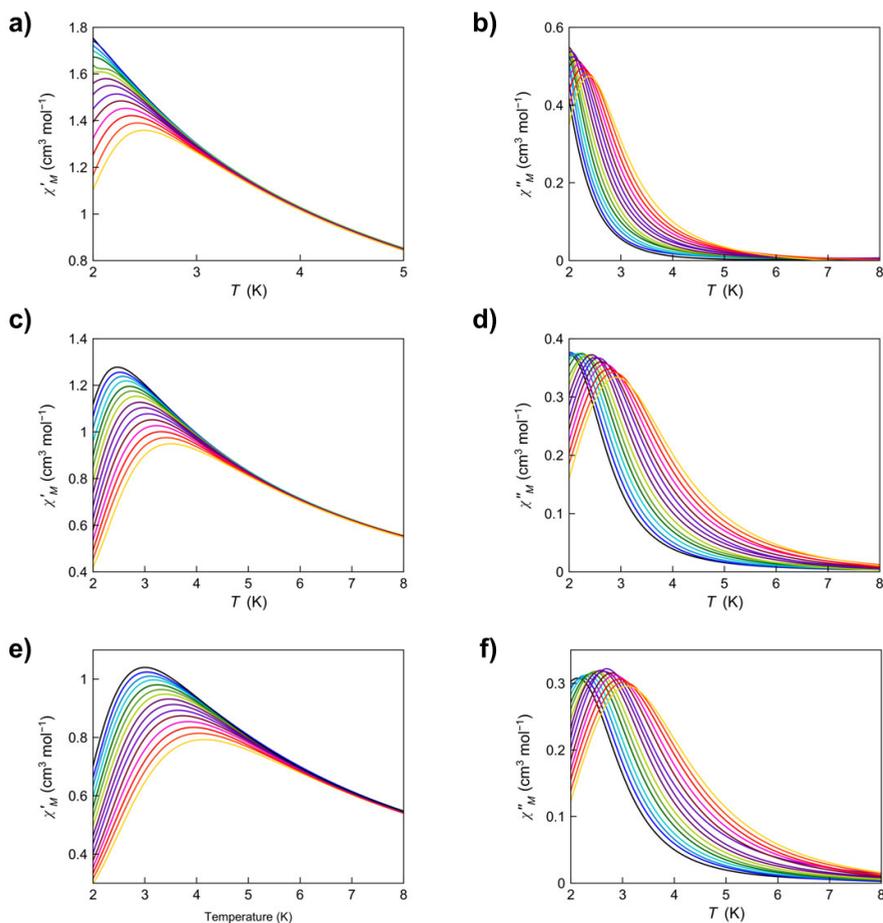


Figura 20. Dependencia con la temperatura de χ'_M (izquierda) y χ''_M (derecha) de **11** en presencia de un campo d_c de 1.000 (a, b), 3.000 (c, d) y 5.000 G (e, f) bajo un campo oscilante de $\pm 4,0$ G en un rango de frecuencias de 1,0 (negro) a 10,0 kHz (amarillo).

En esta familia de compuestos existe dependencia de χ' y χ'' con la frecuencia por debajo de la temperatura de bloqueo. Para el compuesto **11** pese a tener dos centros metálicos con entornos de coordinación diferentes, únicamente se observa un máximo en la señal fuera de fase.

A continuación, la lenta relajación magnética de **9–11** se analizó mediante la ecuación de Arrhenius (ecuación I.4 y figuras 21–23 izquierda) y el modelo de Debye³² (gráficos Cole–Cole, ecuación I.5 y figuras 21–23 derecha), obteniendo así los tiempos de relajación (τ_0), la energía de activación (E_a) y el valor de α , parámetro que informa sobre la

distribución de procesos de relajación en la muestra. Los valores obtenidos se resumen en la tabla 9.

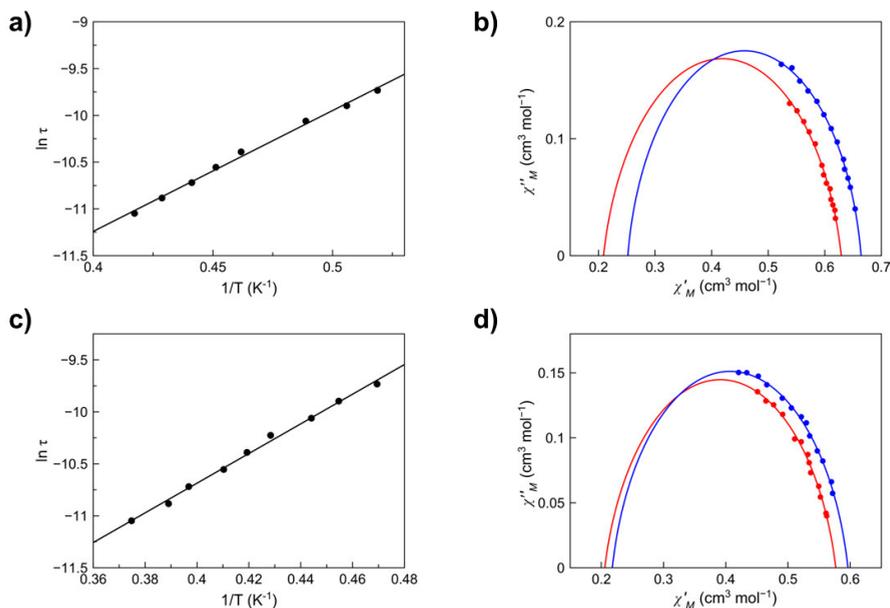


Figura 21. Representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ para **9** a un campo aplicado de 3.000 (a) y 5.000 G (c). La línea continua muestra el ajuste para cada uno de los compuestos; Representación gráfica de χ'' frente a χ' para **9** en presencia de un campo aplicado de 3.000 (b) y 5.000 G (d). El semicírculo azul corresponde a la temperatura más alta (ver tabla 9).

La variación de los tiempos de relajación con la temperatura sigue una ley de Arrhenius sin la presencia de ningún otro tipo de relajación (Orbach, Raman, fonones y/o efecto túnel). En general, los valores obtenidos de τ_0 y E_a son similares en los cuatro compuestos y del orden de los observados en otros SIMs de Mn^{III} octaédricos.^{15, 17, 31} La similitud en nuestro compuesto es lógica, puesto que el ligando porfirina delimita mucho la posibilidad de modificar la geometría del entorno de coordinación. Sin embargo, en un compuesto como el precursor **1**, donde tan sólo una posición axial es ocupada, se encuentra un valor menor de D y, en el mismo sentido, se observa una barrera energética, causante de la lenta relajación de la magnetización. Sin embargo, este no es nuestro interés en este capítulo, sino que lo es el poder organizar de manera diseñada y sistemática la disposición de estos SIMs conservando su particular comportamiento, tal y como ocurre en **9–11**.

Los gráficos Cole–Cole a diferentes temperaturas y campos para **9** y **10** tienen forma de semicírculo *cuasi*-perfecto cuando se aplica un campo magnético *dc*, poniéndose de manifiesto en los pequeños valores encontrados de α , indicando que existe un único proceso de relajación a las temperaturas analizadas.³³ En cambio, en el caso de **11**, éste presenta valores de α mucho mayores próximos a la unidad, debido posiblemente a las interacciones intramoleculares observadas.

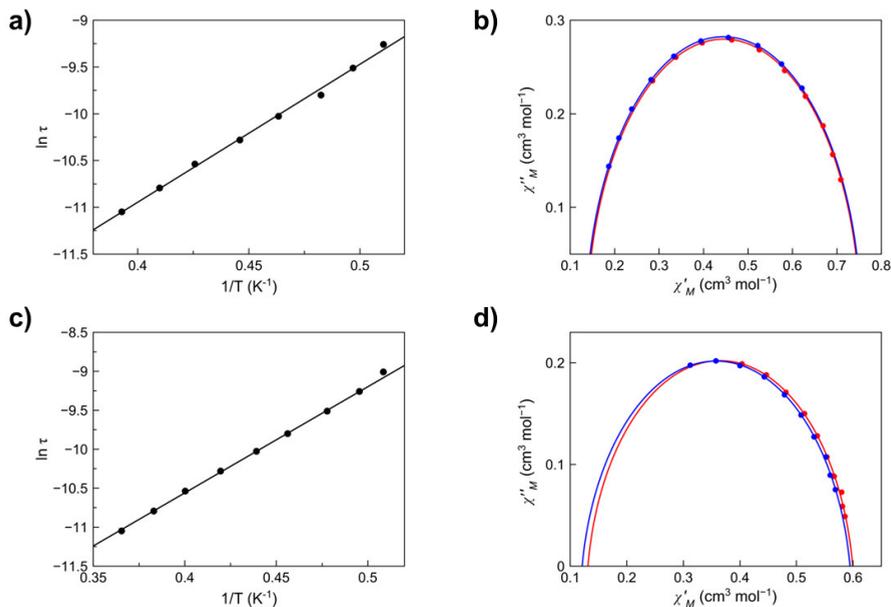


Figura 22. Representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ para **10** a un campo aplicado de 3.000 (a) y 5.000 G (c). La línea continua muestra el ajuste para cada uno de los compuestos; Representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M para **10** en presencia de un campo aplicado de 3.000 (b) y 5.000 G (d). El semicírculo azul corresponde a la temperatura más alta (ver tabla 9).

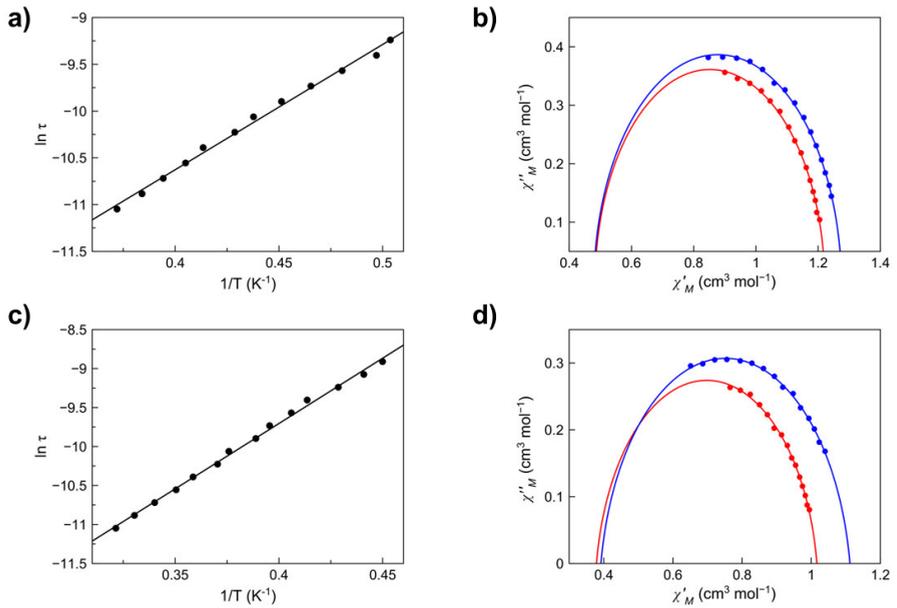


Figura 23. Representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ para **11** a un campo aplicado de 3.000 (a) y 5.000 G (c). La línea continua muestra el ajuste para cada uno de los compuestos; Representación gráfica de χ_M'' frente a χ_M' para **11** en presencia de un campo aplicado de 3.000 (b) y 5.000 G (d). El semicírculo azul corresponde a la temperatura más alta (ver tabla 9).

Tabla 9. Datos magnéticos obtenidos de las medidas *ac* para los compuestos **9–11**.

Compuesto	$\tau_0^{[c]}$ (s)	$E_a^{[d]}$ (cm ⁻¹)	$\alpha^{[e]}$	$\chi_T^{[f]}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$\chi_S^{[h]}$ (cm ³ mol ⁻¹)
9^a	$7,47 \cdot 10^{-8}$	12,9	0,105 (2,8 K)	0,660 (2,8 K)	0,256 (2,8 K)
			0,130 (3,0 K)	0,193 (3,0 K)	0,645 (3,0 K)
9^b	$7,59 \cdot 10^{-8}$	14,7	0,149 (2,8 K)	0,587 (2,8 K)	0,226 (2,8 K)
			0,167 (3,0 K)	0,565 (3,0 K)	0,217 (3,0 K)
10^a	$4,83 \cdot 10^{-8}$	14,8	0,056 (2,0 K)	0,753 (2,0 K)	0,137 (2,0 K)
			0,058 (2,3 K)	0,751 (2,3 K)	0,140 (2,3 K)
10^b	$1,12 \cdot 10^{-7}$	13,9	0,103 (2,5 K)	0,591 (2,5 K)	0,125 (2,5 K)
			0,094 (2,7 K)	0,596 (2,7 K)	0,134 (2,7 K)
11^a	$1,15 \cdot 10^{-7}$	13,4	0,977 (2,8 K)	0,878 (2,8 K)	0,877 (2,8 K)
			0,981 (3,0 K)	0,852 (3,0 K)	0,852 (3,0 K)
11^b	$7,50 \cdot 10^{-8}$	16,8	0,854 (3,0 K)	0,709 (3,0 K)	0,686 (3,0 K)
			0,864 (3,5 K)	0,764 (3,5 K)	0,739 (3,5 K)

Resultados obtenidos para un campo *dc* aplicado 3000 G (a) y 5000 G (b). ^[c]Factor pre-exponencial. ^[d]Barrera de energía. ^[e]Parámetro del Cole-Cole. ^[f]Susceptibilidad isoterma. ^[h]Susceptibilidad adiabática.

Por último cabe destacar que el complejo **8** presenta un comportamiento algo diferente a **9–11**. Como puede verse en la figura 24, las curvas de susceptibilidad magnética en presencia de un campo alternante (*ac*) muestran dos máximos en la señal fuera de fase. Esto puede estar directamente relacionado con la presencia de dos entidades mononucleares en la misma estructura. Cuando se intenta ajustar los puntos con el fin de obtener las barreras de activación y los tiempos de relajación, se obtiene una distribución aleatoria de puntos que no responden a ningún ajuste. Lamentablemente, no podemos dar por el momento más información sobre este compuesto dado que requiere un análisis más exhaustivo.

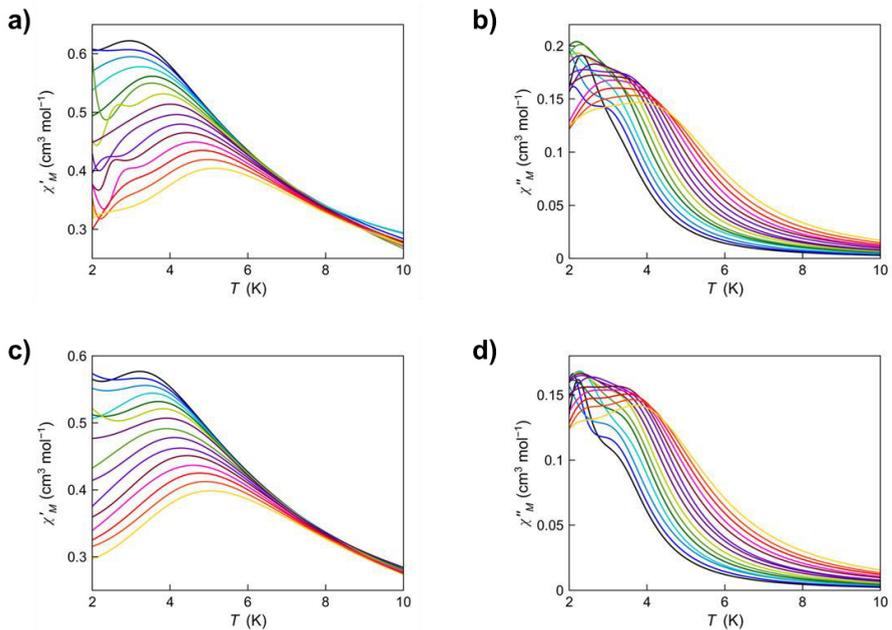


Figura 24. Dependencia con la temperatura de χ'_M (izquierda) y χ''_M (derecha) de **8** en presencia de un campo *dc* de 3.000 (a, b) y 5.000 G (c, d) bajo un campo oscilante de $\pm 4,0$ G en un rango de frecuencias de 1,0 (negro) a 10,0 kHz (amarillo).

IV.3. CONCLUSIONES

En resumen, en este capítulo hemos explorado una nueva estrategia para organizar y aislar compuestos mononucleares de manganeso(III) formando cadenas en las que se encuentren totalmente aislados. Para ello, hemos sintetizado cuatro compuestos de manganeso(III) con ligandos porfirina, un mononuclear y tres cadenas [dos de ellas presentan un entorno de coordinación octaédrico MnN_6 (**8–10**) y otra con dos entornos octaédricos diferentes (MnN_6 y MnN_4O_2)]. En este caso los ligandos axiales son de diferente longitud, permitiendo analizar cómo afecta la distancia que separa los centros metálicos al comportamiento de SIM.

Dados los resultados del análisis magneto–estructural y los resultados de los cálculos teóricos podemos concluir que los compuestos **8–11** presentan valores de D y E/D similares. Los estudios de HFEPR para el compuesto **10** establecen un valor de D negativo y una rombicidad baja, en perfecto acuerdo con los resultados extraídos mediante magnetometría. El valor muy negativo de D en todos demuestra la anisotropía axial elevada existente en estos complejos de Mn^{III} octaédricos tetragonalmente elongados. Comportándose como centros metálicos independientes aun existiendo dos especies cristalográficamente independientes en la estructura (**7 y 11**).

Por último, respecto al análisis del comportamiento de molécula imán remarcar que todos estos compuestos presentan señales fuera de fase dependientes de la frecuencia y al no existir interacciones entre los centros metálicos, podemos afirmar que hemos presentado un conjunto de poliSIMs (o lo que es lo mismo, matrices ordenadas de SIMs) pues se observa el comportamiento de cada ión de forma independiente (**9–11**).

El compuesto **8** presenta un doble máximo que, a priori, podemos pensar que es debido a la existencia de dos entidades diferentes en la estructura cristalina. No obstante, deberemos seguir investigando en este punto para dar una explicación clara del comportamiento SIM de este sistema.

De manera general, se puede establecer que la estrategia es totalmente válida. Todos los compuestos estudiados han presentado el esperado comportamiento (SIM) debido al efecto espaciador del ligando situado axialmente, lo que contrasta con el capítulo de monómeros donde no todos lo hacían.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Krzystek, J.; Telser, J.; Pardi, L. A.; Goldberg, D. P.; Hoffman, B. M.; Brunel, L. C., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6121.
- (2) Krzystek, J.; Pardi, L. A.; Brunel, L. C.; Goldberg, D. P.; Hoffman, B. M.; Licoccia, S.; Telser, J., *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **2002**, *58*, 1113.
- (3) Goldberg, D. P.; Telser, J.; Krzystek, J.; Montalban, A. G.; Brunel, L. C.; Barrett, A. G. M.; Hoffman, B. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8722.
- (4) Kimura, S.; Otani, T.; Narumi, Y.; Kindo, K.; Nakano, M.; Matsubayashi, G., *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *272*, 1102.
- (5) Krzystek, J.; Telser, J., *J. Magn. Reson.* **2003**, *162*, 454.
- (6) Diskin-Posner, Y.; Patra, G. K.; Goldberg, I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *10*, 2515.
- (7) George, S.; Goldberg, I. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 755.
- (8) Krzystek, J.; Telser, J.; Knapp, M. J.; Hendrickson, D. N.; Aromí, G.; Christou, G.; Angerhofer, A.; Brunel, L. C., *Appl. Magn. Reson.* **2001**, *21*, 571.
- (9) Pascual-Álvarez, A.; Vallejo, J.; Pardo, E.; Julve, M.; Lloret, F.; Krzystek, J.; Armentano, D.; Wernsdorfer, W.; Cano, J. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17299.
- (10) Hill, C.L.; Williamson, M. M. *Inorg.Chem.* **1985**, *24*, 3024.
- (11) Williamson, M. M.; Hill, C. L. *Inorg.Chem.* **1986**, *25*, 4668.
- (12) Angeli, C.; Cimiraaglia, R.; Evangelisti, S.; Leininger, T.; Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10252.
- (13) Angeli, C.; Cimiraaglia, R.; Malrieu, J.P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9138.
- (14) Angeli, C.; Cimiraaglia, R.; Malrieu, J.P. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *350*, 297–305.
- (15) Vallejo, J.; Pascual-Álvarez, A.; Cano, J.; Castro, I.; Julve, M.; Lloret, F.; Krzystek, J.; De Munno, G.; Armentano, D.; Wernsdorfer, W.; Ruiz-García, R.; Pardo, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14075.
- (16) Grigoropoulos, A.; Pissas, M.; Papatolis, P.; Psycharis, V.; Kyritsis, P.; Sanakis, Y. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12869.
- (17) Craig, G. A.; Marbey, J. J.; Hill, S.; Roubeau, O.; Parsons, S.; Murrie, M. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 13.
- (18) Barra, A. L.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Abbati, G. L.; Cornia, A.; Fabretti, A. C.; Uytterhoeven, M. G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2329.
- (19) Basler, R.; Tregenna-Piggott, P. L. W.; Andres, H.; Dobe, C.; Gudel, H. U.; Janssen, S.; McIntyre, G. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3377.
- (20) Gatteschi, D.; Sorace, L.; Sessoli, R.; Barra, A. L., *Appl. Magn. Reson.* **2001**, *21*, 299.

- (21) Aromí, G.; Telser, J.; Ozarowski, A.; Brunel, L. C.; Stoeckli-Evans, H. M.; Krzystek, J., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 187.
- (22) Limburg, J.; Vrettos, J. S.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; de Paula, J. C.; Hassan, A.; Barra, A. L.; Duboc-Toia, C.; Collomb, M. N., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1698.
- (23) Kimura, S.; Otani, T.; Narumi, Y.; Kindo, K.; Nakano, M.; Matsubayashi, G., *J. Magn. Mater.* **2004**, *272*, 1102.
- (24) Behere, D. V.; Mitra, S. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 992.
- (25) Brackett, G. C.; Richards, P. L.; Caughey, W. S., *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 4383.
- (26) Krzystek, J.; Telser, J.; Pardi, L. A.; Goldberg, D. P.; Hoffman, B. M.; Brunel, L. C., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6121.
- (27) Albela, B.; Carina, R.; Policar, C.; Poussereau, S.; Cano, J.; Guilhem, J.; Tchertanov, L.; Blondin, G.; Delroisse, M.; Girerd, J. J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6959.
- (28) Mantel, C.; Chen, H.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; Pécaut, J.; Collomb, M.-N.; Duboc, C. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 541.
- (29) Retegan, M.; Collomb, M. N.; Neese, F.; Duboc, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *15*, 223.
- (30) Mantel, C.; Hassan, A. K.; Pécaut, J.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N.; Duboc-Toia, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12337.
- (31) Ishikawa, R.; Miyamoto, R.; Nojiri, H.; Breedlove, B. K.; Yamashita, M. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8300.
- (32) Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341.
- (33) Mydosh, J. A. *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor & Francis, London, **1993**.

C

Sección C

Capítulo V

Capítulo VI

C.1. INTRODUCCIÓN

La utilización de iones 4f en el campo del magnetismo molecular ha adquirido gran relevancia debido a que su elevada anisotropía, favorece, a priori, que los sistemas en los que están involucrados se comporten como moléculas imán o SMMs.¹⁻⁴ Esto ha despertado el interés en la preparación de especies mixtas que contienen metales de transición y tierras raras, esto es, sistemas 3d-4f.

Por regla general, dada la afinidad de los iones lantánidos por los átomos de oxígeno, y el abanico tan amplio de índices de coordinación que éstos puede presentar, puede presentar, el uso de ligandos orgánicos O-dadores actuando como agentes quelantes está ampliamente extendido en el diseño de sistemas polinucleares 3d-4f. En este sentido, las bases de Schiff son muy habituales en la preparación de gran número de sistemas M-Ln con diversas topologías.⁵⁻¹⁷ No obstante, se conocen un buen número de especies de distinta nuclearidad empleando ligandos orgánicos de diversa naturaleza en combinación con diferentes iones 3d y 4f, como, por ejemplo: M_2Ln_2 ¹⁸⁻²³, M_3Ln ²⁴⁻²⁶, M_4Ln_2 ²⁷⁻³¹, M_6Ln ³²⁻³⁶, M_4Ln_4 ³⁷⁻⁴⁰ entre otros.

El ion Mn^{III} es uno de los iones de transición más utilizado para este propósito,^{19,28,37,38} si bien, hasta el momento, no se ha descrito ningún sistema 3d-4f con Mn^{III} y derivados de porfirina que presente lenta relajación de la magnetización.

En cuanto a algunos derivados de porfirina, sobre todo si presentan sustituyentes en las posiciones *meso*, pueden actuar como puente conectando distintos centros metálicos. Así pues, se han descrito sistemas de distinta dimensionalidad (2D y 3D) con derivados carboxilatos porfirínicos. Estos grupos carboxilato, situados en la periferia del ligando, se coordinan a iones metálicos de transición o tierras raras.⁴¹⁻⁴⁷ Sin embargo, la preparación de estos sistemas, por lo general, presenta dificultades. La baja solubilidad de los ligandos y complejos de porfirina en los disolventes habituales implica recurrir a métodos de síntesis donde se utilizan condiciones de presión y temperatura elevadas. Un método muy utilizado para la preparación de redes con porfirinas es la denominada "síntesis solvotermal".⁴⁸ El procedimiento consiste en combinar los reactivos en el interior de un recipiente cerrado y llevar a cabo un aumento gradual de la temperatura durante un tiempo, dejando finalmente, que la mezcla de reacción alcance la temperatura ambiente. De esta manera se favorece la aparición de cristales, si bien, en ocasiones los productos no son puros, sino que se obtienen mezclas de reacción.⁴⁸

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Tanaka, N.; Ishikawa, T.; Koshihara, Kaizu, S. Y. *Inorg.Chem.* **2004**, *43*, 5498.
- (2) Rinehart, J. D.; Fang, M.; Evans, W.J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14236.
- (3) Tang, J.; Hewitt, I.; Madhu, N.T.; Chastanet, G.; Wernsdorfer, W.; Anson, C.E.; Benelli, C.; Sessoli, R.; Powell, A. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1729.
- (4) Zhang, P.; Guo, Y. N.; Tang, J. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1728.
- (5) Koner, R.; Lin, H. H.; Wei, H.-H.; Mohanta, S. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3524.
- (6) Costes, J. P.; Donnadiou, B.; Gheorghe, R.; Novitchi, G.; Tuchagues, J. P.; Vendier, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *17*, 5235.
- (7) Kajiwara, T.; Nakano, M.; Takahashi, K.; Takaishi, S.; Yamashita, M. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 196.
- (8) Costes, J. P.; Dahan, F.; Wernsdorfer, W. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5.
- (9) Kajiwara, T.; Nakano, M.; Takaishi, S.; Yamashita, M. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8604.
- (10) Chandrasekhar, V.; Pandian, B. M.; Boomishankar, R.; Steiner, A.; Clérac, R. *Dalton Trans.* **2008**, *37*, 5143.
- (11) Chandrasekhar, V.; Pandian, B. M.; Boomishankar, R.; Steiner, A.; Vittal, J. J.; Hourri, A.; Clérac, R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4918.
- (12) Yamaguchi, T.; Costes, J. P.; Kisima, Y.; Kojima, M.; Sunatsuki, Y.; Bréfuel, N.; Tuchagues, J. P.; Vendier, L.; Wernsdorfer, W. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9125.
- (13) Chandrasekhar, V.; Pandian, B. M.; Vittal, J. J.; Clérac, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1148.
- (14) Costes, J. P.; Shova, S.; Wernsdorfer, W. *Dalton Trans.* **2008**, *37*, 1843.
- (15) Costes, J. P.; Auchel, M.; Dahan, F.; Peyrou, V.; Shova, S.; Wernsdorfer, W. *Inorg.Chem.* **2006**, *45*, 1924.
- (16) Hamamatsu, T.; Yabe, K.; Towatari, M.; Osa, S.; Matsumoto, N.; Re, N.; Pochaba, A.; Mrozinski, J.; Gallani, J. L.; Barla, A.; Imperia, P.; Paulsen, C.; Kappler, J. P. *Inorg.Chem.* **2007**, *46*, 4458.
- (17) Osa, S.; Kido, T.; Matsumoto, N.; Re, N.; Pochaba, A.; Mrozinski, J. *J. Am. Chem.Soc.* **2004**, *126*, 420.
- (18) Gao, Y. J.; Zhao, L.; Xu, X. B.; Xu, G. F.; Guo, Y. N.; Tang, J. K.; Liu, Z. L. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1304.
- (19) Mishra, A.; Wernsdorfer, W.; Parsons, S.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Chem. Commun.* **2005**, *41*, 2086.

- (20) Mereacre, V.; Lan, Y. H.; Clérac, R.; Ako, A. M.; Hewitt, I. J.; Wernsdorfer, W.; Buth, G.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5293.
- (21) Zhao, X. Q.; Lan, Y.; Zhao, B.; Cheng, P.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4911.
- (22) Meng, Z. S.; Guo, F. S.; Liu, J. L.; Leng, J. D.; Tong, M. L. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2320.
- (23) Chesman, A. S. R.; Turner, D. R.; Berry, K. J.; Chilton, N. F.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Deacon, G. B.; Batten, S. R. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11402.
- (24) Aronica, C.; Chastanet, G.; Pilet, G.; Le Guennic, B.; Robert, V.; Wernsdorfer, W.; Luneau, D. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6108.
- (25) Feltham, H. L. C.; Clérac, R.; Powell, A. K.; Brooker, S. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4232.
- (26) Feltham, H. L. C.; Clérac, R.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Powell, A. K.; Brooker, S. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3236.
- (27) Ke, H.; Zhao, L.; Guo, Y.; Tang, J. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2314.
- (28) Saha, A.; Thompson, M.; Abboud, K. A.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10476.
- (29) Shiga, T.; Hoshino, N.; Nakano, M.; Nojiri, H.; Oshio, H. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 4113.
- (30) Akhtar, M. N.; Mereacre, V.; Novitchi, G.; Tuchagues, J. P.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7278.
- (31) Nayak, S.; Roubeau, O.; Teat, S. J.; Beavers, C. M.; Gamez, P.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 216.
- (32) Yukawa, Y.; Aromi, G.; Igarashi, S.; Ribas, J.; Zvyagin, S. A.; Krzystek, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1997.
- (33) Orfanoudaki, M.; Tamiolakis, I.; Siczek, M.; Lis, T.; Armatas, G. S.; Pergantis, S. A.; Milios, C. J. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4793.
- (34) Sopasis, G. J.; Canaj, A. B.; Philippidis, A.; Siczek, M.; Lis, T.; O'Berien, J. R.; Antonakis, M. M.; Pergantis, S. A.; Milios, C. J.; *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5911.
- (35) Peristeraki, T.; Samios, M.; Siczek, M.; Lis, T.; Milios, C. J. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5175.
- (36) Sopasis, G. J.; Orfanoudaki, M.; Zampas, P.; Philippidis, A.; Siczek, M.; Lis, T.; O'Brien, J. R.; Milios, C. J. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1170.
- (37) Li, M.; Ako, A. M.; Lan, Y.; Wernsdorfer, W.; Buth, G.; Anson, C. E.; Powell, A. K.; Wang, Z.; Gao, S. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3375.
- (38) Li, M.; Lan, Y.; Ako, A. M.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Buth, G.; Powell, A. K.; Wang, Z.; Gao, S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11587.

- (39) Mereacre, V.; Akhtar, M. N.; Lan, Y.; Ako, A. M.; Clérac, R.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4918.
- (40) Rinck, J.; Novitchi, G.; den Heuvel, W. V.; Ungur, L.; Lan, Y.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Chibotaru, L. F.; Powell, A. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7583.
- (41) Lipstman, S.; Goldberg, I. *J. Mol. Struct.* **2008**, 890, 101.
- (42) Lipstman, S.; Muniappan, S.; George, S.; Goldberg, I. *Dalton Trans.* **2007**, 3273.
- (43) George, S.; Lipstman, S.; Goldberg, I. *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 2651.
- (44) Barron, P. M.; Son, H. T.; Hu, C.; Choe, W. *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 1960.
- (45) Barron, P. M.; Wray, C. A.; Hu, C.; Guo, Z.; Choe, W. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 10217.
- (46) Diskin-Posner, Y.; Patra, G. K.; Goldberg, I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2515.
- (47) Muniappan, S.; Lipstman, S.; George, S.; Goldberg, I. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5544.
- (48) Wang, X. F.; Zhang, Y. B.; Huang, H.; Zhang, J. P.; Chen, X. M. *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8, 4559.

V

Capítulo V
Redes porosas

V.1. OBJETIVOS

En los capítulos anteriores, se ha observado que distintos complejos mononucleares de manganeso(III) con ligandos porfirinas y diferentes ligandos axiales presentan propiedades de SIM. Así pues, en este capítulo, la estrategia sintética se ha basado en el empleo del complejo $[\text{Mn}(\text{TCPP})\text{Cl}]$ como plantilla y la adición de iones lantánidos (Ln^{III}) [$\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$], altamente anisotrópicos y con esperado comportamiento de SIM, que actúan como espaciadores entre los centros de Mn^{III} . Además, los iones lantánidos se han escogido, no solo por su función espaciadora, sino también porque su alta anisotropía magnética que les convierte en buenos candidatos para presentar propiedades de SIM. Por lo tanto, esto da lugar a una nueva familia de SIM-MOF (del inglés, "Metal Organic Frameworks") con estructura 3D (Figura 1) y que pueden ser descritos como una red nano-estructurada de multiSIMs de $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Ln}^{\text{III}}$ en la que pueden alojarse diferentes moléculas.

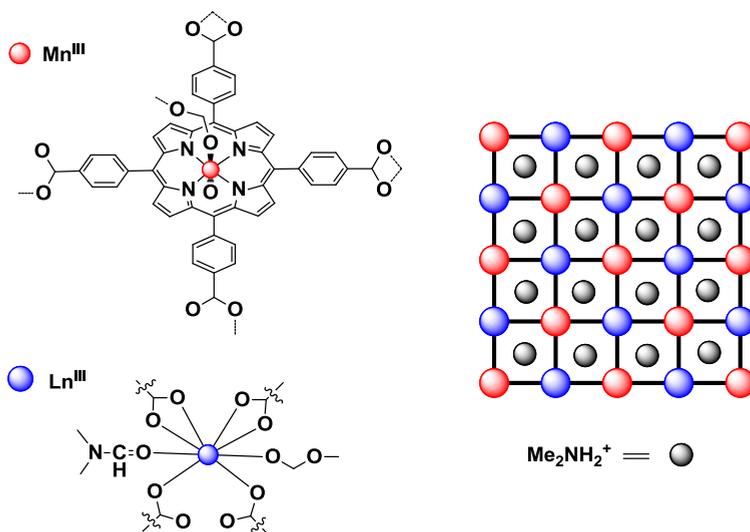


Figura 1. Esquema de los SIM-MOFs obtenidos en este capítulo donde se muestra el entorno de coordinación de los centros metálicos y su posición en la red tridimensional.

Así pues, en el presente trabajo se han obtenido una familia de compuestos de coordinación (Figura 1) con la fórmula general $\{\text{Me}_2\text{NH}_2[\text{MnLn}(\mu^4\text{-TCPP})(\mu\text{-HCOO})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]\}_n \cdot \text{DMF}$ (**12-15**) [donde $\text{H}_2\text{TCPP} = \text{meso-tetrakis}(4\text{-carboxifenil})\text{porfirina}$ y $\text{Ln} = \text{Gd}$ (**12**), Tb (**13**), Dy (**14**), Ho (**15**)] y se han estudiado las propiedades magnéticas de algunos de ellos.

Es interesante señalar que el comportamiento del SIM está modulado por la naturaleza del lantánido utilizado. Asimismo, el hecho de tener los iones Mn^{III} ordenados y separados por una distancia larga hace, a priori, posible observar el comportamiento de SIM de ambos iones $Mn(III)$ y $Ln(III)$ de forma independiente.

V.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.2.1. Síntesis y Caracterización

V.2.1.1. Síntesis de los complejos $\{Me_2NH_2[MnLn(\mu^4-TCPP)(\mu-HCOO)(DMF)(H_2O)]\}_n$

En el presente capítulo se han sintetizado cuatro compuestos con estructura 3D de fórmula general $\{Me_2NH_2[MnLn(\mu^4-TCPP)(\mu-HCOO)(DMF)(H_2O)]\}_n$ donde $Ln = Gd$ (**12**), Tb (**13**), Dy (**14**) y Ho (**15**). La obtención de cristales se llevó a cabo mediante síntesis solvotermal en viales cerrados haciendo reaccionar el precursor de Mn^{III} , $[Mn(TCPP)Cl]$ (0,05 mmol), con la sal $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ correspondiente (0,05 mmol) y utilizando como disolvente 36 mL de una mezcla DMF/HCl (aq) 1 M en proporción 3:1. La mezcla de reacción se somete a un programa de temperatura en tres etapas [etapa 1 (ascenso): 8 h, $T = 100$ °C; etapa 2 (estabilización): 72 h, $T = 100$ °C y etapa 3 (descenso hasta T^a amb.): 15 h]. Como resultado, se formaron cristales de color violeta oscuro de calidad suficiente.

Para el compuesto **12** ha sido posible la resolución de su estructura cristalina; no así para sus análogos **13–15**. No obstante, es de esperar que todos ellos resulten isoestructurales. Este hecho ha sido comprobado a partir de los difractogramas de Rayos-X en polvo para cada uno de los sistemas (Figuras 2 y 3) que muestran la coincidencia del difractograma experimental con el obtenido a partir de la estructura cristalina.

V.2.1.2. Caracterización de los complejos **12** y **13**

V.2.1.2.1. Análisis elemental y microscopía electrónica de los complejos

Una primera caracterización de estos compuestos se realizó mediante análisis elemental (C, H, N) y por análisis de elementos pesados por microscopía electrónica (Mn y Ln), que confirmaron la composición esperada (Tabla 1).

Tabla 1. Datos físico-químicos [a] de los compuestos **12** y **13**.

Compuesto	R [%] ^[a]	Mn/Ln ^[b]	C [%]	H [%]	N [%]
12	25	1,13	52,86	4,68	7,51
			(52,49)	(4,45)	(7,65)
13	22	1,10	52,74	4,71	7,48
			(52,42)	(4,45)	(7,64)

^[a]Rendimiento de la reacción. ^[b]Relación obtenida mediante análisis EDX acoplado a un microscopio electrónico de barrido. Los valores teóricos del análisis elemental se dan entre paréntesis para la fórmula calculada C₅₆H₅₇LnMnN₇O₁₅.

Los difractogramas de rayos X en polvo para los compuestos **12** y **13** coinciden con los teóricos obtenidos a partir de las estructuras de rayos X sobre monocristal, como muestra la Figura 2 para el compuesto **12**. Es importante destacar que la preparación de la muestra influye en el patrón de difracción. La muestra una vez filtrada y dejada secar al aire mostraba un difractograma diferente al obtenido a partir de la estructura resuelta por difracción de rayos-X de monocristal. Inicialmente se pensó que este cambio podía ser debido a una pérdida de disolvente por lo que se registraron los espectros de polvo para las mismas muestras tanto en suspensión como tras un proceso de deshidratación-rehidratación. El difractograma de ambas muestras en suspensión (Figura 2) era muy similar al difractograma teórico, confirmando así que el cambio en el patrón de difracción podía ser debido a la pérdida de disolvente. Por este motivo, el estudio de las propiedades magnéticas de los compuestos **12** y **13** será llevado a cabo con muestras en suspensión. Así pues, los sistemas Mn^{III}-Ln^{III} descritos en esta memoria resultan ser isoestructurales.

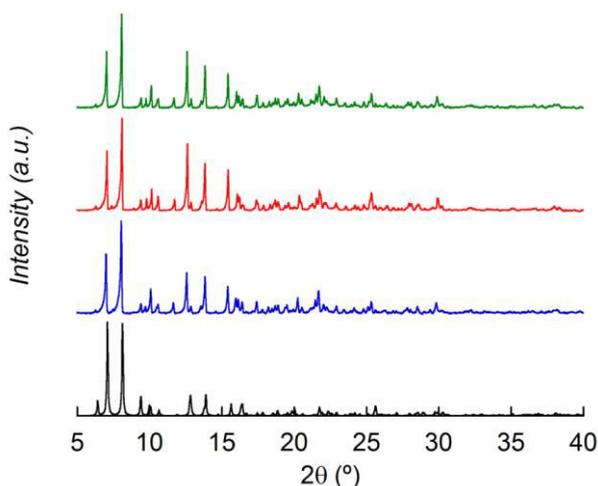
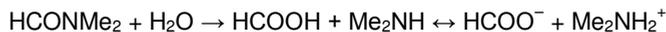


Figura 2. Difractogramas de Rayos-X en polvo del compuesto **12** en distintas condiciones. Difractograma teórico (línea negra), difractograma de una muestra en suspensión (línea azul); difractograma de una muestra rehidratada (línea roja); difractograma de una muestra en suspensión del compuesto **13** (línea verde).

V.2.2. Estructuras Cristalinas

La estructura cristalográfica para el compuesto **12** y se determinó con radiación Sincrotrón a 45 K. Ambos cristalizan en el grupo espacial $Pnma$ del sistema cristalino ortorrómbico. Su estructura consiste en una red aniónica 3D de planos cuadrados con una topología $(4^4 \cdot 6^2)^{1-4}$ en cuyos poros existen moléculas de cristalización de DMF y agua (Figura 3). El volumen accesible es del 6%. La carga de la red aniónica es compensada con un catión dimetilamonio (Me_2NH_2^+) generado a partir de la hidrólisis de la DMF a alta temperatura:⁵



Este proceso resulta crucial en la formación de cristales para estos sistemas, pues en la estructura están presentes los dos productos de hidrólisis de la DMF en proporción estequiométrica, tal y como se ha observado en otros sistemas tridimensionales descritos en la literatura.^{5,6}

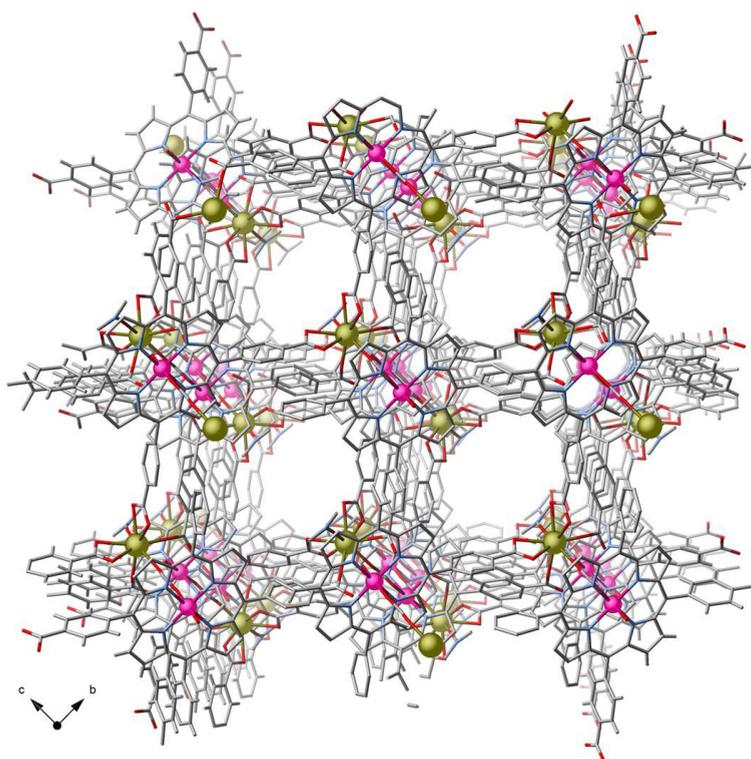


Figura 3. Vista en perspectiva en la dirección *a* de la estructura 3D del compuesto **12** mostrando los canales. Para mayor claridad se han omitido las moléculas de DMF y agua así como los cationes MeNH_2^+ . Código de colores: Mn (rosa), Ln (dorado). O (rojo), N (azul), C (gris).

La estructura de **12** consiste en entidades hexacoordinadas neutras de manganeso(III), donde el Mn^{III} presenta un entorno MnN_4O_2 , y entidades aniónicas octacoordinadas del ion lantánido en un entorno LnO_8 . La geometría de la esfera de coordinación del ion $\text{Mn}(\text{III})$ corresponde a un octaedro distorsionado con una simetría D_{4h} con los átomos de nitrógeno de los grupos pirrol ocupando el plano ecuatorial. Un ligando formiato, procedente de la descomposición de la DMF, y una molécula de agua ocupan las posiciones axiales (Figura 4).

En **12**, las distancias metal–ligando ecuatoriales para el ion Mn^{III} [$d(\text{Mn}-\text{N}) = 2,027(5)$ – $2,054(7)$] son más cortas que las distancias axiales [$d(\text{Mn}-\text{O}) = 2,147(6)$ – $2,308(7)$], como es de esperar en el caso de un ión Mn^{III} de configuración d^4 de alto espín que presenta un Efecto Jahn–Teller. El plano basal del ion Mn^{III} no muestra una distorsión significativa

respecto a la planaridad, si bien el átomo de manganeso se encuentra ligeramente desplazado respecto al plano MnN_4 (0,055 Å).

Respecto a los iones lantánidos, cada uno de ellos se enlaza a cuatro entidades de porfirina a través de los grupos carboxilatos completando su esfera de coordinación con una molécula de DMF y un ligando formiato. En este caso, a diferencia de otros compuestos porfirínicos con lantánidos descritos en la literatura en los que se encuentra una mezcla entre grupos ácidos y carboxilatos, los cuatro grupos carboxilatos están totalmente desprotonados.⁷⁻¹¹ La geometría de coordinación responde a un dodecaedro (D_{2d}), formado por 6 átomos de oxígeno de cuatro grupos carboxilato terminales, dos bidentados [$\alpha_{bite} = 53,19^\circ$] y otros dos monodentados así como también por dos átomos de oxígeno de un ligando formiato y una molécula de DMF. Las distancias $Ln-O_{HCOO}$ y $Ln-O_{DMF}$ [2,330(6) y 2,379(8)] son intermedias entre las distancias $Ln-O_{COO}$ [$d(Ln-O) = 2,298(4)-2,441(5)$]. Además, las distancias $Mn-N$, $Mn-O$ y $Ln-O$ presentan valores habituales teniendo en cuenta compuestos similares disponibles en la bibliografía.¹²⁻¹⁵ El resumen de los datos cristalográficos, así como las distancias y ángulos del entorno de coordinación, se presentan en las tablas 2 y 3, respectivamente.

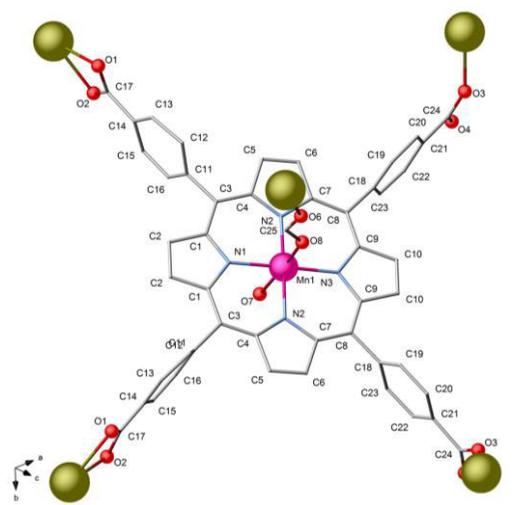


Figura 4. Vista en perspectiva del centro de manganeso mostrando los distintos modos de coordinación de los grupos carboxilato (monodentado y bidentado) a cinco iones lantánidos vecinos. Código de colores: Mn (rosa), Ln (dorado). O (rojo), N (azul), C (gris).

En el compuesto **12**, las porfirinas forman planos en zig-zag paralelos en la dirección *b* (Figura 5) formando una estructura 3D. Dicha estructura se estabiliza por la presencia de interacciones C–C entre los átomos C(112) y C(113) de todos los grupos *meso* fenilo de las distintas entidades, siendo dichas distancias de 3.760 Å. A su vez, existen enlaces de hidrogeno entre el catión dimetilamonio y los carboxilatos ($N-H\cdots O = 2,414$ y $2,798$ Å). Las distancias intermetálicas más cortas son $Mn(1)\cdots Mn(1)$ 14,105 Å, $Ln(1)\cdots Ln(1)$ 13,147 Å y $Mn(1)\cdots Ln(1)$ 6,477 Å. En este último caso, la distancia intermetálica es relativamente larga, pero ello es debido a la coordinación anti-anti del grupo carboxilato. Sin embargo, a pesar de ello, como entre los Mn^{III} y Gd^{III} sólo media un grupo formiato, que proporciona un camino de canje corto, únicamente tres átomos, puede esperarse una interacción magnética entre estos iones.

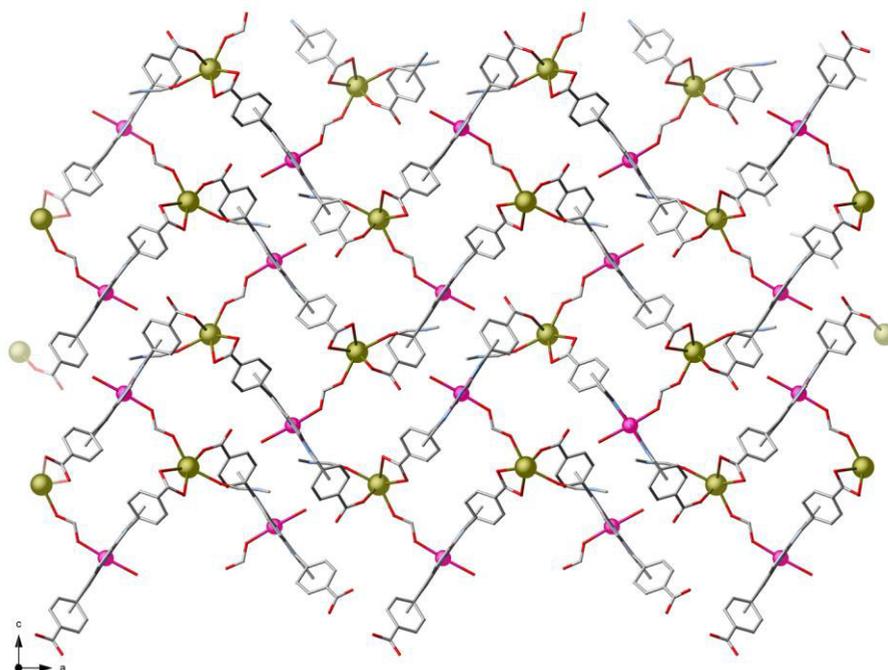


Figura 5. Vista en perspectiva en la dirección *b* de la estructura del compuesto **12** mostrando los planos en zig-zag. Para mayor claridad se han omitido las moléculas de DMF y agua, así como los cationes $MeNH_2^+$. Código de colores: Mn (rosa), Ln (dorado). O (rojo), N (azul), C (gris).

Tabla 2. Resumen de los datos cristalográficos para el compuesto **12**.

12	
Fórmula	C ₅₆ H ₅₇ GdMnN ₇ O ₁₅
<i>M</i> (g mol ⁻¹)	1280,27
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	<i>Pnma</i>
<i>a</i> (Å)	22,2285(8)
<i>b</i> (Å)	17,7085(4)
<i>c</i> (Å)	17,5562(5)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	6910,7(4)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1,231
<i>F</i> (0,0,0)	2604
μ (mm ⁻¹)	1,194
<i>T</i> (K)	45(2)
Reflec. Indep. (<i>R</i> _{int})	7312 (0,0560)
Reflec. Obs. [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	6207
<i>R</i> ₁ ^a [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] (all)	0,0679 (0,0794)
<i>wR</i> ₂ ^b [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] (all)	0,2089 (0,2223)

$$^a R_1 = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o| \quad ^b wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

Tabla 3. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **12**.

Mn		Gd	
Mn(1)–N(1)	2,035(7)	Gd(1)–O(1)	2,422(6)
Mn(1)–N(2)	2,027(5)	Gd(1)–O(2)	2,441(5)
Mn(1)–N(3)	2,054(7)	Gd(1)–O(3)	2,298(4)
Mn(1)–O(7)	2,308(7)	Gd(1)–O(5)	2,379(8)
Mn(1)–O(8)	2,147(6)	Gd(1)–O(6)	2,330(6)
N(1)–Mn(1)–N(2)	90,22(14)	O(1)–Gd(1)–O(1)	80,40(5)
N(1)–Mn(1)–N(3)	176,6(3)	O(1)–Gd(1)–O(2)	53,18(18)
N(2)–Mn(1)–N(2)	177,2(3)	O(1)–Gd(1)–O(2)	103,7(3)
N(2)–Mn(1)–N(3)	89,69(14)	O(1)–Gd(1)–O(3)	87,10(3)
N(1)–Mn(1)–O(7)	82,70(3)	O(1)–Gd(1)–O(3)	152,22(18)
N(2)–Mn(1)–O(7)	88,66(14)	O(1)–Gd(1)–O(5)	128,2(2)
N(3)–Mn(1)–O(7)	93,90(3)	O(1)–Gd(1)–O(6)	76,78(18)
N(1)–Mn(1)–O(8)	94,90(3)	O(2)–Gd(1)–O(2)	80,70(2)
N(2)–Mn(1)–O(8)	91,35(14)	O(2)–Gd(1)–O(3)	87,98(17)
N(3)–Mn(1)–O(8)	88,60(2)	O(2)–Gd(1)–O(3)	154,60(17)
O(7)–Mn(1)–O(8)	177,6(2)	O(2)–Gd(1)–O(5)	76,50(2)
		O(2)–Gd(1)–O(6)	128,30(14)
		O(3)–Gd(1)–O(3)	92,90(2)
		O(3)–Gd(1)–O(5)	78,80(2)
		O(3)–Gd(1)–O(6)	76,25(15)
		O(5)–Gd(1)–O(6)	143,4(3)

V.2.3. Propiedades Magnéticas

Las propiedades magnéticas de corriente continua (*dc*) de los compuestos **12** y **13** en forma de $\chi_M T$ frente a T [siendo χ_M la susceptibilidad magnética de *dc* por ión Mn^{III}] y M frente a H/T [M es la magnetización molar *dc* por unidad dinuclear y H el campo magnético aplicado] se muestran en la figura 6.

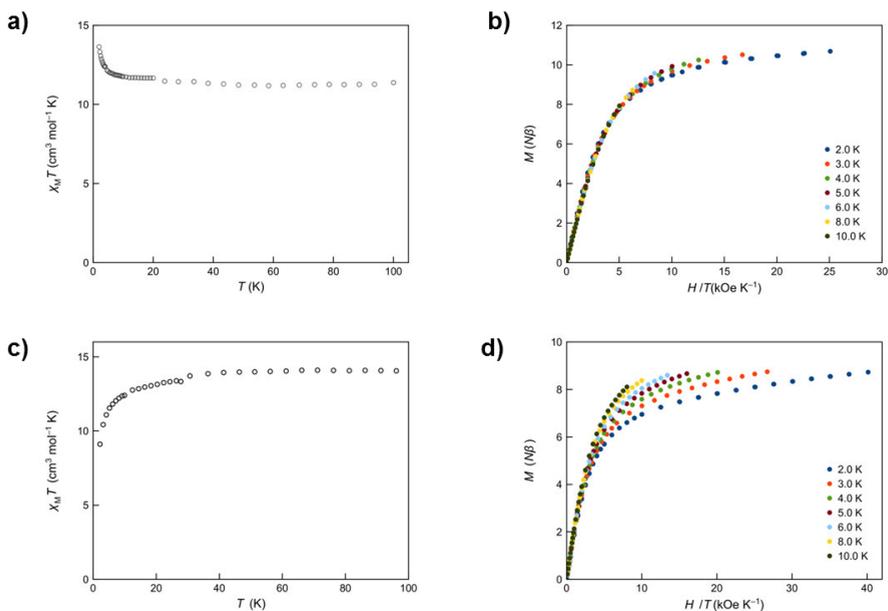


Figura 6. Dependencia con la temperatura de $\chi_M T$ para **12** (a) y **13** (c) bajo un campo magnético aplicado de 250 ($T < 20$ K) y 5000 G ($T \geq 20$ K). Dependencia de M con H/T para **12** (b) y **13** (d) en un rango de temperaturas de 2 a 10 K.

El valor máximo de M para los compuestos **12** y **13** a 2 K y un campo $H = 5000$ G es, respectivamente, 10.67 y 8.38 $N\beta$ (Figuras 6b y 6d). Este valor está por debajo de lo esperado para la magnetización por saturación (M_s) considerando un ion Mn^{III} de alto espín y un ion Gd^{III} o Tb^{III} sin *zfs* ($M_s = gSN\beta = 4.0 N\beta$ con $S = 2$ y $g = 2$ para Mn^{III} ; $M_s = gSN\beta = 7 N\beta$ con $S = 7/2$ y $g = 2$ para Gd^{III} ; $M_s = gSN\beta = 9/2 N\beta$ con $S = 3$ y $g = 3/2$ para Tb^{III}). Esta característica confirma la existencia de un *zfs* significativo, sugiriendo que los posibles acoplamientos magnéticos intermoleculares no deben ser excesivamente fuertes.

V.2.4. Análisis del Comportamiento de Molécula Imán

A priori, estos compuestos podrían exhibir una lenta relajación de la magnetización, como ya sea observado en algunos sistemas mixtos de $Mn^{III}-Ln^{III}$.¹⁶⁻¹⁹ A continuación se presentan los resultados de las medidas *ac* para los compuestos **12** y **13** (Figuras 7 y 8, respectivamente).

Ante la presencia de un campo *dc* aplicado, se observan señales fuera de fase que presentan dependencia con la frecuencia por debajo de aproximadamente 4,0 y 3,0 K para **12** y **13**, respectivamente. Mientras que en el compuesto **12**, se observa un máximo en χ''_M con todos los campos *dc* aplicados, en **13**, solo se observa en los campos más altos, *i.e.*, 3000 y 5000 G. Este único máximo podría corresponder a la entidad Mn/Ln acoplada ferromagnéticamente o bien al Mn sólo. Dado que la interacción $Mn^{III}-Tb^{III}$ es de tipo ferromagnética y al valor tan elevado de E_a (30 cm^{-1}), podemos afirmar que el máximo en la señal fuera de fase no puede ser debido únicamente al manganeso(III). Esto se explica a través del modelo de Wigner–Eckart, según el cual, para un valor de S_{ferro} de 11/2 y un D_{local} de $-4,0\text{ cm}^{-1}$, debería esperarse un valor de aproximadamente $26,4\text{ cm}^{-1}$, valor que no considera la contribución al parámetro *D* del intercambio anisotrópico. Por último, remarcar que en ambos casos no se observan señales fuera de fase en ausencia de campo.

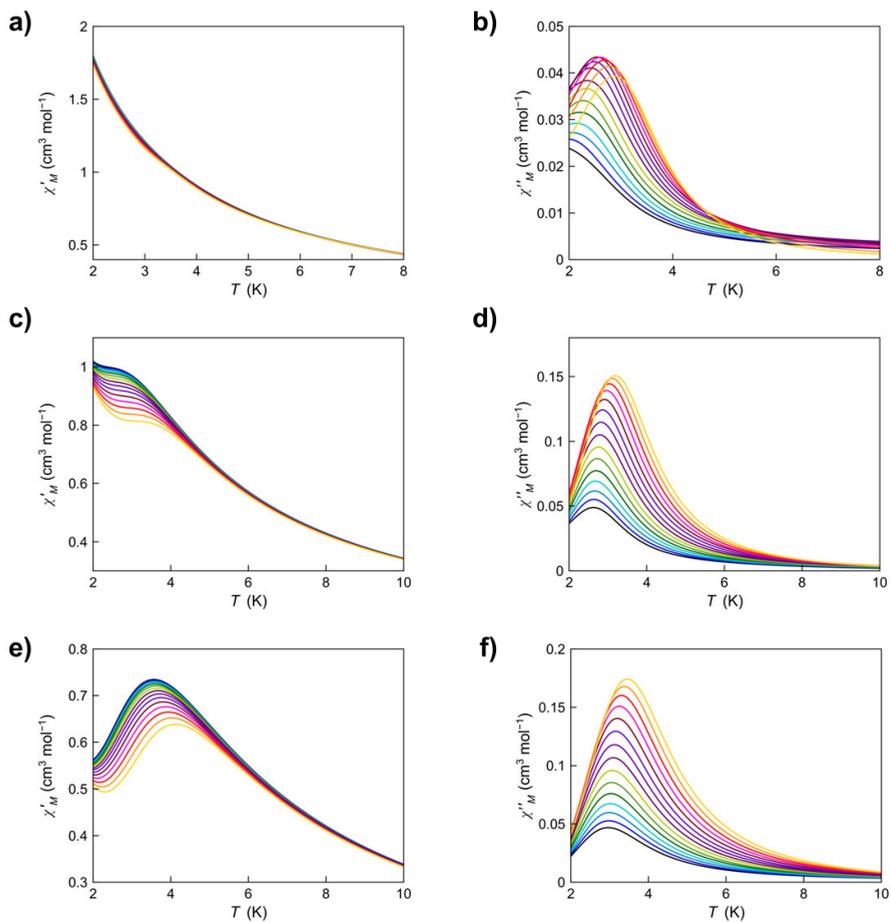


Figura 7. Dependencia con la temperatura de χ'_{M} (izquierda) y χ''_{M} (derecha) de **12** en presencia de un campo d_c de 1000 (a, b), 3000 (c, d) y 5000 G (e, f) bajo un campo oscilante de $\pm 4,0$ G en un rango de frecuencias de 1,0 (negro) a 10,0 Hz (amarillo).

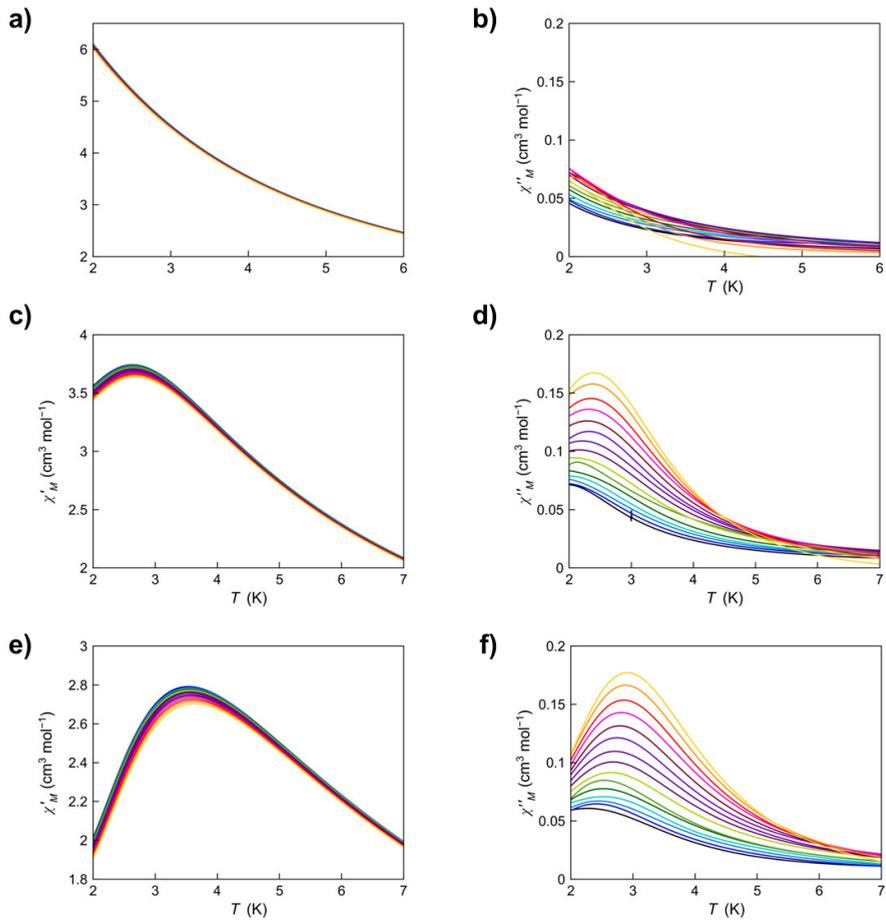


Figura 8. Dependencia con la temperatura de χ'_M (izquierda) y χ''_M (derecha) de **13** en presencia de un campo B_{dc} de 1000 (a, b), 3000 (c, d) y 5000 G (e, f) bajo un campo oscilante de $\pm 4,0$ G en un rango de frecuencias de 1,0 (negro) a 10,0 Hz (amarillo).

A continuación, la lenta relajación magnética de **12** y **13** se analizó mediante la ecuación de Arrhenius (Ecuación I.4 y Figuras 9a, 9c, 9e (**12**) y 10a, 10b (**13**)) y el modelo de Debye²⁰ (gráficos Cole–Cole, Ecuación I.5 y Figura 9b,d,f (**12**)), lo que permitió obtener valores de los tiempos de relajación (τ_0), la energía de activación (E_a) y el valor de α , parámetro que informa sobre la distribución de procesos de relajación en la muestra. Los valores obtenidos se resumen en la tabla 4.

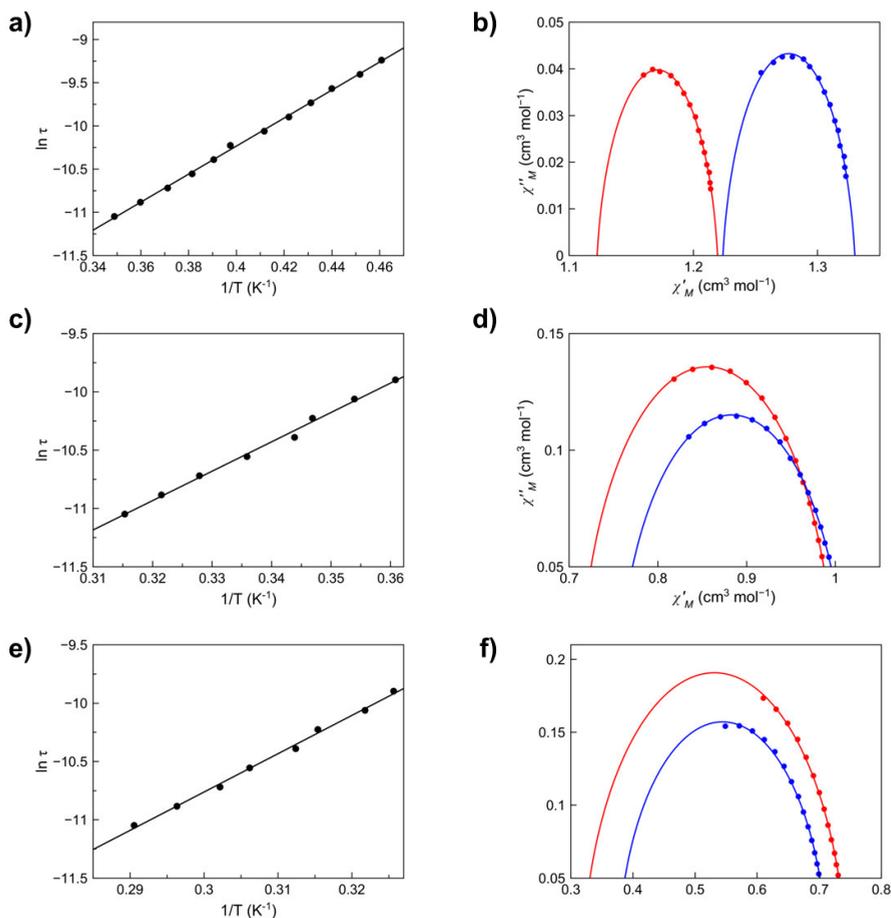


Figura 9. Representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ para **12** a campos magnéticos de 1000 (a), 3000 (c) y 5000 G (e). La línea continua muestra el ajuste para cada uno de los compuestos; Representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M para **12** bajo campos dc aplicados de 1000 (b), 3000 (d) y 5000 G (f). Las líneas continuas muestran el ajuste a las diferentes temperaturas. El semicírculo azul corresponde a la temperatura más alta (ver tabla 4).

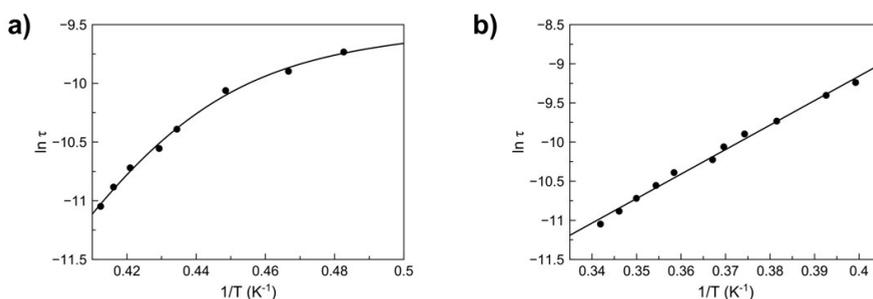


Figura 10. Representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ para **13** a campos magnéticos de 3000 (a) y 5000 G (b). La línea continua muestra el ajuste.

La variación de los tiempos de relajación con la temperatura sigue una ley de Arrhenius para **12**, pero no así para **13**, ya que se desvía de la linealidad. Este hecho es atribuido a la presencia de diferentes mecanismos de relajación (Orbach, directo, Raman y efecto túnel). El compuesto **13** experimenta relajación a través de un mecanismo de tipo Orbach (Figura 10a). En general, los valores obtenidos de τ_0 y E_a para ambos compuestos son similares y del orden de los observados en otro SMMs de $Mn^{III}-Ln^{III}$.²¹⁻²⁵

Los gráficos Cole–Cole para **12** tienen forma de semicírculo *cuasi*-perfecto cuando se aplica un campo magnético *dc*, poniéndose de manifiesto en los pequeños valores encontrados de α , indicando que existe un único proceso de relajación a las temperaturas analizadas.²⁶ En cambio, para el compuesto **13**, los datos experimentales no se pueden ajustar con una forma de semicírculo. Esto contrasta enormemente con **13**, que sí experimenta un doble mecanismo de relajación.

Tabla 4. Datos magnéticos obtenidos de las medidas *ac* para los compuestos **12** y **13**.

Compuesto	$\tau_0^{[d]}$ (s)	$E_a^{[e]}$ (cm ⁻¹)	$\alpha^{[f]}$	$\chi_T^{[g]}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$\chi_S^{[h]}$ (cm ³ mol ⁻¹)
12^a	$5,46 \cdot 10^{-8}$	16,2	0,043 (3,0 K)	0,712 (3,0 K)	0,377 (3,0 K)
			0,067 (3,5 K)	0,741 (3,5 K)	0,321 (3,5 K)
12^b	$5,65 \cdot 10^{-9}$	25,2	0,069 (2,5 K)	1,009 (2,5 K)	0,757 (2,5 K)
			0,031 (2,7 K)	0,713 (2,7 K)	0,998 (2,7 K)
12^c	$1,11 \cdot 10^{-9}$	32,8	0,240 (2,7 K)	1,305 (2,7 K)	1,249 (2,7 K)
			0,207 (3,0 K)	1,199 (3,0 K)	1,142 (3,0 K)
13^b	$5,51 \cdot 10^{-14}$	33,4			
13^c	$3,86 \cdot 10^{-10}$	31,3			

Resultados obtenidos para un campo *dc* aplicado de 1000G (a), 3000 G (b) y 5000 G (c). ^[d]Factor pre-exponencial. ^[e] Barrera de energía. ^[f] Parámetro del Cole-Cole. ^[g] Susceptibilidad isoterma. ^[h] Susceptibilidad adiabática.

II.3. CONCLUSIONES

En resumen, hemos sintetizado dos compuestos de manganeso(III) con ligandos porfirina e iones lantánidos mediante un proceso de síntesis solvotermal a alta temperatura.

Los compuestos **12** y **13** son isoestructurales presentando una estructura 3D en la que los centros de Mn^{III} y Ln^{III} interaccionan ferromagnéticamente, aunque débilmente, a través de un ligando formiato.

Respecto al análisis del comportamiento de molécula imán remarcar que los compuestos **12** y **13** se comportan como SIMs, y el máximo que aparece en la señal fuera de fase es debido a la entidad $Mn^{III}-Ln^{III}$.

No obstante, pese a ser isoestructurales, los tiempos de relajación así como los mecanismos por los que ésta tiene lugar son diferentes. En **12**, la relajación ocurre a través de un único mecanismo, mientras que en **13** se da además un proceso de relajación de tipo Orbach.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Real, J. A.; Andrés, E.; Muñoz, M. C.; Julve, M.; Granier, T.; Bousseksou, A.; Varret, F. *Science* **1995**, *268*, 265.
- (2) Moliner, N.; Munoz, C.; Letard, S.; Solans, X.; Menendez, N.; Goujon, A.; Varret, F.; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5390.
- (3) Liu, X.; Sun, L.; Zhou, H.; Cen, P.; Jin, X.; Xie, G.; Chen, S.; Hu, Q. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8884.
- (4) Zhang, X.; Vieru, V.; Feng, X.; Liu, J.; Zhang, Z.; Na, B.; Shi, W.; Wang, B.; Powell, A. K.; Chibotaru, L. F.; Gao, S.; Cheng, P.; Long, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9861.
- (5) Wang, X. F.; Zhang, Y. B.; Huang, H.; Zhang, J. P.; Chen, X. M. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 4559.
- (6) Burrows, A. D.; Cassar, K. R.; Friend M. W.; Mahon, M. F.; Rigby, S. P.; Warren, J. E. *Cryst. Eng. Comm.* **2005**, *7*, 548.
- (7) Shmilovits, M.; Vinodu, M.; Goldberg, I. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 223.
- (8) George, S.; Goldberg, I. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.* **2011**, *226*, 281.
- (9) Kosal, M. E. Chou, J. H.; Wilson, S. R.; Suslick, K.S. *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 118.
- (10) Muniappan, S.; Lipstman, S.; George, S.; Goldberg, I. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5544.
- (11) Smythe, N. C.; Butler, D. P.; Moore, C. E.; McGowan, W. R.; Rheingold, A.L.; Beauvais, L. G. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7855.
- (12) Lipstman, S.; Goldberg, I. *J. Mol. Struct.* **2008**, *890*, 101.
- (13) Lipstman, S.; Muniappan, S.; George, S.; Goldberg, I. *Dalton Trans.* **2007**, 3273.
- (14) Nandi, G.; Goldberg, I. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1362.
- (15) George, S.; Lipstman, S.; Goldberg, I. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 2651.
- (16) Saha, A.; Thompson, M.; Abboud, K. A.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10476.
- (17) Mishra, A.; Wernsdorfer, W.; Parsons, S.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Chem. Commun.* **2005**, *41*, 2086.
- (18) Li, M.; Ako, A. M.; Lan, Y.; Wernsdorfer, W.; Buth, G.; Anson, C. E.; Powell, A. K.; Wang, Z.; Gao, S. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3375.
- (19) Li, M.; Lan, Y.; Ako, A. M.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Buth, G.; Powell, A. K.; Wang, Z.; Gao, S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11587.
- (20) Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341.
- (21) Liu, J. L.; Guo, F. S.; Meng, Z. S.; Zheng, Y. Z.; Leng, J. D.; Tong, M. L.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Heroux, K. J.; Hendrickson, D. N.; *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1268.

- (22) Holynska, M.; Premuzic, D.; Jeon, I. R.; Wernsdorfer, W.; Clérac, R.; Dehnen, S. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9605.
- (23) Rigaux, G.; Inglis, R.; Morrison, S.; Prescimone, A.; Cadiou, C.; Evangelisti, M.; Brechin, E. K. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4797.
- (24) Mereacre, V.; Ako, A.M.; Clérac, R.; Wernsdorfer, W.; Hewitt, I.J.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3577.
- (25) Mydosh, J. A. *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor & Francis, London, **1993**.

VI

Capítulo VI

Primeros sistemas multifuncionales

VI.1. OBJETIVOS

En este capítulo pretendemos dar una vuelta de tuerca más en la explotación de los llamados materiales multifuncionales (MMs). Dentro de éstos podemos distinguir a grandes rasgos dos grandes tipos de MMs: aquellos que presentan una simple coexistencia de 2 o más propiedades físicas y aquellos que muestran una interacción entre las mismas. En particular pretendemos introducir un SIM de Mn^{III}, con un importante efecto túnel (QTM) dentro de los canales de un imán poroso (MOF magnético). De este modo, podremos analizar la interacción entre el campo magnético resultante del imán y el QTM del SIM.

Para ello, aprovechamos la prometedora, pero aun insuficientemente explorada química de estado sólido de las redes metal--orgánicas (en inglés, Metal-Organic Frameworks, MOFs), para llevar a cabo la inclusión postsintética cristal a cristal (del inglés, single-cristal to single cristal, SC to SC) de dichos nanoimanes moleculares dentro de los poros de un MOF magnético. El sistema supramolecular huésped-anfitrión resultante se utiliza como ejemplo en el primer estudio en profundidad sobre la interacción entre el campo magnético interno creado por el orden magnético de largo alcance del MOF estructurado y la lenta relajación magnética del SIM.

Tomando como referencia el trabajo previo de Fujita¹⁻³ sobre la encapsulación de moléculas en redes de coordinación porosas a través de interacciones huésped-anfitrión específicas, presentamos una estrategia sintética capaz de incorporar SIMs ordenados dentro de los poros de un MOF magnético mediante un proceso post-sintético SC-SC.⁴⁻⁶ Siguiendo este enfoque, el orden magnético de largo alcance del MOF magnético y la relajación magnética lenta del SIM incorporado se pueden combinar en un único sólido, dando como resultado una interacción entre ambos fenómenos magnéticos.

Como huésped se utiliza el complejo de Mn^{III} de fórmula [Mn^{III}(TPP)(H₂O)₂]ClO₄ (H₂TPP = 5,10,15,20-tetrafenilporfirina^{7,8} el cual se inserta en un MOF 3D de Cu^I-Mn^{II} de fórmula Na₄{Mn₄[Cu₂(Me₃mpba)₂]₃·60H₂O (**1**) [donde Me₃mpba⁴⁻ = N,N'-2,4,6-trimetil-1,3-fenilenobis(oxamato)] previamente ya publicado,⁹ dando lugar a un nuevo sistema de fórmula [Mn^{III}(TPP)]Na₃{Mn₄[Cu₂(Me₃mpba)₂]₃·39H₂O (**MnTPP@1**). Este material híbrido exhibe la coexistencia de un orden magnético de largo alcance y una lenta relajación magnética lo que permite, por vez primera, llevar a cabo un estudio en profundidad de la interacción entre el orden magnético del anfitrión magnético y el QTM del SIM. Con el fin de confirmar aún más esta interacción de ordenamiento magnético a largo alcance entre el anfitrión y la relajación magnética lenta del invitado, hemos preparado además un análogo

de **MnTPP@1** mediante la inserción de la misma porfirina de Mn^{III} en el MOF isoestructural de Mg(II) (que no presenta orden magnético) de fórmula Mg₂{Mg₄[Cu^{II}₂(Me₃mpba)₂]₃}·45H₂O (**2**)⁶ dando lugar a un nuevo sistema de fórmula [Mn^{III}(TPP)]Mg{Mg₂{Mg₄[Cu^{II}₂(Me₃mpba)₂]₃}·40H₂O (**MnTPP@2**).

VI.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI.2.1. Síntesis y Caracterización

VI.2.1.1. Síntesis de los MOFs [Mn^{III}(TPP)]Na₃{Mn₄[Cu₂(Me₃mpba)₂]₃}·39H₂O (**MnTPP@1**) y [Mn^{III}(TPP)]Mg{Mg₄[Cu₂(Me₃mpba)₂]₃}·40H₂O (**MnTPP@2**)

Los MOFs utilizados como anfitrión, Na₄{Mn₄[Cu₂(Me₃mpba)₂]₃}·60H₂O (**1**) y Mg₂{Mg₄[Cu^{II}₂(Me₃mpba)₂]₃}·45H₂O (**2**), se prepararon según el procedimiento ya publicado.^{6,7} Transcurridas 2 semanas, después de sumergir 50 mg de cristales de **1** y **2** en disoluciones agua/metanol (5:1) saturadas del compuesto [Mn^{III}(TPP)(H₂O)₂]₂ClO₄,⁷ se obtuvieron los nuevos materiales híbridos **MnTPP@1** y **MnTPP@2**. Durante el proceso de transmetalación, ambas disoluciones fueron remplazadas cada 24 horas, y finalmente se lavaron utilizando una mezcla agua/metanol 1:1 con el fin de eliminar cualquier traza del complejo mononuclear. Con este procedimiento fue posible obtener cristales de **MnTPP@1** de calidad suficiente para resolver su estructura por difracción de rayos-X sobre monocristal.

VI.2.1.2. Caracterización de los MOFs MnTPP@1 y MnTPP@2

La caracterización de estos compuestos se realizó mediante análisis elemental (C, H, N), espectroscopía infrarroja, difracción de rayos-X en polvo, difracción de rayos-X sobre monocristal y análisis termogravimétrico.

Tabla 1. Datos físico-químicos de los compuestos **MnTPP@1** y **MnTPP@2**.

Compuesto	Fórmula	M (g/mol)	v(CO)	C [%]	H [%]	N [%]
MnTPP@1	C ₁₂₂ H ₁₆₆ Cu ₆ Mn ₅ N ₁₆ Na ₃ O ₇₅	3781,60	1603	38,75	4,32	5,97
				(38,75)	(4,42)	(5,93)
MnTPP@2	C ₁₂₂ H ₁₆₈ Cu ₆ Mn ₅ N ₁₆ Mg _{5,5} O ₇₆	3644,60	1602	40,19	4,62	6,16
				(40,21)	(4,64)	(6,15)

Los valores teóricos del análisis elemental se dan entre paréntesis.

Los patrones de difracción de rayos-X en polvo (DRXP) de muestras recién preparadas (suspendidas en agua) del MOF de partida **1** y **MnTPP@1** son casi idénticos (Figura 1a, rojo y verde, respectivamente) y son consistentes con el difractograma teórico para el MOF inicial (Figura 1a, azul), confirmando así su isoestructuralidad. Sin embargo, ambos muestran estabilidades estructurales muy diferentes cuando se eliminan las disoluciones acuosas. Así, el MOF inicial pierde cristalinidad (Figura 1a, negro), lo que sugiere un colapso completo de la estructura 3D tras la eliminación del disolvente. En cambio, el patrón de difracción de **MnTPP@1** (Figura 1a, naranja) muestra picos bien resueltos que sugieren que la presencia del complejo de Mn^{III} induce estabilidad a la red, evitando así su colapso.

Por otro lado, el patrón de difracción de rayos-X en polvo para **MnTPP@2** evidencia que es isoestructural al compuesto análogo **MnTPP@1** (Figura 1b).

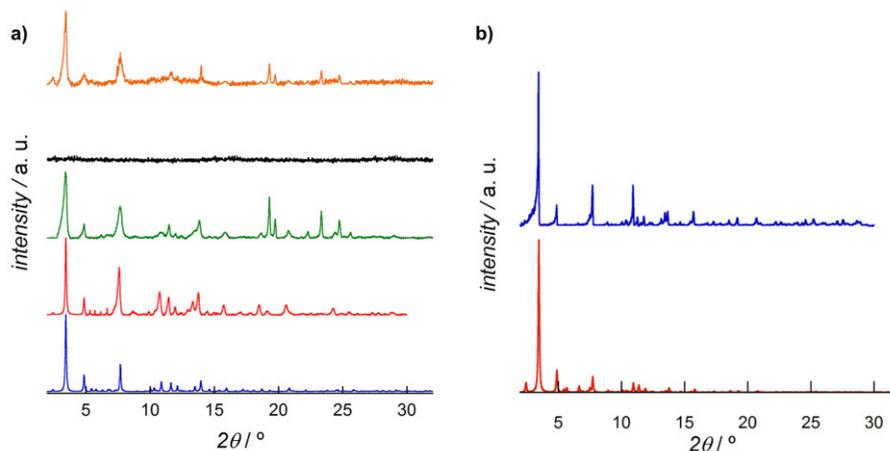


Figura 1. a) Difractogramas en polvo para el MOF inicial **1** y **MnTPP@1**. Patrón de difracción en polvo calculado para **1** (azul). Patrones de difracción en polvo experimentales de muestras suspendidas en agua y filtradas para **1** (en rojo y negro, respectivamente) y para **MnTPP@1** (en verde y naranja, respectivamente) en un rango de 2θ entre $2\text{--}30^\circ$ a temperatura ambiente; b) Difractogramas en polvo experimental (azul) y calculado (rojo) de **MnTPP@2** en un rango de 2θ entre $2\text{--}30^\circ$ a temperatura ambiente.

El número de moléculas de agua de cristalización de los compuestos **MnTPP@1** y **MnTPP@2** se determinó por análisis termogravimétrico (ATG) bajo atmósfera de N_2 (Figura 2). Éste muestra una rápida pérdida de masa a partir de temperatura ambiente seguida de una pseudo-meseta hasta que comienza la descomposición térmica. La pérdida estimada de peso de 18,5% a 150°C corresponde a aprox. 39 moléculas de agua, lo que está de

acuerdo con los análisis elementales de **MnTPP@1**. El menor número de moléculas de agua para **MnTPP@1** en comparación con su predecesor (39 frente a 60 H₂O) se explica por la ocupación de los canales con las unidades de metaloporfirina. Algo similar ocurre en **MnTPP@2**, donde la pérdida estimada de peso de 20% a 150 °C corresponde a aprox. 40 moléculas de agua, en perfecto acuerdo con los análisis elementales de **MnTPP@2**.

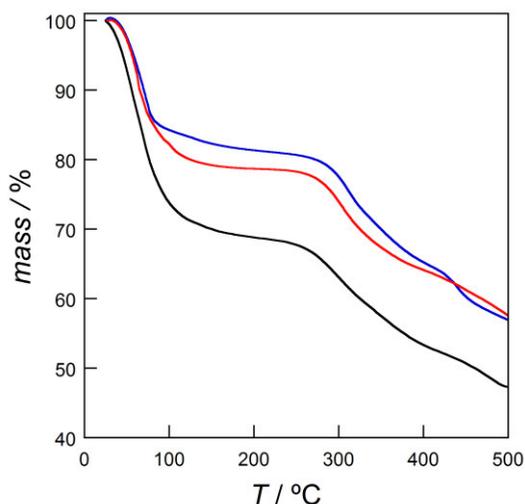


Figura 2. Análisis termogravimétrico de **1** (negro), **MnTPP@1** (azul) y **MnTPP@2** (rojo) en atmósfera de N₂.

VI.2.2. Estudio del Proceso de Intercambio Postsintético

Tras sumergir cristales de **1** durante 24 horas en una disolución saturada de [Mn^{III}(TPP)(H₂O)₂]ClO₄ (**4**), la disolución inicial marrón oscuro se vuelve prácticamente incolora (Figuras 3a y 3b). Este hecho sugiere la exitosa inserción de la entidad catiónica mononuclear en el MOF aniónico, los cuales son retenidos en los poros del mismo a través de interacciones electrostáticas. Para asegurar una completa sustitución, la disolución fue reemplazada cada 24 horas durante 2 semanas. Además, la sustitución es reversible, debido a que la disolución recupera el color marrón inicial al adicionar un exceso de NaCl, indicando la liberación de la porfirina catiónica en presencia de un catión alcalino (Figura 3c).

El proceso de intercambio catiónico fue monitorizado mediante ICP–AES y microscopía electrónica de barrido, los cuales mostraron de forma independiente que la sustitución

parcial únicamente de uno de los tres cationes sodio por fórmula por el catión $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ tiene lugar pasados 10 días bajo condiciones de saturación (Figura 4).

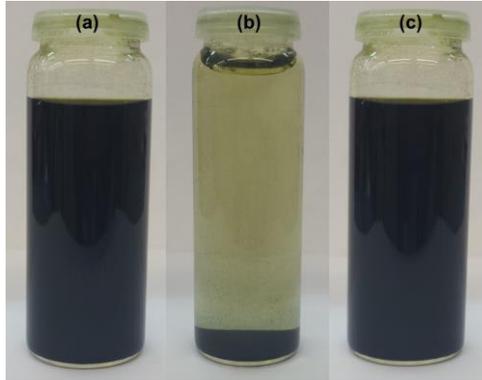


Figura 3. Fotografías del proceso de intercambio catiónico al inicio (a), tras 24 horas (b) y tras la adición de un exceso de NaCl a la suspensión incolora de **MnTPP@1** (c).

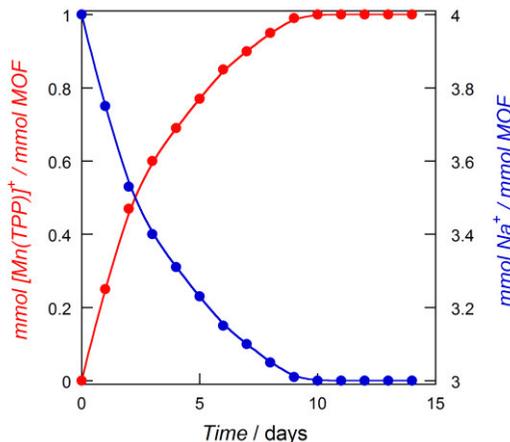


Figura 4. Perfil cinético del proceso de intercambio de catión representando las relaciones mmol de $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+ / \text{mmol MOF}$ (rojo) y mmol de $\text{Na}^+ / \text{mmol MOF}$ (azul).

Para asegurar que la sustitución tiene lugar de forma estequiométrica (relación molar 1:1 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]^+ / 1$), la disolución fue reemplazada cada 24 horas durante dos semanas. Los cristales de **MnTPP@1** tenían el mismo tamaño y forma que los originales, excluyendo así un posible mecanismo de disolución–recristalización.¹⁰

VI.2.3. Estructura Cristalina

La estructura cristalina de **MnTPP@1** evidencia dos cosas principalmente: (i) que la red 3D permaneció estable durante el proceso de inclusión, y (ii) que el complejo de Mn^{III} se encuentra en los poros del MOF. Como cabe esperar en un proceso de este tipo, la porfirina mononuclear de Mn^{III} estaba persistentemente desordenada dentro del anfitrión (Figura 5).

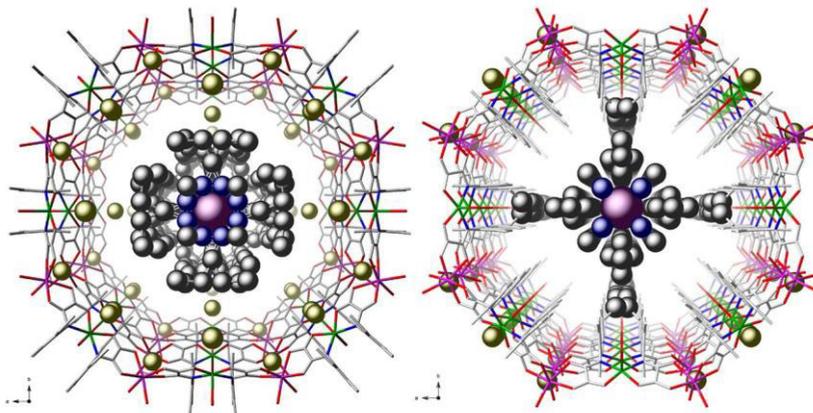


Figura 5. Vista en perspectiva a lo largo del eje cristalográfico c de los poros octogonales hidrofílicos (izquierda) e hidrofóbicos (derecha) en la estructura cristalina de **MnTPP@1** ocupados por el complejo $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$; Código de colores: $\text{Mn}(\text{II})$ y $\text{Mn}(\text{III})$, violeta; $\text{Cu}(\text{II})$, verde; $\text{Na}(\text{I})$, dorado; C, gris; O, rojo e H, blanco.

Pese al mencionado desorden, la presencia del complejo porfirina es clara. Así pues, mapas de densidad electrónica y análisis estructurales demuestran la presencia de cationes muy probablemente del complejo mononuclear $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$. Además, teniendo en cuenta el gran número de moléculas de agua alojadas en los canales de **MnTPP@1**, pese a que la estructura muestra, aparentemente, un entorno cuadrado para los iones Mn^{III} , éstos presentan muy probablemente una simetría D_{4h} dentro de los canales 3D (Figura 6), por lo que el ión Mn^{III} poseería una geometría octaédrica tetragonalmente elongada con dos moléculas de agua que ocupan las posiciones axiales, y que no se han podido encontrar cristalográficamente como en la estructura cristalina de la sal de perclorato del complejo precursor $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$.⁸

La red $\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Cu}^{\text{II}}_6$, exhibe una arquitectura laminar con huecos cuadrados y octogonales, donde los iones Mn^{II} y Cu^{II} se disponen en los vértices y en la mitad de las aristas, respectivamente, evidenciando que no se producen cambios estructurales importantes con respecto a su predecesor **1**.⁹

Al igual que ocurre en **1**, la robusta red infinita 3D de **MnTPP@1** presenta tres tipos de poros, diferentes en tamaño y forma, que se propagan a lo largo del eje *c* y envuelven hasta el 60% del volumen total de la red. Éste consta de pequeños poros de forma casi cuadrada (diámetro virtual de aproximadamente 0,4 nm) y dos tipos de poros grandes de forma octogonal hidrófobos e hidrófilos (diámetros virtuales de aproximadamente 1,5 y 2,2 nm, respectivamente) (Figura 6a, izquierda) como resultado de la diferente disposición de los espaciadores fenileno sustituidos con grupos trimetilo, apuntando hacia dentro o hacia fuera de los huecos. Ambos canales octogonales son de un tamaño ideal para contener los grandes complejos catiónicos $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ (Figuras 6b y 6c). Los diámetros de van der Waals que comprenden sólo el núcleo de 24 átomos del anillo de porfirina y el ligando TPP, incluyendo los cuatro sustituyentes fenilo en posiciones meso, son 1,3 y 2,2 nm, respectivamente. Dicho esto, los cuatro sustituyentes meso fenilo están orientados casi perpendicularmente al núcleo de porfirina en los poros hidrófobos más pequeños del MOF, muy probablemente debido a restricciones estéricas razonables para encajar correctamente. Por el contrario, el menor tamaño es probablemente el origen del desorden más alto, tanto térmico como estadístico, exhibido por los complejos de metaloporfirina que llenan los poros octogonales hidrófilos más grandes (Figuras 5 y 6b). Por lo tanto, el tamaño y la forma de los complejos catiónicos hacen que los dos tipos de canales octogonales mostrasen sus distintas capacidades de reconocimiento molecular. De hecho, los poros octogonales hidrófobos presentan todas las características necesarias para permitir el reconocimiento molecular mediante interacciones $\pi-\pi$ entre los cuatro sustituyentes meso fenilo de los ligandos TPP y los que pertenecen a los espaciadores *m*-fenileno del MOF (Figura 6c).

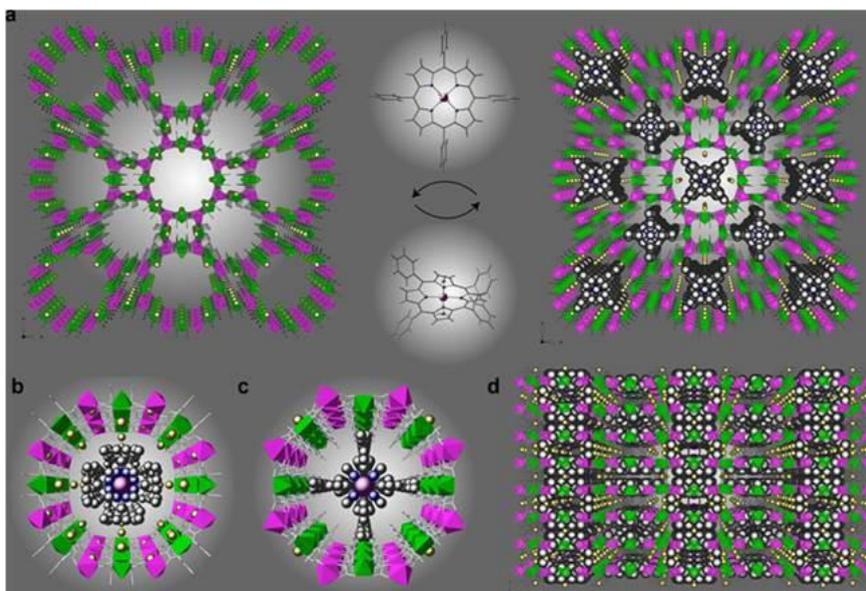


Figura 6. (a) Vista en perspectiva a lo largo del eje cristalográfico *c* de la estructura mostrando los poros cuadrados/octogonales del MOF aniónico de partida **1** (izquierda) y del material híbrido final **MnTPP@1** (derecha); Vista en perspectiva a lo largo del eje cristalográfico *c* de los poros octogonales hidrofílicos (b) e hidrofóbicos (c) de **MnTPP@1** ocupados por los cationes $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$; (d) Vista en perspectiva a lo largo del eje cristalográfico *b* de **MnTPP@1**. Código de colores: Mn(II) y Mn(III), poliedros violetas; Cu(II), poliedros verdes; Na(I), esferas doradas.

VI.2.4. Propiedades Magnéticas

Aunque la síntesis, la estructura cristalina, y las propiedades magnéticas estáticas y dinámicas (*ac*) del complejo $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ ya han sido descritas en el capítulo II, vamos a recordar las propiedades magnéticas dinámicas y compararlas una vez está insertado en el MOF. Recordemos que esta porfirina Mn(III) presenta una lenta relajación magnética inducida por el campo similar a la mostrada por otros SIMs basados en complejos mononucleares altamente anisotrópicos tetragonalmente elongados recientemente publicados.^{11,12}

De hecho, las medidas de La susceptibilidad magnética en corriente alterna (*ac*) del compuesto $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ mostraron efectos de lenta relajación magnética bajo un campo magnético externo aplicado (*dc*) (Figuras 7b y 8). Sin embargo, no se observaron señales *ac* en fase y fuera de fase características del comportamiento SIM en ausencia de

un campo magnético externo (Figuras 7b y 8a, parte superior). Esta característica es muy común para los SIMs^{11,13,14} debido a una relajación por efecto túnel cuántico rápido de la magnetización (QTM).¹¹ Por tanto, debido a la presencia de cationes $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ dentro de los canales de un MOF magnético, se examinan a continuación las propiedades magnéticas del material híbrido **MnTPP@1** con el fin de comprobar la influencia de la red magnéticamente ordenada del MOF sobre el comportamiento SIM de la molécula alojada.

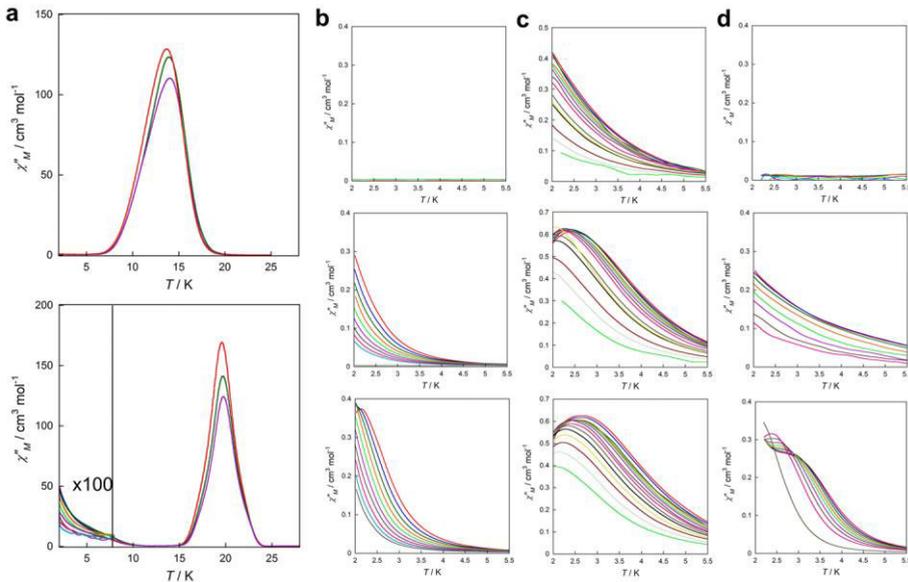


Figura 7. (a) Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética molar fuera de fase ac (χ_M^m) de **1** (arriba) y **MnTPP@1** (abajo) en ausencia de campo magnético. Dependencia con la temperatura de χ_M^m para $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ (b), **MnTPP@1** (c) y **MnTPP@2** (d) en presencia de un campo dc de 0 (arriba), 1.000 (centro) y 2.500 G (abajo) bajo un campo oscilante de $\pm 4,0$ G en el rango de frecuencias de 100–10.000 Hz.

En cuanto a **1**,⁹ las propiedades magnéticas de **MnTPP@1** en el régimen de corriente continua (dc) muestran un comportamiento ferrimagnético global, lo que se evidencia por la presencia de un mínimo en el gráfico de $\chi_M T$ frente a la temperatura (χ_M es la susceptibilidad magnética molar por unidad fórmula) en la Figura 9. En ambos casos, el comportamiento ferrimagnético observado se confirma adicionalmente por las gráficas M frente a H (siendo M la magnetización molar por unidad fórmula y H el campo magnético dc aplicado) a 2 K en las figuras 10 y 11. Curiosamente, aunque ambos compuestos presentan ciclos de histéresis magnéticos (inset Figura 10), el de **MnTPP@1** es más ancho ($H_c = 800$

G y magnetización remanente (M_r) de aproximadamente 5,0 MB) que el de **1** ($H_c = 100$ G y $M_r \approx 4,5$ MB). Esta característica anticipa la aparición de un orden magnético de largo alcance para **MnTPP@1** a una temperatura más alta que para **1** (Figura 7a).⁹ Esto se debe, muy probablemente, a la ya mencionada mayor estabilidad estructural del compuesto **MnTPP@1** lo que permite una interacción de canje más efectiva.

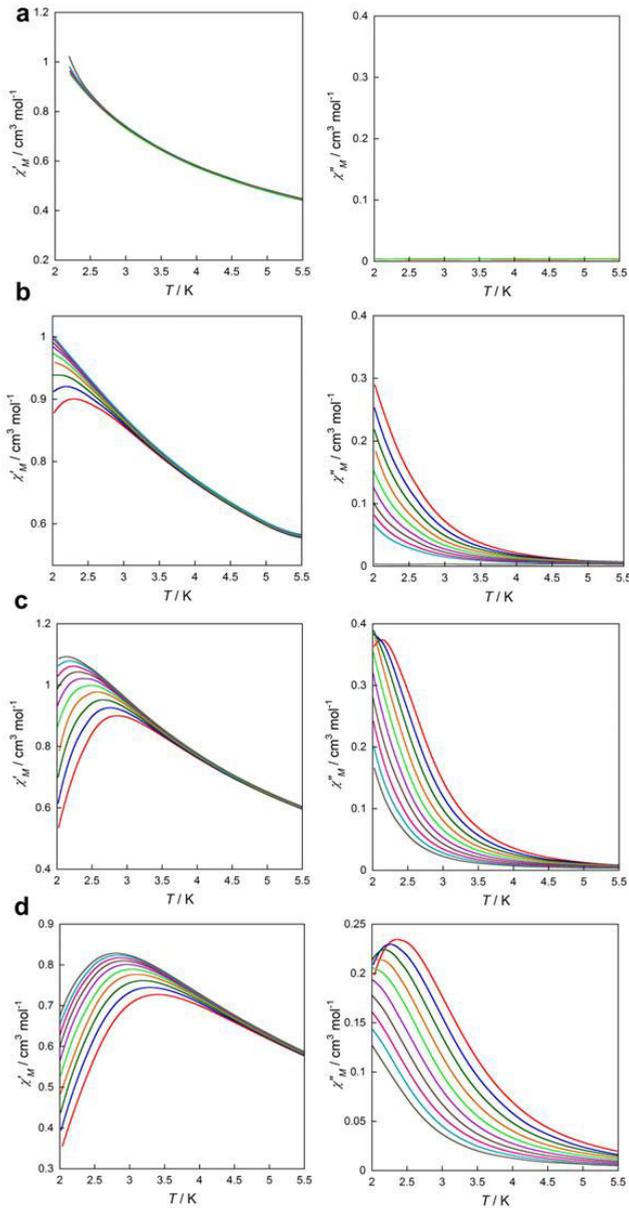


Figura 8. Dependencia con la temperatura de χ'_M (izquierda) y χ''_M (derecha) de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ en presencia de un campo H_{dc} de 0 (a) 1.000 (b), 2.500 (c) y 5.000 G (d) bajo un campo oscilante de $\pm 4,0$ G en un rango de frecuencias de 1–10 kHz.

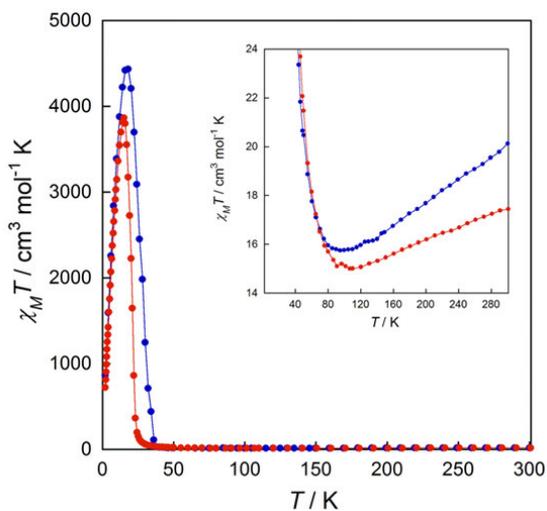


Figura 9. Dependencia con la temperatura de $\chi_M T$ para **1** (rojo) y **MnTPP@1** (azul) en presencia de un campo dc de 100 ($T < 50$ K) y 1.000 G ($T \geq 50$ K). En el inset se muestra una ampliación de la zona del mínimo.

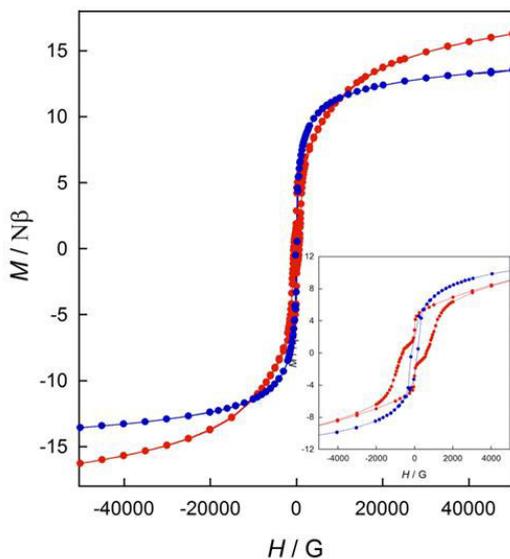


Figura 10. Dependencia de la magnetización con el campo (M) de **1** (azul) y **MnTPP@1** (rojo) a $T = 2,0$ K. El recuadro muestra ampliado el ciclo de histéresis para **1** y **MnTPP@1**.

Una primera evidencia de la interacción entre las propiedades magnéticas del SIM (huésped) y el MOF magnético (anfitrión) en **MnTPP@1** es anticipada por la curva de magnetización en función del campo magnético externo aplicado. Como se muestra en las figuras 10 y 11, la magnetización de **1** aumenta más rápidamente con el campo magnético aplicado que en el caso de **MnTPP@1** a pesar de la mayor saturación de magnetización de la última. De hecho, al aumentar el campo magnético externo, los valores de magnetización para **MnTPP@1** aumentan mucho más lentamente que los calculados para la suma de **1** y $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ (Figura 11). Esta característica se puede entender teniendo en cuenta la aparición de una interacción antiferromagnética muy débil (probablemente de naturaleza dipolar) entre el momento magnético del SIM y el del Mn^{II} de la red ferrimagnética (giros antiparalelos). El aumento del campo externo aplicado supera gradualmente estas interacciones antiferromagnéticas que conducen a una disposición de espín paralela a campos mayores.

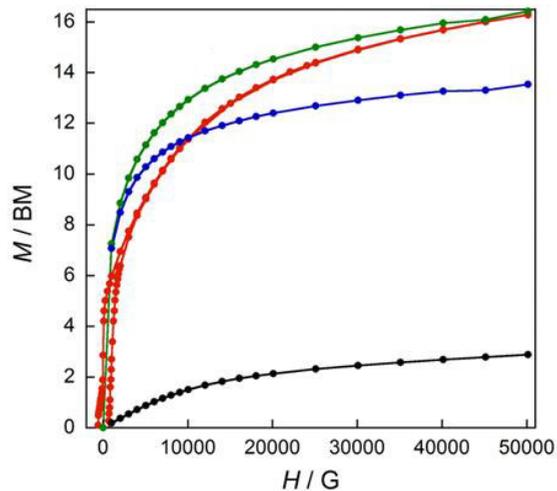


Figura 11. Dependencia de la magnetización con el campo magnético (M) para $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ (negro), **1** (azul) y **MnTPP@1** (rojo). La curva verde representa el sumatorio de las curvas M vs. H para $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ y **MnTPP@1** a $T = 2$ K.

Posteriormente, se realizaron medidas de susceptibilidad magnética para **MnTPP@1** en régimen de corriente alterna (ac) en forma de χ'_M y χ''_M frente a T (siendo χ'_M y χ''_M la susceptibilidad magnética de corriente alterna en fase y fuera de fase por unidad de fórmula, respectivamente) (Figura 7a, parte inferior). En ausencia de campo magnético externo aplicado, la presencia de un máximo en χ''_M independiente de la frecuencia (Figura

7a, parte inferior) a una temperatura crítica de $T_c = 20$ K confirma la aparición de un orden magnético 3D de largo alcance en **MnTPP@1**, que es ligeramente superior a la observada para **1** ($T_c = 15$ K,⁹ Figura 7a, superior). Más importante aún, las señales χ''_M dependientes de la frecuencia aparecieron por debajo de 5 K indicando que la inserción de la metaloporfirina muestra una relajación magnética lenta en ausencia de cualquier campo magnético externo aplicado ($H_{dc} = 0$) (Figuras 7a, 7c superior).

Esta situación claramente contrasta con la encontrada para $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$, donde la presencia de un QTM produce una relajación muy rápida de la magnetización en ausencia de campo (ver Figura 7b superior). Este comportamiento magnético dinámico distinto para $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$, y **MnTPP@1** sugiere que el campo interno creado por la magnetización remanente del retículo ferrimagnético es capaz de atenuar el QTM del SIM. Por otra parte, la presencia del huésped de catión de metaloporfirina también modifica el orden magnético de largo alcance del MOF magnético (T_c aumenta de 15 a 20 K) muy probablemente debido a la mayor estabilidad estructural proporcionada por el tamaño del compuesto huésped. Hasta donde sabemos, la aparición de tal interacción entre ambos fenómenos magnéticos dentro de un solo sólido nunca ha sido descrita previamente.

A diferencia de **MnTPP@1** (Figura 7c superior), la medida en corriente alterna de la susceptibilidad magnética para **MnTPP@2**, pone de manifiesto la falta de cualquier señal fuera de fase en ausencia de campo magnético externo ($H_{dc} = 0$) (Figura 7d, parte superior). Este hecho confirma que el campo magnético interno en **MnTPP@1** juega un papel clave en la observación de los efectos de lenta relajación magnética en ausencia de campo magnético externo al suprimir parcialmente el QTM.

Bajo un campo magnético externo ($H_{dc} \neq 0$), la porfirina de Mn^{III} presenta un comportamiento SIM similar en $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$, **MnTPP@1** y **MnTPP@2** como se puede observar en la figuras 7b, 7c y 7d (parte superior). En general, los valores del parámetro α obtenidos de los gráficos Cole–Cole, junto con los del factor pre-exponencial (τ_0) y la energía de activación (E_a) de los gráficos de Arrhenius, apoyan los procesos de relajación única del SIM¹⁵ en los tres compuestos (Tabla 2 y Figuras 12–14). Estos valores son consistentes con los reportados anteriormente para los muy pocos y recientes SIMs de Mn^{III} .^{11,13,14}

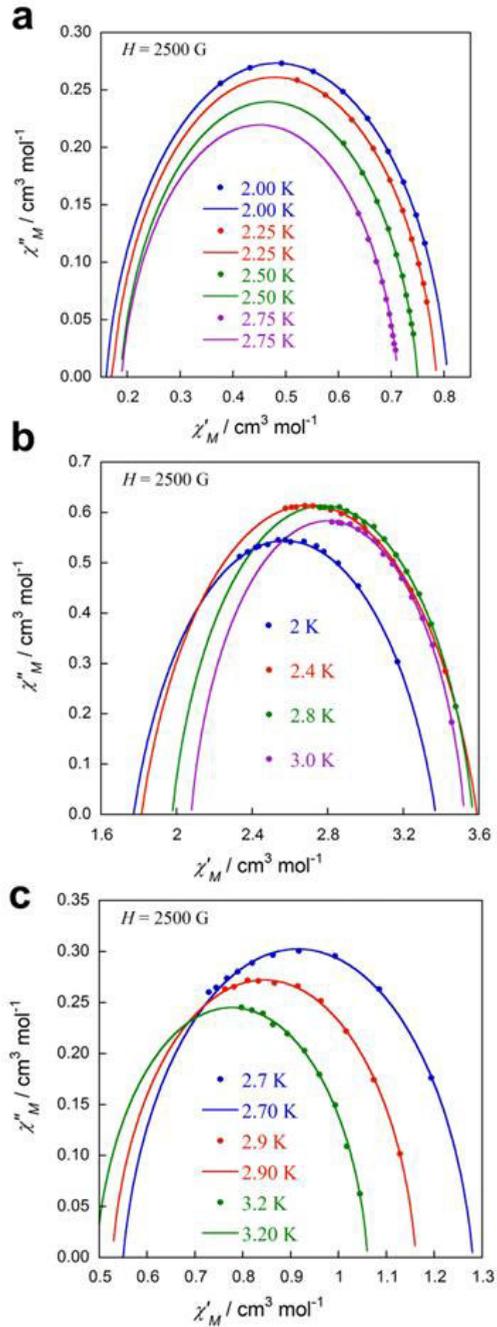


Figura 12. Gráficos Cole-Cole en presencia de un campo aplicado *dc* de 2.500 G, para $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ (a), **MnTPP@1** (b) y **MnTPP@2** (c) a diferentes temperaturas.

Además, los valores de E_a muy similares a los obtenidos para $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$, **MnTPP@1** y **MnTPP@2** (Tabla 2), sugieren claramente que las entidades catiónicas mononucleares poseen la misma geometría octaédrica tetragonalmente elongada con dos moléculas de agua en posiciones axiales, una característica que no pudo ser determinada por el estudio de difracción de rayos-X sobre monocristal debido a problemas de desorden.

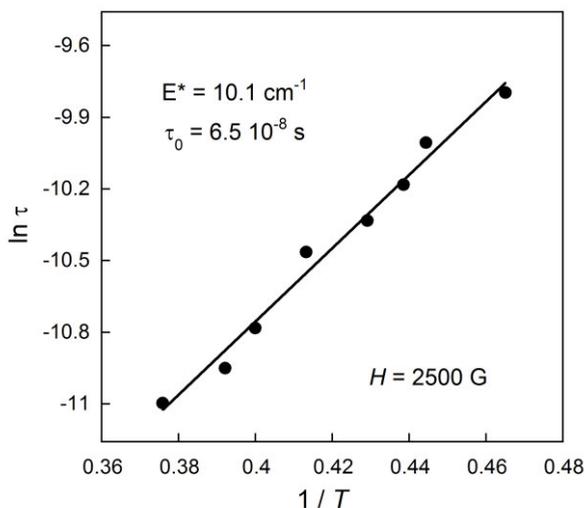


Figura 13. Gráfico de Arrhenius para **MnTPP@1**.

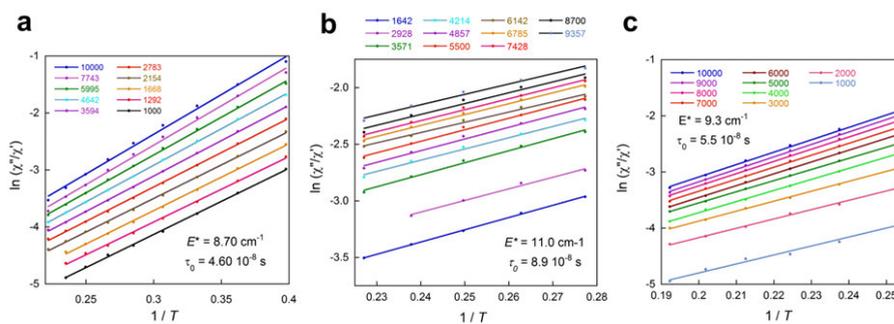


Tabla 2. Datos seleccionados de ac para $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$, **MnTPP@1** and **MnTPP@2**

Compuesto	H^a (G)	$\tau_0(1)^b \times 10^8$ (s)	E_a^b (cm^{-1})	α^d	χ_s^d ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	χ_T^d ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
		$\tau_0(2)^c \times 10^8$ (s)	E_a^c (cm^{-1})			
$[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$	2.500	4,6	8,7	0,11	0,19	0,73
		—	—			
MnTPP@1	2.500	8,9	11	0,14	2,07	3,52
		6,5	10,1			
MnTPP@2	2.500	5,5	9,3	0,10	0,49	1,06
		—	—			

^a Campo magnético dc aplicado. ^b Valores del factor pre-exponencial (τ_0) calculados mediante la ecuación: $\ln(\chi''_M/\chi'_M) = \ln(\omega\tau_0) + E_a/k_B T$ (véase texto). ^c Valores del factor pre-exponencial (τ_0) y energía de activación (E_a) calculada mediante la ley de Arrhenius [$\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T)$]. ^d Valores del parámetro α y susceptibilidades adiabática (χ_s) e isoterma (χ_T) calculados a partir de los datos experimentales a 2,75 ($[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$), 3,0 (**MnTPP@1**) y 3,2 K (**MnTPP@2**) a través del modelo de Debye (véase texto y Figura 14).

VI.3. CONCLUSIONES

En resumen, hemos transferido con éxito la bien conocida química de huésped–anfitrión de los MOFs a la magnetoquímica. Para ello hemos llevado a cabo la inclusión de un SIM dentro de los poros de un MOF magnético. Aunque algunos ejemplos muestran la encapsulación de nanoimanes dentro de un MOF^{16,17}, así como su organización en MOFs actuando como SIMs,^{18–20} el presente material híbrido (un raro ejemplo de agregado supramolecular cuyos sistemas moleculares funcionales cooperantes se mantienen unidos mediante interacciones no covalentes) permite observar por primera vez un comportamiento interno de relajación magnética lenta inducida por el campo como consecuencia de la atenuación de los efectos QTM del complejo mononuclear por la interacción interna creada por el orden magnético a largo alcance del MOF 3D. La importancia de los resultados presentados reside en el hecho de que la mayoría de SIMs presentan una relajación muy rápida de la magnetización en ausencia de un campo magnético externo debido a la aparición de QTM. Por lo tanto, sólo se podría utilizar para el almacenamiento de información bajo un campo magnético aplicado. Nuestros resultados sugieren una buena estrategia para atenuar (o incluso suprimir) los efectos QTM no deseados, apuntando hacia el direccionamiento de SIMs dentro de una matriz magnética como la mejor opción para observar efectos de relajación magnética lenta sin la necesidad de aplicar un campo magnético.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Inokuma, Y.; Arai, T.; Fujita, M. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 780.
- (2) Inokuma, Y.; Kawano, M.; Fujita, M. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 349.
- (3) Inokuma, Y.; Yoshioka, S.; Ariyoshi, J.; Arai, T.; Hitora, Y.; Takada, K.; Matsunaga, S.; Rissanen, K.; Fujita, M. *Nature* **2013**, *495*, 461.
- (4) Cohen, S. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 970.
- (5) Brozek, C. K.; Dincă, M. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5456.
- (6) Grancha, T.; Ferrando–Soria, J.; Zhou, H. C.; Gascon, J.; Seoane, B.; Pasán, J.; Fabelo, O.; Julve, M.; Pardo, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6521.
- (7) Kennedy, B. J.; Murray, K. S. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1557.
- (8) Williamson, M. N.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4155.
- (9) Ferrando–Soria, J.; Serra–Crespo, P.; de Lange, M.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; Julve, M.; Cano, J.; Lloret, F.; Pasán, J.; Ruiz–Pérez, C. Journaux, Y.; Pardo, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15301.
- (10) Cui, X.; Khlobystov, A. N.; Chen, X.; Marsh, D. H.; Blake, A. J.; Lewis, W.; Champness, N. R.; Roberts, C. J.; Schröder, M. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8861.
- (11) Vallejo, J.; Pascual–Álvarez, A.; Cano, J.; Castro, I.; Julve, M.; Lloret, F.; Krzystek, J.; De Munno, G.; Armentano, D.; Wernsdorfer, W.; Ruiz–García, R.; Pardo, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 14075.
- (12) A. Pascual–Álvarez, J. Vallejo, E. Pardo, M. Julve, F. Lloret, J. Krzystek, D. Armentano, W. Wernsdorfer, Cano, J. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17299.
- (13) Ishikawa, R.; Miyamoto, R.; Nojiri, H.; Breedlove, B. K.; Yamashita, M. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8300.
- (14) Craig, G. A.; Marbey, J. J.; Hill, S.; Roubeau, O.; Parsons, S.; Murrie, M. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 13.
- (15) Mydosh, J. A. *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor & Francis, London, **1993**.
- (16) Clemente–León, M.; Coronado, E.; Gómez–García, C. J.; López–Jordà, M.; Camón, A.; Repollés, A.; Luis, F. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1669.
- (17) Aulakh, D.; Pyser, J. B.; Zhang, X.; Yakovenko, A. A.; Dunbar, K. R.; Wriedt, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9254.
- (18) Zhang, X.; Vieru, V.; Feng, X.; Liu, J. L.; Zhang, Z.; Na, B.; Shi, W.; Wang, B. W.; Powell, A. K.; Chibotaru, L. F.; Gao, S.; Cheng, P.; Long, J. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 9861.
- (19) Ion, A. E.; Nica, S.; Madalan, A. M.; Shova, S.; Vallejo, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Andruh, M. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 16.
- (20) Baldoví, J. J.; Coronado, E.; Gaita–Ariño, A.; Gamer, C.; Giménez–Marqués, M.; Mínguez–Espallargas, G. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10695.

VII

Capítulo VII Conclusions

The work presented in this report (of Doctoral Thesis) is an attempt to summarise the efforts involved into the carrying out of a complete study of porphyrin–manganese(III) complexes with slow magnetic relaxation behaviour. Furthermore, these results facilitate the design of compounds with different nuclearity and/or dimensionality but preserving the SIM behaviour of each unity that conforms them.

Seventeen compounds have been synthesised, characterized and studied in this research work, which, attending to topological considerations, can be organized in different families. The results reached in the last three years allowed us to:

- (i) Analyse the effects of the electronic and structural changes on the parameters that define the magnetic anisotropy.
- (ii) Analyse the influence of these structural and electronic factors on the magnet behaviour, in particular, on the single-ion magnet behaviour defined mainly by the activation energy and the relaxation time.
- (iii) Illustrate the advantage of the building blocks for the bottom-up approach in supramolecular chemistry; that is, to organize the SIM in well defined or even porous networks.

The first two chapters allow us to analyse how the electronic and structural changes affect the parameters that define the magnetic anisotropy. All compounds in this report have been analysed employing a perturbation method. (I don't know you like to tell us) However, the compounds gathered in this work show considerable axially distorted octahedral or square pyramidal geometries. Therefore, it is necessary to take into consideration this distortion at the same time as the spin–orbit coupling.

From the magneto–structural analyses and the theoretical calculations developed along this report, we can conclude that:

- (i) The axial magnetic anisotropic (in sign and magnitude) is related to the molecular symmetry, thereby it is bounded to the electronic structure and, as a last resort, to the position of the excited state.
- (ii) The E/D value is defined by the observed distortion (differences in the metal–ligand bond lengths, mainly) in the equatorial plane of the octahedral compounds. Moreover, the high symmetry of the coordination sphere (D_{4h}) shown by these explains the low values of the rhombic component of zfs .

- (iii) Small changes in the coordination environment and electronic structure of manganese(III) can vary the SIM behavior of these compounds. But, because the relative rigidity of the systems, these changes are not drastic. This fact proves that these complexes are good unities in the building of organized extended networks remaining the original “like-magnet” properties.

On the other hand, in the third chapter, we have developed a new strategy to design and to synthesize 1D arrays containing SIMs. This approach is based on the connection of mononuclear entities by linkers with different length.

Considering all the results of the magneto–structural analyses and the theoretical calculations, we can conclude that:

- (i) Because there is no magnetic interaction, or they are too weak, between the metal centers, they behave as no dependent mononuclear entities, resulting in polySIMs.
- (ii) In contrast with the 1D compounds, the mononuclear complex **7** shows two ac maxima due to, probably, the presence of two different mononuclear entities in the structure.
- (iii) Theoretical calculations show in the same way as in previous chapters, small values for magnetic rhombicity for these compounds.

On the other hand, in the fourth chapter, we have developed a new strategy for the design and synthesis of 3D arrays containing 3d–4f SIMs, which are labelled as multi-SIMs. This new of 3D compounds has been constructed by following a rational synthetic route consisting of the use of mononuclear manganese(III) entities based on porphyrin derivatives as templates, which can connect to lanthanide ions through the carboxylate external groups of the porphyrin ligand. The final arrays exhibit different SIM behaviour, relaxation time and relaxation processes. The result depends directly on the selected lanthanide ion.

Finally, we have synthesised two examples of SIM-MOFs based on porphyrinic systems. In this case, we use SC to SC transmetallation with the aim of achieving the insertion of a Mn^{III} SIM inside the pores of magnetic or non-magnetic MOF. Considering the results of this study, we can conclude this strategy it's useful for the attenuating (or even suppressing) of unwanted QTM effects. These compounds are suitable candidates to observe effects of slow magnetic relaxation without the absence of an external magnetic field.

Plans derived from this work are:

- (i) The design of Qbits by the combination of M-substituted porphyrins and another transition metal SIMs (for example, $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{phen})_2]^{2+}$).
- (ii) The insertion of large spacers in the axial position of substituted porphyrins, to reducing (or suppressing) the magnetic interaction between the heteronuclear centers. That allows studying the independent SIM behaviour and the effect on the absorption properties of 3d-4f MOFs.
- (iii) The design of the networks similar to those referred as multi-SIMs using as templates some zinc(II) porphyrinato derivatives, which can act as antennae to capture photons.

