



VNIVERSITAT
DE VALÈNCIA

SENSORES MAGNÉTICOS BASADOS EN
POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS
CON ORDENAMIENTO MAGNÉTICO

Cristian Martínez Hernández

Tesis doctoral

Programa de Doctorado en Química

Abril de 2023

Directores:

Carlos J. Gómez García y Samia Benmansour Souilamas

D. Carlos José Gómez García, Catedrático de Química Inorgánica y **D^a. Samia Benmansour Souilamas**, Profesora Ayudante Doctor, ambos del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Valencia,

CERTIFICAN:

Que el trabajo que presenta D. Cristian Martínez Hernández en esta Memoria, bajo el título: **“Sensores magnéticos basados en polímeros de coordinación porosos con ordenamiento magnético”** corresponde a su Tesis Doctoral y ha sido realizado bajo nuestra dirección en el Departamento de Química Inorgánica y el Instituto de Ciencia Molecular (ICMol) de la Universidad de Valencia.

Y para que así conste, a efectos de su presentación para optar al Grado de Doctor en Química, se expide el presente documento.

Prof. Carlos José Gómez García
Director

Prof. Samia Benmansour Souilamas
Directora

Burjasot (Valencia), Enero de 2023

A Sofía.

Por querer acompañarme en mi vida.

Y por hacer de ella algo más especial.

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría dedicar en estas líneas unas palabras de agradecimiento para todas aquellas personas que, de un modo u otro, habéis contribuido a enriquecer esta etapa de mi vida.

Sóis muchos aquellos que me habéis ayudado estos años a crecer tanto profesional como (y más importante todavía) personalmente. Si hoy soy como soy y pienso como pienso es en parte por vosotros. Por vuestros consejos, por nuestros debates, por las actividades que hemos realizado juntos, por las risas, por las discusiones que hayamos podido tener... En definitiva, por los buenos momentos compartidos y también por los no tan buenos. Todos ellos necesarios para crecer a nivel emocional.

Así pues, en primer lugar mi agradecimiento va para Sofía. Has sido mi compañera de vida a lo largo de la última década y contigo he vivido cosas que no había imaginado hasta que comenzamos nuestras aventuras. A tu lado, cada día vale la pena. No importa que lo dediquemos a ver una película más, a subir una nueva montaña, a recorrer España con nuestro coche, a bañarnos en las frescas aguas de nuestros ríos o a visitar a nuestras familias y amigos. Todos y cada uno de esos días son un regalo para mí.

A continuación, querría hacer mención a mi familia. A mi madre, a mis hermanos, a mi padrastro y a mis abuelos. Por los buenos momentos compartidos y porque, a pesar de todas las discusiones y peleas que hayamos podido tener, siempre nos hemos preocupado unos por otros y nos hemos querido. Espero poder seguir disfrutando de vosotros mucho más y acompañaros a conocer más lugares en nuestros viajesillos.

A Carlos y Sam, directores de Tesis. Agradeceros la guía que me habéis prestado a lo largo de todos estos años. Y, no menos importante, agradeceros los momentos que me habéis regalado junto con el resto de compañeros del grupo M4. Recordaré con mucho cariño cada cena, comida, paseo en barca por l'Albufera y amigo invisible que hemos realizado. Contigo, Carlos, también cada debate sobre política y actualidad en general. No exagero si digo que esos instantes han sido de los más divertidos que he tenido en el laboratorio.

A los amigos y amigas que habéis estado a mi lado todo este tiempo y que menciono a continuación.

A Raquel. Porque, aunque por motivos laborales y por la distancia no podamos hablar mucho, llevas casi la mitad de mi vida siendo parte de ella. Y porque los momentos en que nos reunimos son momentos especiales. Ojalá te vaya muy bien en tus proyectos y triunfes en todo lo que te hace tan feliz.

A Antonio. Has sido una de las personas con la que más palabras he intercambiado durante estos años. Ha sido un placer hablar contigo sobre cine y política, pero también sobre asuntos personales. He podido encontrar en ti un apoyo emocional importante en más de una ocasión y espero que todavía nos queden muchas conversaciones en el futuro.

A Cere. Aunque ya no se vaya a repetir nunca más (estás *muy fuerte, tío*), siempre recordaré con nostalgia las ocasiones en las que te humillaba con la bicicleta. Al igual que muchos otros que cito en estas líneas, también he podido encontrar en ti consejo y apoyo en esos instantes en que lo he necesitado. Sin embargo, lo que más me llevo de ti son las risas compartidas y nuestros piques sanos. Gracias por todo ello.

A Cristina. Porque en poco tiempo te quise un montón. Siempre he estado a gusto contigo y siempre me has parecido una persona con la que es muy fácil reír y hablar de casi cualquier cosa. Aun cuando nuestras ideas han chocado, he sentido conexión contigo. Y por todo ello no puedo hacer otra cosa que darte las gracias.

Y, en último lugar, querría agradecer también a todas esas personas que han entrado en mi vida recientemente. Habéis llegado tarde, pero lo habéis hecho con mucha fuerza. En concreto, me gustaría mencionar a Paloma, por estar como una cabra y porque seguro que viviremos muchas cosas juntos. Y finalmente (que no menos importante), a mis nuevos amigos, *els alpinistes valencians*, porque a vuestro lado el alpinismo es mucho mejor y estoy seguro de que no habrá cima que se nos resista (nos comeremos todo el pirineo, el Toubkal, los Alpes y lo que tenga que venir).

A todos los que he mencionado y a cualquiera que se me pueda haber olvidado, os agradezco todo lo que habéis enriquecido mi vida y os deseo lo mejor.

RESUMEN

La Tesis que aquí se presenta tiene como objetivo principal el diseño y estudio de las propiedades de una gran serie de compuestos que actúan como imanes moleculares. Estos compuestos consisten en polímeros de coordinación basados en el ligando anilato ($C_6O_4X_2^{2-}$, siendo $X = Cl$ o Br) con metales de transición como centros metálicos responsables del comportamiento magnético de dichos materiales.

Así pues, en el **Capítulo 1** se presenta una familia de compuestos con fórmula general $(NBu_4)[MnCr(C_6O_4X_2)_3] \cdot nC_6H_5Y$ ($X = Cl, Br$; $Y = Cl, Br, I, CH_3, CN, NO_2$). Estos compuestos son isoestructurales entre sí y se caracterizan por la formación de capas aniónicas en forma de panal abeja que se superponen de modo eclipsado originando canales hexagonales perpendiculares a las capas. En el interior de los canales hexagonales se alojan las moléculas de disolvente, que establecen interacciones de tipo π - π con el anillo de uno de los ligandos anilato del hexágono. Los cationes NBu_4^+ , por otro lado, se ubican en el espacio entre capas.

La presencia de los disolventes derivados del benceno en el interior de la estructura se ha confirmado mediante difracción de rayos X en monocristal y a partir de medidas de espectroscopía infrarroja (IR). Las medidas de análisis termogravimétrico, por otro lado, han servido para cuantificar el número de moléculas presentes por fórmula unidad.

En lo que respecta a las propiedades magnéticas de los compuestos, se ha comprobado que se establece un acoplamiento magnético entre los iones $Mn(II)$ y $Cr(III)$ que da lugar a un ordenamiento de tipo ferrimagnético para todas las muestras estudiadas. Este ordenamiento magnético es sensible al disolvente presente en el interior de los canales de la estructura, ya que la densidad electrónica del ligando anilato (a través de la cual se produce el acoplamiento magnético) varía con la intensidad de la interacción del derivado del benceno con el anilato. Sin embargo, la introducción de los derivados del benceno en este tipo de redes provoca modificaciones de tipo estructural (capas corrugadas, empaquetamiento eclipsado...) que también podrían estar afectando al acoplamiento entre los centros metálicos.

En el **Capítulo 2**, se ha preparado una familia de cuatro compuestos con fórmula $(NBu_4)[MnCr(C_6O_4X_2)_3(C_6H_5CHO)] \cdot C_6H_5Y$ (con $X/Y = Cl/H, Br/H, Cl/CHO$ y Br/CHO). La estructura de estos compuestos es similar a la de los anteriores, pero difiere en la presencia de una molécula de disolvente coordinada a los iones $Mn(II)$ de la red.

De nuevo, se obtiene en estos compuestos unas capas aniónicas en forma de panal de abeja que se superponen de manera eclipsada mientras que los cationes NBu_4^+ ocupan el espacio entre capas. La presencia de benzaldehído coordinado conduce a una distorsión del entorno de coordinación del $Mn(II)$ y a una elongación de los enlaces $Mn-O_{anilato}$ respecto a otras redes sin moléculas de disolvente coordinadas.

En lo referente al magnetismo de estas redes, se observa que los iones metálicos presentan un acoplamiento magnético que conduce a un ordenamiento de tipo ferrimagnético similar al de los compuestos del Capítulo 1. Este ordenamiento, sin embargo, se da a temperaturas inferiores a causa de la coordinación de la molécula de benzaldehído al ion Mn(II) y a la distorsión que provoca en el entorno de coordinación de dicho metal, cosa que a su vez supone un solapamiento orbital menor y un acoplamiento magnético más débil.

En el **Capítulo 3**, se llevó a cabo un estudio similar para compuestos que presentan la pareja de metales Cu(II)/Cr(III). Los compuestos obtenidos se formulan como $(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3]\cdot\text{G}$ (con X = Cl o Br; G = $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$).

Estos compuestos presentan la misma estructura que los pertenecientes a los capítulos anteriores. Así pues, están formados por capas aniónicas de tipo panal de abeja que se superponen de manera eclipsada para dar lugar a canales hexagonales que alojan las moléculas de disolvente en su interior. Los cationes NBu_4^+ se ubican en el espacio entre capas.

En estos materiales, sin embargo, se ha incorporado un tratamiento térmico a bajas presiones con el fin de eliminar las moléculas de disolvente presentes en la estructura. Se ha comprobado que dicho tratamiento es capaz de evacuar parcialmente los canales hexagonales de estos materiales con el mantenimiento de la estructura cristalina.

En lo referente al magnetismo de las redes, se ha visto que se produce un acoplamiento magnético entre los iones metálicos que conduce a un ordenamiento de tipo ferrimagnético. Este ordenamiento tiene lugar a temperaturas inferiores que en el caso de los compuestos de Mn(II) y Cr(III), cosa que sugiere un acoplamiento magnético más débil que el estudiado en los Capítulos 1 y 2. Además, también en estos materiales se ha observado que el ordenamiento ferrimagnético es sensible al disolvente presente en la estructura.

Finalmente, la evacuación de las muestras ha confirmado el papel de los disolventes en la modulación del magnetismo por las diferencias observadas en los valores de campo coercitivo y temperatura de ordenamiento. Esta modulación, no obstante, puede responder tanto a aspectos electrónicos como estructurales.

En el **Capítulo 4** de esta Tesis, se ha trabajado con las redes preparadas en los dos primeros capítulos. En concreto, se ha tratado de llevar a cabo la modificación postsintética del derivado del benceno presente en las estructuras mediante inmersión durante un tiempo prolongado (14 días) hasta obtener el producto con el disolvente sustituido. Además, en algunos de los productos obtenidos se ha probado el proceso de reversibilidad para restituir el compuesto original y en algunos otros se han realizado ensayos de evacuación a altas temperaturas y bajas presiones.

Las medidas de difracción de rayos X en polvo han puesto de manifiesto que la estructura de los materiales se conserva con los tratamientos efectuados. Por otro lado, las medidas de espectroscopía IR han demostrado que la sustitución de los disolventes tiene lugar con éxito en todos los casos mientras que la evacuación es generalmente incompleta.

Las medidas de ATG muestran que la introducción de disolventes por inmersión tiene mayor eficiencia que en la síntesis original y, además, se puede racionalizar el número de moléculas presentes en las redes en función de la polaridad de las mismas.

En cuanto al magnetismo de los compuestos, se ha podido ver que tanto el intercambio como la evacuación de los disolventes conducen a modificaciones en el ordenamiento magnético de las redes que se traducen en diferencias en los ciclos de histéresis y las temperaturas de ordenamiento.

En último lugar, en el **Capítulo 5** se prepara una serie de compuestos con fórmula $[(\text{H}_3\text{O})(\text{phz})_3][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3] \cdot x\text{G}$ (con $\text{X} = \text{Cl}$ o Br ; $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}/\text{Cr}$, Cu/Cr , Co/Fe , y Cu/Fe ; $\text{G} = \text{H}_2\text{O}$).

Estos compuestos cristalizan en redes aniónicas de tipo panal de abeja que se empaquetan de manera eclipsada con redes catiónicas formadas por unidades $[(\text{H}_3\text{O})(\text{phz})_3]^+$. Se ha podido ver en estos compuestos que existe un fenómeno de transferencia protónica entre las unidades que componen la capa catiónica y que depende, a su vez, de las distancias entre los bloques que dan lugar a la capa aniónica.

Estos materiales presentan acoplamientos magnéticos entre los centros metálicos de las redes que conducen a ordenamientos de tipo ferrimagnético. Se ha podido ver que este ordenamiento depende de la combinación de metales presentes en la red y que tanto para la serie con cloranilato como para la serie con bromanilato se obtiene la misma secuencia en los valores de temperatura de ordenamiento.

Finalmente, en este mismo capítulo se ha llevado a cabo la reducción con naftaleno de litio de los ligandos anilato en las redes formuladas como $[(\text{H}_3\text{O})(\text{phz})_3][\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\text{phz})_3][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\text{phz})_3][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. El tratamiento efectuado en estos compuestos ha conducido a variaciones importantes en las propiedades magnéticas de estos materiales provocadas por la presencia de electrones desapareados en los ligandos reducidos. Estos electrones desapareados favorecen un acoplamiento magnético más intenso entre los iones metálicos, cosa que se traduce en temperaturas de ordenamiento mucho mayores a las correspondientes a las fases oxidadas.

SUMMARY

The Thesis presented here has as its main objective the design and study of the properties of a large series of compounds that act as molecular magnets. These compounds consist of coordination polymers based on the anilato ligand ($C_6O_4X_2^{2-}$, where $X = Cl$ or Br) with transition metals as metal centres responsible for the magnetic behaviour of these materials.

In **Chapter 1** a family of compounds with the general formula $(NBu_4)[MnCr(C_6O_4X_2)_3] \cdot nC_6H_5Y$ ($X = Cl, Br$; $Y = Cl, Br, I, CH_3, CN, NO_2$) is presented. These compounds are isostructural to each other and are characterized by the formation of anionic honeycomb layers that overlap in an eclipsed way, originating hexagonal channels perpendicular to the layers. Solvent molecules are located inside the hexagonal channels, establishing π - π interactions with the ring of one of the anilato ligands of the hexagon. NBu_4^+ cations, on the other hand, are located in the interlayer space.

The presence of benzene-derived solvents inside the structure has been confirmed by single-crystal X-ray diffraction and infrared (IR) spectroscopy measurements. Thermogravimetric analysis measurements, on the other hand, have served to quantify the number of molecules present per unit formula.

Regarding the magnetic properties of the compounds, it has been verified that a magnetic coupling is established between the Mn(II) and Cr(III) ions, which gives rise to a ferrimagnetic ordering for all the samples studied. This magnetic ordering is sensitive to the solvent present within the channels of the structure, since the electron density of the anilato ligand (through which magnetic coupling occurs) varies with the intensity of the interaction of the benzene derivative and the anilato ligand. However, the introduction of benzene derivatives in this type of network causes structural modifications (corrugated layers, eclipsed packing...) that could also be affecting the coupling between the metal centres.

In **Chapter 2**, a family of four compounds with the formula $(NBu_4)[MnCr(C_6O_4X_2)_3(C_6H_5CHO)] \cdot C_6H_5Y$ (with $X/Y = Cl/H, Br/H, Cl/CHO$ and Br/CHO) has been prepared. The structure of these compounds is similar to the previous ones, but differs in one point: the presence of a solvent molecule coordinated to the Mn(II) ions of the lattice.

Honeycomb anionic layers are also obtained in these compounds overlapping in an eclipsed manner with NBu_4^+ cations occupying the space between the layers. The presence of coordinated benzaldehyde leads to a distortion of the coordination environment of Mn(II) and to an elongation of the Mn- $O_{anilato}$ bonds with respect to other networks without coordinated solvent molecules.

Regarding the magnetism of these networks, it is observed that the metallic ions present a magnetic coupling that leads to a ferrimagnetic ordering like that of the

compounds in Chapter 1. This ordering, however, occurs at lower temperatures due to the coordination of the benzaldehyde molecule to the Mn(II) ion and the distortion that it causes in the coordination environment of this metal, which implies less orbital overlap and weaker magnetic coupling.

In **Chapter 3**, a similar study was carried out for compounds featuring the Cu(II)/Cr(III) metal pair. The obtained compounds are formulated as $(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3]\cdot\text{G}$ (with X = Cl or Br; G = $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$).

These compounds present the same structure as those belonging to the previous chapters. Thus, they are made up of anionic honeycomb layers that overlap in an eclipsed way to give rise to hexagonal channels with the solvent molecules located inside. NBu_4^+ cations are located in the space between layers.

In these materials, a heat treatment at low pressures has been incorporated in order to eliminate the solvent molecules present in the structure. It has been found that this treatment is capable of partially evacuating the hexagonal channels of these materials while the crystalline structure is maintained.

This ordering, in the case of Mn(II) and Cr(III) compounds, occurs at lower temperatures than the previous ones. This fact suggests a weaker magnetic coupling than the one studied in Chapters 1 and 2. Furthermore, we can deduce that the ferrimagnetic ordering is also sensitive to the solvent present in the structure.

Finally, the evacuation of the samples has confirmed the role of the solvents in the modulation of the magnetic properties with changes in the values of the coercive field and ordering temperature. This modulation, however, can respond to both electronic and structural aspects.

In **Chapter 4** of this Thesis, we modified the networks prepared in the first two chapters. Specifically, attempts have been made to carry out the post-synthetic modification of the benzene derivative present in the structures by immersion for 14 days (until obtaining the product with the substituted solvent). In addition, the reversibility process has been studied in some of the products obtained to restore the original compound and in some others, evacuation tests have been carried out at high temperatures and low pressures.

On the one hand, X-ray powder diffraction measurements have shown that the structure of these materials is preserved after the treatments. IR spectroscopy measurements have shown that the substitution of the solvents takes place successfully in all cases while the evacuation is generally incomplete.

The TGA measurements show that the insertion of the solvents by immersion is more efficient than in the original synthesis and, in addition, the number of molecules present in the networks can be rationalized depending on their polarity.

The magnetic properties of the compounds show that the exchange and the evacuation of the solvents lead to modifications in the magnetic ordering of the networks that result in differences in the hysteresis cycles and the ordering temperatures.

Finally, in **Chapter 5** we present a series of compounds with the formula $[(\text{H}_3\text{O})(\text{phz})_3][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3] \cdot x\text{G}$ (with $\text{X} = \text{Cl}$ or Br ; $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}/\text{Cr}$, Cu/Cr , Co/Fe , and Cu/Fe ; $\text{G} = \text{H}_2\text{O}$).

These compounds crystallize in honeycomb anionic layers that are eclipsed and packed with cationic lattices made up of $[(\text{H}_3\text{O})(\text{phz})_3]^+$ units. Furthermore, we have observed in these compounds that there is a phenomenon of proton transfer between the units in the cationic layer that depends on the distances between the blocks of the anionic layer.

These materials present magnetic couplings between the metal centres of the networks that lead to ferrimagnetic ordering. It has been possible to see that this ordering depends on the combination of metals present in the network and that for the series with chloranilate and bromanilate the same sequence is obtained in the ordering temperature values.

Finally, in this same chapter the reduction with lithium naphthalenide of the anilato ligands has been carried out in the networks formulated as $[(\text{H}_3\text{O})(\text{phz})_3][\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\text{phz})_3][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\text{phz})_3][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. The treatment performed on these compounds has led to important variations in the magnetism due to the presence of unpaired electrons in the reduced ligands. These unpaired electrons favour a stronger magnetic coupling between the metal ions, which leads to ordering temperatures much higher than those of the corresponding oxidized phases.

ÍNDICE

Introducción	1
1. Visión general de los polímeros de coordinación y las redes metal-orgánicas (MOFs).....	1
1.1. Definiciones.....	1
1.2. Propiedades y aplicaciones de los MOFs.....	2
1.3. Estrategias de síntesis de polímeros de coordinación y MOFs.....	8
2. 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona (dhbq) y sus derivados. El ligando anilato.....	9
3. Fundamento teórico. Magnetismo.....	30
4. Referencias.....	37
Capítulo 1. Papel del disolvente en la modulación de las propiedades magnéticas de materiales 2D basados en ligandos de tipo anilato	47
1. Antecedentes.....	47
2. Objetivos.....	48
3. Resultados y discusión.....	49
3.1. Síntesis.....	49
3.2. Descripción estructural.....	50
3.3. Difracción de rayos X en polvo (xrpd).....	53
3.4. Espectroscopía infrarroja (IR).....	56
3.5. Análisis termogravimétrico (ATG).....	58
3.6. Propiedades magnéticas.....	59
4. Conclusiones y perspectivas.....	65
5. Procedimiento experimental.....	66
6. Referencias.....	72
Capítulo 2. Influencia de la presencia del benzaldehído como disolvente coordinante sobre la temperatura de ordenamiento (T_c)	73
1. Antecedentes.....	73
2. Objetivos.....	74
3. Resultados y discusión.....	75
3.1. Síntesis.....	75
3.2. Descripción estructural.....	75
3.3. Difracción de rayos X en polvo (xrpd).....	81
3.4. Espectroscopía infrarroja (IR).....	82
3.5. Análisis termogravimétrico (ATG).....	83
3.6. Propiedades magnéticas.....	84
4. Conclusiones y perspectivas.....	88
5. Procedimiento experimental.....	89

6. Referencias.....	92
---------------------	----

Capítulo 3. Impacto del disolvente sobre la temperatura de ordenamiento

en imanes moleculares con el ligando anilato y los iones Cu(II) y Cr(III).....	95
---	-----------

1. Antecedentes.....	95
2. Objetivos.....	95
3. Resultados y discusión.....	96
3.1. Síntesis.....	96
3.2. Difracción de rayos X en polvo (xrpd).....	96
3.3. Espectroscopía infrarroja (IR).....	98
3.4. Análisis termogravimétrico (ATG).....	101
3.5. Propiedades magnéticas.....	103
4. Conclusiones y perspectivas.....	113
5. Procedimiento experimental.....	115
6. Anexo 3.....	120
7. Referencias.....	144

Capítulo 4. Modulación post-sintética de la temperatura de ordenamiento

(T_c) en redes heterometálicas con ordenamiento ferrimagnético.....	145
---	------------

1. Antecedentes.....	145
2. Objetivos.....	148
3. Resultados y discusión.....	148
3.1. Síntesis.....	148
3.2. Difracción de rayos X en polvo (xrpd).....	150
3.3. Espectroscopía infrarroja (IR).....	150
3.4. Análisis termogravimétrico (ATG).....	168
3.5. Propiedades magnéticas.....	171
4. Conclusiones y perspectivas.....	187
5. Procedimiento experimental.....	189
6. Anexo 4.....	194
7. Referencias.....	199

Capítulo 5. Influencia de los metales y del grado de reducción

del ligando en las propiedades magnéticas de redes 2D

heterometálicas con anilato y el catión $[(H_3O)(phz)_3]^+$.....	201
--	------------

1. Antecedentes.....	201
2. Objetivos.....	203
3. Resultados y discusión.....	204
3.1. Síntesis.....	204
3.2. Descripción estructural.....	204

3.3.	Difracción de rayos X en polvo (xrpd).....	211
3.4.	Espectroscopía infrarroja (IR).....	213
3.5.	Propiedades magnéticas.....	214
4.	Reducción de las redes bidimensionales Mn/Cr y Fe/Fe.....	221
4.1.	Reducción de las redes Mn(II)/Cr(III).....	221
4.2.	Reducción de las redes Fe(II)/Fe(III).....	226
5.	Conclusiones y perspectivas.....	231
6.	Procedimiento experimental.....	233
7.	Referencias.....	240
	Conclusiones generales.....	243
	Listado de compuestos.....	247

INTRODUCCIÓN

1. Visión general de los polímeros de coordinación y las redes metal-orgánicas (MOFs)

1.1. Definiciones

Un polímero de coordinación puede ser definido como un compuesto formado por la unión de unidades metálicas mediante ligandos orgánicos para dar lugar a una construcción que se extiende en una o varias dimensiones del espacio (Figura I.1).¹ Los ligandos orgánicos actúan normalmente como dadores de pares electrónicos al centro metálico, dando lugar a lo que se conoce como enlace de coordinación. Podríamos decir, pues, que el ligando actúa como una base de Lewis mientras que el metal lo hace como ácido.²

Un aspecto destacable de estos materiales es que, en líneas generales, la geometría de coordinación alrededor del metal está determinada por el propio metal.³ Sin embargo, en algunos casos ocurre que los ligandos son demasiado voluminosos para dar lugar a la geometría preferida por el centro metálico. Estos efectos estéricos conducen a la formación de una geometría menos impedida desde ese punto de vista.⁴ Todos estos factores hacen que los polímeros de coordinación sean un tipo de compuestos cuyas estructuras pueden ser controladas y modificadas mediante una correcta elección de las condiciones experimentales durante el proceso de síntesis.⁵ Además, como veremos después, las propiedades de los polímeros de coordinación dependen de su estructura (junto con otros aspectos). Así que es posible, mediante una estrategia experimental específica, diseñar compuestos con propiedades físicas o químicas determinadas.

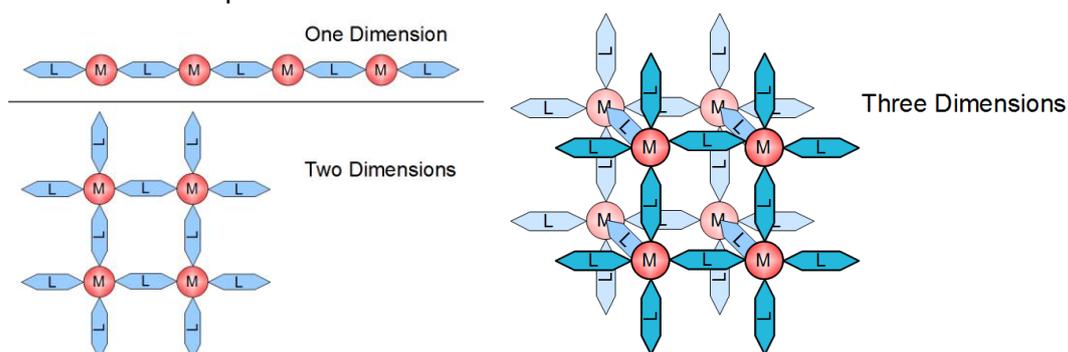


Figura I.1. Polímeros de coordinación en una, dos y tres dimensiones.

Dentro de la categoría de polímeros de coordinación, tienen especial importancia aquellos conocidos como redes metal-orgánicas (MOFs).⁶ Estos materiales presentan una gran variedad de estructuras, formas y tamaños: es posible encontrar polímeros de coordinación unidimensionales,⁷ bidimensionales⁸ y tridimensionales.⁹

Este campo de trabajo ha experimentado un crecimiento exponencial a lo largo de las últimas décadas como se puede observar en el gran número de estructuras publicadas en el Cambridge Structural Database (Figura 1.2). Este crecimiento es una consecuencia del gran potencial de estos materiales en muchas aplicaciones y procesos industriales.

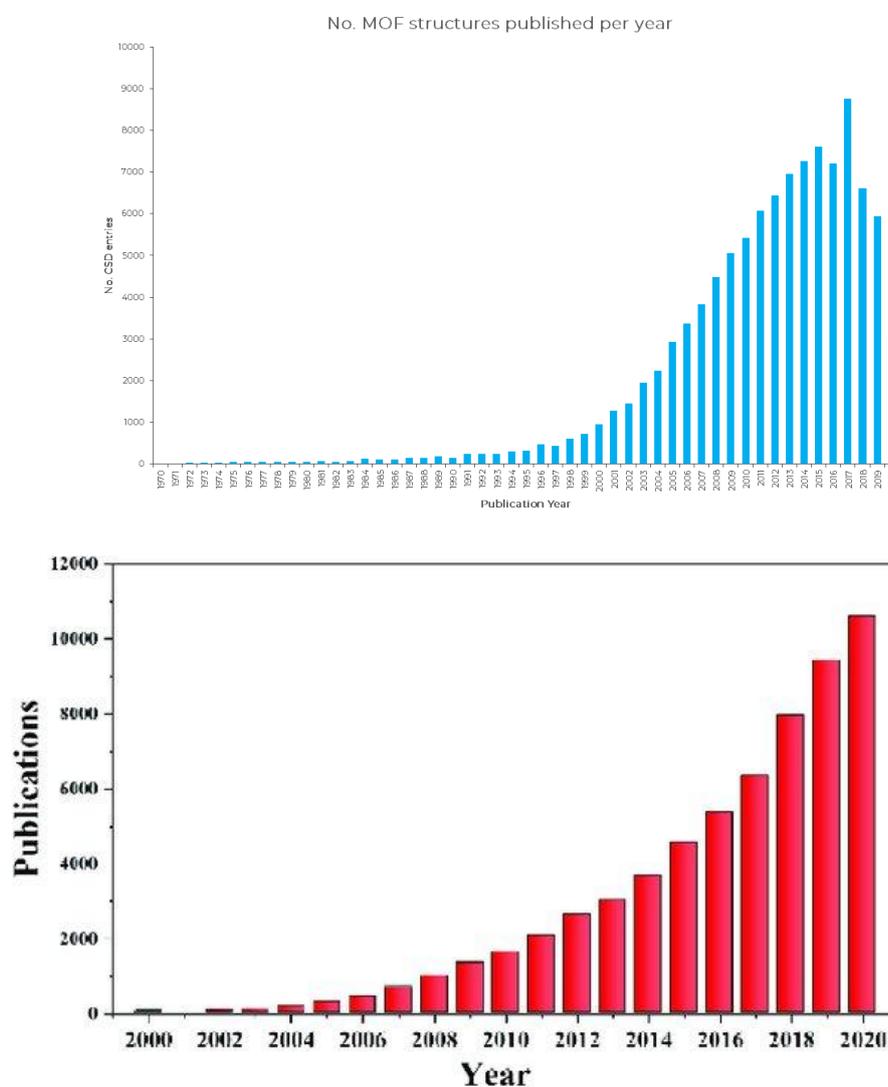


Figura 1.2. Número de estructuras (arriba) y de publicaciones (abajo) de MOFs publicadas por año.

1.2. Propiedades y aplicaciones de los MOFs

Los polímeros de coordinación y MOFs son materiales cristalinos con una estructura conocida. Estas estructuras se determinan principalmente mediante técnicas de difracción de rayos X, bien sea sobre monocristales o sobre muestras en polvo.¹⁰

Otra característica importante de los polímeros de coordinación es que no suelen ser tan estables frente a la temperatura como las zeolitas. No obstante, hay casos descritos en la bibliografía de algunos que pueden soportar temperaturas por encima de 500 °C.¹¹ Esta

característica de los MOFs es un gran inconveniente, pues a altas temperaturas la estructura colapsa con la consiguiente pérdida de propiedades. Esta baja estabilidad térmica es una consecuencia de la debilidad de las fuerzas de Van der Waals y los enlaces de coordinación que dan lugar a la estructura, en comparación con los enlaces iónicos y covalentes fuertes presentes en las zeolitas y otros materiales.

Otra característica importante de estos compuestos es su flexibilidad estructural (Figura I.3). Hay descritos en la literatura ejemplos de algunos compuestos que varían sus parámetros estructurales con el fin de alojar moléculas huésped en su interior (agua o dióxido de carbono, entre otras).¹²

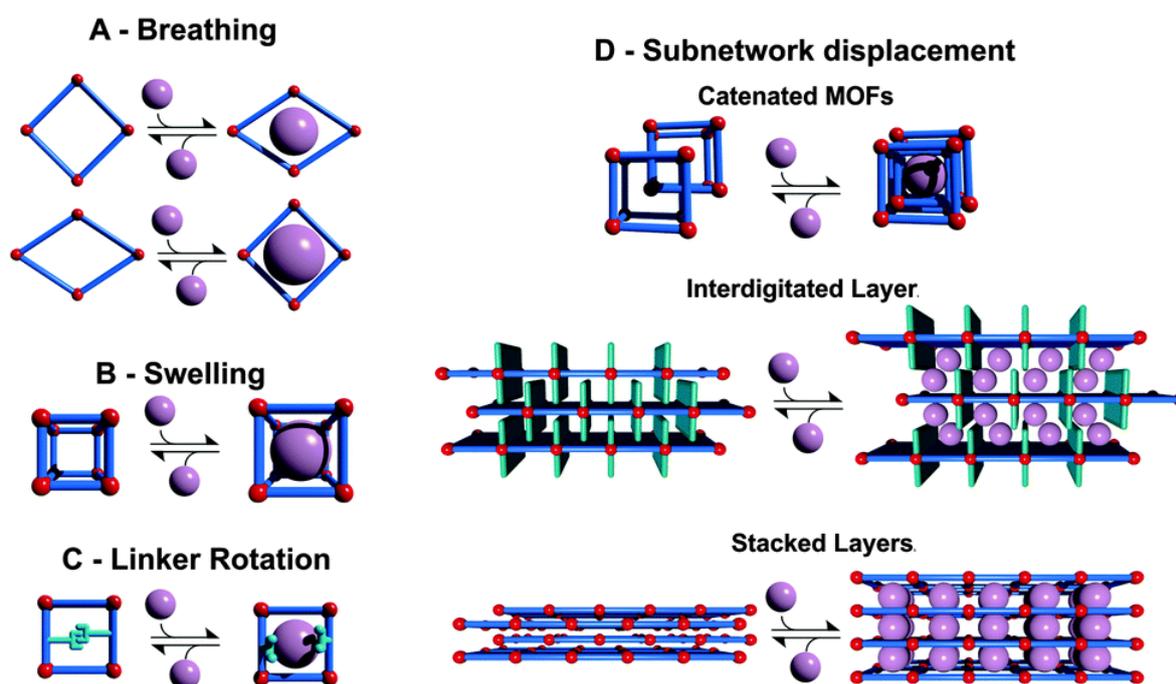


Figura I.3. Ejemplos de flexibilidad estructural para alojar moléculas huésped.

Debemos mencionar también la gran influencia que las condiciones experimentales tienen en la estructura de los productos finales. Así pues, es posible variar la estructura mediante la elección del ligando,¹³ el disolvente⁵ y muchos otros parámetros.

Si centramos nuestra atención únicamente en los MOFs, debemos destacar como principal característica de estos compuestos su porosidad y sus grandes áreas superficiales. Podemos encontrar ejemplos en la bibliografía con diámetros de poro de casi 50 Å y áreas BET (Brunauer-Emmett-Teller) por encima de 6000 cm²/g.¹⁴ Esta es probablemente la característica que hace a los MOFs más atractivos de cara a las propiedades y aplicaciones que se derivan de ellos.

Como resultado de las unidades que dan lugar a los polímeros de coordinación y MOFs, así como de la manera en que se unen para formar estructuras en el espacio, encontramos

que estos compuestos muestran propiedades interesantes de cara a su aplicación en diferentes campos.

En primer lugar, encontramos el magnetismo. Esta propiedad es importante en el diseño de sensores de relevancia en campos como la automoción, aeronáutica, informática... Debido a la presencia de centros metálicos, los polímeros de coordinación muestran un comportamiento magnético que varía en función del compuesto. Así pues, podemos encontrar compuestos paramagnéticos,¹⁵ con ordenamiento antiferromagnético,¹⁶ ordenamiento ferrimagnético...⁸

Hay muchos factores que pueden modificar las propiedades magnéticas de los polímeros de coordinación: absorción de moléculas, luz, temperatura, presión,... Es posible, por ejemplo, provocar un cambio en las propiedades magnéticas de un sistema mediante el movimiento de un ligando que conecte dos metales diferentes, provocando un cambio en la configuración electrónica de alto spin a bajo spin.¹⁷

En un trabajo anterior, se demostró que el estado de hidratación de un compuesto afecta a la temperatura de ordenamiento del mismo, cambiando de 85 a 106 K.¹⁸ En otro estudio,¹⁹ se preparó el compuesto $[\text{Co}_3(\text{L})_2(\text{BTEC})]$ [HL = ácido 3,5-di(imidazol-1-yl)benzoico, H₄BTEC = ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico]. Este compuesto presentó la capacidad de capturar moléculas de agua en los canales 1D así como en los espacios de coordinación del Co^{II}. Este proceso produce cambios en la estructura del compuesto además de modificaciones en el acoplamiento ferromagnético entre los centros metálicos.

Hay también ejemplos de transiciones de spin causadas por la captura o liberación de moléculas huésped.²⁰ Estas moléculas provocan cambios importantes en la geometría de coordinación de los metales, provocando de esa manera la transición de spin.

Aunque su abundancia es menor, podemos encontrar casos de MOFs que respondan a estímulos físicos. En un trabajo anterior,²¹ se observó que el ligando 1,4-bis(triazol-1-ilmetil)benzoceno (btix) presente en el compuesto $\{[\text{M}(\text{syn-btix})_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ [M = Co, Zn] mostraba un cambio conformacional a causa de un tratamiento térmico. Esta modificación dio lugar a una variación en las propiedades magnéticas del material que se pudo medir por resonancia paramagnética electrónica (EPR) (Figura I.4).

La porosidad (como hemos mencionado antes) es probablemente la propiedad de mayor importancia en los MOFs. Fue estudiada en los años 1990 mediante el uso de moléculas gaseosas con el fin de analizar los procesos de adsorción y desorción.²² Hoy en día, decimos que un compuesto tiene porosidad permanente cuando presenta isothermas de adsorción de gases reversibles (los gases típicos empleados son nitrógeno y dióxido de carbono). La importancia que esta propiedad tiene en los MOFs se debe a que de ella derivan gran cantidad de aplicaciones. Una de ellas es la adsorción y separación de gases, como

podemos observar en el trabajo de *Kim y colaboradores*.²³ En este trabajo se presenta el formiato de manganeso, que presenta una estructura 3D con canales. Los ensayos realizados demostraron que este material es capaz de absorber H₂ con preferencia sobre gases como Ar y N₂ a 78 K mientras que a 195 K el compuesto presenta una mayor selectividad por el CO₂ que por el CH₄ (Figura I.5).

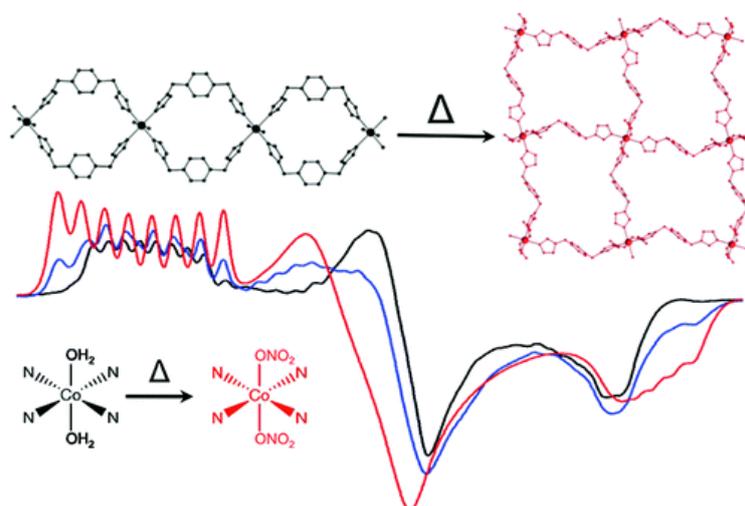


Figura I.4. Modificación estructural y de las propiedades magnéticas provocada por el tratamiento térmico en el compuesto $\{[M(\text{syn-btix})_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$.

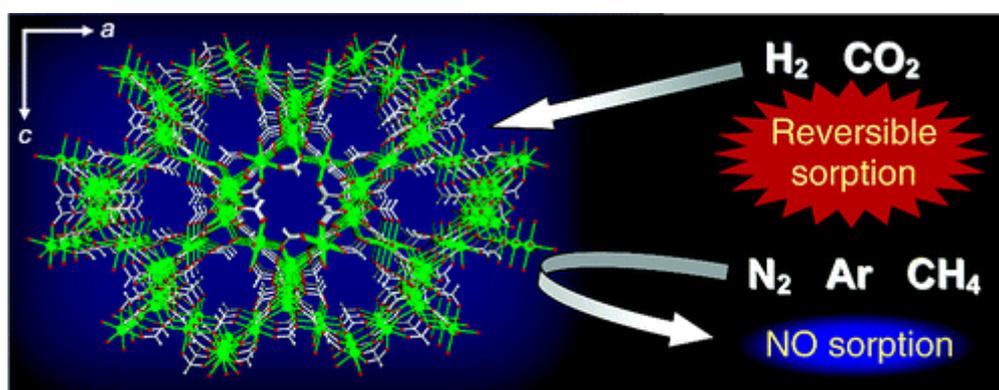


Figura I.5. Captura de gases selectiva mostrada por el formiato de manganeso.

La porosidad también posibilita el uso de los polímeros de coordinación en la industria médica gracias a su capacidad para capturar moléculas como fármacos y liberarlas posteriormente.²⁴⁻²⁶ Otra interesante aplicación causada por la porosidad de estos materiales es la catálisis. Los MOFs son normalmente menos eficientes en este campo que las zeolitas, sobre todo en procesos que precisan de condiciones extremas. Esto se debe a la mayor estabilidad térmica de las zeolitas respecto a los polímeros de coordinación y MOFs. Uno de los primeros ejemplos de MOFs con propiedades catalíticas fue publicado en 1994 por K. Ogura y colaboradores.²⁷ En este trabajo, se preparó un compuesto con fórmula $\{[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2](\text{NO}_3)_2\}$ (bpy = bipyridina) que presentaba capacidad de formar clatratos. Podemos encontrar también en la bibliografía MOFs capaces de catalizar la formación de hidrógeno,

un proceso importante hoy en día en el campo de la energía, mediante el uso de radiación como fuente energética.²⁸

Otra propiedad habitualmente presente en los polímeros de coordinación es la conductividad, que puede ser protónica o electrónica. Los primeros pueden ser utilizados como electrolitos en células de combustible.²⁹ Entre los muchos ejemplos que hay publicados podemos encontrar algunos que presentan conductividad protónica por debajo de 100 °C, condiciones en las que las moléculas de agua u otras moléculas con protones facilitan el transporte de estas partículas. Sin embargo, hay también compuestos que exhiben esta propiedad por encima de 100 °C, en condiciones anhidras. Un ejemplo del primer tipo fue publicado por Kitagawa y colaboradores.³⁰ En este trabajo los autores estudian el compuesto $\text{Fe}(\text{ox}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ox = oxalato). Este compuesto está formado por centros de Fe(II) conectados entre sí a través de ligandos oxalato, originando una cadena 1D en la que las posiciones axiales del hierro están ocupadas por moléculas de agua. La conductividad medida del material es $1.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 25 °C y 98 % de humedad relativa.

Los conductores protónicos que operan por encima de cien grados no son tan numerosos como los anteriores, pero es posible encontrar también algunos ejemplos interesantes. Una de las estrategias más eficaces para obtener este tipo de material es incorporar moléculas portadoras de protones en el interior de los canales de los MOFs.³¹⁻³³ Otra estrategia habitualmente empleada consiste en la preparación de compuestos con conductividad protónica intrínseca.^{34,35} En último lugar, debemos destacar que hay también algún ejemplo de material que presenta este fenómeno tanto a alta como baja temperatura.³⁶

Por lo que respecta a los conductores electrónicos, éstos encuentran aplicaciones como electrodos porosos, sensores, electrocatalizadores, etc. Para que este fenómeno tenga lugar es importante que en el compuesto haya presencia de electrones deslocalizados. En un trabajo llevado a cabo por nuestro grupo de investigación,³⁷ se prepararon dos compuestos diferentes, $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\text{phz})_3][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (phz = fenacina, X = Cl, Br) que exhiben conductividad electrónica como resultado de la presencia de un electrón que está desapareado entre los dos centros de Fe(II) y Fe(III) en la estructura. Sin embargo, los electrones pueden sufrir también esta deslocalización en los ligandos. Este fenómeno es fácilmente observable en materiales que presenten ligandos radicalarios en su estructura.^{38,39}

Un campo cuyo interés está creciendo en los últimos años es la búsqueda de polímeros de coordinación y MOFs que presenten luminiscencia. Tanto los centros metálicos como los ligandos pueden afectar a los procesos de luminiscencia, proporcionándonos una gran variedad de posibilidades para modular esta interesante propiedad.⁴⁰ Es posible que una de las estrategias más usadas en este ámbito sea el uso de metales pertenecientes a las tierras raras. En un trabajo previo, se preparó una serie de polímeros de coordinación 1D con

fórmula $\{[Ln_3(\text{bidc})_4(\text{phen})_2(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($Ln = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Tb}$) ($\text{bidc} =$ dianión del ácido bencimidazol-5,6-dicarboxílico, $\text{phen} =$ 1,10-fenantrolina).⁴¹ En este estudio, los autores vieron que estos materiales presentan emisión en el azul para el Gd, rojo para el Eu y verde para el Tb. Además, mediante experimentos de dopado, vieron que era posible modular esta emisión. Pero la emisión luminiscente no es algo exclusivo de los lantanoides, sino que también se ha observado en compuestos con metales de transición y metales de otros bloques.^{42,43} Una última estrategia para la obtención de materiales luminiscentes es la introducción de moléculas huésped que exhiban esta propiedad en el interior de los espacios vacíos de los MOFs. Esto puede ser conseguido *in situ* o mediante una modificación post-sintética.⁴⁴

La quiralidad es otra propiedad de gran interés en los polímeros de coordinación gracias a que este tipo de materiales puede ser utilizado en dispositivos ópticos o en aplicaciones como la separación enantiomérica o la síntesis de otros productos quirales.⁴⁵⁻⁴⁷ Los polímeros de coordinación homoquirales pueden ser sintetizados mediante diferentes procedimientos: resolución espontánea a partir de precursores aquirales,⁴⁸ utilización de coligandos enantiopuros con el fin de dirigir el proceso hacia una cristalización homoquiral⁴⁹ y, en último lugar, mediante el empleo de ligandos quirales (Figura I.6).⁵⁰ Un ejemplo muy interesante de las aplicaciones potenciales de este tipo de materiales lo encontramos en un trabajo desarrollado por Wenbin Lin y colaboradores.⁵¹ En este trabajo se describe una familia de MOFs quirales en la que los tamaños de los poros varían y se estudió su utilidad en la catálisis de la epoxidación asimétrica de una serie de olefinas. Estas reacciones dieron lugar a más de un 92 % de exceso enantiomérico y se observó que, además, las velocidades de reacción guardan una dependencia con el tamaño de los canales.

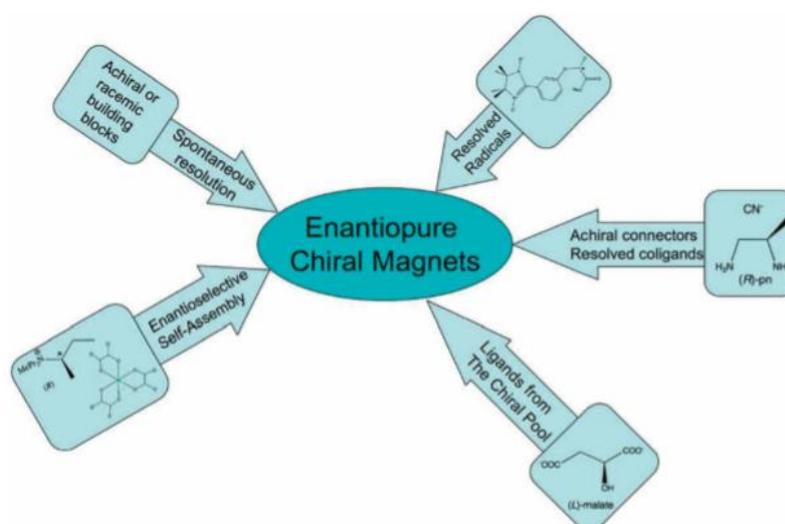


Figura I.6. Estrategias para la preparación de polímeros de coordinación quirales.

1.3. Estrategias de síntesis de polímeros de coordinación y MOFs

Podemos encontrar en la bibliografía bastantes y variadas maneras de preparar polímeros de coordinación o MOFs. Una de las más sencillas es la conocida como síntesis directa (Figura I.7). Este tipo de síntesis consiste en mezclar los reactivos en las proporciones adecuadas y en el disolvente adecuado en un determinado recipiente. Es habitual calentar y/o agitar la mezcla con el fin de facilitar el avance de la reacción. Cuando ha transcurrido el tiempo necesario, se detiene el calentamiento y la agitación y, en muchas ocasiones, se procede a evaporar el disolvente con el objetivo de obtener monocristales del producto de la reacción.

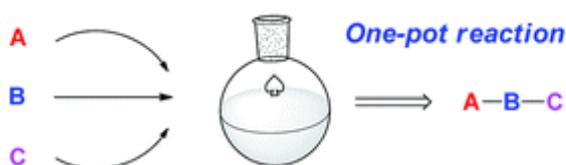


Figura I.7. Esquema de una síntesis directa.

Por otro lado, uno de los métodos de síntesis más empleados en la actualidad es el solvotermal. Este método se caracteriza por el uso de elevadas temperaturas y presiones en recipientes sellados conocidos como autoclaves. La mayoría de ocasiones se hace uso de temperaturas superiores incluso al punto de ebullición del disolvente empleado. Gracias a esta técnica, es posible obtener compuestos que no sería posible sintetizar en condiciones regulares. Sin embargo, es habitual también obtener una mezcla de fases o productos como resultado final.

La síntesis electroquímica ofrece una interesante y eficiente alternativa para preparar compuestos con propiedades electroquímicas. Este procedimiento se emplea en muchas ocasiones para el crecimiento de recubrimientos basados en polímeros de coordinación.⁵² Para que estos procesos tengan lugar son necesarias especies que se reduzcan u oxiden originando productos estables que aparecen como una película en la superficie de un electrodo.

La síntesis sonoquímica puede ser también muy interesante en algunas ocasiones. Esto se debe a que esta estrategia sintética es capaz de reducir los tiempos de cristalización en comparación con otras, además de favorecer una nucleación homogénea.⁵³ La razón que justifica estas observaciones es el crecimiento y colapso de una burbuja en el líquido que da lugar a altas presiones y temperaturas locales.

Por otra parte, la síntesis mecanoquímica consiste en la molienda de los materiales de partida en ausencia de disolvente alguno. Con esta técnica es posible romper los enlaces intermoleculares, provocando un incremento en la reactividad de los compuestos. Los

productos obtenidos de este modo tienen una gran pureza gracias a la ausencia de disolventes. Sin embargo, no es sencillo obtener monocristales de una calidad apropiada.

Finalmente, tenemos la síntesis mediante difusión lenta, el método que más emplearemos a lo largo de la presente Tesis (Figura I.8). Esta estrategia se basa en la difusión lenta de los reactivos disueltos en disolventes con diferentes densidades. En primer lugar, se deben preparar las disoluciones con los reactivos de partida en diferentes disolventes (o mezclas de disolventes). A continuación, estas disoluciones se introducen en finos tubos de vidrio en orden decreciente de densidad. Después, se ha de mantener el conjunto en reposo durante el tiempo necesario (semanas o meses) para que se produzca la difusión de los precursores y aparezca el producto final. Este método permite obtener cristales de una elevada calidad para su posterior resolución estructural. Sin embargo, además de los largos tiempos requeridos, el rendimiento del proceso no suele ser muy elevado.^{5,8,15,37}

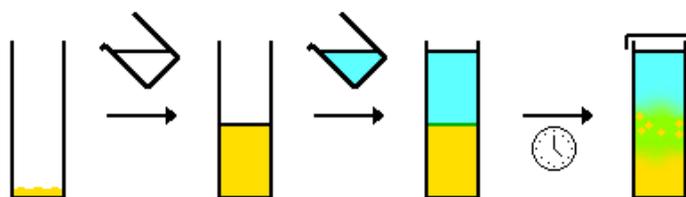


Figura I.8. Síntesis mediante difusión lenta.

2. 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona (dhbq) y sus derivados. El ligando anilato.

Presentamos ahora el ligando en torno al cual tratará la presente Tesis: el ligando 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona (dhbq) y sus derivados 3,6-disustituídos (anilatos, $C_6O_4X_2^{2-}$, con $X = H, Cl, Br, \dots$) (Figura I.9). Mediante el empleo de este ligando se ha preparado una gran variedad de compuestos con propiedades magnéticas, entre muchas otras, que repasaremos a continuación. El interés de este ligando radica en que es fácil de modificar mediante la funcionalización de su grupo $-X$. Estas modificaciones afectan a la densidad electrónica presente en el anillo y, por esta razón, cuando el ligando conecta dos centros metálicos entre sí, la intensidad del acoplamiento magnético entre ellos varía también.⁸ Otra propiedad interesante del ligando anilato es que es capaz de coordinar a los metales del mismo modo bis-bidentado que el oxalato ($C_2O_4^{2-}$) (Figura I.10).⁵⁴ Finalmente, debemos mencionar que este ligando posee propiedades redox interesantes que dan lugar a muchas posibilidades adicionales a la hora de modular las propiedades magnéticas de los materiales de los que forma parte.^{38,39}

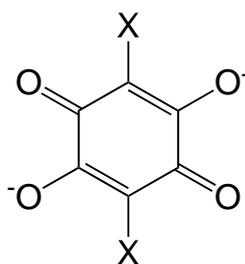


Figura I.9. El ligando anilato.

Aunque el ligando anilato puede coordinar iones metálicos de diferentes maneras, la más común es la bis-bidentada (Figura I.10).⁵⁵ La variedad de estructuras y compuestos que este ligando puede generar es amplia y diversa, así que vamos a repasar algunas de las más significativas.

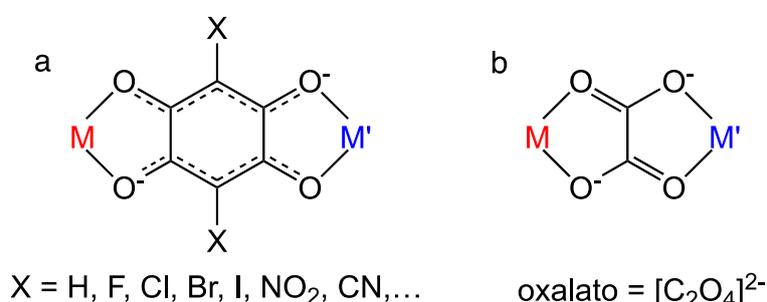


Figura I.10. Modo de coordinación bis-bidentado de los ligando anilato (a) y oxalato (b).

Uno de los precedentes más significativos en el campo de los imanes moleculares lo constituye el trabajo llevado a cabo por Okawa y colaboradores en 1992.⁵⁴ En este trabajo los autores presentaron una familia de compuestos formulada como (NBu₄)[M^{II}Cr(C₂O₄)₃] (M^{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Zn y Cu) con temperaturas de ordenamiento magnético comprendidas entre 19 y 48 K. En estos materiales los cationes tienen especial importancia ya que influyen en la dimensionalidad de la estructura y añaden propiedades adicionales como la quiralidad,⁵⁶ conductividad protónica...⁵⁷

Los ligandos anilatos son similares a los oxalatos en el modo en que coordinan los iones metálicos (Figura I.10). Sin embargo, la principal diferencia entre unos y otros radica en que los anilatos son ligandos mucho mayores, por lo que éstos generan canales y cavidades mucho mayores. Al igual que se observa con los oxalatos, una de las estructuras más interesantes que forman los anilatos consiste en capas hexagonales con topología de panal de abeja. Hay numerosos ejemplos descritos en la bibliografía de esta estructura tanto con lantanoides como con metales de transición.⁵⁸⁻⁶² Las capas en estas estructuras pueden ser neutras o bien aniónicas, y en este último caso se precisa de cationes que compensen la carga total. En estos compuestos se produce un acoplamiento magnético entre los centros metálicos a través del ligando anilato puente. Esto se traduce en que si tenemos materiales con fórmula [M^{III}M^{III}(C₆O₄X₂)₃] (donde ambos metales son equivalentes) observaremos un

ordenamiento antiferromagnético. Sin embargo, si tenemos un compuesto heterometálico formulado como $[M^II M^III(C_6O_4X_2)_3]$, probablemente observaremos un ordenamiento ferrimagnético entre los metales a causa de que sus espines no se cancelan por completo. Otra posibilidad consiste en la modificación del grupo -X del ligando, que conllevará, a su vez, una variación en la temperatura de ordenamiento (T_c) del compuesto (Figura I.11).⁸ Esta es, de hecho, una de las principales ventajas que el ligando anilato tiene sobre el oxalato.

Con los ligandos anilato se han preparado complejos de coordinación mononucleares con fórmula $A_3[M(C_6O_4X_2)_3]$ ($A = PPh_4^+$, NBu_4^+ , PBu_4^+ , PPh_3R^+ ($R = Et$ y Pr), $NHep_4^+$; $M = Cr(III)$, $Fe(III)$ y $Ga(III)$; $X = Cl, Br, I, NO_2...$).^{63,64} En estos complejos el centro metálico se encuentra coordinado por tres ligandos anilato en una geometría de coordinación octaédrica (Figura I.12). Estos complejos son quirales, sin bien, ambos enantiómeros, Δ y Λ , se encuentran presentes en el compuesto obtenido, salvo en unos pocos casos, con el catión PPh_3Et^+ , que cristalizan en una mezcla de cristales quirales con un solo enantiómero debido a la presencia de hasta seis interacciones anión-catión de tipo $\pi-\pi$ (Figura I.12).⁶⁴ Las propiedades magnéticas observadas corresponden a los iones $Fe(III)$ y $Cr(III)$ (según el caso) aislados que presentan un comportamiento paramagnético.

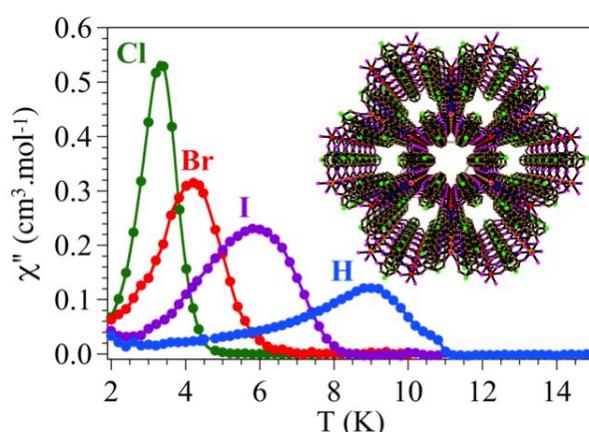


Figura I.11. Variación de la susceptibilidad magnética fuera de fase con el sustituyente X del ligando anilato.

Por otro lado, se ha estudiado también la posibilidad de cambiar el grupo X de este tipo de compuestos.⁶⁵ En concreto, se ha analizado la sustitución de un Cl por un CN. Esta modificación conlleva una variación en las propiedades electrónicas del material que, a su vez, origina una luminiscencia que puede ser estudiada en detalle. Este nuevo ligando, el clorociananilato, ha formado complejos mononucleares con $Cr(III)$, $Fe(III)$ y $Al(III)$ y con los cationes PPh_4^+ y NBu_4^+ . En lo referente al magnetismo de dichos productos, todos ellos muestran el característico comportamiento paramagnético esperado en los complejos mononucleares.

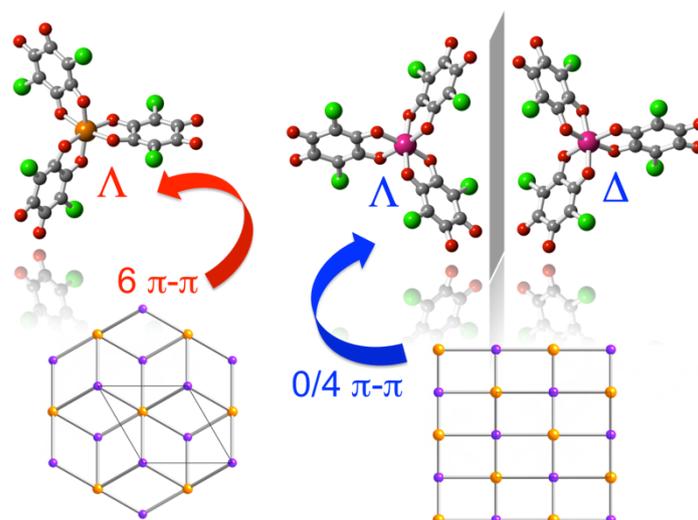


Figura I.12. Complejos mononucleares de tipo $[M^{III}(C_6O_4X_2)_3]^{3-}$ en cristales quirales (izquierda) o racémicos (derecha) en función del número de interacciones π - π anión-catión.

Otro trabajo de interés fue publicado en 2014 por nuestro grupo de investigación.⁶⁶ En este estudio se presentó un material con el dador orgánico bis(etilenditio)tetratiofulvaleno (ET), formulado como $(ET)_6[Fe(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot H_2O_{1.5} \cdot (CH_2Cl_2)_{0.5}$. El interés del ET radica en que proporciona conductividad eléctrica al material. El producto muestra una estructura en capas y un valor de conductividad eléctrica a temperatura ambiente de 10 S cm^{-1} . Además, se observó un comportamiento de semiconductor a temperaturas inferiores a 340 K.

Podemos encontrar otro ejemplo con el ET en el trabajo llevado a cabo por Avarvari y colaboradores.⁶⁷ La electrocristalización del ET en presencia del anión paramagnético $[Fe(C_6O_4(CN)Cl)_3]^{3-}$ se llevó a cabo mediante diferentes proporciones y mezclas de disolventes. De este modo, se obtuvieron dos sistemas diferentes formulados como $(ET)_4[Fe(C_6O_4(CN)Cl)_3] \cdot 3H_2O$ y $(ET)_5[Fe(C_6O_4(CN)Cl)_3]_2 \cdot 2CH_3CN$. Estos productos presentan unas estructuras poco comunes basadas en capas en las que las unidades orgánicas e inorgánicas se encuentran mezcladas. Además, presentan un comportamiento de semiconductores con conductividades a temperatura ambiente de $6 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ y $1 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ respectivamente.

En un trabajo muy reciente llevado a cabo por nuestro grupo de investigación,⁶⁸ se presenta un compuesto mononuclear con fórmula $[NBu_4][Fe(bpp)_2][Cr(C_6O_4Br_2)_3] \cdot 2.5H_2O$ ($bpp = 2,6$ -bis(pirazol-3-il)piridina). En este compuesto encontramos el catión $[Fe(bpp)_2]^{2+}$, que confiere al material interesantes propiedades magnéticas basadas en la transición de espín (o *spin-crossover*, SCO). En este compuesto, se observó que la pérdida de las moléculas de agua presentes resulta en una transición del grupo espacial $P2_1/n$ al grupo espacial Pn , además de en una modificación de las características de la transición de espín en el material resultante (incremento en la temperatura de transición y aparición de una histéresis, entre otras diferencias).

Además de todos estos complejos mononucleares, los anilatos también ofrecen la oportunidad de preparar compuestos polinucleares. Un ejemplo de ello son los ampliamente estudiados polímeros de coordinación 1D, o cadenas. Estas se forman cuando los iones metálicos se coordinan por dos ligandos anilato mientras que las posiciones restantes son ocupadas por moléculas de disolvente u otros ligandos terminales. Un caso de este tipo figura en el artículo publicado por Kitagawa y colaboradores en 2001, en el que se preparó un compuesto con fórmula $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)(\text{terpy})]$ (terpy = terpiridina).⁶⁹ Este polímero consiste en cadenas infinitas de Mn(II) unidos mediante ligandos cloranilato en forma de zig-zag y situándose las terpiridinas entre las cadenas consecutivas.

Otro ejemplo interesante fue descrito por Clemente y colaboradores.⁷⁰ En este trabajo se preparó un material formado por cadenas aniónicas con fórmula $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]^{3-}$ rodeadas por moléculas de disolvente, iones cloruro y cationes $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tren}(\text{imid})_3)]^{2+}$. El principal interés de este material consiste en que en él se observa transición de espín. Las medidas de propiedades magnéticas muestran que la mitad de los centros de Fe(II) efectúan una gradual y completa transición desde los 280 hasta los 90 K. Esta propiedad, además, coexiste con la presencia de un ordenamiento magnético por debajo de 2.5 K (Figura I.13).

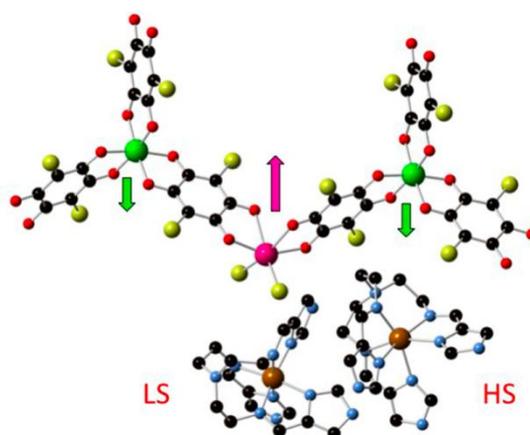


Figura I.13. Estructura del anión $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]^{3-}$ y el catión $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tren}(\text{imid})_3)]^{2+}$, con coexistencia de ordenamiento magnético y transición de espín.

Entre los polímeros de coordinación bi- y tridimensionales, podemos citar como ejemplo un estudio llevado a cabo por nuestro grupo de trabajo.⁷¹ En este estudio se combinaron complejos mononucleares basados en el ligando anilato con iones metálicos alcalinos. Como resultado se obtuvieron dos estructuras 2D formadas por capas hexagonales con topología de panal de abeja formuladas como $[\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3]^{2-}$. Estas capas, junto con los cationes $(\text{PBU}_3\text{Me})^+$ y $(\text{PPh}_3\text{Et})^+$ dieron lugar a los compuestos $(\text{PBU}_3\text{Me})_2[\text{NaCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]$ y $(\text{PPh}_3\text{Et})_2[\text{KFe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3](\text{dmf})_2$ (dmf = N,N-dimetilformamida). En este trabajo también se obtuvieron estructuras 3D con la fórmula $(\text{NEt}_3\text{Me})[\text{Na}(\text{dmf})][\text{NaFe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ y $(\text{NBu}_3\text{Me})_2[\text{NaCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]$. Estos compuestos son paramagnéticos y constituyen los

primeros ejemplos de redes de tipo $[M^I M^{III} (C_6O_4X_2)_3]^{2-}$ y el primer caso de polimorfismo en redes 2D y 3D con anilatos (Figura I.14).

El primer ejemplo de red 2D basada en anilatos fue descrito en 1986 por Robl y colaboradores.⁷² En este trabajo, los autores obtuvieron los compuestos $Na_2(H_2O)_{24}[M_2(dhbq)_3]$ ($M = Mn^{2+}, Cd^{2+}$). Ambos presentan la misma estructura, que consiste en un ion metálico con geometría de coordinación octaédrica que da lugar a una red en forma de panal de abeja en la que las capas adyacentes están unidas mediante enlaces de hidrógeno. Además, la estructura presenta canales ocupados por iones de sodio.

Por otro lado, el primer polímero de coordinación 2D con el ligando anilato y metales de las tierras raras fue publicado en 1996 por Robson y colaboradores.⁷³ En este artículo se describe la preparación de $Ce_2(dhbq)_3 \cdot 24H_2O$. Este material presenta la típica estructura en forma de panal de abeja con sus iones metálicos nonacoordinados por los seis átomos de oxígeno pertenecientes a los ligandos dhbq y otros tres átomos de oxígeno pertenecientes a moléculas de agua. Se observa también una unión entre capas no consecutivas a través de celdas dodecaédricas de fórmula $Ce_2(H_2O)_{18}$ (Figura I.15).

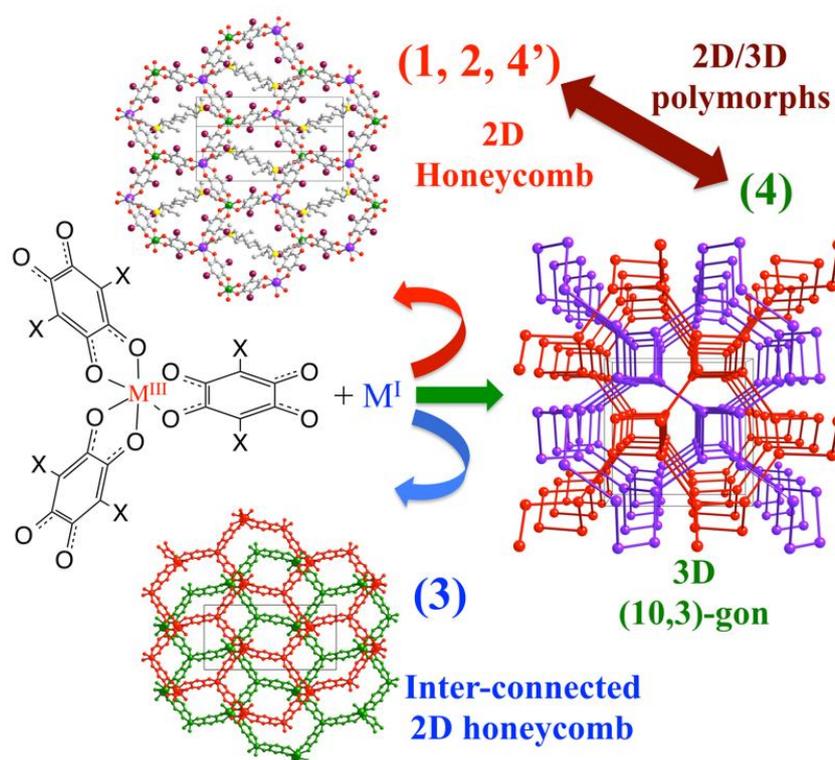


Figura I.14. Estructuras de las redes 2D y 3D heterometálicas de tipo $[M^I M^{III} (C_6O_4X_2)_3]^{2-}$.

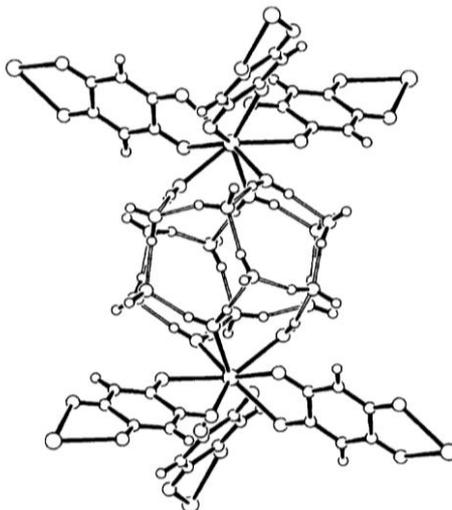


Figura I.15. Cluster dodecaédrica, $Ce_2(H_2O)_{18}$, a través de la cual se produce la unión entre capas no consecutivas del compuesto $Ce_2(dhbq)_3 \cdot 24H_2O$.

Posteriormente, en el año 2002, Robson y su equipo completaron la familia de compuestos 2D con metales de tierras raras que iniciaron en 1996.⁵⁸ En este nuevo estudio, se prepararon y caracterizaron nuevos materiales formulados como $Ln_2(dhbq)_3 \cdot 24H_2O$ ($Ln = Y, La, Ce, Gd, Yb$ y Lu). De nuevo se observó en estos la presencia de celdas dodecaédricas, $Ln_2(H_2O)_{18}$. Se apreció también que el tamaño del lantanoide no afecta a la estructura del producto final. Sin embargo, si el ligando $dhbq$ se sustituye por el cloranilato, $(C_6O_4Cl_2)^{2-}$, la serie presentada sufre una importante variación en la que hay presente hasta 4 tipos diferentes de estructuras. Posteriormente, nuestro grupo completó las series con $dhbq$ y cloranilato para todos los lantanoideos y preparó la serie completa con bromanilato $(C_6O_4Br_2)^{2-}$, donde se demuestra que el tamaño del lantanoide influye en el índice de coordinación y en la disposición de los anilatos alrededor del metal. Recientemente este estudio se ha extendido a otros disolventes como dmf , $dmsO$,... que actúan como coligandos.⁶²

En 2004 se presentó un nuevo estudio en el que los autores hacen uso de la molécula de fenacina como plantilla.⁵⁹ La fenacina contiene átomos de nitrógeno capaces de formar enlaces de hidrógeno con moléculas de agua para dar lugar al catión $[(H_3O)(phz)_3]^+$ ($phz =$ fenacina) (Figura I.16). Con este catión se preparó la familia de compuestos con fórmula $[(H_3O)_2(phz)_3][M_2(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot 2CH_3COCH_3 \cdot 2H_2O$ ($M = Cu, Cd, Zn$ y Co) cuya estructura consiste en capas 2D empaquetadas de forma eclipsada originando canales que guardan en su interior moléculas de disolvente (agua y acetona).

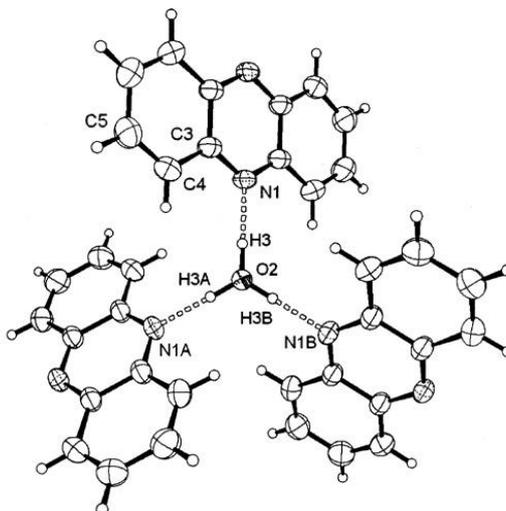


Figura I.16. El catión $[(H_3O)(phz)_3]^+$.

Todas estas redes preparadas con fenacina son homometálicas. Las primeras redes heterometálicas (de tipo $[Mn^{II}Cr^{III}(C_6O_4X_2)_3]^-$ y $[Mn^{II}Fe^{III}(C_6O_4X_2)_3]^-$) fueron preparadas en 2013 por nuestro grupo.⁸ Además de estas redes heterometálicas con metales di- y trivalentes, también se han preparado redes heterometálicas con metales mono- y trivalentes de tipo $[M^I M^{III}(C_6O_4X_2)_3]^{2-}$ ya mencionadas previamente.^{71,74}

La gran ventaja de las redes heterometálicas de tipo $[M^I M^{III}(C_6O_4X_2)_3]^-$ es la posibilidad de obtener un ordenamiento magnético.⁶¹ Como ya se ha mencionado, en un trabajo anterior de nuestro grupo de investigación, se preparó una amplia serie de compuestos con fórmula $A[M^I M^{III}(C_6O_4X_2)_3] \cdot G$ ($A = [(H_3O)(phz)_3]^+$ ($phz =$ fenacina) o NBu_4^+ ; $M^{III} = Cr, Fe$; $M^I = Mn, Fe, Co, etc.$; $X = Cl, Br, I, H$; $G =$ agua o acetona).⁸ La estructura de estos materiales consiste en capas aniónicas de fórmula $[M^I M^{III}(C_6O_4X_2)_3]^-$ y cationes que, además de compensar la carga, actúan como plantilla en la formación de la estructura final. Las capas aniónicas y catiónicas, con topología de panal de abeja, se alternan sucesivamente. Se observó que en los casos en que el catión $[(H_3O)(phz)_3]^+$ estaba presente las capas se superponían de un modo eclipsado, originando canales hexagonales con las moléculas de disolvente en su interior (Figura I.17.a). Por otra parte, aquellos que presentaban el catión NBu_4^+ daban lugar a un empaquetamiento alternado de las capas sucesivas que impide la formación de los canales (Figura I.17.b). En lo referente a las propiedades magnéticas de estos materiales, se vio que poseen un ordenamiento ferrimagnético que se puede modular en función del grupo X del anilato. Esto se debe a que la electronegatividad de este sustituyente afecta a la densidad electrónica del anillo del anilato y, en consecuencia, a la intensidad del acoplamiento entre los iones metálicos. En concreto, se observó que cuanto más electronegativo es el grupo X menor es la T_c del compuesto ya que, al haber menos densidad electrónica en el ligando, menor es la intensidad del acoplamiento entre los metales (Figura I.18).

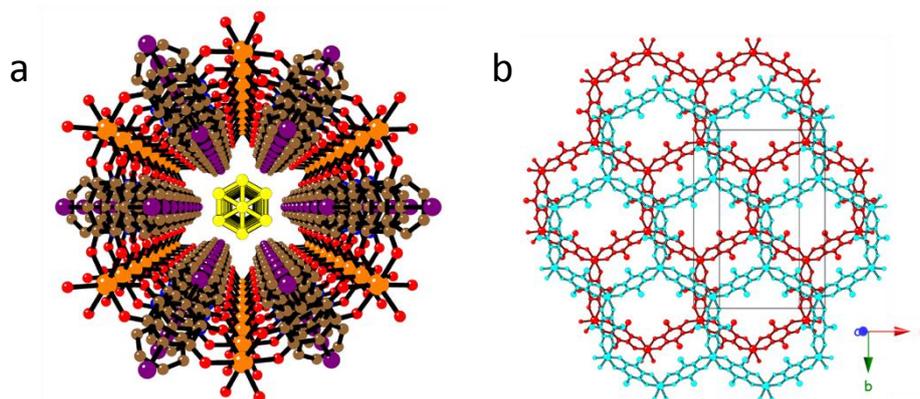


Figura I.17. (a) Canales hexagonales en los compuestos $[(\text{H}_3\text{O})(\text{phz})_3][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3]\cdot\text{G}$. (b) Capas alternadas en los compuestos $(\text{NBu}_4)[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3]\cdot\text{G}$.

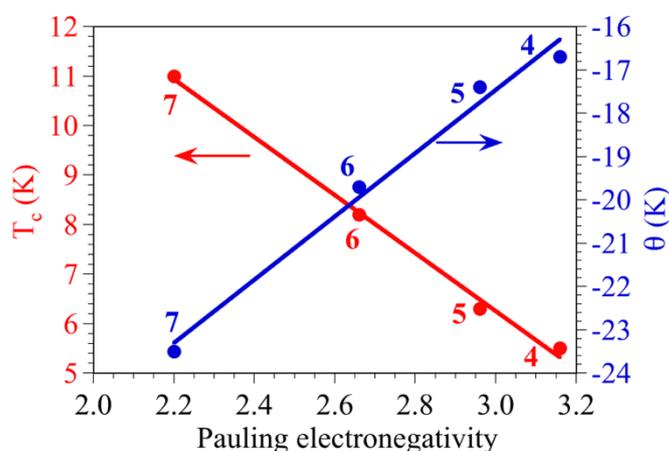


Figura I.18. Variación de la temperatura de ordenamiento y la Temperatura de Weiss (θ) en función de la electronegatividad del grupo X en las redes $(\text{NBu}_4)[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3]\cdot n\text{Me}_2\text{CO}$ con X = H (7), I (6), Br (5) y Cl (4).

Una posibilidad interesante en estas redes consiste en mantener el ordenamiento magnético y tratar de añadir una nueva propiedad mediante un catión funcional. De esta manera sería posible obtener materiales multifuncionales basados en el ligando anilato. A continuación, repasaremos algunos de estos materiales con el fin de proporcionar una visión general de las posibilidades que existen.

Un ejemplo reciente lo constituye el compuesto $[\text{TAG}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4(\text{CN})\text{Cl})_3]$ (TAG = tris(amino)-guanidinio).⁷⁵ Este compuesto 2D de valencia mixta presenta ordenamiento magnético por debajo de 4 K además de comportamiento semiconductor con un valor de conductividad de hasta $2 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$.

Podemos encontrar otro caso de material multifuncional en un estudio muy reciente.⁷⁶ En este artículo, los autores presentan un nuevo polímero de coordinación 2D formulado como $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{F}_2)_3]\cdot 5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Este material presenta ordenamiento ferromagnético además de una lenta relajación magnética. Además, el análisis mediante diferentes técnicas

del estado de oxidación y de la deslocalización electrónica reveló la naturaleza de valencia mixta de este compuesto. Las medidas de conductividad mostraron que el valor a 300 K es de $1.8 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. Finalmente, los autores observaron que cuando este polímero de coordinación se expone al aire se produce la formación de un heptahidrato con propiedades magnéticas diferentes.

Por otro lado, Clemente y colaboradores describieron una familia de compuestos con magnetismo y conductividad protónica formados por redes aniónicas de Mn(II) y Cr(III).⁷⁷ Los compuestos $(\text{Me}_2\text{NH}_2)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Et}_2\text{NH}_2)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]$ y $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ presentan ordenamiento ferrimagnético mientras que $[(\text{Et})(i\text{-Pr})_2\text{NH}][\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot (\text{CHCl}_3)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ presenta un comportamiento metamagnético en contacto con el disolvente y ordenamiento ferrimagnético en el caso de la muestra desolvatada.

Por otra parte, los complejos con transición de espín están siendo muy estudiados en la actualidad y, por esta razón, es posible encontrar muchos ejemplos de ellos en la literatura.^{20,78-80} La familia de capas aniónicas mencionada en el párrafo anterior se ha utilizado en combinación con cationes que presentan el fenómeno de la transición de espín: $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{sal}_2\text{-trien})]^+$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(4\text{-OH-sal}_2\text{-trien})]^+$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{sal}_2\text{-epe})]^+$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(5\text{-Cl-sal}_2\text{-trien})]^+$ y $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tren}(\text{imid})_3)]^{2+}$. Estos complejos catiónicos se insertaron entre las capas aniónicas. En el caso de los cuatro primeros, los autores obtuvieron capas con la estructura de panal de abeja y con poros que en su interior albergan moléculas de disolvente. En el caso del último de los complejos de Fe(II), la estructura que se obtuvo fue diferente, pues consistía en cadenas 1D, rodeadas por los cationes, formuladas como $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]^{3-}$. El estudio del magnetismo de estos materiales mostró que los cuatro primeros presentan un ordenamiento ferrimagnético a largo alcance con temperaturas de ordenamiento comprendidas entre 9.8 y 10.4 K. En el caso de los tres primeros, además, la mayoría de los iones de Fe(III) se encuentran en configuración de alto espín mientras que en el compuesto con el catión $[\text{Fe}^{\text{III}}(5\text{-Cl-sal}_2\text{-trien})]^+$ la mayor parte de centros de Fe(III) presentan configuración de bajo espín. En último lugar, en el compuesto con el catión $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tren}(\text{imid})_3)]^{2+}$ la mitad de los cationes insertados experimentan una transición de espín gradual desde temperaturas de 280 K hasta 90 K. Este compuesto, además, posee ordenamiento magnético por debajo de 2.6 K.⁸⁰

Encontramos otro ejemplo de materiales con transición de espín en un trabajo publicado por Coronado y colaboradores.⁸¹ En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron los compuestos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac}_2\text{-trien})][\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac}_2\text{-trien})][\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $[\text{Ga}^{\text{III}}(\text{acac}_2\text{-trien})][\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$. La estructura de éstos consiste en redes 2D con la típica disposición en forma de panal de abeja. Sin embargo, una notable diferencia con anteriores estructuras comentadas es que en estos materiales los cationes se localizan en el interior de los canales hexagonales en lugar de en el espacio interlamilar (Figura I.19). Esto conlleva, a su vez, una disminución en la separación

entre capas. Las propiedades magnéticas de estos compuestos muestran la presencia de un ordenamiento ferrimagnético de largo alcance con una T_c de aproximadamente 11 K. Por otro lado, los centros de Fe(III) de los cationes permanecen en el estado de espín alto. Las capas de estos compuestos, además, interactúan entre ellas mediante fuerzas débiles de Van der Waals. Como consecuencia, es posible exfoliar estos materiales obteniendo capas con menos de 2 nm de grosor.

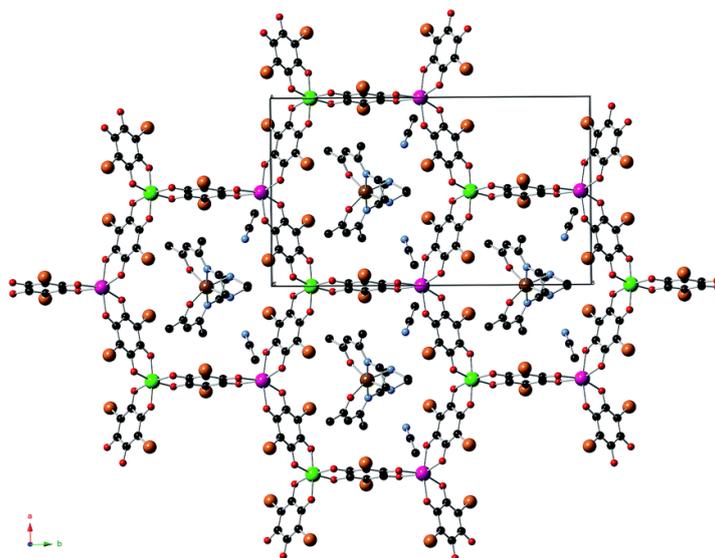


Figura I.19. Proyección de $[Fe^{III}(acac_2-trien)][Mn^{II/III}(C_6O_4Br_2)_3](CH_3CN)_2$ en el plano ab .

No obstante, no sólo se han llevado a cabo exfoliaciones de compuestos formados por capas neutras. Hay también ejemplos en la bibliografía de capas aniónicas con cationes entre ellas que se han conseguido exfoliar hasta obtener fracciones de apenas 7 nm de espesor.³⁷

Por otra parte, encontramos un trabajo interesante llevado a cabo recientemente por Harris y su equipo que mostró que es también posible llevar a cabo un intercambio de ligando post-sintético en una red basada en el ligando anilato.⁸² En este estudio, se trabajó con los compuestos $(Me_2NH)_2[M_2(C_6O_4Cl_2)_3]$ ($M = Zn, Mn$). Tras exponerlos a una disolución de 2,5-diamino-3,6-dibromo-1,4-benzoquinona o 2,5-diamino-3,6-dicloro-1,4-benzoquinona, observaron por RMN, espectroscopia Raman y EDX que ambos ligandos (el de partida y el que se deseaba introducir) estaban presentes en el producto final. En el caso específico del compuesto con Zn, los autores vieron que los ligandos estaban, además, homogéneamente distribuidos en el cristal.

Además de modificaciones en el grupo X, el ligando anilato también puede ser modificado mediante reducción a las formas semiquinona y catecolato (Figura I.20).

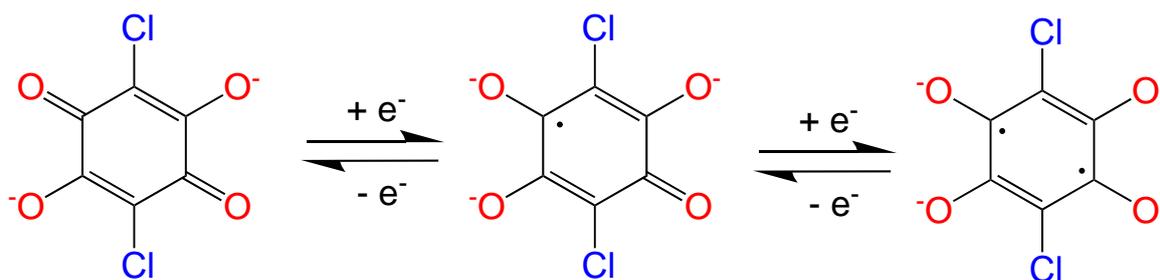


Figura I.20. Formas reducidas del ligando cloranilato ($C_6O_4Cl_2^{2-}$, izquierda): semiquinona ($C_6O_4Cl_2^{3-}$, centro) y catecolato ($C_6O_4Cl_2^{4-}$, derecha).

Así, en los últimos años se han publicado varios trabajos que estudian redes con anilatos reducidos parcial o totalmente. Uno de los primeros fue descrito por Long y colaboradores.³⁸ En este artículo, los autores muestran la preparación y caracterización de un compuesto formado por iones de Fe(III) unidos mediante ligandos anilato radicalarios, $(NBu_4)_2[Fe^{III}_2(dhbq)_3]$. Este compuesto consiste en dos redes 3D interpenetradas de quiralidades opuestas (Figura I.21). Los cationes NBu_4^+ se ubican en el interior de los poros y parecen tener un papel importante en la formación de la estructura. Este compuesto presenta un comportamiento de semiconductor con una conductividad a temperatura ambiente de $1.6(1) \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$.

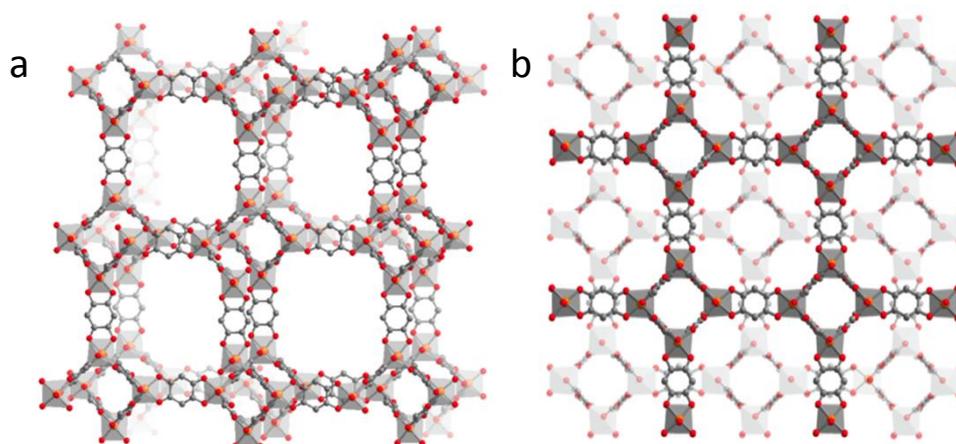


Figura I.21. (a) Vista de una de las dos redes quirales 3D en el compuesto $(NBu_4)_2[Fe^{III}_2(dhbq)_3]$. (b) Vista de las dos redes interpenetradas.

Posteriormente, los autores trataron de efectuar la reducción química de este compuesto para alcanzar un control estequiométrico del estado de oxidación del ligando anilato. Para ello, trataron la muestra con naftalenuro de sodio en un proceso que originó $(Na)_{0.9}(NBu_4)_{1.8}[Fe^{III}_2(dhbq)_3]$. En este producto, casi todos los ligandos se encuentran su forma semiquinona $(dhbq)^{3-}$, sin embargo, la conductividad del material descendió a $6.2(1) \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. Las medidas de susceptibilidad magnética de $(NBu_4)_2[Fe^{III}_2(dhbq)_3]$ muestran interacciones magnéticas intensas entre el metal y el radical que conducen a un ordenamiento magnético por debajo de 8 K. Esta temperatura es, no obstante, inferior a la que cabría esperar para sistemas de este tipo. Por debajo de 250 K, sin

embargo, los autores detectaron desviaciones importantes del comportamiento Curie-Weiss que han sido atribuidas a la competición entre las interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas, donde las interacciones ferromagnéticas son dominantes a elevadas temperaturas mientras que a bajas temperaturas el ordenamiento ferrimagnético domina el sistema. Por otra parte, en el segundo compuesto cabría esperar un incremento en la temperatura de ordenamiento a causa de la mayor presencia de ligandos radicalarios. Las medidas de susceptibilidad magnética con campo oscilante (AC) indican que esta red se ordena ferrimagnéticamente por debajo de 12 K.

Otro estudio interesante sobre sistemas de anilatos con ligandos radicalarios reducidos fue llevado a cabo por Harris y colaboradores.³⁹ En este estudio se describe un sistema con un acoplamiento magnético muy intenso entre los centros metálicos, además de con porosidad permanente. Este compuesto se formula como $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{dmf}$. La temperatura de ordenamiento del material es de 80 K y puede, además, modularse mediante el intercambio del disolvente presente en los canales hexagonales de la estructura (Figura I.22).

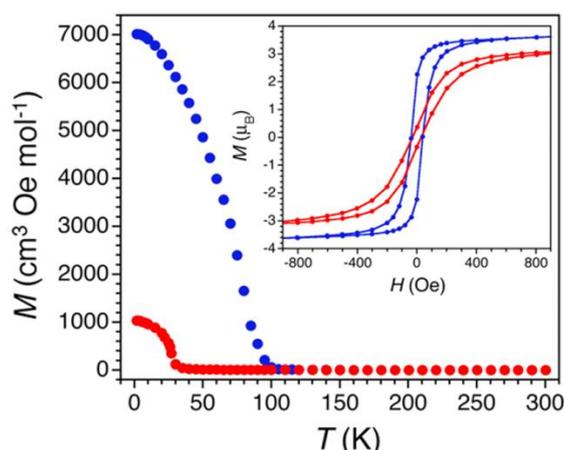


Figura I.22. Medidas de magnetización remanente de los compuestos $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{dmf}$ (azul) y $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (rojo).

La estructura consiste en capas en forma de panal de abeja con canales 1D que encierran en su interior moléculas de dmf. El procedimiento sintético se basa en la mezcla de una sal de Fe(II) y el ligando anilato. En este proceso tiene lugar la transferencia de un electrón del hierro al ligando, provocando que dos terceras partes de los anilatos estén reducidos: $(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)^{3-}$.

En un trabajo posterior realizado por el mismo equipo, se redujo en mayor medida el compuesto previamente mencionado, $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{dmf}$.⁸³ Se mezcló una suspensión del material en dmf con una disolución de cobaltoceno. El proceso que tiene lugar entonces consiste en una transferencia electrónica que origina un nuevo producto, $(\text{Cp}_2\text{Co})_{1.43}(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{1.57}[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 4.9\text{dmf}$. Los análisis estructurales y espectroscópicos se

efectuaron con el fin de probar la reducción del ligando anilato. La red obtenida mediante este tratamiento se formula como $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2^{3-})_3]^{3-}$. Esta reducción adicional provoca que la temperatura de ordenamiento crezca desde 80 K hasta 105 K (Figura I.23), uno de los valores más elevados obtenidos para un MOF. El compuesto, además, presenta conductividad electrónica a causa de los electrones deslocalizados en el sistema.

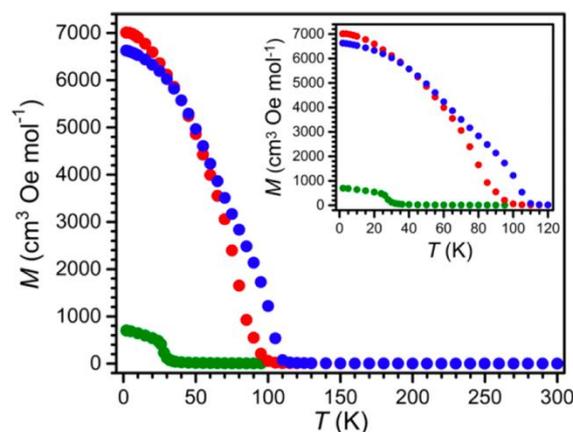


Figura I.23. Magnetización remanente para $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{dmf}$ (rojo), $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (verde) y $(\text{Cp}_2\text{Co})_{1.43}(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{1.57}[\text{Fe}_2\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 4.9\text{dmf}$ (azul).

Sin embargo, hay trabajos anteriores que ya describían compuestos con presencia de ligandos anilato reducidos. Uno de estos fue elaborado por S. Miller y colaboradores.⁸⁴ En este trabajo se describen los compuestos dinucleares con fórmula $[(\text{TPyA})\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2^{2-})\text{M}^{\text{II}}(\text{TPyA})]^{2+}$ (TPyA = tris(2-piridilmetil)amina; M = Co, Fe). Las formas reducidas de estas redes se obtuvieron por reacción de las mismas con una disolución de cobaltoceno para dar lugar a $[(\text{TPyA})\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2^{3-})\text{Co}^{\text{II}}(\text{TPyA})](\text{BF}_4) \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ y $[(\text{TPyA})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2^{3-})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPyA})](\text{BF}_4) \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$. Todos los productos se caracterizaron por cristalografía de rayos X, electroquímica, magnetismo y espectroscopia EPR.

Un trabajo relativamente reciente de Robson y su equipo muestra otro caso de red con ligandos cloranilato reducidos.⁸⁵ En este estudio, se preparó una amplia variedad de productos con fórmula $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{M}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn). En todos estos está presente la capa $[\text{M}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]^{2-}$ de tipo panal de abeja con topología (6,3). Los cationes NEt_4^+ se encargan de enlazar las capas dando lugar a canales perpendiculares a ellas (Figura I.24). El volumen vacío en estos materiales es de alrededor del 39 % y las moléculas de disolvente se pueden eliminar con facilidad de la estructura sin que esta colapse. Si nos centramos en el caso de la red con átomos de hierro, los autores llevaron a cabo estudios por espectroscopia para averiguar el estado de oxidación de metal y ligando. Estos estudios proporcionaron evidencias de que los ligandos cloranilato se encuentran presentes en la red como una mezcla entre los estados de oxidación -2 y -3.

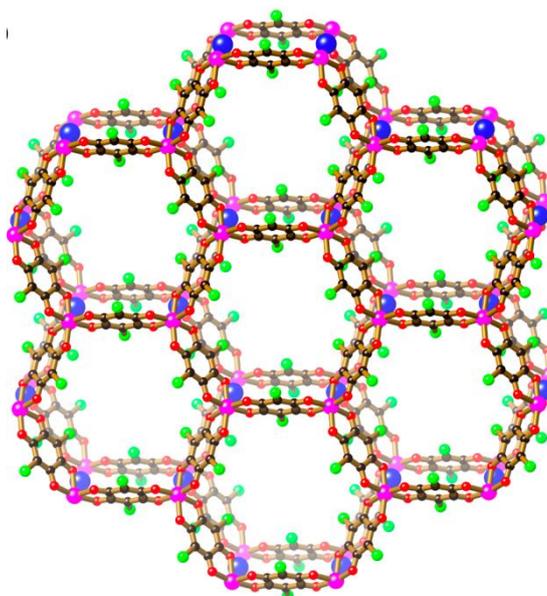


Figura I.24. Dos láminas, $[M_2(C_6O_4Cl_2)_3]^{2-}$, unidas mediante cationes NEt_4^+ (los átomos de nitrógeno se muestran como esferas azules).

En otro trabajo de Robson y su equipo se describe el compuesto $(NBu_4)_2[Fe_2(C_6O_4F_2)_3]$.⁸⁶ En este producto, la espectroscopia Mössbauer y los cálculos de suma de valencias de enlace indican que el estado de oxidación del hierro es cercano a +3. En concreto, los autores estiman que el estado de oxidación de los centros de hierro es de +2.72 mientras que el estado de oxidación promedio del ligando es -2.5. Así pues, se plantea como posible fórmula $(NBu_4)_4[Fe^{II}Fe^{III}_2(C_6O_4F_2^{2-})_3(C_6O_4F_2^{3-})_3]$. Este material no muestra ordenamiento a largo alcance, probablemente a causa de la competencia entre interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas. En un paso adicional, se trató el compuesto con naftaleno de litio en atmósfera inerte. Las medidas de ICP-OES revelaron la fórmula $Li_{0.27}\{(NBu_4)_2[Fe_2(C_6O_4F_2)_3]\}$. Las medidas de difracción de rayos X en polvo demostraron que este tratamiento no modificó significativamente la estructura del material.

En otro estudio publicado hace pocos años, Long y su equipo prepararon una serie de compuestos formulados como $(H_2NMe_2)_2[M_2(C_6O_4Cl_2)_3]$ ($M = Ti, V$) y $(H_2NMe_2)_{1.5}[Cr_2(dhbq)_3]$ ($dhbq = 2,5$ -dihidroxibenzoquinona).⁸⁷ Estos compuestos se sintetizaron y caracterizaron mediante métodos magnéticos, espectroscópicos y electroquímicos. Las redes con Ti y V se prepararon a partir de la reacción de la sal del metal en su estado de oxidación +2 junto con el ácido cloránico. Como resultado, se produce una transferencia electrónica entre el metal y el ligando que da lugar a un producto final en el que los anillos se encuentran reducidos. En la red con el ión Cr(III), no obstante, no se hizo uso de ninguna sal de Cr(II) a causa de la baja cristalinidad de los productos obtenidos mediante esta estrategia. En este caso, la reducción del ligando se alcanzó a través de la formación del formiato de dimetilamonio, originado por la hidrólisis del dmf. Este producto actúa como un agente reductor. Estos

materiales, además, se observó que son isoestructurales con los publicados (y mencionados anteriormente) por Harris y su equipo.³⁹

El espectro IR de la red con cromo muestra que la banda $\nu_{C=O}$, perteneciente al ligando, aparece con dos señales diferentes, una a 1540 cm^{-1} y otra a 1450 cm^{-1} . Este hecho sugiere que, probablemente, los estados de oxidación -2 y -3 del ligando estén localizados en la estructura: $(\text{H}_2\text{NMe}_2)_{1.5}[\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{dhbq}^{2-})_{1.5}(\text{dhbq}^{3-})_{1.5}]$. En la red con titanio, la banda $\nu_{C=O}$ del anilato aparece a 1404 cm^{-1} , un valor muy bajo que sólo puede ser explicado mediante la presencia de ligandos dirreducidos $(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)^{4-}$ en la estructura. Esto es posible si se considera que el Ti(III) puede seguir actuando como reductor. Con esta consideración en cuenta, los autores propusieron para este material la fórmula $(\text{H}_2\text{NMe}_2)_2[\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2^{3-})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2^{4-})]$. En el compuesto de vanadio, una amplia banda de absorbancia enmascara la mayor parte de las bandas de vibración que tienen lugar en la región del infrarrojo estudiada (Figura 1.25). Los autores justifican esta observación mediante un estado de valencia mixta completamente deslocalizado.

En lo referente al magnetismo, ninguno de estos compuestos presenta ordenamiento a largo alcance. En el caso del Ti, los centros metálicos no poseen espín para que se produzca el acoplamiento. En el caso del V, los autores sugieren que podría tener lugar un bloqueo del espín a causa de la naturaleza covalente de las interacciones que daría lugar a una menor densidad de espín. En el caso del compuesto con Cr, la ausencia de ordenamiento magnético se puede explicar considerando su estructura localizada. Sólo la mitad de los ligandos son capaces de favorecer el alineamiento de los espines del metal.

Norbert Sotck y colaboradores también publicaron la síntesis y caracterización de dos compuestos con ligandos anilato radicalarios.⁸⁸ Estos compuestos se formulan como $(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{Al}_4(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2^{3-})_3(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2^{2-})_3]\cdot\text{ndmf}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$). La formación del ligando radicalario se debe a la generación, como se ha mencionado en un caso anterior, de formiato de dimetilamonio en la descomposición del dmf, que actúa como agente reductor. La estructura de estos materiales consiste en la típica disposición de panal de abeja estando los ligandos oxidados y reducidos en una ratio 1:1. La presencia de estos ligandos reducidos se confirmó por EPR y espectroscopia UV-Vis. Los cationes dimetilamonio se generaron también a causa de la descomposición del dmf. En estos compuestos, debido a la ausencia de espín de los iones Al(III), no hay posibilidad de observar ordenamiento magnético alguno.

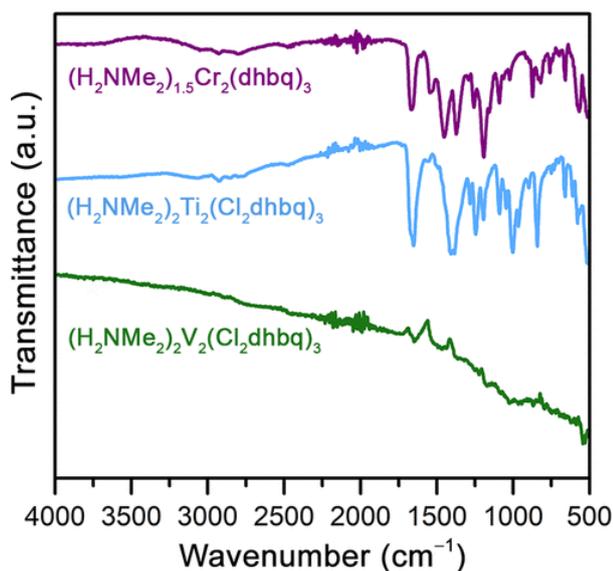


Figura I.25. Espectros IR de los compuestos de cromo, titanio y vanadio.

Otro estudio llevado a cabo con anilatos reducidos consiste en el análisis de la modificación reversible del ordenamiento magnético y la conductividad electrónica en una red de manganeso y anilatos.⁸⁹ En este trabajo, los autores estudiaron el compuesto $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Mn}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$, paramagnético por encima de 1.8 K y con un valor de conductividad a temperatura ambiente de $\sigma = 1.14(3) \cdot 10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$. Este material se trató con una disolución de naftalenuro de sodio y 1,2-dihidroacenaftileno para originar $\text{Na}_3(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Mn}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$, red en que los ligandos han sufrido una reducción por un electrón cada uno. Este compuesto se comporta como un imán por debajo de 41 K y tiene una conductividad a temperatura ambiente de $\sigma = 2.27(1) \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$. Finalmente, los autores observaron que, después de introducir este material en una disolución de $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$, se obtiene $\text{Na}(\text{Me}_4\text{N})[\text{Mn}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$, cuyas propiedades son similares a las del material oxidado original.

En un trabajo publicado por Miyasaka y colaboradores se estudió un material con fórmula $(\text{NPr}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.⁹⁰ Este compuesto presenta una transición tautomérica entre las especies Fe(II)/Fe(III) y $\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2^{2-}/\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2^{3-}$. La temperatura de transición tiene un valor de 236 K en el enfriamiento y 237 K en el calentamiento. Así pues, cuando la temperatura se sitúa por encima de la temperatura de transición, la fórmula del compuesto es $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2^{2-})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2^{3-})]^{2-}$. Sin embargo, a temperaturas inferiores a la de transición, la fórmula es $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2^{2-})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2^{3-})_2]^{2-}$. Como resultado de la presencia de cadenas ferromagnéticas unidas mediante ligandos diamagnéticos, la fase de baja temperatura se comporta como un *single-chain magnet* (Figura I.26).

Un trabajo posterior del mismo grupo de investigación presentó una nueva red en forma de panal de abeja constituida por ligandos anilato y centros de hierro.⁹¹ El compuesto estudiado se formula como $(\text{NPr}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$, y presenta diferentes estados que varían con la temperatura y con tratamientos de solvatación y desolvatación. A baja temperatura, la fórmula de la red es $[(\text{Fe}^{3+})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2^{2-})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2^{3-})_2]^{2-}$; cuando la temperatura es elevada, la

fase se formula como $[(\text{Fe}^{2+})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2^{2-})_3]^{2-}$; finalmente, a valores intermedios de temperatura, se localiza una fase también intermedia cuya composición es $[(\text{Fe}^{2.5+})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2^{2-})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2^{2.5-})_2]^{2-}$. Además, la fase estable a baja temperatura se puede convertir de manera reversible en otra fase diferente mediante la modificación del estado de solvatación de la estructura.

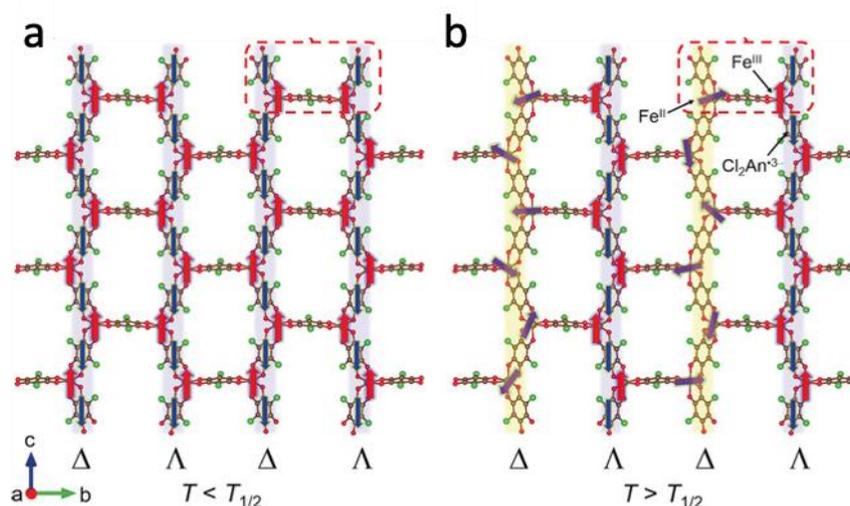


Figura 1.26. Estructura de (a) $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2^{2-})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2^{3-})_2]^{2-}$ y (b) $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2^{2-})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2^{3-})]^{2-}$.

Podemos encontrar otro ejemplo muy interesante de material con ligandos anilato reducidos y centros de Fe en un estudio publicado en 2020 por Miyasaka y su equipo.⁹² En este trabajo, se preparó el compuesto $[(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3][\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (phz = fenacina). Este material contiene inicialmente centros de Fe(II) unidos mediante ligandos cloranilato diamagnéticos, lo que resulta en un comportamiento paramagnético del producto. Sin embargo, mediante el empleo de una batería ion-litio, se llevó a cabo la reducción post-sintética en estado sólido del polímero de coordinación, dando lugar a $[(\text{Li}^+)_3(\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{phz})_3][(\text{Fe}^{2+})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2^{3-})_3]$, compuesto en que los ligandos cloranilato radicalarios favorecen un intenso acoplamiento magnético entre los iones Fe(II), resultando en una temperatura de ordenamiento del sistema de 128 K.

Si dejamos de lado las redes con anilatos reducidos, encontramos otro campo de interés en el estudio de polímeros de coordinación con anilatos y metales lantanoides, del cual ya hemos comentado algún ejemplo. La importancia de estos radica, entre otras cosas, en que pueden exhibir propiedades luminiscentes. Un ejemplo de propiedades luminiscentes lo publicó nuestro grupo de trabajo en 2018.⁹³ En este trabajo se prepararon los compuestos $[\text{Ce}_2(\text{C}_6\text{O}_4(\text{CN})\text{Cl})_3(\text{dmf})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pr}_2(\text{C}_6\text{O}_4(\text{CN})\text{Cl})_3(\text{dmf})_6]$, $[\text{Pr}_2(\text{C}_6\text{O}_4(\text{CN})\text{Cl})_3(\text{dmsO})_6]$, $[\text{Yb}_2(\text{C}_6\text{O}_4(\text{CN})\text{Cl})_3(\text{dmsO})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{H}_3\text{O}][\text{Dy}(\text{C}_6\text{O}_4(\text{CN})\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y se analizó el papel del disolvente y del lantanoide en la estructura final. Las medidas de propiedades magnéticas mostraron que los compuestos con Pr(III) y Yb(III) son paramagnéticos, es decir, no hay

acoplamiento magnético entre los centros metálicos. Por otro lado, las medidas de luminiscencia muestran que la banda de emisión típica del ligando clorocianoanilato sufre un desplazamiento hacia el rojo, además de un ensanchamiento, cuando se combina con los iones Ln(III).

El efecto del tamaño del lantanoide se estudió en una nueva familia de compuestos.⁹⁴ En este trabajo se preparó la familia formulada como $[Ln_2(C_6O_4Br_2)_3(dmsO)_n] \cdot 2dmsO \cdot nH_2O$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$). Las medidas de difracción de rayos X indicaron la presencia de dos fases distintas en función del tamaño del centro metálico: fase I entre el La y el Gd y fase II entre el Tb y el Yb (Figura I.27). Los compuestos pertenecientes a la fase I contienen iones Ln(III) nonacoordinados junto con canales rectangulares. Por otro lado, aquellos pertenecientes a la fase II tienen los centros metálicos octacoordinados y poseen canales hexagonales distorsionados con dos moléculas de agua en su interior. Las medidas de magnetismo indican que no hay interacciones magnéticas entre los centros metálicos.

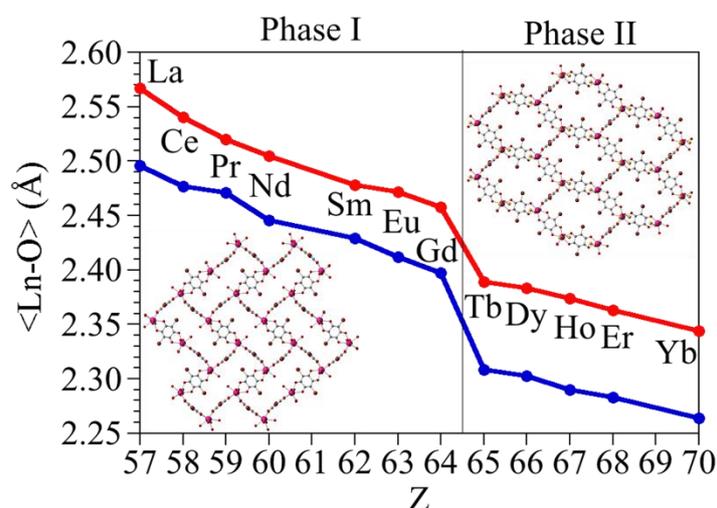


Figura I.27. Dependencia de la estructura con el tamaño del lantanoide para los compuestos $[Ln_2(C_6O_4Br_2)_3(dmsO)_n] \cdot 2dmsO \cdot nH_2O$.

Un trabajo posterior estudió la dependencia de la estructura con el disolvente.⁵ En este artículo, se presentan varios compuestos con Er(III), el ligando cloranilato y seis disolventes diferentes: agua, formamida, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida y hexametilfosforamida. La forma y tamaño de estos disolventes, como se observó, afecta a varios aspectos de la estructura tales como el espacio entre capas, la forma de las cavidades y el número y geometría de coordinación de los iones Er(III).

Podemos encontrar también dímeros de lantanoideos y ligandos anilato descritos en la bibliografía.⁹⁵ Estos dímeros se obtuvieron por nuestro grupo de investigación hace unos años y contienen en su estructura el ligando nitrnilato, $[Ln_2(C_6O_4(NO_2)_2)_3(H_2O)_{10}] \cdot 6H_2O$ ($Ln = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$). Los ligandos nitrnilato coordinan a los lantanoideos de manera

bis-bidentada. Los metales, a causa de la presencia de cinco moléculas de agua de coordinación, se encuentran nonacoordinados. En este trabajo no se observó acoplamiento magnético entre los centros metálicos. Por otra parte, las medidas de luminiscencia muestran que la banda del ligando, en el caso del compuesto con Ho, se superpone con la del metal (Figura I.28).

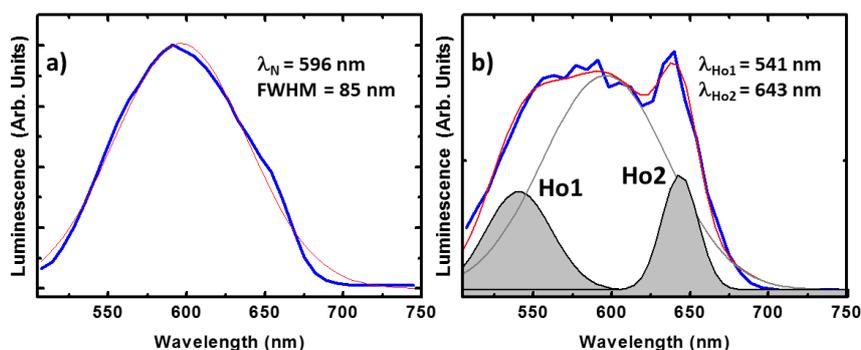


Figura I.28. Espectro de emisión del ligando nitranilato (a) y del compuesto con Ho(III) (b). Las medidas experimentales se representan en azul. El ajuste gaussiano en rojo.

Robson y colaboradores prepararon también una nueva serie de polímeros de coordinación con lantanoides y ligandos anilato.⁹⁶ En este trabajo se presenta el compuesto $(Et_4N)[Y(C_6O_4Cl_2)_2]$, cuya estructura consiste en capas aniónicas cuadradas y capas catiónicas de NEt_4^+ (Figura I.29). Estos cationes actúan como plantilla entre las capas aniónicas, dando lugar a canales cuadrados perpendiculares a las capas. Se vio que esta red es capaz de atrapar moléculas como CO_2 , CH_4 , Br_2 y I_2 . Además del compuesto con anterior, se prepararon otros isoestructurales con fórmula $A[M^{III}(C_6O_4X_2)_2]$ ($M = Sc, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Bi$ o In ; $A = Et_4N^+$ o Me_4N^+ ; $C_6O_4X_2 =$ cloranilato, bromanilato o clorociananilato).

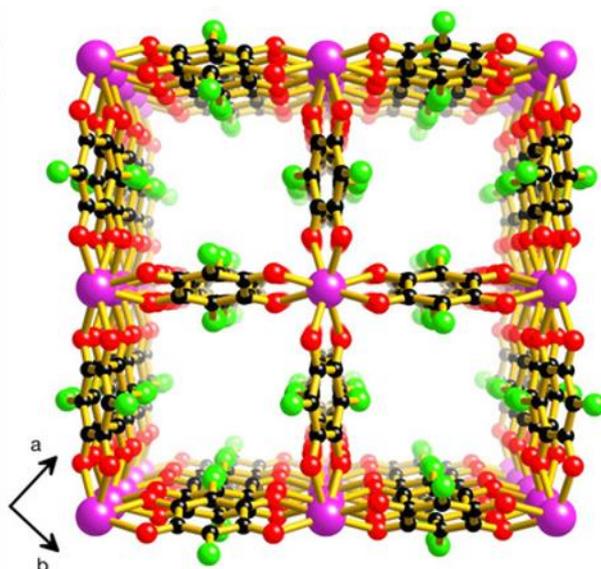


Figura I.29. Canales cuadrados en el compuesto $(Et_4N)[Y(C_6O_4Cl_2)_2]$.

Además de todo lo anteriormente comentado, las redes de anilatos con lantanoides han dado lugar en algunos casos a interesantes propiedades magnéticas. Este es el caso de un trabajo llevado a cabo en nuestro grupo de investigación.⁹⁷ Se prepararon y caracterizaron dos polímeros de coordinación, $[\text{Eu}_{1.96}\text{Dy}_{0.04}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3(\text{dmsO})_6] \cdot 2\text{dmsO}$ y $[\text{Eu}_{1.96}\text{Dy}_{0.04}(\text{C}_6\text{O}_4(\text{CN})\text{Cl}_2)_3(\text{dmsO})_6]$, además de dos dímeros, $[\text{Eu}_{1.96}\text{Dy}_{0.04}(\text{C}_6\text{O}_4(\text{CN})\text{Cl})_3(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Eu}_2(\text{C}_6\text{O}_4(\text{CN})\text{Cl})_3(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se observó en este estudio que el polímero de coordinación con bromanilato y el dímero dopado se comportan como *single-molecule magnets* (SMM), con barreras energéticas de 40.9 y 25.3 K respectivamente.

Posteriormente, continuando con la búsqueda de materiales bidimensionales con el ligando anilato, lantanoides e interesantes propiedades magnéticas, se prepararon diferentes compuestos con fórmulas $[\text{Dy}_2(\text{dmbq})_3(\text{dmsO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{dmsO} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Dy}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{dmsO})_4] \cdot 2\text{dmsO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (dmsO = dimetilsulfóxido).⁹⁸ El análisis del magnetismo de estos materiales reveló que presentan una relajación lenta de la magnetización característica de *Single-ion magnets* (SIMs). En el caso del primero de los compuestos, este comportamiento se da sin necesidad de aplicar ningún campo mientras que en el compuesto con el ligando cloranilato es necesaria la presencia de un campo magnético DC (*Field-induced SIM*).

Otro trabajo realizado en nuestro grupo demostró que es posible modificar las propiedades magnéticas y luminiscentes mediante intercambio de disolvente.⁹⁹ Estas redes 2D multifuncionales, formuladas como $[\text{Dy}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3(\text{G})_n] \cdot n\text{G}$ (G = H₂O, dimetilformamida y dimetilsulfóxido), pueden intercambiar de manera reversible tanto las moléculas de disolvente coordinadas como las no coordinadas.

En un estudio realizado por Mercuri y su equipo, se prepararon cuatro nuevos compuestos con el ion Dy(III) y el ligando clorocianoanilato.¹⁰⁰ Se observó en dicho estudio que la modificación del procedimiento de síntesis conduce a diferentes tipos de redes 2D. Así pues, los compuestos $[\text{Dy}_2(\text{C}_6\text{O}_4(\text{CN})\text{Cl})_3(\text{dmsO})_6]_n \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Dy}_2(\text{C}_6\text{O}_4(\text{CN})\text{Cl})_3(\text{dmsO})_6]_n$ se sintetizaron mediante síntesis directa, pero a diferentes concentraciones. Por otro lado, el compuesto $[\text{Dy}_2(\text{C}_6\text{O}_4(\text{CN})\text{Cl})_3(\text{dmf})_6]_n$ se preparó por difusión lenta o *layering*, mientras que $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2[\text{Dy}_2(\text{C}_6\text{O}_4(\text{CN})\text{Cl})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{dmf}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se preparó mediante síntesis solvotermal. Sólo el último de ellos presenta capas aniónicas, mientras que los restantes son polímeros de coordinación 2D neutros. La topología y cavidades también dependen del método de síntesis. Los compuestos $[\text{Dy}_2(\text{C}_6\text{O}_4(\text{CN})\text{Cl})_3(\text{dmsO})_6]_n \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Dy}_2(\text{C}_6\text{O}_4(\text{CN})\text{Cl})_3(\text{dmsO})_6]_n$ constituyen, además, un ejemplo de polimorfismo. Entre estos dos compuestos se da una transformación exotérmica para pasar de la fase cinética, $[\text{Dy}_2(\text{C}_6\text{O}_4(\text{CN})\text{Cl})_3(\text{dmsO})_6]_n$, a la termodinámica $[\text{Dy}_2(\text{C}_6\text{O}_4(\text{CN})\text{Cl})_3(\text{dmsO})_6]_n \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Si pasamos ahora a discutir compuestos con estructura 3D y lantanoides, es destacable el material estudiado por Ohkoshi y colaboradores.¹⁰¹ El compuesto que presentan,

$\text{Na}_5[\text{Ho}(\text{d}hbq^{4-})_2]_3$, es el primer ejemplo de polímero de coordinación monometálico 3D con lantanoides. Los iones Ho(III) adoptan una geometría de coordinación de dodecaedro y están conectados a cuatro ligandos anilato para generar una red 3D con canales cuadrados en cuyo interior se alojan iones sodio y moléculas de agua. Este material presenta un ordenamiento ferromagnético por debajo de 11 K.

Otros polímeros 3D se prepararon en 2011 por Robson y su equipo.¹⁰² Los compuestos $(\text{NBu}_4)_2[\text{M}^{\text{II}}_2(\text{d}hbq)_3]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$) se obtuvieron en forma cristalina por generación *in situ* del ligando. Las estructuras consisten en dos redes interpenetradas de quiralidad opuesta y con topología (10,3)-a (Figura I.30).

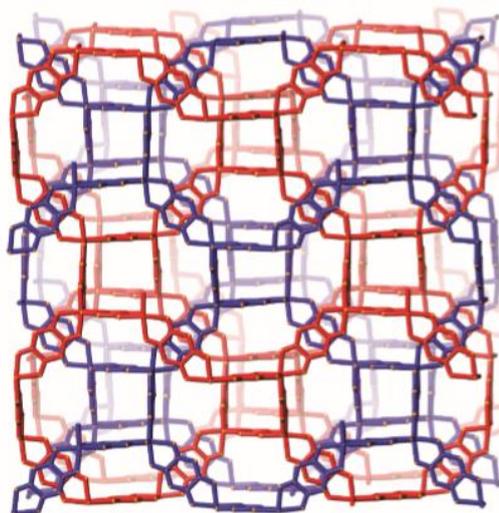


Figura I.30. Estructura de las redes $[\text{M}^{\text{II}}_2(\text{d}hbq)_3]^{2-}$.

3. Fundamento teórico. Magnetismo.

En primer lugar, estableceremos algunas definiciones de conceptos que serán ampliamente mencionados a lo largo de esta Tesis. Así pues, es importante definir en qué consiste la susceptibilidad magnética (χ). Cuando tenemos 1 mol de un compuesto y aplicamos un campo magnético (H), aparece una respuesta del compuesto al campo magnético. Esta respuesta es lo que denominamos magnetización (M) y es la que se mide experimentalmente. La relación entre la magnetización y el campo magnético aplicado es lo que definimos como susceptibilidad magnética:

$$\chi = \delta M / \delta H \quad (1)$$

Cuando el campo magnético es lo suficientemente débil, la susceptibilidad magnética no depende del campo aplicado, así que podemos escribir:

$$M = \chi H \quad (2)$$

El campo magnético se expresa en Oesterd (Oe) mientras que la magnetización molar tiene las unidades $\text{cm}^3 \text{Oe mol}^{-1}$. En este caso, la susceptibilidad obtenida se refiere a un mol de muestra y se denomina susceptibilidad magnética molar (χ_M). La magnetización también puede ser expresada con unidades $N\beta$ (N es el número de Avogadro y β es el magnetón de Bohr, $1 N\beta = 5585 \text{ cm}^3 \text{Oe mol}^{-1}$).

La susceptibilidad magnética nos da una medida de la facilidad para magnetizar una muestra y depende, principalmente, del número de electrones desapareados que tienen los átomos que componen la muestra (susceptibilidad paramagnética, χ^P). Los electrones apareados de las capas internas de los átomos dan lugar a una segunda componente, denominada susceptibilidad diamagnética (χ^D), que posee signo contrario a la paramagnética. Si sumamos ambas contribuciones, obtenemos la susceptibilidad magnética total, que es la que se determina experimentalmente ($\chi^T = \chi^D + \chi^P = M / H$). Las sustancias en las que la componente paramagnética/diamagnética predomina, serán atraídas/repelidas por un campo magnético (Figura I.31).

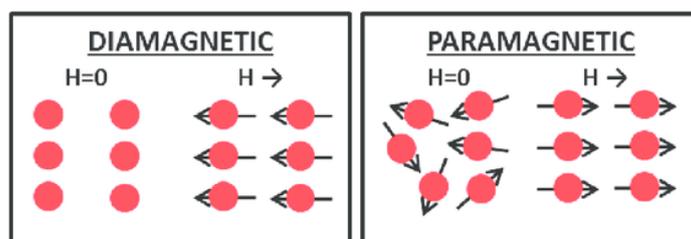


Figura I.31. Comportamiento diamagnético y paramagnético.

Es importante dejar claro que el diamagnetismo está siempre presente en una muestra a causa de la interacción del campo magnético con los electrones internos del sistema. La contribución diamagnética no depende de la temperatura ni de la intensidad del campo magnético aplicado. Se puede estimar fácilmente mediante el empleo de las tablas de Pascal, donde están recogidas las contribuciones diamagnéticas de los principales átomos y grupos funcionales.¹⁰³

Dado que la contribución diamagnética depende de los electrones internos apareados, podemos determinar, de forma aproximada, la contribución diamagnética usando una expresión lineal con el peso molecular:

$$\chi^D = k \times M \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (3)$$

donde M es el peso molecular y k es un factor que varía entre 0.4 y 0.5.

En algunos casos podemos encontrar lo que se conoce como Paramagnetismo Independiente de la Temperatura (TIP). Este paramagnetismo tiene su origen en un estado fundamental diamagnético que puede interactuar con estados excitados a través de la perturbación de Zeeman. Esto es posible cuando la diferencia energética entre los estados

implicados no es demasiado grande. Este tipo de paramagnetismo tiene el mismo orden de magnitud que el diamagnetismo, pero posee signo opuesto.

Si nos centramos ahora en compuestos con un único centro magnético y sin Momento Orbital de Primer Orden ($L = 0$), debemos mencionar que el estado fundamental no presenta acoplamiento alguno con los estados excitados. Esto significa que únicamente el estado fundamental está poblado porque la separación energética es lo suficientemente grande como para considerar que sólo hay un estado accesible. La multiplicidad de este estado se define por la fórmula $2S + 1$ en la cual S es el espín electrónico total. En ausencia de campo magnético, los microestados están degenerados y tienen la misma energía. Pero si se aplica un campo magnético, la degeneración se rompe y la energía de los diferentes microestados viene dada por la expresión:

$$E_n = M_S g \beta H \quad (4)$$

En la expresión anterior, M_S varía entre $-S$ y $+S$. Podemos considerar que g es isotrópico e igual a $g_e = 2.0023$ a causa de la alta energía de los estados excitados. En este tipo de sistemas, la susceptibilidad magnética varía como C/T (donde C es una constante), lo que se conoce como ley de Curie.

En los átomos con momento angular ($L \neq 0$) se produce un acoplamiento del momento orbital con el momento de espín que provoca que la degeneración del estado fundamental se elimine parcialmente. En estos casos la anisotropía magnética es importante y la susceptibilidad magnética podría no seguir la ley de Curie.

Una propiedad interesante de algunos compuestos moleculares es el ordenamiento magnético de largo alcance. Este fenómeno tiene lugar cuando la temperatura es lo suficientemente baja y las interacciones entre centros metálicos no pueden ser ignoradas. La temperatura por debajo de la cual este fenómeno tiene lugar se denomina Temperatura de Ordenamiento, T_c . El ordenamiento magnético implica que los espines electrónicos de los centros metálicos interactúan entre ellos de manera que la orientación de los mismos se ve afectada. Cuando la temperatura se encuentra por encima de T_c , las orientaciones de los espines no dependen de las de sus vecinos y el comportamiento es paramagnético y obedece la ley de Curie. Por debajo de dicha temperatura, sin embargo, tenemos distintas posibilidades. El ordenamiento magnético puede ser ferromagnético si los espines tienen la misma orientación (paralelos), antiferromagnético si tienen orientaciones opuestas y la resultante es igual a cero (antiparalelos) o ferrimagnético si los espines tienen orientaciones opuestas, pero no hay una cancelación completa entre los distintos centros metálicos (Figuras I.32 y I.33).



Figura I.32. Visión esquemática del comportamiento ferro-, antiferro- y ferrimagnético.

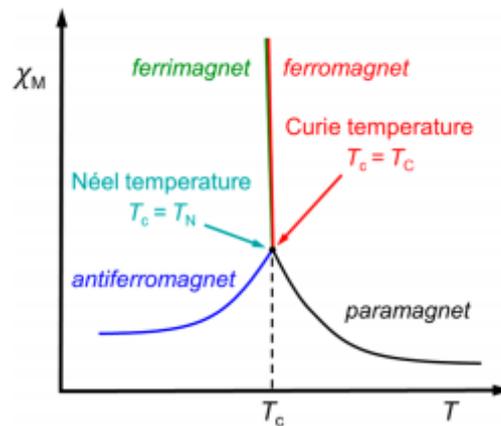


Figura I.33. Variación de la susceptibilidad magnética (χ_M) con la temperatura en función del tipo de acoplamiento magnético.

Cuando la temperatura se aproxima a la temperatura de ordenamiento, la susceptibilidad magnética (y el producto de la susceptibilidad por la temperatura, χT) aumenta bruscamente. Cuando $T = T_c$, aparece una magnetización espontánea. Esta magnetización se debe a la interacción entre los distintos centros metálicos, que a bajas temperaturas es lo suficientemente intensa como para vencer la energía térmica y provocar el ordenamiento.

La temperatura de ordenamiento se puede determinar experimentalmente de diferentes maneras. Una de ellas es mediante la medida de la magnetización remanente de un compuesto. Para ello, se enfría la muestra en presencia de un campo magnético, se retira dicho campo y se incrementa la temperatura hasta que, a cierto valor, la magnetización medible en el material se hace igual a cero. La temperatura a la que esto ocurre es la temperatura de ordenamiento, T_c .

Otra manera de determinar T_c se basa en la respuesta de la muestra a la aplicación de un campo magnético oscilante (medidas AC). En este caso obtenemos la respuesta en fase, que nos da la llamada susceptibilidad en fase (χ') y la respuesta fuera de fase, denominada susceptibilidad fuera de fase (χ''). La T_c viene definida como la temperatura a la cual la

muestra presenta una respuesta fuera de fase, lo que se traduce en la aparición de una susceptibilidad fuera de fase distinta de cero ($\chi'' \neq 0$).

En los materiales que presentan ordenamiento ferromagnético, aparecen regiones (denominadas dominios) donde todos los espines presentan la misma orientación. Cada dominio tiene una orientación de espín particular en ausencia de campo. Esta orientación es aleatoria e independiente de la del resto de dominios. A causa de esta aleatoriedad, la magnetización resultante es cero cuando no hay campo magnético aplicado. Sin embargo, en presencia de un campo, los distintos dominios tienden a alinear sus espines con dicho campo. Como consecuencia, aparece una magnetización que puede ser medida. Esta magnetización y su variación con el campo aplicado son diferentes en función de si tenemos un monodominio, una muestra ferromagnética o paramagnética. En las muestras que exhiben ordenamiento magnético entre sus centros metálicos cuando el campo aplicado desaparece, no hay una cancelación completa de la magnetización ya que los dominios necesitan una energía para poder cambiar su orientación. A la magnetización resultante se la conoce como magnetización remanente (M_r). Para suprimir dicha magnetización, es necesaria la aplicación de un campo magnético en el sentido opuesto, denominado campo coercitivo (H_c). Estas dos propiedades definen un ciclo de histéresis que puede ser más o menos amplio en función del material (Figura I.34).

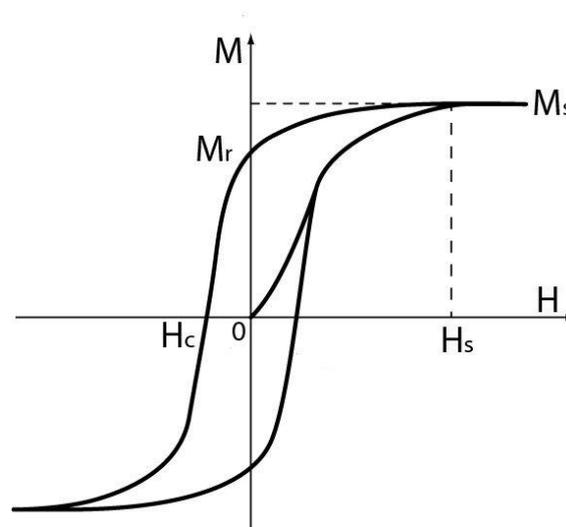


Figura I.34. Ciclo de histéresis de un compuesto multidominio (M_s = magnetización de saturación, H_s = campo de saturación, M_r = Magnetización remanente, H_c = campo coercitivo).

Otro fenómeno de interés es el conocido como *spin canting* (Figura I.35). En este caso la alineación de los espines puede ser paralela o antiparalela, pero lo importante es que dicha alineación se produce con un cierto ángulo entre sus ejes. En la mayoría de ocasiones la interacción asimétrica que tiene lugar es una perturbación débil en comparación con las interacciones antiferromagnéticas dominantes. Este hecho, no obstante, causa un débil

ferromagnetismo observable y medible. Por debajo de una temperatura crítica, el campo magnético produce una magnetización que crece con el campo. Es posible calcular el ángulo del *canting* mediante la siguiente relación:

$$\sin \alpha = M_w / M_s \quad (5)$$

En la anterior expresión, M_w es la magnetización inducida por el campo magnético mientras que M_s es el valor de saturación correspondiente al alineamiento paralelo de los espines.

Este fenómeno tiene lugar habitualmente en casos en que los centros metálicos son cristalográficamente no equivalentes así como cuando hay presente una importante anisotropía magnética.

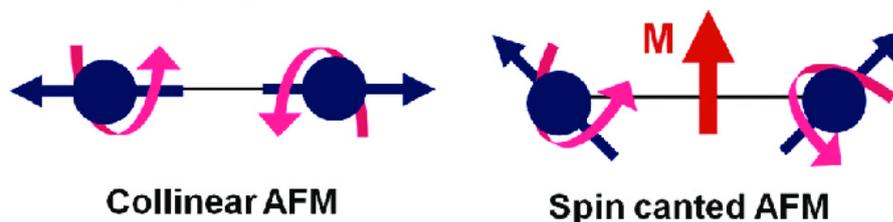


Figura I.35. Vista esquemática del fenómeno de antiferromagnetismo (AFM) con *spin canting*.

Cuando en un compuesto los centros metálicos pueden alcanzar distintos estados de oxidación, puede darse el fenómeno de deslocalización electrónica entre dichos centros metálicos. A estos sistemas se los conoce como compuestos de valencia mixta. Existen tres tipos, según la clasificación de Robin y Day:¹⁰⁴

- (1) Cuando el electrón está atrapado en uno de los dos centros (tipo I).
- (2) Cuando el electrón tiene una cierta energía de activación para deslocalizarse entre los dos centros. En estos casos podemos tener localización a bajas temperaturas y deslocalización a altas temperaturas (tipo II).
- (3) Cuando el electrón está totalmente deslocalizado entre los dos centros, en cuyo caso ambos son indistinguibles (tipo III).

Algunos materiales muestran un cambio de comportamiento en función del campo magnético aplicado. Estos materiales se denominan metamagnéticos y se caracterizan por un determinado campo crítico que induce en ellos una transición de un comportamiento antiferromagnético a ferromagnético. Este tipo de imanes se puede reconocer gracias a la curva sigmoideal que presentan en las medidas de magnetización isoterma (magnetización en función del campo).

Finalmente, tenemos el comportamiento de tipo *spin glass* (vidrio de spin) que es reconocible por la presencia de señales anchas y ligeramente dependientes de la frecuencia de medida en la señal χ'' . Este tipo de comportamiento puede deberse, entre otros factores, a la presencia de un desorden cristalográfico en el material.

4. Referencias

1. Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2013**, *341*.
2. Mulliken, R. S. Lewis Acids and Bases and Molecular Complexes. *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 514-515.
3. Venkataraman, D.; Du, Y.; Wilson, S. R.; Hirsch, K. A.; Zhang, P.; Moore, J. S. A coordination geometry table of the d-block elements and their ions. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 915-918.
4. Cavallo, L.; Correa, A.; Costabile, C.; Jacobsen, H. Steric and electronic effects in the bonding of N-heterocyclic ligands to transition metals. *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 5407-5413.
5. Benmansour, S.; Pérez-Herráez, I.; Cerezo-Navarrete, C.; López-Martínez, G.; Martínez Hernández, C.; Gómez-García, C. J. Solvent-modulation of the structure and dimensionality in lanthanoid–anilato coordination polymers. *Dalton trans.* **2018**, *47*, 6729-6741.
6. Li, B.; Wen, H.; Cui, Y.; Zhou, W.; Qian, G.; Chen, B. Emerging Multifunctional Metal–Organic Framework Materials. *Adv Mater* **2016**, *28*, 8819-8860.
7. Matouzenko, G. S.; Molnar, G.; Bréfuel, N.; Perrin, M.; Bousseksou, A.; Borshch, S. A. Spin-Crossover Iron(II) Coordination Polymer with Zigzag Chain Structure. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 550-556.
8. Atzori, M.; Benmansour, S.; Minguez Espallargas, G.; Clemente-Leon, M.; Abherve, A.; Gomez-Claramunt, P.; Coronado, E.; Artizzu, F.; Sessini, E.; Deplano, P.; Serpe, A.; Mercuri, M. L.; Gomez Garcia, C. J. A family of layered chiral porous magnets exhibiting tunable ordering temperatures. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10031-10040.
9. Choi, H.; Paik Suh, M. Highly Selective CO Capture in Flexible 3D Coordination Polymer Networks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6865-6869.
10. Zhou, H.; Kitagawa, S. Metal-Organic Frameworks (MOFs). *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5415-5418.
11. Ma, S.; Wang, X.; Yuan, D.; Zhou, H. A Coordinatively Linked Yb Metal–Organic Framework Demonstrates High Thermal Stability and Uncommon Gas-Adsorption Selectivity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *120*, 4198-4201.
12. Volkringer, C.; Loiseau, T.; Guillou, N.; Férey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Audebrand, N.; Margiolaki, I.; Popov, D.; Burghammer, M.; Riekell, C. Structural Transitions and Flexibility during Dehydration–Rehydration Process in the MOF-type Aluminum Pyromellitate $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{C}_{10}\text{O}_8\text{H}_2]$ (MIL-118). *Cryst Growth Des.* **2009**, *9*, 2927-2936.

13. Lan, Y.; Jiang, H.; Li, S.; Xu, Q. Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Size-tunable Cages: Selective CO₂ Uptake, Encapsulation of Ln³⁺ Cations for Luminescence, and Column-Chromatographic Dye Separation. *Adv Mater* **2011**, *23*, 5015-5020.
14. Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. Ö.; Snurr, R. Q.; O'Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M. Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks. *Science* **2010**, *329*, 424-428.
15. Benmansour, S.; Pérez-Herráez, I.; López-Martínez, G.; García, C. J. G. Solvent-modulated structures in anilato-based 2D coordination polymers. *Polyhedron* **2017**, *135*, 17-25.
16. Goswami, S.; Adhikary, A.; Jena, H. S.; Biswas, S.; Konar, S. A 3D Iron(II)-Based MOF with Squashed Cuboctahedral Nanoscopic Cages Showing Spin-Canted Long-Range Antiferromagnetic Ordering. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12064-12069.
17. Coronado, E.; Minguez Espallargas, G. Dynamic magnetic MOFs. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1525-1539.
18. Milon, J.; Daniel, M.; Kaiba, A.; Guionneau, P.; Brandès, S.; Sutter, J. Nanoporous Magnets of Chiral and Racemic $[Mn(HL)_2Mn\{Mo(CN)_7\}_2]$ with Switchable Ordering Temperatures (TC = 85 K \leftrightarrow 106 K) Driven by H₂O Sorption (L = N,N-Dimethylalaninol). *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13872-13878.
19. Su, Z.; Chen, M.; Okamura, T.; Chen, M.; Chen, S.; Sun, W. Reversible Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation and Highly Selective Adsorption Property of Three-Dimensional Cobalt(II) Frameworks. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 985-991.
20. Halder, G. J.; Kepert, C. J.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Cashion, J. D. Guest-Dependent Spin Crossover in a Nanoporous Molecular Framework Material. *Science* **2002**, *298*, 1762-1765.
21. Coronado, E.; Giménez-Marqués, M.; Mínguez Espallargas, G. Combination of Magnetic Susceptibility and Electron Paramagnetic Resonance to Monitor the 1D to 2D Solid State Transformation in Flexible Metal-Organic Frameworks of Co(II) and Zn(II) with 1,4-Bis(triazol-1-ylmethyl)benzene. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4403-4410.
22. Mitsuru, K.; Tomomichi, Y.; Hiroyuki, M.; Susumu, K.; Kenji, S. Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: $[M_2(4,4'-bpy)_3(NO_3)_4] \cdot xH_2O_n$ (M = Co, Ni, Zn). *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1725-1727.
23. Dybtsev, D. N.; Chun, H.; Yoon, S. H.; Kim, D.; Kim, K. Microporous Manganese Formate: A Simple Metal-Organic Porous Material with High Framework Stability and Highly Selective Gas Sorption Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 32-33.
24. Chen, Q.; Chen, Q.; Zhuang, C.; Tang, P.; Lin, N.; Wei, L. Controlled release of drug molecules in metal-organic framework material HKUST-1. *Inorganic Chemistry Communications* **2017**, *79*, 78-81.

25. Cunha, D.; Ben Yahia, M.; Hall, S.; Miller, S. R.; Chevreau, H.; Elkaïm, E.; Maurin, G.; Horcajada, P.; Serre, C. Rationale of Drug Encapsulation and Release from Biocompatible Porous Metal–Organic Frameworks. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2767-2776.
26. Horcajada, P.; Serre, C.; Maurin, G.; Ramsahye, N. A.; Balas, F.; Vallet-Regí, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G. Flexible Porous Metal–Organic Frameworks for a Controlled Drug Delivery. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6774-6780.
27. Fujita, M.; Kwon, Y. J.; Washizu, S.; Ogura, K. Preparation, Clathration Ability, and Catalysis of a Two-Dimensional Square Network Material Composed of Cadmium(II) and 4,4'-Bipyridine. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151-1152.
28. Gomes Silva, C.; Luz, I.; Llabrés i Xamena F. X.; Corma, A.; García H.. Water Stable Zr–Benzenedicarboxylate Metal–Organic Frameworks as Photocatalysts for Hydrogen Generation. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11133-11138.
29. Ramaswamy, P.; Wong, N. E.; Shimizu, G. K. H. MOFs as proton conductors - challenges and opportunities. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5913-5932.
30. Yamada, T.; Sadakiyo, M.; Kitagawa, H. High Proton Conductivity of One-Dimensional Ferrous Oxalate Dihydrate. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3144-3145.
31. Li, S.; Zhou, Z.; Zhang, Y.; Liu, M.; Li, W. 1H-1,2,4-Triazole: An Effective Solvent for Proton-Conducting Electrolytes. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5884-5886.
32. Bureekaew, S.; Horike, S.; Higuchi, M.; Mizuno, M.; Kawamura, T.; Tanaka, D.; Yanai, N.; Kitagawa, S. One-dimensional imidazole aggregate in aluminium porous coordination polymers with high proton conductivity. *Nature Mater.* **2009**, *8*, 831-836.
33. Hurd, J. A.; Vaidhyanathan, R.; Thangadurai, V.; Ratcliffe, C. I.; Moudrakovski, I. L.; Shimizu, G. K. H. Anhydrous proton conduction at 150 °C in a crystalline metal-organic framework. *Nature Chem* **2009**, *1*, 705-710.
34. Umeyama, D.; Horike, S.; Inukai, M.; Itakura, T.; Kitagawa, S. Inherent Proton Conduction in a 2D Coordination Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12780-12785.
35. Horike, S.; Umeyama, D.; Inukai, M.; Itakura, T.; Kitagawa, S. Coordination-Network-Based Ionic Plastic Crystal for Anhydrous Proton Conductivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7612-7615.
36. Nagarkar, S. S.; Unni, S. M.; Sharma, A.; Kurungot, S.; Gosh, S. K. Two-in-One: Inherent Anhydrous and Water-Assisted High Proton Conduction in a 3D Metal–Organic Framework. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2638-2642.
37. Benmansour, S.; Abhervé, A.; Gómez-Claramunt, P.; Vallés-García, C.; Gómez-García, C. J. Nanosheets of Two-Dimensional Magnetic and Conducting Fe(II)/Fe(III) Mixed-Valence Metal–Organic Frameworks. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 26210-26218.

38. Darago, L. E.; Aubrey, M. L.; Yu, C. J.; Gonzalez, M. I.; Long, J. R. Electronic Conductivity, Ferrimagnetic Ordering, and Reductive Insertion Mediated by Organic Mixed-Valence in a Ferric Semiquinoid Metal–Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15703-15711.
39. Jeon, I.; Negru, B.; Van Duyne, R. P.; Harris, T. D. A 2D Semiquinone Radical-Containing Microporous Magnet with Solvent-Induced Switching from $T_c = 26$ to 80 K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15699-15702.
40. Heine, J.; Muller-Buschbaum, K. Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9232-9242.
41. Ma, X.; Li, X.; Cha, Y.; Jin, L. Highly Thermostable One-Dimensional Lanthanide(III) Coordination Polymers Constructed from Benzimidazole-5,6-dicarboxylic Acid and 1,10-Phenanthroline: Synthesis, Structure, and Tunable White-Light Emission. *Cryst Growth Des* **2012**, *12*, 5227-5232.
42. Han, Z.; Li, B.; Ji, J.; Du, Y.; An, H.; Zeng, M. A 3D chiral porous In(III) coordination polymer with PtS topological net. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9154-9158.
43. Wibowo, A. C.; Smith, M. D.; zur Loye, H. A new Kagome lattice coordination polymer based on bismuth and pyridine-2,5-dicarboxylate: structure and photoluminescent properties. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7371-7373.
44. Ya-Qian, L.; Hai-Long, J.; Shun-Li, L.; Qiang, X. Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Size-tunable Cages: Selective CO₂ Uptake, Encapsulation of Ln³⁺ Cations for Luminescence, and Column-Chromatographic Dye Separation. *Adv Mater* **2011**, *23*, 5015-5020.
45. Song, F.; Wang, C.; Lin, W. A chiral metal–organic framework for sequential asymmetric catalysis. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8256-8258.
46. Padmanaban, M.; Müller, P.; Lieder, C.; Gedrich, K.; Grünkler, R.; Bon, V.; Senkovska, I.; Baumgärtner, S.; Opelt, S.; Paasch, S.; Brunner, E.; Glorius, F.; Klemm, E.; Kaskel, S. Application of a chiral metal–organic framework in enantioselective separation. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12089-12091.
47. Liang, X.; Jia, J.; Wu, T.; Li, D.; Liu, L.; Tzolmon; Zhu, G. A spontaneously resolved zinc–organic framework with nonlinear optical and ferroelectric properties generated from tetrazolate-ethyl ester ligand. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 3499-3501.
48. Siemeling, U.; Scheppelmann, I.; Neumann, B.; Stammler, A.; Stammler, H.; Frelek, J. Spontaneous chiral resolution of a coordination polymer with distorted helical structure consisting of achiral building blocks. *Chem. Commun.* **2003**, 2236-2237.
49. Kepert, C. J.; Prior, T. J.; Rosseinsky, M. J. A Versatile Family of Interconvertible Microporous Chiral Molecular Frameworks: The First Example of Ligand Control of Network Chirality. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5158-5168.

50. Wang, L.; Yang, M.; Li, G.; Shi, Z.; Feng, S. Highly Stable Chiral Cadmium 1,2,4-Benzenetricarboxylate: Synthesis, Structure, and NLO and Fluorescence Properties. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2474-2478.
51. Song, F.; Wang, C.; Falkowski, J. M.; Ma, L.; Lin, W. Isoreticular Chiral Metal–Organic Frameworks for Asymmetric Alkene Epoxidation: Tuning Catalytic Activity by Controlling Framework Catenation and Varying Open Channel Sizes. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15390-15398.
52. Ameloot, R.; Stappers, L.; Fransaer, J.; Alaerts, L.; Sels, B. F.; De Vos, D. E. Patterned Growth of Metal–Organic Framework Coatings by Electrochemical Synthesis. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2580-2582.
53. Son, W.; Kim, J.; Kim, J.; Ahn, W. Sonochemical synthesis of MOF-5. *Chem. Commun.* **2008**, 6336-6338.
54. Tamaki, H.; Zhong, Z. J.; Matsumoto, N.; Kida, S.; Koikawa, M.; Achiwa, N.; Hashimoto, Y.; Okawa, H. Design of metal-complex magnets. Syntheses and magnetic properties of mixed-metal assemblies $\text{NBu}_4[\text{MCr}(\text{ox})_3]_x$ (NBu_4^+ = tetra(n-butyl)ammonium ion; ox^{2-} = oxalate ion; $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$). *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6974-6979.
55. Mercuri, M. L.; Congiu, F.; Concas, G.; Sahadevan, S. A. Recent Advances on Anilato-Based Molecular Materials with Magnetic and/or Conducting Properties. *Magnetochemistry* **2017**, *3*, 17.
56. Clemente-León, M.; Coronado, E.; Dias, J. C.; Soriano-Portillo, A.; Willett, R. D. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of [(S)-[PhCH(CH₃)N(CH₃)₃]][Mn(CH₃CN)₂/₃Cr(ox)₃·(CH₃CN)](solvate), a 2D Chiral Magnet Containing a Quaternary Ammonium Chiral Cation. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6458-6463.
57. Okawa, H.; Shigematsu, A.; Sadakiyo, M.; Miyagawa, T.; Yoneda, K.; Ohba, M.; Kitagawa, H. Oxalate-Bridged Bimetallic Complexes $\text{NH}(\text{prol})_3[\text{MCr}(\text{ox})_3]$ ($\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$; $\text{NH}(\text{prol})_3^+$ = Tri(3-hydroxypropyl)ammonium) Exhibiting Coexistent Ferromagnetism and Proton Conduction. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13516-13522.
58. Abrahams, B. F.; Coleiro, J.; Ha, K.; Hoskins, B. F.; Orchard, S. D.; Robson, R. Dihydroxybenzoquinone and chloranilic acid derivatives of rare earth metals. *Dalton Trans.* **2002**, 1586-1594.
59. Tzuoo-Tsair, L.; Yen-Hsiang, L.; Hui-Lien, T.; Chan-Cheng, S.; Chuen-Her, U.; Kuang-Lieh, L. A Novel Hybrid Supramolecular Network Assembled from Perfect π - π Stacking of an Anionic Inorganic Layer and a Cationic Hydronium-Ion-Mediated Organic Layer. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4253-4258.
60. Shilov, G. V.; Nikitina, Z. K.; Ovanesyan, N. S.; Aldoshin, S. M.; Makhaev, V. D. Phenazineoxonium chloranilatomanganate and chloranilatoferrate: synthesis, structure, magnetic properties, and Mössbauer spectra. *Russ. Chem. Bull.* **2011**, *60*, 1209-1219.

61. Benmansour, S., Gómez-García, C. J. Heterometallic Anilato-Based Layered Magnets. *Gen. Chem.*, **2020**, *6*(1), 190033.
62. Benmansour, S.; Gómez-García, C. J. Lanthanoid-Anilato Complexes and Lattices. *Magnetochemistry* **2020**, *6*. 4.
63. Atzori, M.; Artizzu, F.; Sessini, E.; Marchiò, L.; Loche, D.; Serpe, A.; Deplano, P.; Concas, G.; Pop, F.; Avarvari, N.; Laura Mercuri, M. Halogen-bonding in a new family of tris(haloanilato)metallate(III) magnetic molecular building blocks. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 7006-7019.
64. Benmansour, S.; Gómez-Claramunt, P.; Vallés-García, C.; Mínguez Espallargas, G.; Gómez García, C. J. Key Role of the Cation in the Crystallization of Chiral Tris(Anilato)Metalate Magnetic Anions. *Cryst Growth Des.* **2016**, *16*, 518-526.
65. Atzori, M.; Artizzu, F.; Marchiò, L.; Loche, D.; Caneschi, A.; Serpe, A.; Deplano, P.; Avarvari, N.; Mercuri, M. L. Switching-on luminescence in anilate-based molecular materials. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 15786-15802.
66. Benmansour, S.; Coronado, E.; Giménez-Saiz, C.; Gómez-García, C. J.; Röβer, C. Metallic Charge-Transfer Salts of Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene with Paramagnetic Tetrachloro(oxalato)rhenate(IV) and Tris(chloranilato)ferrate(III) Anions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3949-3959.
67. Sahadevan, S. A.; Abhervé, A.; Monni, N.; Auban-Senzier, P.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Cui, H.; Kato, R.; Canadell, E.; Mercuri, M. L.; Avarvari, N. Magnetic Molecular Conductors Based on Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF) and the Tris(chlorocyananilato)ferrate(III) Complex. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 15359-15370.
68. Benmansour, S.; Gómez-Claramunt, P.; Gómez-García, C. J. Effects of water removal on the structure and spin-crossover in an anilato-based compound. *J. Appl. Phys.* **2021**, *129*, 123904.
69. Kabir, M. K.; Kawahara, M.; Kumagai, H.; Adachi, K.; Kawata, S.; Ishii, T.; Kitagawa, S. The rational syntheses of manganese–chloranilate compounds: crystal structures and magnetic properties. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1417.
70. Abhervé, A.; Clemente-León, M.; Coronado, E.; Gómez-García, C. J.; Verneret, M. One-Dimensional and Two-Dimensional Anilate-Based Magnets with Inserted Spin-Crossover Complexes. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12014-12026.
71. Benmansour, S.; Vallés-García, C.; Gómez-Claramunt, P.; Mínguez Espallargas, G.; Gómez-García, C. J. 2D and 3D Anilato-Based Heterometallic M(I)M(III) Lattices: The Missing Link. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5410-5418.
72. Weiss A.; Riegler E.; Robl C. Polymerie 2,5-Dihydroxy-1,4-benzoquinone Transition Metal Complexes $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}[\text{M}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4)_3]$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$). *Z. Naturforsch. B.* **1986**, *41*, 1501-1505.

73. Abrahams, B. F.; Coleiro, J.; Hoskins, B. F.; Robson, R. Gas hydrate-like pentagonal dodecahedral $M_2(H_2O)_{18}$ cages (M = lanthanide or Y) in 2,5-dihydroxybenzoquinone-derived coordination polymers. *Chem. Commun.* **1996**, 603-604.
74. Atzori, M.; Pop, F.; Auban-Senzier, P.; Clérac, R.; Canadell, E.; Mercuri, M. L.; Avarvari, N. Complete Series of Chiral Paramagnetic Molecular Conductors Based on Tetramethylbis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene (TM-BEDT-TTF) and Chloranilate-Bridged Heterobimetallic Honeycomb Layers. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3643-3653.
75. Sahadevan, S. A.; Abhervé, A.; Monni, N.; Sáenz de Pipaón, C.; Galán-Mascarós, J. R.; Waerenborgh, J. C.; Vieira, B. J. C.; Auban-Senzier, P.; Pillet, S.; Bendeif, E.; Alemany, P.; Canadell, E.; Mercuri, M. L.; Avarvari, N. Conducting Anilate-Based Mixed-Valence Fe(II)Fe(III) Coordination Polymer: Small-Polaron Hopping Model for Oxalate-Type Fe(II)Fe(III) 2D Networks. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12611-12621.
76. Murase, R.; Commons, C. J.; Hudson, T. A.; Jameson, G. N. L.; Ling, C. D.; Murray, K. S.; Phonsri, W.; Robson, R.; Xia, Q.; Abrahams, B. F.; D'Alessandro, D. M. Effects of Mixed Valency in an Fe-Based Framework: Coexistence of Slow Magnetic Relaxation, Semiconductivity, and Redox Activity. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 3619-3630.
77. Palacios-Corella, M.; Fernández-Espejo, A.; Bazaga-García, M.; Losilla, E. R.; Cabeza, A.; Clemente-León, M.; Coronado, E. Influence of Proton Conducting Cations on the Structure and Properties of 2D Anilate-Based Magnets. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13865-13877.
78. Bousseksou, A.; Molnár, G.; Salmon, L.; Nicolazzi, W. Molecular spin crossover phenomenon: recent achievements and prospects. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3313-3335.
79. Bressler, C.; Milne, C.; Pham, V.; ElNahas, A.; van der Veen, R. M.; Gawelda, W.; Johnson, S.; Beaud, P.; Grolimund, D.; Kaiser, M.; Borca, C. N.; Ingold, G.; Abela, R.; Chergui, M. Femtosecond XANES Study of the Light-Induced Spin Crossover Dynamics in an Iron(II) Complex. *Science* **2009**, *323*, 489-492.
80. Niel, V.; Martínez-Agudo, J. M.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A. Cooperative Spin Crossover Behavior in Cyanide-Bridged Fe(II)-M(II) Bimetallic 3D Hofmann-like Networks (M = Ni, Pd, and Pt). *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3838-3839.
81. Abhervé, A.; Mañas-Valero, S.; Clemente-León, M.; Coronado, E. Graphene related magnetic materials: micromechanical exfoliation of 2D layered magnets based on bimetallic anilate complexes with inserted $[Fe^{III}(acac_2-trien)]^+$ and $[Fe^{III}(sal_2-trien)]^+$ molecules. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4665-4673.
82. Liu, L.; Li, L.; Ziebel, M. E.; Harris, T. D. Metal-Diamidobenzoquinone Frameworks via Post-Synthetic Linker Exchange. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4705-4713.
83. DeGayner, J. A.; Jeon, I.; Sun, L.; Dincă, M.; Harris, T. D. 2D Conductive Iron-Quinoid Magnets Ordering up to $T_c = 105$ K via Heterogeneous Redox Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4175-4184.

84. Min, K. S.; DiPasquale, A. G.; Golen, J. A.; Rheingold, A. L.; Miller, J. S. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Valence Ambiguous Dinuclear Antiferromagnetically Coupled Cobalt and Ferromagnetically Coupled Iron Complexes Containing the Chloranilate(2-) and the Significantly Stronger Coupling Chloranilate(•3-) Radical Trianion. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2360-2368.
85. Kingsbury, C. J.; Abrahams, B. F.; D'Alessandro, D. M.; Hudson, T. A.; Murase, R.; Robson, R.; White, K. F. Role of NEt_4^+ in Orienting and Locking Together $[\text{M}_2\text{lig}_3]^{2-}$ (6,3) Sheets (H_2lig = Chloranilic or Fluoranilic Acid) to Generate Spacious Channels Perpendicular to the Sheets. *Cryst Growth Des.* **2017**, *17*, 1465-1470.
86. Murase, R.; Abrahams, B. F.; D'Alessandro, D. M.; Davies, C. G.; Hudson, T. A.; Jameson, G. N. L.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Robson, R.; Sutton, A. L. Mixed Valency in a 3D Semiconducting Iron-Fluoranilate Coordination Polymer. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 9025-9035.
87. Ziebel, M. E.; Darago, L. E.; Long, J. R. Control of Electronic Structure and Conductivity in Two-Dimensional Metal-Semiquinoid Frameworks of Titanium, Vanadium, and Chromium. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3040-3051.
88. Halis, S.; Inge, A. K.; Dehning, N.; Weyrich, T.; Reinsch, H.; Stock, N. Dihydroxybenzoquinone as Linker for the Synthesis of Permanently Porous Aluminum Metal-Organic Frameworks. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7425-7431.
89. Liu, L.; DeGayner, J. A.; Sun, L.; Zee, D. Z.; Harris, T. D. Reversible redox switching of magnetic order and electrical conductivity in a 2D manganese benzoquinoid framework. *Chem.Sci.* **2019**, *10*, 4652-4661.
90. Chen, J.; Sekine, Y.; Komatsumaru, Y.; Hayami, S.; Miyasaka, H. Thermally Induced Valence Tautomeric Transition in a Two-Dimensional Fe-Tetraoxolene Honeycomb Network. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12043-12047.
91. Chen, J.; Sekine, Y.; Okazawa, A.; Sato, H.; Kosaka, W.; Miyasaka, H. Chameleonic layered metal-organic frameworks with variable charge-ordered states triggered by temperature and guest molecules. *Chem.Sci.* **2020**, *11*, 3610-3618.
92. Chen, J.; Taniguchi, K.; Sekine, Y.; Miyasaka, H. Electrochemical development of magnetic long-range correlations with $T_c = 128$ K in a tetraoxolene-bridged Fe-based framework. *J. Magn. Magn. Mater.* **2020**, *494*, 165818.
93. Gómez-Claramunt, P.; Benmansour, S.; Hernández-Paredes, A.; Cerezo-Navarrete, C.; Rodríguez-Fernández, C.; Canet-Ferrer, J.; Cantarero, A.; Gómez-García, C. J. Tuning the Structure and Properties of Lanthanoid Coordination Polymers with an Asymmetric Anilato Ligand. *Magnetochemistry* **2018**, *4*, 6
94. Benmansour, S.; Hernández-Paredes, A.; Gómez-García, C. J. Effect of the lanthanoid-size on the structure of a series of lanthanoid-anilato 2-D lattices. *J. Coord. Chem.* **2018**, *71*, 845-863.

-
95. Benmansour, S.; López-Martínez, G.; Canet-Ferrer, J.; Gómez-García, C. J. A Family of Lanthanoid Dimers with Nitroanilato Bridges. *Magnetochemistry* **2016**, *2*.
 96. Kingsbury, C. J.; Abrahams, B. F.; Auckett, J. E.; Chevreau, H.; Dharma, A. D.; Duyker, S.; He, Q.; Hua, C.; Hudson, T. A.; Murray, K. S.; Phonsri, W.; Peterson, V. K.; Robson, R.; White, K. F. Square Grid Metal–Chloranilate Networks as Robust Host Systems for Guest Sorption. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5222-5234.
 97. Hernández-Paredes, A.; Cerezo-Navarrete, C.; García, C. J. G.; Benmansour, S. Slow relaxation in doped coordination polymers and dimers based on lanthanoids and anilato ligands. *Polyhedron* **2019**, *170*, 476-485.
 98. Benmansour, S.; Hernández-Paredes, A.; Bayona-Andrés, M.; Gómez-García, C. J. Slow Relaxation of the Magnetization in Anilato-Based Dy(III) 2D Lattices. *Molecules* **2021**, *26*.
 99. Benmansour, S.; Hernández-Paredes, A.; Mondal, A.; López Martínez, G.; Canet-Ferrer, J.; Konar, S.; Gómez-García, C. J. Slow relaxation of the magnetization, reversible solvent exchange and luminescence in 2D anilato-based frameworks. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9862-9865.
 100. Sahadevan, S. A.; Monni, N.; Abhervé, A.; Cosquer, G.; Oggianu, M.; Ennas, G.; Yamashita, M.; Avarvari, N.; Mercuri, M. L. Dysprosium Chlorocycanoanilate-Based 2D-Layered Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 13988-13998.
 101. Nakabayashi, K.; Ohkoshi, S. Monometallic Lanthanoid Assembly Showing Ferromagnetism with a Curie Temperature of 11 K. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8647-8649.
 102. Abrahams, B. F.; Hudson, T. A.; McCormick, L. J.; Robson, R. Coordination Polymers of 2,5-Dihydroxybenzoquinone and Chloranilic Acid with the (10,3)-a Topology. *Crys. Growth Des.* **2011**, *11*, 2717-2720.
 103. Bain, G. A.; Berry, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532-536.
 104. Robin, M. B.; Day, P. Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1968**, *10*, 247-422.

CAPÍTULO 1. Papel del disolvente en la modulación de las propiedades magnéticas de materiales 2D basados en ligandos de tipo anilato

1. Antecedentes

Una de las principales ventajas en la preparación de imanes moleculares es la posibilidad de modificar o modular sus propiedades magnéticas a través de las unidades que los componen.¹ Un ejemplo de esta posibilidad viene dado por la familia de compuestos con ligandos de tipo anilato y formulados $(A)[M^{II}M^{III}(C_6O_4X_2)_3] \cdot G$ ($A = NBU_4^+$, $[(H_3O)(phz)_3]^+$; $M^{II} = Mn, Fe$; $M^{III} = Cr, Fe$; $G = H_2O, CH_3COCH_3$; $X = H, Cl, Br, I$).² Estos compuestos cristalizan en una estructura tipo panal de abeja en la que se encuentran presentes canales hexagonales donde se alojan las moléculas de disolvente. En esta familia de compuestos se ha estudiado cómo la temperatura de ordenamiento de la red (T_c) se puede modificar mediante el sustituyente X del ligando anilato (Figura 1.1). Un cambio en el sustituyente provoca una modificación en la densidad electrónica en el anillo del ligando a través de la cual se produce el acoplamiento magnético. En concreto, se pudo deducir que cuanto más electronegativo es el sustituyente, mayor es la densidad electrónica que retira del ligando. Esto se traduce en una menor intensidad del acoplamiento magnético entre los metales, dando lugar a una menor temperatura de ordenamiento.²

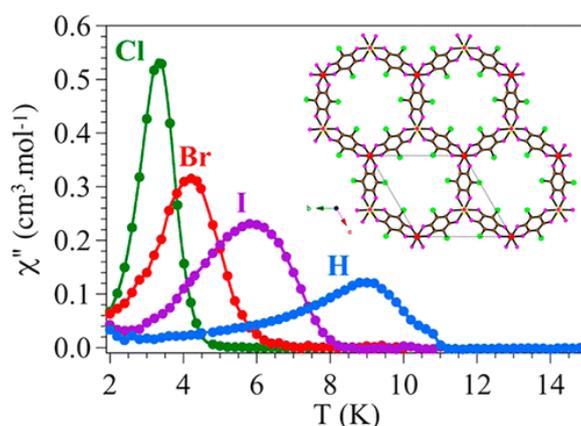


Figura 1.1. Susceptibilidad magnética fuera de fase (χ'') para los compuestos con fórmula $(NBu_4)[MnCr(C_6O_4X_2)_3]$ ($X = H, Cl, Br, I$) (Figura tomada de la referencia 2).

Como se ha mencionado, estas redes tipo panal de abeja presentan canales hexagonales que son ocupados por moléculas de disolvente. Estas moléculas pueden ser evacuadas dando lugar, en algunos casos, a importantes cambios en las propiedades magnéticas. Este es el caso del compuesto $(NMe_2H_2)_2[Fe_2(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot 2H_2O \cdot 6DMF$.³ En este compuesto la evacuación de las moléculas de disolvente se traduce en un descenso en la temperatura de ordenamiento del compuesto de 80 a 26 K.

Por otro lado, en el compuesto $(\text{Et}(i\text{-Pr})_2\text{NH})[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{CHCl}_3$ la eliminación de las moléculas de disolvente provoca un cambio en el comportamiento magnético del compuesto, pasando de ser metamagnético (con un campo crítico de 490 mT a 2 K) a mostrar ordenamiento ferrimagnético en su fase desolvatada (con $T_c = 9$ K) (Figura 1.2).⁴

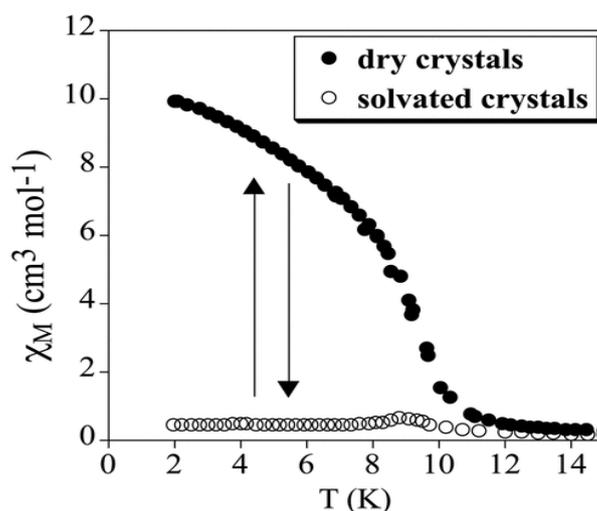


Figura 1.2. Dependencia de la susceptibilidad molar (χ_M) con la temperatura para el compuesto $(\text{Et}(i\text{-Pr})_2\text{NH})[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{CHCl}_3$ en presencia y ausencia de disolvente. (Figura tomada de la referencia 4).

Pero el efecto de las moléculas de disolvente en los polímeros de coordinación no se limita únicamente a las propiedades magnéticas, sino que la propia estructura depende también de este factor. Un ejemplo ilustrativo de este aspecto viene dado por la familia de compuestos con iones Er(III) y ligandos cloranilato publicada por nuestro grupo recientemente.⁵ En este trabajo, se demostró cómo el tamaño y forma de disolventes como: H_2O , formamida (fma = NH_2CHO), dimetilsulfóxido (dmsó = $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$), dimetilformamida (dmf = $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$), dimetilacetamida (dma = $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{Me})\text{O}$) y hexametilfosforamida (hmpa = $(\text{CH}_3)_3\text{NPO}$), es capaz de afectar al número y geometría de coordinación, forma de las cavidades, espacio interlamilar e incluso dimensionalidad de la estructura.⁵

Así pues, la posibilidad de modular las propiedades magnéticas y estructurales de polímeros de coordinación mediante la modificación o eliminación de las moléculas de disolvente se presenta como una interesante línea a desarrollar.

2. Objetivos

Teniendo en cuenta este contexto, nos planteamos el estudio del papel de diferentes disolventes derivados del benceno en la estructura y propiedades magnéticas de una serie de compuestos con fórmula $(\text{NBu}_4)[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{Y}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CH}_3, \text{CN}, \text{NO}_2$). Estos compuestos son solvatos, puesto que, para un mismo anilato, se diferencian

únicamente en las moléculas de solvatación. Presentan todos ellos la misma estructura basada en capas aniónicas tipo panal de abeja con los centros metálicos en los vértices de los hexágonos y constituyendo los ligandos anilato los lados del polígono. Es de esperar que estos compuestos presenten un ordenamiento ferrimagnético a bajas temperaturas resultado del acoplamiento antiferromagnético entre Mn(II) y Cr(III) y que este ordenamiento sea sensible al disolvente en cuestión.

3. Resultados y discusión

3.1 Síntesis

Los diferentes compuestos que se estudian en este capítulo fueron preparados mediante el método de difusión lenta o *layering* (Figura 1.3). Para llevar a cabo las síntesis se prepara una disolución que contiene el precursor de cromo, $(\text{NBu}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), y otra con la sal de Mn(II). En todos los casos se introdujo una disolución intermedia con metanol y el derivado del benceno en particular. El objetivo de esta disolución intermedia es ralentizar el proceso de cristalización con el fin de obtener un producto final más cristalino. Los intentos de obtener monocristales fallaron salvo en el caso del compuesto con bromobenceno y el ligando bromanilato.



Figura 1.3. Método de difusión lenta o *layering*.

Mediante este procedimiento con el ligando bromanilato se obtuvieron los compuestos: $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 1.75\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (**1**), $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (**2**), $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ (**3**), $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (**4**), $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (**5**) y $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (**6**).

Por otro lado, con el ligando cloranilato se obtuvieron los compuestos: $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (**7**), $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (**8**),

(NBu₄)[MnCr(C₆O₄Cl₂)₃]·C₆H₅I (9), (NBu₄)[MnCr(C₆O₄Cl₂)₃]·C₆H₅CH₃ (10), (NBu₄)[MnCr(C₆O₄Cl₂)₃]·2C₆H₅CN (11) y (NBu₄)[MnCr(C₆O₄Cl₂)₃]·2C₆H₅NO₂ (12).

3.2 Descripción estructural

El compuesto (NBu₄)[MnCr(C₆O₄Br₂)₃]·1.75C₆H₅Br (1) cristaliza en el sistema monoclinico y grupo espacial polar *P*2₁. La unidad asimétrica está constituida por un centro de Mn(II), otro de Cr(III), tres ligandos bromanilato, un catión NBu₄⁺, una molécula de bromobenceno y 3/4 de otro bromobenceno desordenado (Figura 1.4). Uno de los metilos terminales en el catión tetrabutil amonio se encuentra deslocalizado como resultado de la rotación del enlace -CH₂-CH₃.

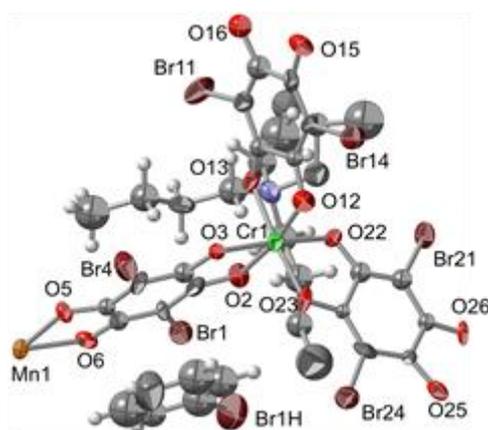


Figura 1.4. Unidad asimétrica del compuesto **1** con el etiquetado de los principales átomos. Los elipsoides están dibujados a un 50 % de probabilidad. Código de colores: C = gris, O = rojo, N = azul, H = blanco, Br = marrón, Mn = naranja, Cr = verde.

La estructura del compuesto está formada por capas catiónicas y aniónicas que se van alternando a lo largo del eje *c* (Figura 1.5.izquierda). Por su parte, las capas aniónicas muestran la clásica tipología panal de abeja ya descrita en otros sistemas (Figura 1.5.derecha).²⁻⁴

Los átomos metálicos están coordinados por tres ligandos anilato que actúan de modo bis-bidentado, originando un entorno de coordinación octaédrico distorsionado y quiralidades opuestas para Mn(II) y Cr(III) (Δ y Λ respectivamente en la estructura resuelta). El valor de la distancia media Mn-O_{anilato} = 2.14(3) Å es, como cabría esperar, significativamente mayor que la distancia media Cr-O_{anilato} = 1.98(2) Å.

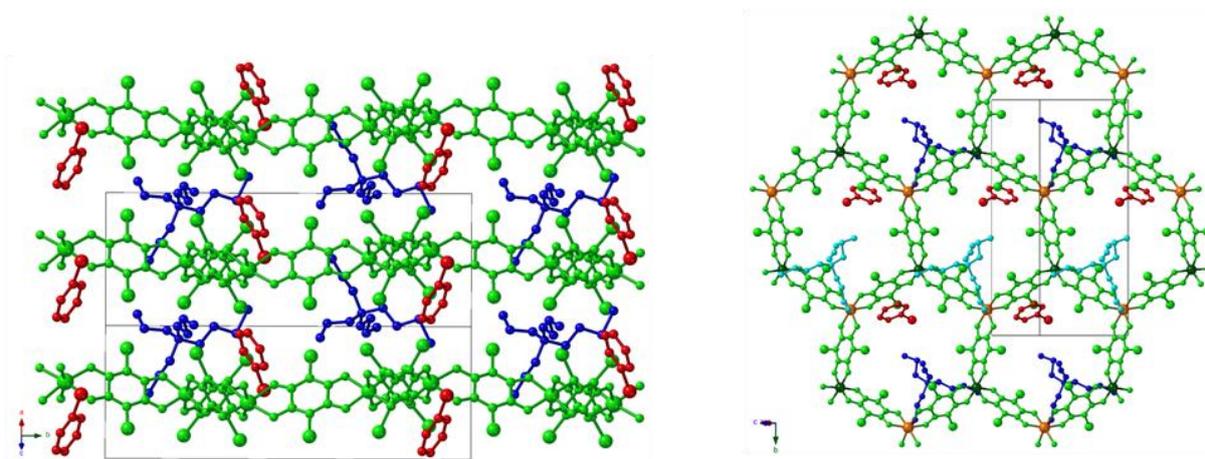


Figura 1.5. (Izquierda) Vista lateral de las capas alternadas aniónicas (verde) y catiónicas (azul). (Derecha) Vista superior de una capa hexagonal mostrando los cationes de la capa superior (azul claro) y de la inferior (azul oscuro).

Los átomos de Cr(III) y Mn(II) se alternan en los vértices de los hexágonos mientras que los ligandos anilato forman los lados del polígono y conectan los centros metálicos de modo bis-bidentado (Figura 1.6, izquierda). Las distancias Cr-Mn son prácticamente idénticas, siendo sus valores 7.90(2), 7.91(2) y 7.910(5) Å. Estos hexágonos no son planos, sino que muestran una conformación de bote, siendo este hecho la causa de las diferencias en las diagonales de los hexágonos (14.79, 15.86 y 16.59 Å) y de las desviaciones de 120° en los ángulos M-M'-M (118.5° , 112.3° , 113.2° , 118.5° , 127.3° y 128.3°) (Figura 1.6, derecha).

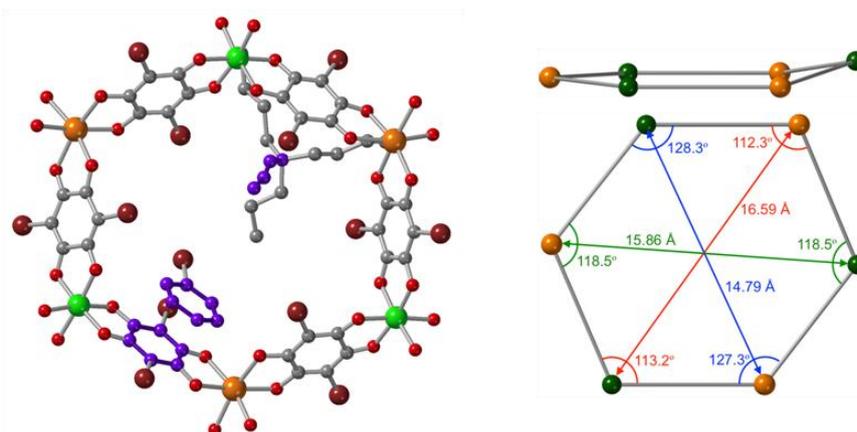


Figura 1.6. (Izquierda) Vista superior de un hexágono de la capa aniónica. En color violeta se muestra el grupo butilo perpendicular a las capas y el anillo de bromanilato que interactúa con la molécula de bromobenceno (también en violeta). (Derecha) Vista lateral (arriba) y frontal (abajo) de un hexágono y sus dimensiones en el compuesto **1**.

Las moléculas de bromobenceno se encuentran en los hexágonos con su anillo aromático casi paralelo al anillo de uno de los ligandos bromanilato (el ángulo interplanar es

6.95°) (Figura 1.6, izquierda), presentando fuertes interacciones π - π y con una distancia entre centroides de 3.870 Å.

Los cationes NBu_4^+ se localizan en el espaciado inter-laminar con tres de los grupos butilo orientados paralelamente a las capas aniónicas y el cuarto perpendicular a ellas y penetrando en la cavidad hexagonal (Figuras 1.5 y 1.6). Para minimizar repulsiones estéricas, la molécula de bromobenceno y el NBu_4^+ se localizan en el hexágono en posiciones opuestas (Figura 1.6).

Con el objetivo de analizar el papel del disolvente, se ha comparado esta estructura con la que presenta el compuesto sin ningún tipo de disolvente: $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (**A**).² Podemos apreciar que (ignorando el cambio en el sustituyente, X, del ligando) la principal diferencia reside en la presencia o ausencia del bromobenceno en las cavidades hexagonales. El disolvente, como se puede observar del análisis detallado de ambas estructuras, genera un cambio en el grupo espacial, que pasa de centrosimétrico $C2/c$ en ausencia de disolvente a polar $P2_1$ en presencia del mismo. Este cambio en la simetría del cristal provoca un cambio en el empaquetamiento de las capas así como en su planaridad. Así pues, en el compuesto **1** los hexágonos tienen una conformación de bote (Figura 1.6, derecha) mientras que en **A** son perfectamente planos (Figura 1.7). Por otro lado, las capas hexagonales se empaquetan de un modo eclipsado en **1** mientras que en **A** el empaquetamiento es alternado (Figura 1.8). La principal consecuencia del empaquetamiento eclipsado en **1** es la formación de canales hexagonales en la dirección a (Figura 1.8), en contraste con el compuesto **A** en el que la disposición alternada impide la formación de tales canales.

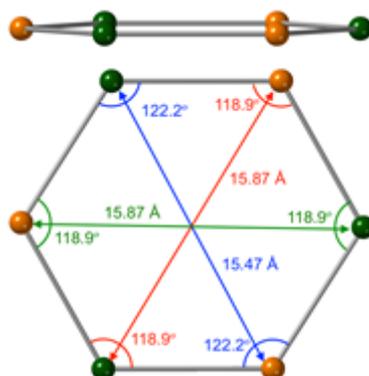


Figura 1.7. Vista lateral (*arriba*) y frontal (*abajo*) de una cavidad hexagonal en el compuesto **A**.

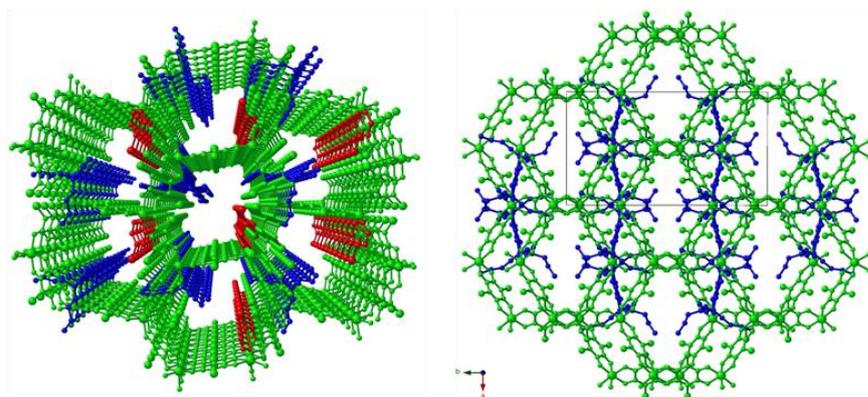


Figura 1.8. (Izquierda) Vista de los canales hexagonales en la dirección *a* en **1** (los cationes NBu_4^+ y las moléculas de bromobenceno se muestran en color azul y rojo, respectivamente). (Derecha) Vista de tres capas consecutivas en **A**.

3.3 Difracción de rayos X en polvo (xrpd)

Todos los compuestos presentados en este capítulo son isoestructurales entre sí, tal y como muestran los diferentes difractogramas de rayos X de polvo (Figuras 1.9 y 1.10). Las escasas diferencias entre las medidas experimentales y la simulada a partir de la estructura de **1** confirman que la relación entre los compuestos es de solvatos, es decir, se diferencian únicamente en las moléculas de disolvente presentes en los canales.

Los parámetros de celda para los diferentes compuestos fueron calculados a partir de los difractogramas de polvo y la estructura de **1** con el software X'PertHighScore Plus, confirmando la isoestructuralidad de todos ellos (Tabla 1.1). Se puede observar que no hay correlación alguna entre los parámetros de celda y el tamaño y número de moléculas de disolvente. Este hecho sugiere que, en efecto, las moléculas de disolvente se encuentran alojadas en las cavidades hexagonales y no modifican significativamente las dimensiones de la celda.

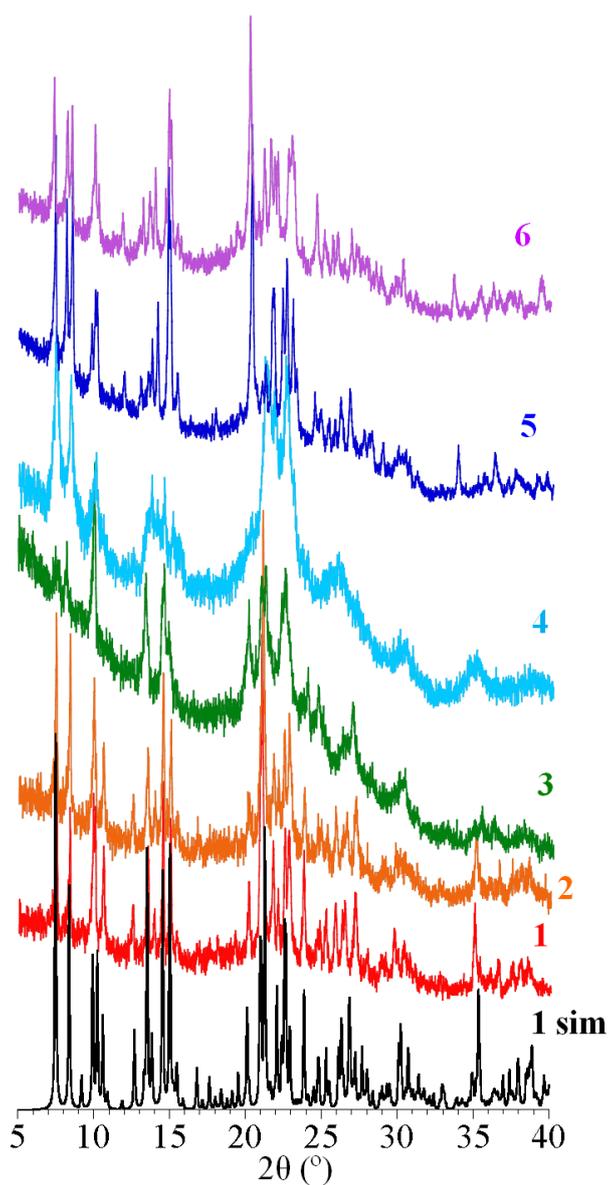


Figura 1.9. Difractograma simulado para 1 y difractogramas experimentales para los compuestos con bromanilato: 1, 2, 3, 4, 5 y 6.

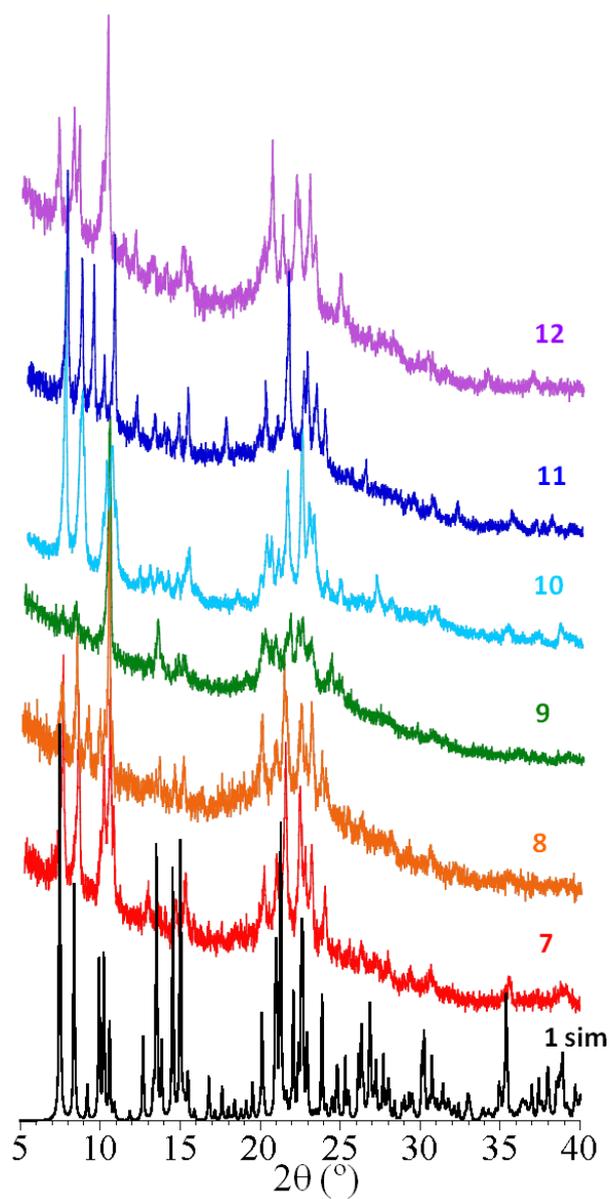


Figura 1.10. Difractograma simulado para **1** y difractogramas experimentales para los compuestos con cloranilato: **7**, **8**, **9**, **10**, **11** y **12**.

Tabla 1.1. Parámetros de celda para los compuestos **1-12** determinados a partir de los difractogramas de rayos X en polvo a temperatura ambiente.

Compuesto	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
(NBu ₄)[MnCr(C ₆ O ₄ Br ₂) ₃]·1.75C ₆ H ₅ Br (1) ^a	9.9557(5)	23.6054(10)	12.2129(6)	105.187(5)	2769.9(2)
(NBu ₄)[MnCr(C ₆ O ₄ Br ₂) ₃]·1.75C ₆ H ₅ Br (1) ^b	10.104(4)	23.70(1)	12.363(5)	106.78(4)	2834.17
(NBu ₄)[MnCr(C ₆ O ₄ Br ₂) ₃]·C ₆ H ₅ Cl (2)	10.049(4)	23.69(1)	12.330(6)	106.85(4)	2809.36
(NBu ₄)[MnCr(C ₆ O ₄ Br ₂) ₃]·C ₆ H ₅ I (3)	9.92(2)	23.59(9)	12.50(5)	106.2(3)	2807.14
(NBu ₄)[MnCr(C ₆ O ₄ Br ₂) ₃]·C ₆ H ₅ CH ₃ (4)	9.98(2)	23.64(7)	12.19(3)	105.9(3)	2768.64
(NBu ₄)[MnCr(C ₆ O ₄ Br ₂) ₃]·2C ₆ H ₅ CN (5)	9.88(2)	23.36(9)	12.25(4)	105.7(3)	2720.91
(NBu ₄)[MnCr(C ₆ O ₄ Br ₂) ₃]·2C ₆ H ₅ NO ₂ (6)	9.81(3)	23.4(1)	12.15(6)	106.3(5)	2834.17
(NBu ₄)[MnCr(C ₆ O ₄ Cl ₂) ₃]·C ₆ H ₅ Cl (7)	9.799(8)	23.76(3)	12.08(1)	105.187(5)	2719.83
(NBu ₄)[MnCr(C ₆ O ₄ Cl ₂) ₃]·1.5C ₆ H ₅ Br (8)	9.89(1)	23.66(4)	12.06(2)	106.78(4)	2740.18
(NBu ₄)[MnCr(C ₆ O ₄ Cl ₂) ₃]·C ₆ H ₅ I (9)	9.71(4)	23.6(1)	12.23(6)	104.71(8)	2720.50
(NBu ₄)[MnCr(C ₆ O ₄ Cl ₂) ₃]·C ₆ H ₅ CH ₃ (10)	9.822(7)	23.88(3)	12.09(1)	103.7(1)	2739.65
(NBu ₄)[MnCr(C ₆ O ₄ Cl ₂) ₃]·2C ₆ H ₅ CN (11)	9.887(9)	23.55(3)	12.08(1)	104.3(5)	2723.03
(NBu ₄)[MnCr(C ₆ O ₄ Cl ₂) ₃]·2C ₆ H ₅ NO ₂ (12)	9.58(4)	23.7(1)	11.98(6)	104.95(8)	2611.89

^aDeterminado a partir de la medida de rayos X en monocristal a 120 K.

^bDeterminado a partir de difracción de rayos X en polvo a temperatura ambiente.

3.4 Espectroscopía infrarroja (IR)

Como era de esperar, todos los compuestos muestran unos espectros IR muy similares entre sí (Figuras 1.11 y 1.12). Las diferencias más destacables corresponden a las bandas asociadas a los derivados del benceno y al ligando anilato (cuando comparamos la serie con cloranilato y la serie con bromanilato). Las principales bandas y sus asignaciones se presentan en las Tabla 1.2 y 1.3.

Tabla 1.2. Principales bandas IR (cm⁻¹) y sus asignaciones para los compuestos **1-6**.

Banda	1	2	3	4	5	6
$\nu(\text{C-H})$	2958	2959	2959	2961	2960	2963
	2935	2930	2928	2934	2933	2933
	2878	2880	2871	2872	2874	2873
$\nu(\text{CN})^1$	-	-	-	-	2226	-
$\nu(\text{C=O})$	1602	1616	1635	1626	1603	1616
$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C-O})$	1489	1490	1492	1490	1490	1490
$\delta(\text{C-H})$	1382	1384	1384	1383	1383	1384
$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O})$	1353	1353	1356	1353	1355	1350
$\delta(\text{C-Br})$	818	817	820	819	817	819
$\delta(\text{C-H})^1$	736	741	730	733	755	734
	684	700	685	696	730	705
	670	685	653	670	694	680
$\rho(\text{C-Br})$	562	562	560	561	562	562

¹Banda del disolvente.

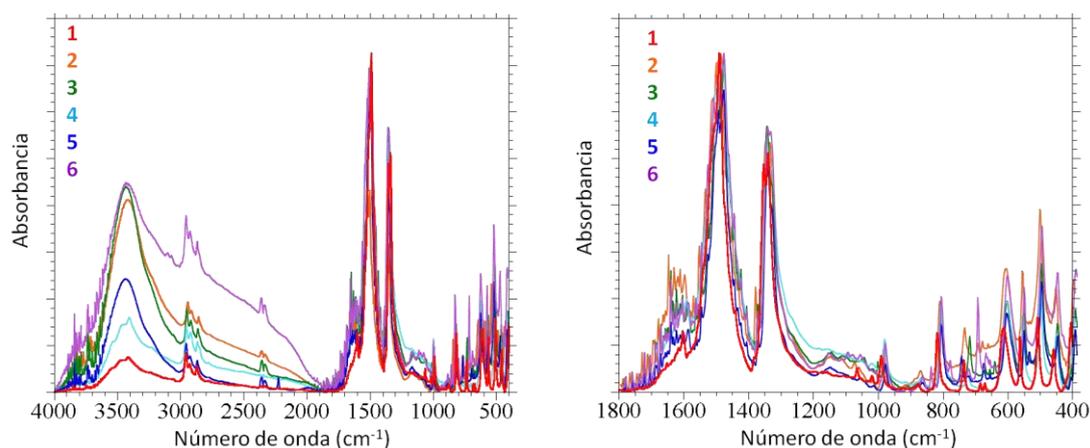


Figura 1.11. Espectros IR para los compuestos **1-6** en el intervalo $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (izquierda) y en el intervalo $1800-400\text{ cm}^{-1}$ (derecha).

Tabla 1.3. Principales bandas IR (cm^{-1}) y sus asignaciones para los compuestos **7-12**.

Banda	7	8	9	10	11	12
$\nu(\text{C-H})$	2959	2959	2960	2960	2962	2963
	2929	2929	2928	2928	2931	2931
	2873	2873	2873	2873	2873	2873
$\nu(\text{CN})^1$	-	-	-	-	2227	-
$\nu(\text{C=O})$	1609	1606	1607	1607	1607	1606
$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C-O})$	1495	1496	1496	1496	1497	1495
$\delta(\text{C-H})$	1383	1382	1383	1383	1383	1383
$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O})$	1360	1362	1361	1359	1360	1361
$\delta(\text{C-X})$	860	858	858	858	858	857
$\delta(\text{C-H})^1$	741	736	731	730 693	755	736
	700	684	684		734	705
	684	670	667	687	681	
$\rho(\text{C-Cl})$	577	576	576	576	577	577

¹Banda del disolvente

Observamos que las bandas pertenecientes a las vibraciones $\delta(\text{C-H})$ de los derivados del benceno se encuentran en el intervalo de número de onda comprendido entre 650 y 750 cm^{-1} aproximadamente. Estas bandas varían su posición en función del disolvente en particular y, por tanto, constituyen una prueba importante de que los diferentes derivados del benceno están presentes en los canales hexagonales tras el proceso de síntesis.

Por otro lado, observamos que, como era de esperar, la banda C-X del anilato aparece a energías menores para $X = \text{Br}$ ($560-562\text{ cm}^{-1}$, en **1-6**) que para $X = \text{Cl}$ ($576-577\text{ cm}^{-1}$, en **7-12**).

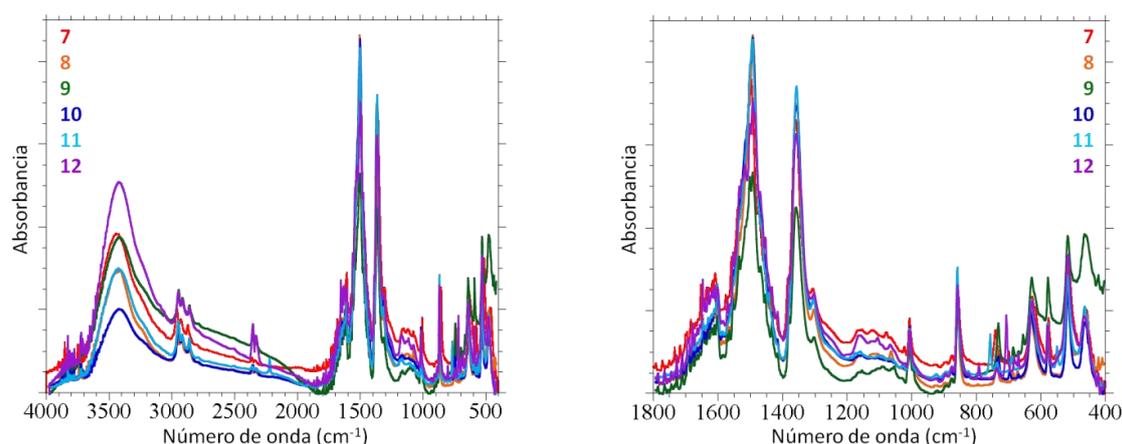


Figura 1.12. Espectros IR para los compuestos **7-12** en el intervalo $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (*izquierda*) y en el intervalo $1800-400\text{ cm}^{-1}$ (*derecha*).

3.5 Análisis termogravimétrico (ATG)

Los análisis termogravimétricos muestran para todos los compuestos una pérdida de masa inicial comprendida entre el 7 y el 20 %, dependiendo de la muestra en particular, en el intervalo de temperatura entre 30 y 200 °C (Figura 1.13). Esta pérdida de masa inicial se corresponde con la liberación de las moléculas de disolvente. Por encima de esta temperatura se alcanza una llanura en la que la masa permanece aproximadamente constante. La pérdida de masa experimental (Tabla 1.4) indica que los compuestos **2, 3, 4, 7, 9 y 10** contienen una sola molécula de disolvente por fórmula unidad; **8** tiene 1.5; **1** tiene 1.75 y **5, 6, 11 y 12** tienen 2 moléculas de disolvente. A temperaturas superiores a 350 °C se produce una abrupta pérdida de masa que viene dada por la descomposición de la muestra. Se puede observar también que el compuesto **10** necesita de una mayor temperatura (alrededor de 300 °C) para liberar la molécula de tolueno (Figura 1.13). Esto indica que posiblemente esta molécula presente algún tipo de estabilización adicional dentro de la red, probablemente enlaces de hidrógeno, como se ha observado en otras redes basadas en el ligando anilato.⁵

Podemos observar que, en los materiales estudiados, el mayor número de moléculas de disolvente se da para aquellos derivados del benceno con mayor momento dipolar (benzonitrilo y nitrobenceno). Si tenemos en cuenta que la interacción entre los ligandos anilato y los disolventes de solvatación es de tipo π - π , deberíamos esperar que las moléculas de disolvente con anillos más ricos en densidad electrónica (tolueno, clorobenceno, bromobenceno y yodobenceno) estuvieran presentes en mayor cantidad que aquellos con menor densidad de electrones. Por tanto, los resultados obtenidos mediante los ATG parecen indicar que, al menos en el caso de derivados del benceno muy polares, puede existir un tipo de estabilización adicional basada en interacciones dipolares que conduzca a una presencia superior de estas moléculas en el compuesto final.

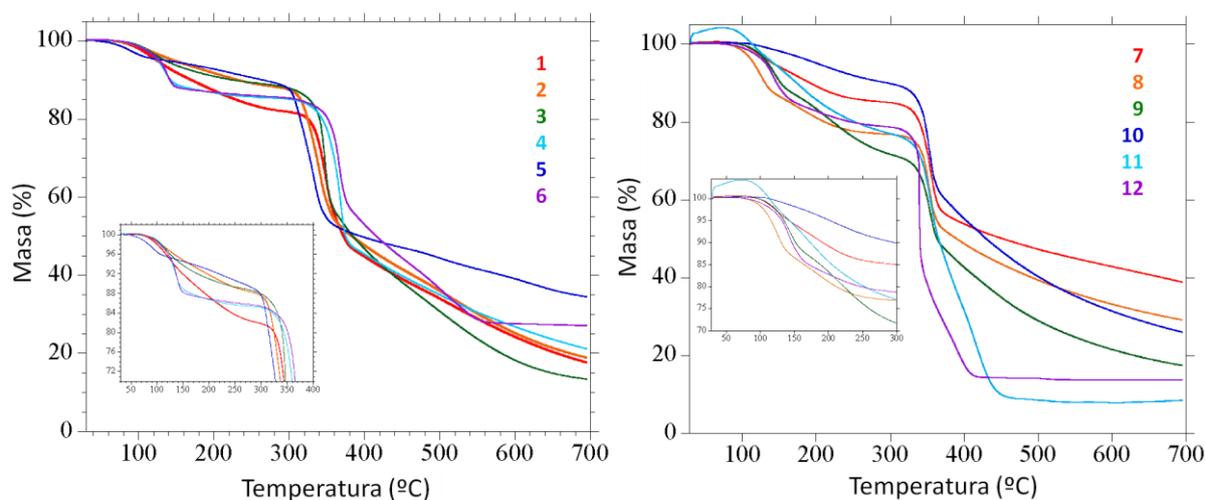


Figura 1.13. Análisis termogravimétrico para la familia de compuestos de bromanilato (**1-6, izquierda**) y para los compuestos con cloranilato (**7-12, derecha**).

Tabla 1.4. Pérdidas de masa experimentales y calculadas para los compuestos **1-12**.

Compuesto	ΔT (°C)	Pérdida de masa experimental (%)	Disolvente	Pérdida de masa teórica (%)
1	30-280	18.1	1.75 C ₆ H ₅ Br	18.2
2	30-190	7.8	1 C ₆ H ₅ Cl	8.3
3	30-270	11.4	1 C ₆ H ₅ I	14.1
4	30-190	6.9	1 C ₆ H ₅ CH ₃	6.9
5	30-190	13.2	2 C ₆ H ₅ CN	14.3
6	30-270	14.5	2 C ₆ H ₅ NO ₂	16.6
7	30-200	10.8	1 C ₆ H ₅ Cl	10.4
8	30-250	22.0	1.5 C ₆ H ₅ Br	19.5
9	30-200	16.6	1 C ₆ H ₅ I	17.4
10	30-290	9.7	1 C ₆ H ₅ CH ₃	8.7
11	30-250	16.8	2 C ₆ H ₅ CN	17.5
12	30-220	20.7	2 C ₆ H ₅ NO ₂	20.2

3.6 Propiedades magnéticas

Como era de esperar, dada la similitud estructural entre todos ellos, los compuestos presentados en este capítulo muestran propiedades magnéticas similares. Sin embargo, como comentaremos más adelante, hay ligeras diferencias en las temperaturas de ordenamiento y campos coercitivos dependiendo del disolvente presente en los canales.

En primer lugar, vemos que los compuestos presentan valores de $\chi_m T$ (χ_m es la susceptibilidad magnética molar) en el intervalo 6.2-6.4 cm³ K mol⁻¹ a temperatura ambiente (Figura 1.14 y Tabla 1.5). Estos valores son muy cercanos a los calculados para un ión Cr(III)

con $S = 3/2$ y un Mn(II) con $S = 5/2$ ($6.25 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) magnéticamente aislados, suponiendo $g = 2$. Cuando descendemos la temperatura, el producto $\chi_m T$ desciende y se alcanza un mínimo a temperaturas en torno a 20 K. Por debajo de esta temperatura, el comportamiento de todas las muestras presenta una abrupta subida alcanzando un máximo a alrededor de 8-12 K. Este comportamiento indica que el acoplamiento Mn-Cr es antiferromagnético y, por tanto, todos los compuestos presentan ordenamiento magnético a largo alcance a bajas temperaturas. A temperaturas inferiores al máximo, las muestras presentan una caída en el valor de $\chi_m T$ debido a efectos de saturación de χ_m a bajas temperaturas (Figuras 1.14 y 1.15).

Tabla 1.5. Propiedades magnéticas de los compuestos 1-12.

Compuesto	Disolvente	$\chi_m T$ @ 300 K ($\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$)	T_c (K)	M_S (μ_B)	H_c (mT)
1	1.75 C ₆ H ₅ Br	6.25	9.6	2.12	33
2	1 C ₆ H ₅ Cl	6.40	10.0	2.17	12
3	1 C ₆ H ₅ I	6.30	11.4	2.00	47
4	1 C ₆ H ₅ CH ₃	6.31	9.7	2.03	28
5	2 C ₆ H ₅ CN	6.36	11.2	2.16	52
6	2 C ₆ H ₅ NO ₂	6.40	11.1	2.07	58
7	1 C ₆ H ₅ Cl	6.29	10.4	2.20	43.7
8	1.5 C ₆ H ₅ Br	6.22	10.7	2.15	44.7
9	1 C ₆ H ₅ I	6.26	10.8	2.11	30.2
10	1 C ₆ H ₅ CH ₃	6.26	9.8	2.20	16.2
11	2 C ₆ H ₅ CN	6.27	11.0	2.20	19.3
12	2 C ₆ H ₅ NO ₂	6.30	11.2	2.12	56.2

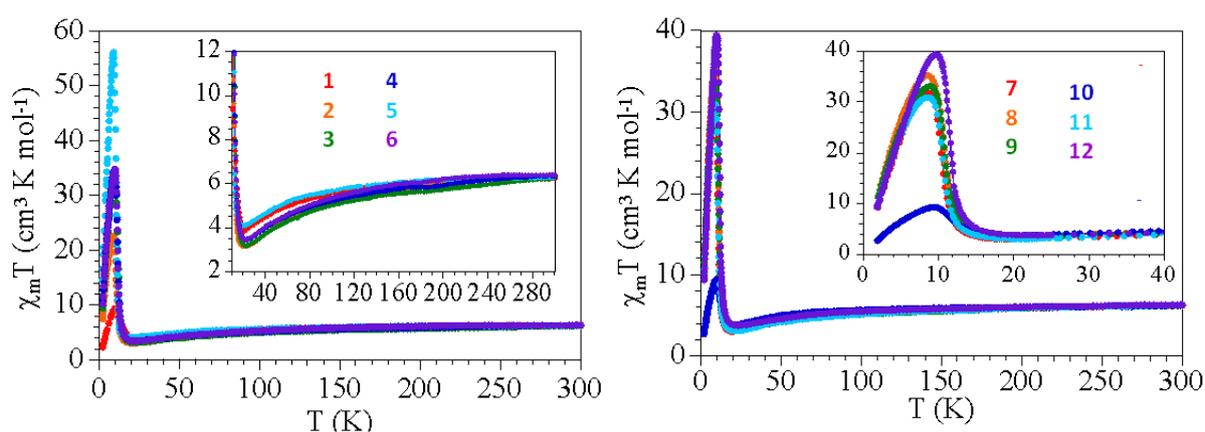


Figura 1.14. Variación de $\chi_m T$ con la temperatura para la serie con bromanilato (1-6, izquierda) y la serie con cloranilato (7-12, derecha).

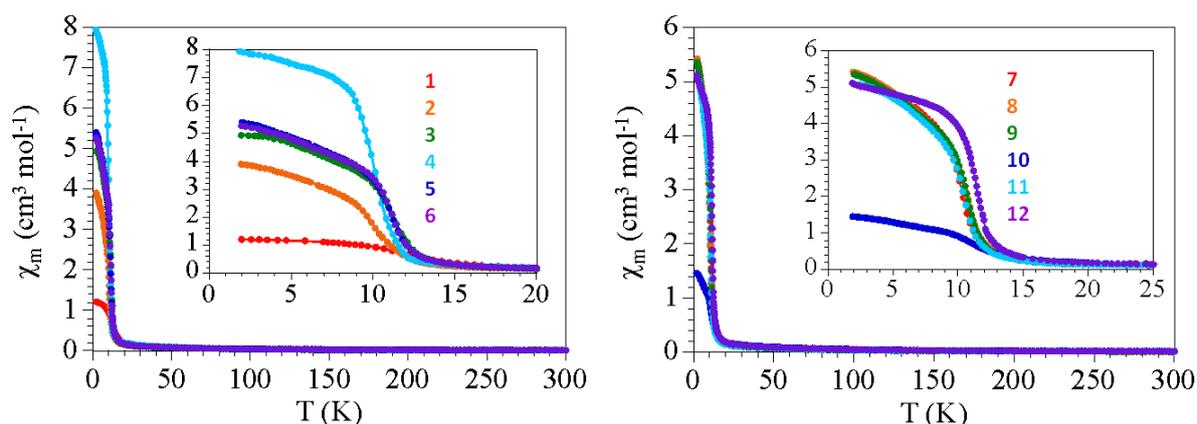


Figura 1.15. Variación de χ_m con la temperatura para la serie con bromanilato (1-6, izquierda) y la serie con cloranilato (7-12, derecha).

Las medidas de magnetización isoterma a 2 K nos proporcionan una confirmación adicional del ordenamiento ferrimagnético a largo alcance (Figura 1.16). En todos los casos la magnetización muestra una rápida subida a campos bajos y alcanza valores de 2.0-2.2 μ_B a 5 T (Tabla 1.5). A dichos campos la magnetización sigue mostrando un suave incremento, lo cual está de acuerdo con la presencia de un ordenamiento ferrimagnético. Por otro lado, los valores encontrados a 5 T son los esperados para un spin $S = 1$ resultante del acoplamiento entre el $S = 5/2$ del Mn(II) y el $S = 3/2$ del Cr(III). Todos los compuestos presentan ciclos de histéresis con campos coercitivos en el intervalo 12-58 mT (Figura 1.16 y Tabla 1.5).

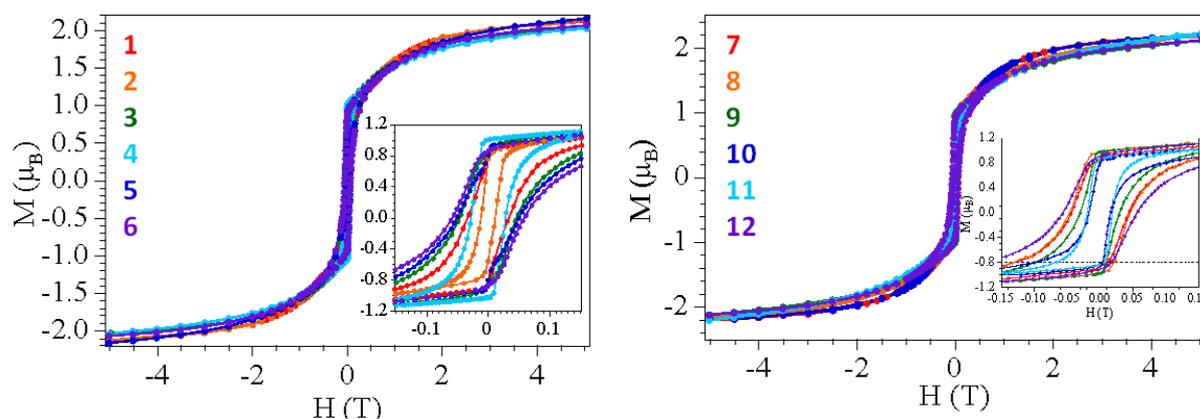


Figura 1.16. Ciclos de magnetización isoterma a 2 K para la serie con bromanilato (1-6, izquierda) y la serie con cloranilato (7-12, derecha).

Con el objetivo de confirmar el ordenamiento ferrimagnético y de obtener valores más precisos para las temperaturas de ordenamiento (T_c), se llevaron a cabo medidas de susceptibilidad magnética con un campo oscilante (AC) con frecuencias comprendidas entre 1-1000 Hz. Estas medidas muestran en todos los casos picos independientes de la frecuencia tanto en la susceptibilidad en fase (χ'_m) como en la susceptibilidad fuera de fase (χ''_m) (Figuras 1.17 y 1.18). Las temperaturas de ordenamiento, determinadas como la

temperatura por debajo de la cual χ''_m se vuelve distinta de cero, se sitúan en el intervalo 9.6-11.4 K (Tabla 1.5).

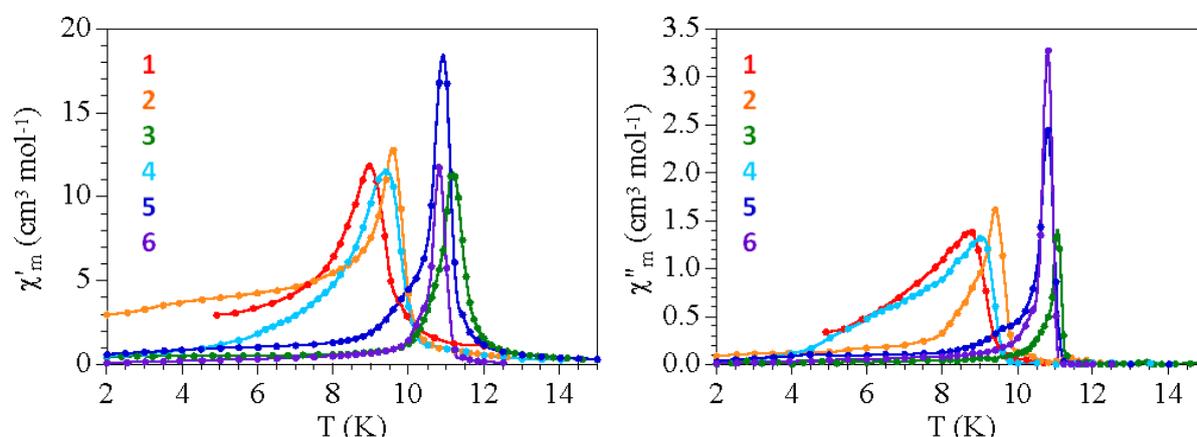


Figura 1.17. Variación térmica de la susceptibilidad en fase (χ'_m) (izquierda) y fuera de fase (χ''_m) (derecha) a 110 Hz para los compuestos con bromanilato (1-6).

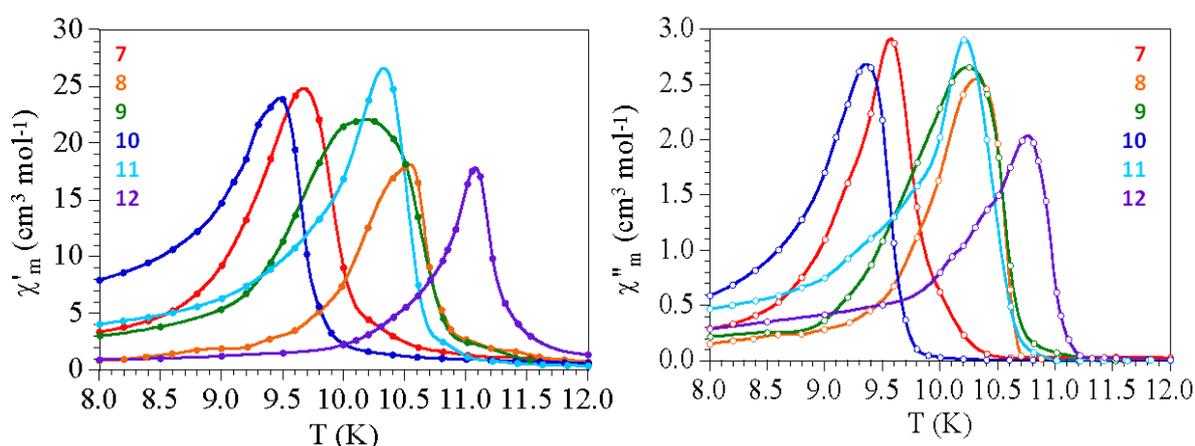


Figura 1.18. Variación térmica de la susceptibilidad en fase (χ'_m) (izquierda) y fuera de fase (χ''_m) (derecha) a 110 Hz para los compuestos con cloranilato (7-12).

Si comparamos los valores de T_c obtenidos para los compuestos **1-12** con el valor de los compuestos sin disolventes de la bibliografía: $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (**A**) y $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]$ (**B**),² podemos observar un aumento en la temperatura de ordenamiento que pasa de 5.5 y 6.3 K (en **A** y **B**, respectivamente) a 9.5-11.4 K en la serie que presentamos. Dado que la única diferencia entre estos compuestos es la presencia de las moléculas de disolvente en los canales, podemos asegurar que este factor es el que determina la variación de T_c .

Sin embargo, el origen de la variación puede ser tanto electrónico como estructural. Por un lado, es de esperar que los derivados del benceno incrementen la densidad electrónica del ligando anilato mediante las interacciones π - π establecidas. Este incremento

en la densidad electrónica favorece el acoplamiento Mn-Cr y, por tanto, la temperatura de ordenamiento aumenta.

Por otro lado, las moléculas de disolvente provocan un cambio estructural en las capas aniónicas que implica un cambio en la planaridad de los hexágonos (Figuras 1.6 y 1.7) y en el empaquetamiento de las mismas (eclipsado para nuestra serie de compuestos y alternado para **A** y **B**) (Figura 1.8). Estos cambios estructurales podrían, por tanto, influir en la intensidad del acoplamiento magnético de los centros metálicos en la red.

Otro posible efecto estructural que pudiera estar en el origen de este comportamiento es la reducción en el espaciado interlamilar cuando pasamos de **1** a **A**. Este efecto ya ha sido observado en la red $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]^{2-}$ en la que la eliminación de moléculas de DMF provoca una reducción de un 10 % en la distancia entre capas y la disminución de la T_c de 80 a 26 K.³ En nuestro caso, la distancia entre capas baja un 4.6 % (de 8.643 Å en **1** a 8.248 Å en **A**). Sin embargo, esta disminución en dicho parámetro es muy probable que sea debida al cambio de $X = \text{Br}$ (en **1**) por $X = \text{Cl}$ (en **A**). De hecho, se ha visto en los compuestos $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3(\text{PhCHO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ y $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3(\text{PhCHO})] \cdot \text{PhCHO}$ (que se presentarán en el siguiente capítulo de esta Tesis), que el hecho de pasar de $X = \text{Br}$ a $X = \text{Cl}$ provoca una disminución similar en la distancia entre capas (3.9 % y 4.2 % respectivamente).⁶

Si analizamos los valores de T_c para los diferentes compuestos dentro de cada serie (bromanilato y cloranilato), podemos racionalizar el comportamiento encontrado (Tabla 1.5). Para la serie con bromanilato, vemos que los compuestos con dos moléculas de disolvente por fórmula unidad (**5** y **6**) presentan mayores temperaturas de ordenamiento. Este comportamiento está de acuerdo con la idea de que las interacciones π - π entre disolvente y ligando enriquecen en densidad electrónica al anilato y, como consecuencia, incrementan la temperatura de ordenamiento. Apreciamos también que el compuesto **3** ($G = \text{C}_6\text{H}_5$) presenta una alta T_c al compararlo con los otros halobencenos. En este caso podemos justificar este comportamiento si consideramos factores de electronegatividad. De la serie de halobencenos, el yodobenceno es el que se espera que tenga mayor densidad electrónica en el anillo aromático debido a la menor electronegatividad del yodo respecto a cloro y bromo. Por esta razón, será capaz de ceder más densidad electrónica al ligando e incrementar la temperatura de ordenamiento. El único valor anómalo que observamos corresponde al compuesto con tolueno que, dado el carácter dador del grupo metilo, esperaríamos que tuviera una mayor T_c . Podemos suponer que en este caso las interacciones π - π son más débiles que en el resto. Una explicación para este comportamiento podría ser la formación de enlaces de hidrógeno (que ya mencionamos anteriormente) entre los hidrógenos metílicos y los átomos de oxígeno o de bromo del ligando. Estos enlaces de hidrógeno desplazarían a la molécula de tolueno de su posición ideal para las interacciones π - π , decreciendo por esta razón la temperatura de

ordenamiento. Este tipo de interacción entre moléculas de disolvente y átomos de los ligandos anilato ha sido observado en otras redes con disolventes en las cavidades.⁵

Si analizamos la serie con cloranilato, vemos que el comportamiento es muy similar. Por un lado, el orden mostrado por los halobencenos ($C_6H_5I > C_6H_5Br > C_6H_5Cl$) está en concordancia con la suposición de que a mayor densidad electrónica en el anillo del disolvente, mayor es la transferencia electrónica al ligando y mayor la T_c . Por otra parte, vemos de nuevo que los compuestos con benzonitrilo y nitrobenzeno (**11** y **12**) muestran valores más altos de lo que cabría esperar por factores de electronegatividad del sustituyente. En este caso, se puede justificar de nuevo considerando que son dos las moléculas de disolvente presentes en los canales hexagonales. Finalmente, el compuesto con tolueno (**10**) vuelve a mostrar un comportamiento discordante. Dado que el grupo metilo es dador electrónico, deberíamos esperar una T_c superior a la que se obtiene para los halobencenos. Podemos suponer de nuevo que la formación de enlaces de hidrógeno con los átomos electronegativos del anilato (O y/o Cl) estaría desplazando al tolueno de su posición ideal para el establecimiento de interacciones π - π .

4. Conclusiones y perspectivas

Los compuestos aquí presentados constituyen una interesante familia en la que ligeros cambios en las moléculas de disolvente (todos ellos derivados del benceno) producen variaciones en las propiedades magnéticas de los mismos. Los compuestos son solvatos (sólo difieren en el disolvente) y los correspondientes derivados del benceno se encuentran en el interior de los canales hexagonales formados por el apilamiento eclipsado de las diferentes capas. Se produce una interacción de tipo π - π del disolvente con el ligando anilato que origina efectos importantes tanto a nivel electrónico como estructural.

Las temperaturas de ordenamiento de los diferentes materiales (en el intervalo 9.6-11.4 K) son superiores a las que presentan las muestras sin disolvente en su estructura (**A** y **B**, 5.5 y 6.3 K respectivamente). El análisis estructural detallado revela que, además de la presencia o ausencia de disolventes, las principales diferencias son: la morfología de las capas (corrugadas en **1** y planas en **A**) y el empaquetamiento de las mismas (eclipsado en **1** y alternado en **A**). Tanto el efecto electrónico de los disolventes como los cambios estructurales podrían explicar las variaciones en las propiedades magnéticas observadas.

Al comparar los compuestos con derivados del benceno entre sí, vemos que cuanto más intensa es la interacción π - π con el ligando, mayor es la temperatura de ordenamiento. Así pues, los compuestos con mayor número de moléculas de disolvente por cavidad, así como aquellos con los grupos menos electronegativos, presentarán interacciones más intensas o en mayor cantidad y, por tanto, valores de T_c más elevados. Como excepción tenemos los compuestos con tolueno (**4** y **10**), que se encontrarían formando enlaces de hidrógeno con los oxígenos y/o grupos -X del ligando anilato. Esta interacción desplazaría al tolueno de su posición ideal, reduciendo la intensidad de la interacción de tipo π - π .

Podemos concluir, por tanto, que los compuestos aquí presentados forman una familia en la que, de un modo sencillo, se ha podido modificar las propiedades magnéticas. Estos resultados abren la puerta a la realización de nuevos ensayos. Entre ellos, se encontrarían la utilización de nuevos disolventes (con y sin capacidad coordinante), otros ligandos de tipo anilato y otras combinaciones de metales. Todos estos factores han demostrado ser determinantes en las propiedades magnéticas de estos materiales. Por esta razón, constituyen una posibilidad interesante para su modulación. Finalmente, se encuentra la posibilidad de llevar a cabo estudios de intercambio y eliminación de disolventes de modo post-sintético para modular tanto la T_c como el campo coercitivo de estos sistemas, posibilidad que será explotada en capítulos posteriores.

5. Procedimiento experimental

Consideraciones generales

El ácido cloranílico ($\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$), ácido bromanílico ($\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2$), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NBu_4Br , NaOH y todos los disolventes utilizados: CH_2Cl_2 , dimetilformamida (dmf), acetonitrilo, MeOH , PhCl , PhBr , PhI , PhCH_3 , PhCN y PhNO_2) están disponibles comercialmente y fueron utilizados sin llevar a cabo proceso alguno de purificación.

Síntesis del precursor $(\text{NBu}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]$ (P1)

El compuesto **P1** se preparó mediante el método descrito en la bibliografía.⁷ Para ello, se prepara una disolución acuosa (5 mL) de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (210 mg, 0.8 mmol). Se añade esta disolución gota a gota sobre otra disolución acuosa (50 mL) que contiene $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2$ (714 mg, 2.4 mmol), NaOH (200 mg, 5 mmol) y NBu_4Br (800 mg, 2.5 mmol). Observamos que la disolución resultante cambia de un color rosáceo a granate oscuro. Se mantiene 1 hora en agitación a 60 °C. Pasado este tiempo, se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se extrae con diclorometano (3 x 50 mL). La fracción orgánica se lleva al rotavapor para evaporar el diclorometano. A continuación, el residuo, de color rojo oscuro, se disuelve en dmf, se filtra y se deja evaporar hasta cristalización de **P1**. Obtenemos un sólido cristalino en forma de polvo de color rojo oscuro (851 mg, 64 %). FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 2962 (m), 2933 (w), 2873 (m), 1638 (m), 1620 (m), 1530 (vs), 1343 (s), 1310 (m), 989 (m), 883 (w), 813 (m), 736 (w), 613 (m), 594 (w), 559 (m), 507 (m), 472 (w), 413 (w).

Síntesis del precursor $(\text{NBu}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (P2)

El compuesto **P2** se preparó mediante el método descrito en la bibliografía.⁷ Para ello, se procede de idéntico modo a **P1** pero haciendo uso en esta ocasión de $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$ (500 mg, 2.4 mmol) en lugar de $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2$. Obtenemos un sólido cristalino en forma de polvo de color rojo oscuro (753 mg, 67 %). FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 2962 (m), 2933 (w), 2875 (m), 1649 (m), 1531 (vs), 1469 (w), 1383 (w), 1353 (s), 1303 (m), 1000 (m), 880 (w), 841 (m), 739 (w), 612 (m), 597 (w), 572 (w), 508 (w), 447 (w).

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 1.75\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (1)

Se prepara una disolución de **P1** (41 mg, 0.025 mmol) en acetonitrilo (5 mL) que se añade en un tubo de difusión lenta (*layering*) sobre otra disolución que contiene $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (20 mg, 0.1 mmol) en 5 mL de una mezcla de $\text{MeOH}:\text{PhBr}$ (2:3). Se emplea un freno formado por $\text{MeOH}:\text{PhBr}$ (4:1) como fase intermedia para ralentizar el proceso de difusión y mejorar la cristalinidad del producto final. Tras dos meses, se filtra el producto y se seca al aire obteniendo cristales adecuados para su resolución estructural mediante difracción de rayos X de monocristal. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3413 (m), 2958 (m), 2935 (w), 2878 (w), 1602

(m), 1489 (vs), 1353 (vs), 991 (m), 818 (s), 736 (m), 684 (w), 670 (w), 613 (s), 562 (m), 508 (s), 459 (m). Composición calculada (%) para $C_{44.5}H_{44.75}Br_{7.75}MnCrNO_{12}$: C, 35.35; H, 2.98; N, 0.93. Experimental (%): C, 34.76; H, 2.70; N, 0.85.

Síntesis de $(NBu_4)[MnCr(C_6O_4Br_2)_3] \cdot C_6H_5Cl$ (**2**)

El compuesto **2** se preparó de igual modo que **1**, pero utilizando en esta ocasión clorobenceno en lugar de bromobenceno. Tras dos semanas, se obtiene un polvo oscuro cristalino que se filtra y se seca al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3443 (vs), 2959 (m), 2930 (w), 2880 (w), 1616 (s), 1490 (vs), 1354 (vs), 1154 (w), 990 (m), 817 (s), 741 (m), 700 (w), 685 (w), 613 (s), 562 (m), 508 (s), 459 (m). Composición calculada (%) para $C_{40}H_{41}ClBr_6MnCrNO_{12}$: C, 35.60; H, 3.06; N, 1.04. Experimental (%): C, 34.45; H, 2.97; N, 0.79.

Síntesis de $(NBu_4)[MnCr(C_6O_4Br_2)_3] \cdot C_6H_5I$ (**3**)

El compuesto **3** se preparó de igual manera que **1**, pero empleando yodobenceno en lugar de bromobenceno. Tras dos semanas, se obtiene un polvo oscuro cristalino que se filtra y se deja secar al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3443 (vs), 2959 (m), 2928 (w), 2871 (w), 1635 (s), 1492 (vs), 1356 (vs), 1015 (w), 993 (m), 820 (s), 730 (m), 685 (w), 653 (w), 617 (s), 560 (m), 511 (s), 461 (w). Composición calculada (%) para $C_{40}H_{41}IBr_6MnCrNO_{12}$: C, 33.34; H, 2.87; N, 0.97. Experimental (%): C, 32.62; H, 2.62; N, 0.72.

Síntesis de $(NBu_4)[MnCr(C_6O_4Br_2)_3] \cdot C_6H_5CH_3$ (**4**)

El compuesto **4** se preparó de igual manera que **1**, pero usando tolueno en lugar de bromobenceno. Tras dos semanas, se obtiene un polvo oscuro cristalino que se filtra y se deja secar al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3415 (s), 2960 (m), 2933 (w), 2874 (w), 1603 (m), 1490 (vs), 1355 (vs), 990 (m), 817 (s), 733 (w), 696 (w), 670 (w), 614 (s), 562 (m), 507 (s), 458 (m). Composición calculada (%) para $C_{41}H_{44}Br_6MnCrNO_{12}$: C, 37.05; H, 3.34; N, 1.05. Experimental (%): C, 35.96; H, 3.12; N, 0.93.

Síntesis de $(NBu_4)[MnCr(C_6O_4Br_2)_3] \cdot 2C_6H_5CN$ (**5**)

El compuesto **5** se preparó del mismo modo que **1**, pero utilizando benzonitrilo en lugar de bromobenceno. Tras dos semanas, se obtiene un polvo oscuro cristalino que se filtra y se deja secar al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3447 (vs), 2961 (m), 2934 (w), 2872 (w), 2226 (w), 1626 (m), 1490 (vs), 1353 (vs), 1161 (w), 990 (m), 819 (s), 755 (w), 730 (w), 694 (w), 688 (w), 616 (s), 561 (m), 511 (s), 458 (m). Composición calculada (%) para $C_{48}H_{46}Br_6MnCrN_3O_{12}$: C, 39.95; H, 3.21; N, 2.91. Experimental (%): C, 39.48; H, 2.75; N, 3.23.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (**6**)

El compuesto **6** fue sintetizado de igual manera que **1**, pero usando nitrobenceno en lugar de bromobenceno. Tras dos semanas, se obtiene un polvo oscuro cristalino que se filtra y seca al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3436 (vs), 2963 (m), 2933 (w), 2873 (w), 1616 (m), 1490 (vs), 1350 (vs), 990 (w), 819 (m), 734 (w), 705 (m), 680 (w), 615 (s), 562 (m), 508 (s), 461 (m). Composición calculada (%) para $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{Br}_6\text{MnCrN}_3\text{O}_{16}$: C, 37.25; H, 3.13; N, 2.83. Experimental (%): C, 36.29; H, 3.08; N, 2.76.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (**7**)

El compuesto **7** se preparó mediante el método descrito para **1**, pero empleando clorobenceno en lugar de bromobenceno y el precursor **P2** en lugar de **P1**. Pasadas dos semanas, se obtiene un polvo oscuro cristalino que se filtra y se deja secar al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3440 (vs), 2960 (m), 2930 (w), 2873 (w), 1608 (m), 1497 (vs), 1360 (vs), 1306 (w), 1008 (w), 858 (s), 741 (m), 700 (w), 684 (w), 628 (s), 578 (m), 513 (s), 465 (m). Composición calculada (%) para $\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{Cl}_7\text{MnCrNO}_{12}$: C, 44.37; H, 3.82; N, 1.29. Experimental (%): C, 43.74; H, 3.99; N, 1.21.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (**8**)

Para la preparación de **8** se procedió de idéntico modo a **1**, pero utilizando **P2** en lugar de **P1**. Transcurridas dos semanas, obtenemos un polvo oscuro cristalino que filtramos y dejamos secar al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3420 (vs), 2961 (m), 2930 (w), 2872 (w), 1608 (m), 1497 (vs), 1361 (vs), 1305 (w), 1066 (w), 1006 (m), 856 (s), 736 (m), 684 (w), 670 (w), 626 (s), 576 (m), 513 (s), 463 (m). Composición calculada (%) para $\text{C}_{43}\text{H}_{43.5}\text{Br}_{1.5}\text{Cl}_6\text{MnCrNO}_{12}$: C, 42.83; H, 3.63; N, 1.16. Experimental (%): C, 42.82; H, 3.45; N, 1.05.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ (**9**)

La síntesis de **9** se llevó a cabo del mismo modo que la de **1**, pero haciendo uso de yodobenceno en lugar de bromobenceno y **P2** en lugar de **P1**. Pasadas dos semanas, filtramos un polvo oscuro cristalino y dejamos secar al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3443 (vs), 2961 (m), 2926 (w), 2872 (w), 1606 (m), 1496 (vs), 1363 (vs), 1306 (w), 1011 (m), 858 (s), 731 (m), 684 (w), 667 (w), 627 (s), 577 (m), 513 (s), 458 (s). Composición calculada (%) para $\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{ICl}_6\text{MnCrNO}_{12}$: C, 40.91; H, 3.52; N, 1.19. Experimental (%): C, 39.40; H, 3.99; N, 0.99.

Síntesis de (NBu₄)[MnCr(C₆O₄Cl₂)₃]·C₆H₅CH₃ (**10**)

El compuesto **10** se preparó de idéntico modo a **1**, pero empleando tolueno en lugar de bromobenceno y **P2** en lugar de **P1**. Transcurridas dos semanas, se obtuvo un polvo oscuro que filtramos y dejamos secar al aire. FT-IR (v/cm⁻¹, pastilla KBr): 3440 (vs), 2961 (m), 2930 (w), 2872 (w), 1608 (m), 1497 (vs), 1361 (vs), 1305 (w), 1008 (m), 856 (s), 730 (m), 693 (w), 670 (w), 630 (s), 576 (m), 513 (s), 463 (m). Composición calculada (%) para C₄₁H₄₄Cl₆MnCrNO₁₂: C, 46.35; H, 4.17; N, 1.32. Experimental (%): C, 45.13; H, 4.10; N, 1.12.

Síntesis de (NBu₄)[MnCr(C₆O₄Cl₂)₃]·2C₆H₅CN (**11**)

El compuesto **11** se preparó de idéntico modo a **1**, pero empleando benzonitrilo en lugar de bromobenceno y **P2** en lugar de **P1**. Transcurridas dos semanas, se obtuvo un polvo oscuro que filtramos y dejamos secar al aire. FT-IR (v/cm⁻¹, pastilla KBr): 3443 (vs), 2963 (m), 2930 (w), 2873 (w), 1605 (m), 1497 (vs), 1360 (vs), 1306 (w), 1005 (m), 858 (s), 755 (m), 734 (w), 694 (w), 687 (w), 627 (s), 577 (m), 547 (w), 513 (s), 461 (m). Composición calculada (%) para C₄₈H₄₆Cl₆MnCrN₃O₁₂: C, 49.00; H, 3.94; N, 3.57. Experimental (%): C, 47.00; H, 3.01; N, 3.16.

Síntesis de (NBu₄)[MnCr(C₆O₄Cl₂)₃]·2C₆H₅NO₂ (**12**)

El compuesto **12** se preparó de idéntico modo a **1**, pero empleando nitrobenceno en lugar de bromobenceno y **P2** en lugar de **P1**. Transcurridas dos semanas, se obtuvo un polvo oscuro que filtramos y dejamos secar al aire. FT-IR (v/cm⁻¹, pastilla KBr): 3443 (vs), 2961 (m), 2934 (w), 2872 (w), 1606 (m), 1496 (vs), 1360 (vs), 1306 (w), 1005 (m), 858 (s), 791 (w), 736 (w), 705 (m), 681 (w), 666 (w), 625 (s), 577 (m), 513 (s), 463 (m). Composición calculada (%) para C₄₆H₄₆Cl₆MnCrN₃O₁₆: C, 45.42; H, 3.81; N, 3.45. Experimental (%): C, 44.56; N, H, 3.42; N, 3.21.

Caracterización estructural

Se escogió un monocristal del compuesto **1** y se montó manualmente en el lazo usando aceite de parafina. El cristal montado se transfirió directamente a la corriente de nitrógeno para su medida. Los datos de difracción de rayos X se tomaron a 120 K en un difractómetro Supernova equipado con una fuente de rayos X monocromática (Mo) ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). La determinación de la celda unidad, así como la reducción de datos, se llevó a cabo con el programa CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd.⁸ Por otro lado, la corrección de absorción empírica se realizó mediante armónicos esféricos, implementados en el algoritmo de escalado SCALE3 ABSPACK. El compuesto **1** cristaliza en el grupo espacial monoclinico y polar $P2_1$. La estructura cristalina se resolvió y refinó con el programa SHELXL-2014⁹ mediante los valores de F^2 usando la interfaz gráfica de usuario WinGX2014.1.¹⁰ La

Tabla 1.6 muestra un resumen de los datos obtenidos en la resolución y refinamiento de la estructura de **1**.

Tabla 1.6. Datos cristalográficos para el compuesto $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 1.75\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (**1**).

Compuesto	1
Formula	$\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{Br}_7\text{CrMnNO}_{12.5}$
Peso molecular	1403.02
Sistema cristalino	monoclínico
Z	2
Grupo espacial	$P2_1$
Color	marrón
Forma	plaqueta
a (Å)	9.9557(5)
b (Å)	23.6054(10)
c (Å)	12.2129(6)
α (°)	90
β (°)	105.187(5)
γ (°)	90
$V/\text{Å}^3$	2769.9(2)
T (K)	119.6(8)
Longitud de onda (Å)	0.7107
Tipo de radiación	Mo K_α
F(000)	519
Dimensiones (mm^3)	$0.10 \times 0.06 \times 0.02$
R (int)	0.0804
Intervalo de θ (deg)	3.35-25.04
Reflexiones totales	41414
Reflexiones únicas	9776
Datos con $I > 2\sigma$	7412
N_{var}	211
R_1^a con $I > 2\sigma$	0.0894
wR_2^b (todos)	0.2281
GOF en F^2	1.138
$\Delta\rho_{\text{max}}$ ($\text{e}\text{Å}^{-3}$)	1.746
$\Delta\rho_{\text{min}}$ ($\text{e}\text{Å}^{-3}$)	-1.127
Parámetro de Flack	0.29(3)

$$^a R1(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|;$$

$$^b wR2(F^2) = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^4]^{1/2}.$$

Difracción de rayos X de polvo (xrpd)

Los difractogramas de rayos X en polvo se midieron en muestras policristalinas de todos los compuestos presentados. Para ello se utilizaron capilares de vidrio de 0.5 mm de diámetro que se montaron y alinearon en un difractor de polvo Empyrean PANalytical. La medida se llevó a cabo con radiación CuK_α ($\lambda = 1.54177$ Å). Se efectuaron un total de 6

scans a temperatura ambiente en el intervalo de 2θ entre $5-40^\circ$ que se promediaron en un único difractograma para cada muestra.

Espectroscopía infrarroja (IR)

Los espectros FT-IR se midieron en pastillas de KBr en un espectrofotómetro Bruker Equinox 55 en el intervalo de número de onda $400-4000\text{ cm}^{-1}$.

Análisis termogravimétrico (ATG)

Las medidas termogravimétricas se efectuaron en crisoles de Pt en una termobalanza TA instruments TGA 550 equipada con un auto muestreador. Las medidas se hicieron en el intervalo de temperatura $30-700\text{ }^\circ\text{C}$, con una velocidad de barrido de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y un flujo de nitrógeno de $60\text{ mL}/\text{min}$.

Medidas de análisis elemental

Las medidas de C, H, N se realizaron en un analizador ThermoElectron CHNS Flash 2000 y con un analizador Carlo Erba mod. EA1108 CHNS por el Servicio Central de Soporte a la Investigación Experimental (SCSIE).

Medidas magnéticas

Las medidas de magnetismo se hicieron en un magnetómetro Quantum Design MPMS-XL-5 SQUID en el intervalo de temperatura $2-300\text{ K}$ con un campo magnético aplicado de 0.1 T (0.5 T para **1** y **10**; 0.01 T para **4**) en muestras policristalinas de todos los compuestos. Las medidas de histéresis se hicieron con campos de -5 a 5 Tesla a 2 K después de enfriar las muestras en campo cero. Las medidas de susceptibilidad AC se llevaron a cabo en las mismas muestras con un campo magnético oscilante de 0.395 mT en el intervalo de temperatura $2-15\text{ K}$ y el intervalo de frecuencia $1-1000\text{ Hz}$. Los datos se corrigieron teniendo en cuenta la contribución de la bolsa utilizada y la contribución diamagnética de las sales mediante las constantes de Pascal.¹¹

6. Referencias

1. Miller, J. S.; Gatteschi, D. Molecule-based magnets. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3065-3066.
2. Atzori, M.; Benmansour, S.; Minguez-Espallargas, G.; Clemente-Leon, M.; Abherve, A.; Gomez-Claramunt, P.; Coronado, E.; Artizzu, F.; Sessini, E.; Deplano, P.; Serpe, A.; Mercuri, M. L.; Gomez-Garcia, C. J. A family of layered chiral porous magnets exhibiting tunable ordering temperatures. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10031-10040.
3. Jeon, I.; Negru, B.; Van Duyne, R. P.; Harris, T. D. A 2D Semiquinone Radical-Containing Microporous Magnet with Solvent-Induced Switching from $T_c = 26$ to 80 K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15699-15702.
4. Palacios-Corella, M.; Fernández-Espejo, A.; Bazaga-García, M.; Losilla, E. R.; Cabeza, A.; Clemente-León, M.; Coronado, E. Influence of Proton Conducting Cations on the Structure and Properties of 2D Anilate-Based Magnets. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13865-13877.
5. Benmansour, S.; Pérez-Herráez, I.; Cerezo-Navarrete, C.; López-Martínez, G.; Martínez-Hernández, C.; Gómez-García, C. J. Solvent-modulation of the structure and dimensionality in lanthanoid–anilato coordination polymers. *Dalton trans.* **2018**, *47*, 6729-6741.
6. Martínez-Hernández, C.; Benmansour, S.; Gómez-García, C. J. Modulation of the ordering temperature in anilato-based magnets. *Polyhedron* **2019**, *170*, 122.
7. Atzori, M.; Artizzu, F.; Sessini, E.; Marchiò, L.; Loche, D.; Serpe, A.; Deplano, P.; Concas, G.; Pop, F.; Avarvari, N.; Laura Mercuri, M. Halogen-bonding in a new family of tris(haloanilato)metallate(iii) magnetic molecular building blocks. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 7006-7019.
8. Rigaku Oxford Diffraction, V1.171.38.41q, 2015
9. Sheldrick, G. M. SHELXT-Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3-8.
10. Farrugia, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: An Update. *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849-854.
11. Bain, G. A.; Berry, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants *J. Chem. Educ.*, **2008**, *85*, 532-536.

CAPÍTULO 2. Influencia de la presencia del benzaldehído como disolvente coordinante sobre la temperatura de ordenamiento (T_c)

1. Antecedentes

Como se ha mencionado en muchas ocasiones, uno de los mayores retos en el campo del magnetismo molecular es el control de las propiedades magnéticas de los compuestos: temperaturas de ordenamiento, campos coercitivos... Otra posibilidad muy interesante cuando se trabaja con imanes moleculares consiste en la activación o desactivación de tales propiedades mediante estímulos físicos (luz, presión, temperatura...) o químicos (gases, disolventes...).^{1,2}

Un ejemplo bien estudiado de este tipo de modulación viene dado por la familia de compuestos con fórmula $(A)[M^{II}M^{III}(C_6O_4X_2)_3] \cdot G$ ($A = NBU_4^+$, $[(H_3O)(phz)_3]^+$; $M^{II} = Mn, Fe$; $M^{III} = Cr, Fe$; $G = H_2O, CH_3COCH_3$; $X = H, Cl, Br, I$).³ Como se ha comentado en el capítulo anterior, estos compuestos han demostrado ser capaces de variar su temperatura de ordenamiento mediante la modificación del sustituyente $-X$ del ligando anilato (Figura 2.1). En esta familia encontramos capas hexagonales aniónicas cuya carga se compensa por cationes que habitualmente se localizan en el espacio interlamilar, salvo en el caso de pequeños cationes ($Me_2NH_2^+$, $Et_2NH_2^+$ y Et_3NH^+) que se ubican en el interior de las cavidades hexagonales.⁴

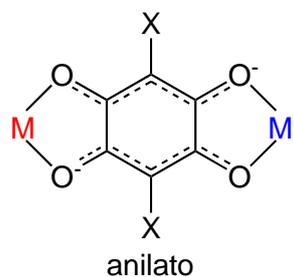


Figura 2.1. Modo de coordinación bis-bidentado del ligando anilato.

Los canales hexagonales pueden contener, en algunos casos, moléculas de disolvente en su interior (H_2O , acetona, dimetilformamida...). Se ha observado que, en algunos compuestos, estas moléculas pueden ser fácilmente eliminadas originando cambios estructurales que a su vez provocan cambios en las propiedades magnéticas del material. Este es el caso del compuesto $(NMe_2H_2)_2[Fe_2(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot 2H_2O \cdot 6DMF$ en el que la eliminación del disolvente hace caer la temperatura de 80 a 26 K (Figura 2.2).⁵

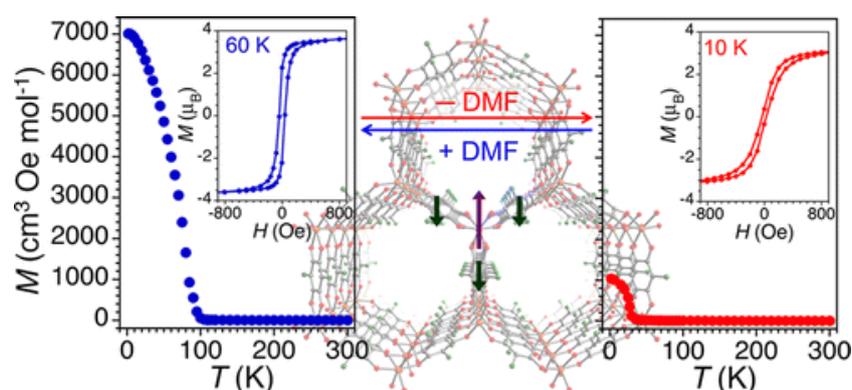


Figura 2.2. Variación de la magnetización remanente y de la magnetización isoterma en presencia (izquierda) y ausencia (derecha) de moléculas de disolvente en el compuesto $(NMe_2H_2)_2[Fe_2(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot 2H_2O \cdot 6dmf$. (Figura tomada de la referencia 5).

En el estudio presentado en el capítulo anterior de esta Tesis, hemos observado que la presencia de moléculas de disolvente derivadas del benceno produce importantes cambios estructurales y magnéticos en las redes del tipo $(NBu_4)[MnCr(C_6O_4X_2)_3] \cdot G$.^{6,7} En concreto, hemos visto que estas moléculas provocan un empaquetamiento eclipsado de las capas, dando lugar a la formación de canales hexagonales en el interior de los cuales se localizan dichas moléculas. Como resultado de estos cambios, la temperatura de ordenamiento crece desde unos 6 K en las fases sin derivados del benceno hasta unos 11 K en las fases que los contienen.

2. Objetivos

En este estudio nos planteamos la utilización de benzaldehído como disolvente en la preparación de imanes moleculares basados en la red $(NBu_4)[MnCr(C_6O_4X_2)_3]$ mencionada anteriormente. La elección de este disolvente se hace por dos motivos: estudiar el efecto en las propiedades magnéticas de este disolvente y analizar si su capacidad coordinante provoca cambios estructurales adicionales. Esta última posibilidad debe su interés a la observación de que los iones Mn(II) en el compuesto quiral $[(H_3O)(phz)_3][MnCr(C_6O_4Cl_2)_3(H_2O)]$ (**C**),³ además de los tres ligandos anilato coordinados, poseen una molécula de agua, dando como resultado una heptacoordinación de los iones Mn(II).

Por tanto, presentamos aquí la síntesis y caracterización de cuatro compuestos con fórmula general $(NBu_4)[MnCr(C_6O_4X_2)_3(C_6H_5CHO)] \cdot C_6H_5Y$, con X/Y = Cl/H (**13**), Br/H (**14**), Cl/CHO (**15**) y Br/CHO (**16**).

3. Resultados y discusión

3.1 Síntesis

Todos los compuestos se prepararon de idéntica manera. Para ello se hizo uso del método de difusión lenta o *layering*, que proporciona, en general, unas condiciones de cristalización apropiadas para la obtención de monocristales. En la mayoría de los casos, los tiempos de cristalización fueron largos a causa de las bajas concentraciones empleadas. Estas condiciones de síntesis fueron necesarias debido a la dificultad de obtención de monocristales para este tipo de compuestos, como observamos en el capítulo anterior de la presente Tesis.

Un hecho *a priori* sorprendente es la presencia de benceno en la estructura de los compuestos **13** y **14**. Este hecho se atribuyó a la presencia de trazas de benceno en la botella de disolvente empleada, pues en la síntesis de estos compuestos se utilizó una botella de varios años de antigüedad (en contraste con la botella recién adquirida utilizada en la síntesis de los compuestos **15** y **16**).

3.2 Descripción estructural

Todos los compuestos presentados en este capítulo cristalizan en el grupo espacial quiral $P2_1$ y son isoestructurales entre sí (Tabla 2.1). Los compuestos **13/15** (y los compuestos **14/16**) son solvatos, ya que sólo difieren entre ellos en las moléculas de disolvente. Por otro lado, los compuestos **13/14** (y **15/16**) contienen el mismo disolvente y se diferencian únicamente en el sustituyente X del ligando anilato. Para la descripción estructural detallada nos centraremos, por tanto, en el compuesto **13** y comentaremos las diferencias relevantes que presentan los restantes.

La unidad asimétrica está compuesta por un catión NBu_4^+ , un ion Cr(III), un ion Mn(II), tres ligandos anilato completos (cloranilato para **13** y **15**; bromanilato para **14** y **16**), una molécula de benzaldehído coordinada al Mn(II) y una molécula de disolvente de solvatación (benceno para **13** y **14**; benzaldehído para **15** y **16**) (Figura 2.3). Por tanto, los compuestos de esta serie pueden formularse como $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (**13**), $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (**14**), $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (**15**) y $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (**16**).

Tabla 2.1. Datos cristalográficos de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (**13**), $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (**14**), $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (**15**) y $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (**16**)

Compuesto	13	14	15	16
CCDC	1909314	1909315	1909316	1909317
Fórmula	$\text{C}_{47}\text{H}_{48}\text{Cl}_6$ CrMnNO_{13}	$\text{C}_{46}\text{H}_{12}\text{Br}_6$ CrMnNO_{13}	$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{Cl}_6$ CrMnNO_{14}	$\text{C}_{48}\text{H}_{37}\text{Br}_6$ CrMnNO_{14}
Peso molecular	1154.50	1372.97	1182.56	1438.18
$\rho_{\text{calc.}}$ (g cm^{-3})	1.446	1.671	1.4940	1.762
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico	monoclínico	monoclínico
Z	2	2	2	2
Grupo espacial	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$
Color	Rojo oscuro	Rojo oscuro	negro	negro
Forma	bloque	bloque	bloque	bloque
a (Å)	9.7541(4)	9.9305(3)	9.7273(2)	9.9474(2)
b (Å)	23.4347(7)	23.3857(6)	23.3255(5)	23.1114(6)
c (Å)	11.8795(4)	12.1969(3)	11.8406(2)	12.1907(3)
β (°)	102.527(4)	105.571(2)	101.927(2)	104.656(2)
V (Å ³)	2650.82(17)	2728.55(13)	2628.56(9)	2711.43(11)
T (K)	120	120	120	120
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Tipo de radiación	MoK_α	MoK_α	MoK_α	MoK_α
F(000)	593	563	641	609
Dimensiones (mm^3)	0.10×0.08×0.05	0.18×0.05×0.03	0.16×0.11×0.05	0.16×0.11×0.05
R (int)	0.0393	0.0541	0.0324	0.0536
μ (mm^{-1})	0.806	4.880	0.816	4.916
Intervalo de θ (deg)	3.373-28.119	3.371-25.087	3.38-25.05	3.387-25.056
Reflexiones totales.	11336	33319	26942	25103
Reflexiones únicas	8105	9603	9270	9433
Datos con $I > 2\sigma$	5937	7713	8660	7830
N_{var}	72	89	1	115
R_1^a con $I > 2\sigma$	0.0814	0.0591	0.0361	0.0601
wR_2^b (todos)	0.2351	0.1612	0.0825	0.1503
wR_2	0.2025	0.1469	0.0801	0.1390
GOF ^c en F^2	1.023	1.036	1.0449	1.023
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å^{-3})	1.282	1.519	0.6242	1.291
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å^{-3})	-0.630	-0.692	-0.5306	-0.635
Parámetro de Flack*	0.48(6)	0.34(2)	0.38(2)	0.38(2)
R_1 (todos)	0.1129	0.0809	0.0402	0.0763

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

*Los valores de los parámetros de Flack se encuentran dentro del rango 0.3 - 0.7. Los cristales son macla por inversión, lo que es bastante común y los parámetros de Flack están bien definidos ya que su s.u. es muy bajo.

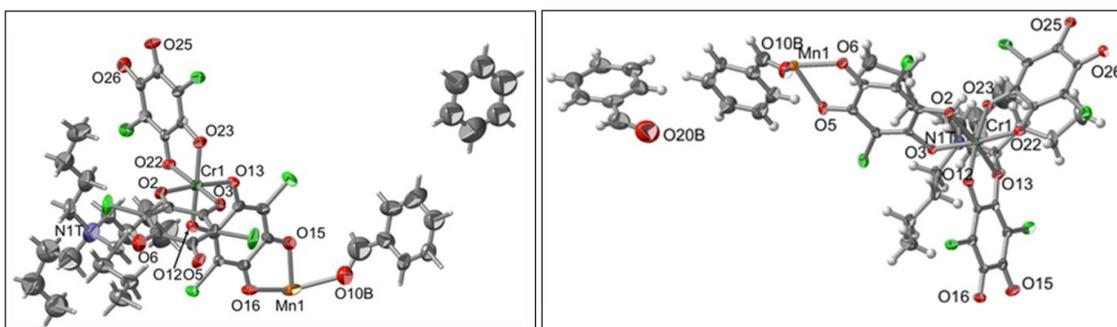


Figura 2.3. Unidad asimétrica de los compuestos **13** (izquierda) y **15** (derecha) (similar para los compuestos **14** y **16**). Los elipsoides están dibujados a un 30 % de probabilidad. Código de colores: C = gris, O = rojo, N = azul, H = blanco, Cl = verde, Mn = naranja y Cr = verde oscuro.

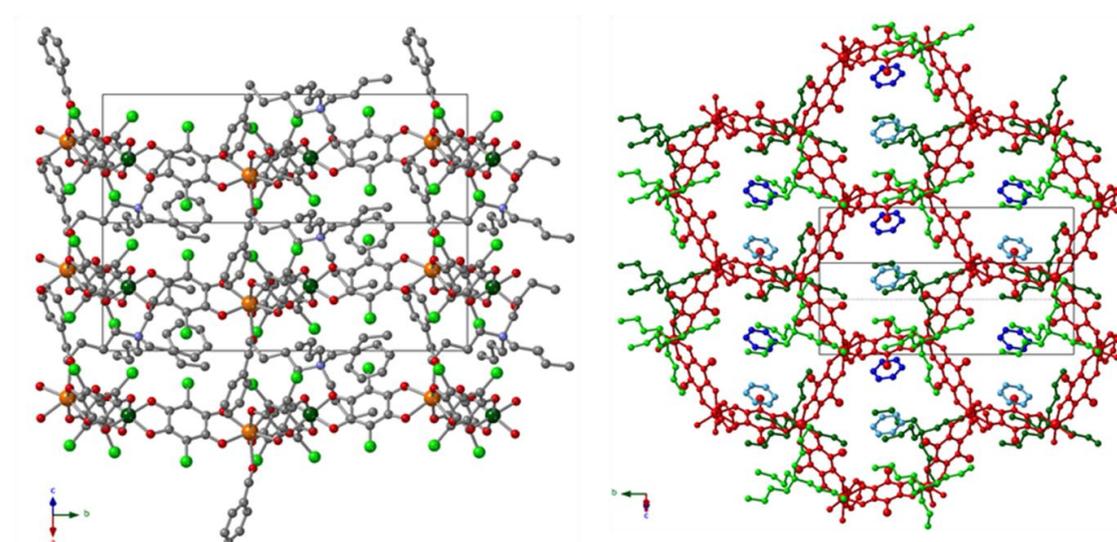


Figura 2.4. Estructura del compuesto **13**. (Izquierda) Vista lateral a lo largo de la dirección $[101]$ de las capas aniónicas y catiónicas alternadas. Código de colores: C = gris, O = rojo, N = azul, Cl = verde claro, Mn = naranja y Cr = verde oscuro. (Derecha) Vista de una capa aniónica (rojo) con los cationes NBU_4^+ (verde) y las moléculas de benceno (azul) superiores (colores claros) e inferiores (colores oscuros).

Tabla 2.2. Distancias M-O_{anilato} para los compuestos heptacoordinados **13-16** y para el compuesto hexacoordinado **1** (NBU_4)[$\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3$] $\cdot 1.75\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$.

Comp.	Mn(1)-O(6) (Å)	Mn(1)-O(26) (Å)	Mn(1)-O(15) (Å)	Mn(1)-O(25) (Å)	Mn(1)-O(5) (Å)	Mn(1)-O(16) (Å)	Mn-O _{anilato} (Å)
13	2.168(9)	2.182(10)	2.206(9)	2.217(9)	2.242(9)	2.243(9)	2.209
14	2.278(9)	2.220(11)	2.254(10)	2.242(9)	2.164(9)	2.204(10)	2.227
15	2.236(4)	2.202(4)	2.203(4)	2.254(4)	2.172(3)	2.246(3)	2.219
16	2.158(9)	2.251(9)	2.244(10)	2.208(10)	2.265(9)	2.211(9)	2.223
1	2.15(1)	2.21(1)	2.16(1)	2.08(1)	2.15(2)	2.18(1)	2.140

El análisis de la geometría de coordinación alrededor del ión Mn(II) se llevó a cabo mediante el programa SHAPE.⁸ Este programa compara las coordenadas encontradas de los átomos que rodean al metal con las coordenadas ideales para todas las posibles geometrías con el mismo índice de coordinación. En nuestro caso encontramos que el poliedro que mejor describe la geometría de coordinación del Mn(II) en los compuestos **13-16** es el octaedro apuntado,⁹ ya que es la que menos se separa de la geometría real observada en los compuestos **13-16** (Tabla 2.3). Los iones Cr(III) se encuentran hexacoordinados y presentan una geometría de coordinación de octaedro distorsionado con distancias medias de enlace Cr-O de 1.970, 1.967, 1.966 y 1.972 Å para los compuestos **13-16**, respectivamente. Como era de esperar, estas distancias Cr-O son menores que las distancias Mn-O (en el intervalo 2.209-2.227 Å), dado el menor índice de coordinación del Cr(III) y su menor tamaño. En los cristales resueltos de **13** y **16**, los iones Cr(III) cristalizan como el enantiómero Δ (los iones Mn(II) lo hacen en la forma Λ), mientras que en los cristales de **14** y **15** los iones Cr(III) presentan configuración Λ (los iones Mn(II) cristalizan en la configuración Δ).

Tabla 2.3. Valores SHAPE para las siete posibles geometrías de coordinación con el número de coordinación 7 en los compuestos $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (**13**), $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (**14**), $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (**15**) y $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (**16**).

Geometría	simetría	13	14	15	16
HP-7	D7h	34.885	35.301	35.282	34.572
HPY-7	C6v	20.372	19.739	19.677	20.046
PBPY-7	D5h	8.407	7.528	8.047	7.505
COC-7	C3v	0.731	0.702	0.598	0.683
CTPR-7	C2v	2.287	2.053	2.253	1.845
JPBPY-7	D5h	12.022	11.132	11.627	11.004
JETPY-7	C3v	15.533	16.368	16.449	16.293

HP-7 = Heptágono; HPY-7 = Pirámide hexagonal; PBPY-7 = Bipirámide pentagonal; **COC-7 = Octaedro apuntado**; CTPR-7 = Prisma trigonal apuntado; JPBPY-7 = Bipirámide pentagonal Johnson; JETPY-7 = Pirámide triangular elongada Johnson.

Las capas aniónicas están formadas por hexágonos que contienen a los iones Cr(III) y Mn(II) que se alternan en los vértices y donde los ligandos anilato se encuentran formando los lados de los hexágonos. Las moléculas de benzaldehído coordinadas se localizan perpendiculares a las capas, ocupando el espacio interlamilar (Figuras 2.4 y 2.5). Las capas catiónicas están formadas por cationes NBu_4^+ que se ubican entre las capas aniónicas, ocupando el espacio que dejan libre las moléculas de disolvente (tanto de coordinación como de cristalización) (Figura 2.5). Uno de los grupos butilo del catión NBu_4^+ cruza el hexágono mientras que los restantes están prácticamente paralelos a las capas aniónicas (Figura 2.5). Las moléculas de benzaldehído de cristalización se encuentran en los hexágonos con su anillo aromático casi paralelo al anillo de uno de los anilatos como consecuencia del

establecimiento de interacciones π - π (Figura 2.5). No se observan en estos compuestos interacciones halógeno-halógeno ni tampoco halógeno- π entre los sustituyentes X del ligando anilato y las moléculas aromáticas de los disolventes.

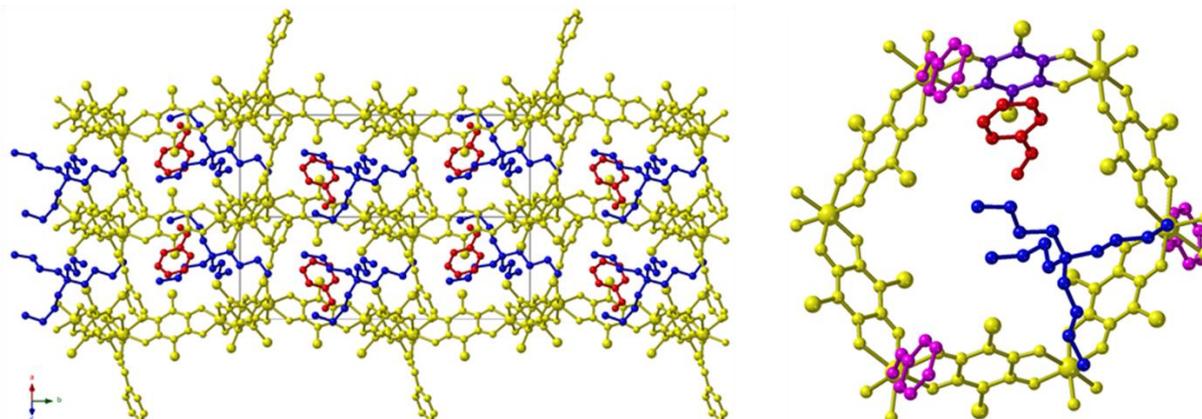


Figura 2.5. Estructura del compuesto **15**. (**Izquierda**) Vista lateral a lo largo de la dirección $[101]$ de las capas aniónicas (amarillo) y las capas de NBu_4^+ (azul), así como de las moléculas de benzaldehído de cristalización (rojo). (**Derecha**) Vista de un hexágono de la capa aniónica (en rosa las moléculas de benzaldehído coordinadas y en violeta el anillo anilato que establece interacciones π - π con el benzaldehído de cristalización)

Si nos fijamos en las distancias Mn-Cr a lo largo de los lados de los hexágonos (todas ellas en el intervalo 7.92-7.99 Å) así como en los ángulos M-M'-M (en el intervalo 105.0-128.9°), podemos concluir que los hexágonos son bastante regulares. Sin embargo, no son planos, sino que presentan una conformación de bote dando como resultado capas ligeramente corrugadas (Figuras 2.4, 2.5 y 2.6). El hecho de que los hexágonos no sean planos conduce a distorsiones en los mismos, como se puede observar en las longitudes de las diagonales, que varían de 14.86 Å a 16.67 Å en **13**, de 14.14 Å a 17.08 Å en **14**, de 14.98 Å a 16.66 Å en **15** y de 14.26 Å a 17.22 Å en **16**.

Con el objetivo de clarificar el papel de las moléculas de disolvente en la estructura de los compuestos aquí presentados, del mismo modo que en el capítulo anterior, vamos a comparar dichas estructuras con la del compuesto $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (**A**), el cual no contiene moléculas de disolvente.³ Las principales diferencias que se pueden apreciar entre estos compuestos son la heptacoordinación del Mn(II) en los compuestos **13-16** y la presencia, en estos mismos, de moléculas de disolvente en los huecos hexagonales en los que establecen interacciones π - π con uno de los ligandos anilato. Como consecuencia de estos factores tenemos que: (i) hay un cambio en la simetría del cristal ($C2/c$ aquiral en **A** mientras que en **13-16** es $P2_1$ y quiral); (ii) mientras que en **A** los hexágonos son perfectamente planos, en los compuestos **13-16** muestran una conformación de bote, lo que conduce a que las capas sean corrugadas (Figura 2.6); (iii) hay un cambio en el empaquetamiento de las capas aniónicas, que es eclipsado en los compuestos **13-16**

mientras que es alternado en el compuesto **A** (Figura 2.7). La disposición eclipsada de las capas sucesivas en **13-16** produce canales hexagonales a lo largo del eje a que contienen las moléculas de disolvente de cristalización y los cationes NBu_4^+ (Figura 2.7).

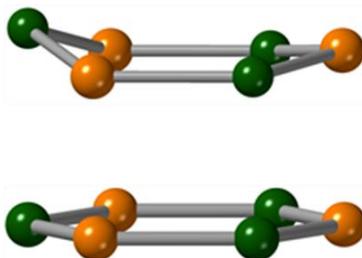


Figura 2.6. Vista lateral de un hexágono en el compuesto $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{PhCHO})]\cdot\text{PhCHO}$ (**15**) (arriba) y en $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (**A**) (debajo) (con el fin de facilitar la visualización, sólo se muestran los átomos metálicos).

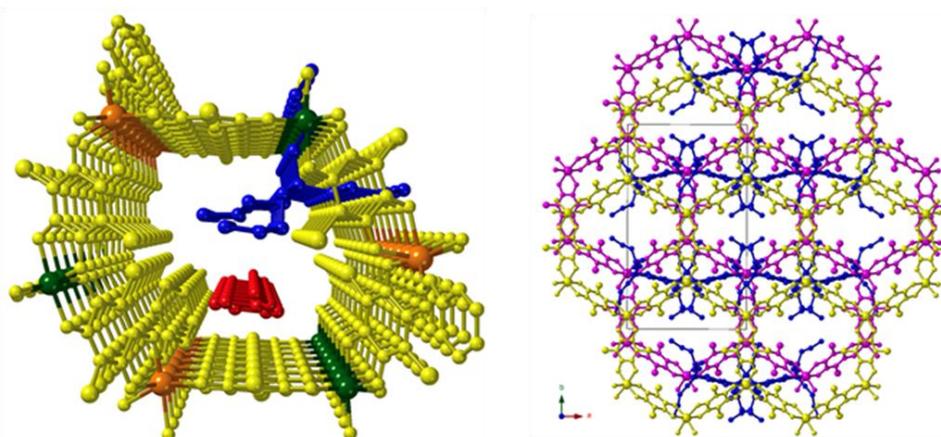


Figura 2.7. (Izquierda) Vista en perspectiva de un canal hexagonal a lo largo el eje a en el compuesto $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{PhCHO})]\cdot\text{PhCHO}$ (**15**). (Derecha) Vista de las capas alternadas en el compuesto $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (**A**). Las capas aniónicas se presentan de rosa y amarillo, los cationes NBu_4^+ en azul, las moléculas de benzaldehído en rojo, los átomos de Mn en naranja y los de Cr en verde oscuro.

Este mismo empaquetamiento eclipsado se ha encontrado en los compuestos presentados en el capítulo 1 de esta Tesis, $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3]\cdot\text{G}$ (**1-12**),⁶ y también ha sido atribuido a la presencia de moléculas de disolventes derivados del benceno en los canales hexagonales. Si bien, en los compuestos **1-12** ninguna de las moléculas de disolvente está coordinada al Mn(II), a diferencia de **13-16**.

Por tanto, podemos concluir que la presencia de moléculas de benzaldehído coordinadas no tiene ningún efecto en el empaquetamiento de las sucesivas capas, pero como veremos más adelante, sí que lo tiene en lo que se refiere a las propiedades magnéticas. Sin embargo, las moléculas aromáticas de cristalización (benceno en el caso de

13 y **14**, benzaldehído en **15** y **16**) sí que parecen tener relevancia en el empaquetamiento eclipsado de las capas aniónicas mediante la formación de interacciones π - π con uno de los ligandos anilato. Un efecto similar ocurre en el caso de los compuestos $[(H_3O)(phz)_3][MnCr(C_6O_4Cl_2)_3(H_2O)]$ (**C**) y $[(H_3O)(phz)_3][MnCr(C_6O_4Br_2)_3] \cdot 2H_2O \cdot 2CH_3COCH_3$ (**D**).³ Estos compuestos presentan un empaquetamiento eclipsado que está favorecido también por la presencia de interacciones π - π entre los cationes $[(H_3O)(phz)_3]^+$ y los ligandos anilato.

3.3 Difracción de rayos X en polvo (xrpd)

Las medidas de difracción de rayos X en polvo muestran que los compuestos **13-16** son isoestructurales, ya que sus difractogramas son similares entre sí, así como también coinciden con los simulados a partir de las medidas de difracción de rayos X en monocristal (Figuras 2.8 y 2.9). De la observación de los difractogramas se puede deducir también que la presencia de benceno o de benzaldehído no provoca cambios estructurales importantes. Esto se debe a que, como hemos mencionado, las moléculas de disolvente se localizan en el interior de los canales hexagonales. Por tanto, la estructura en capas no se modifica al reemplazar un disolvente por otro.

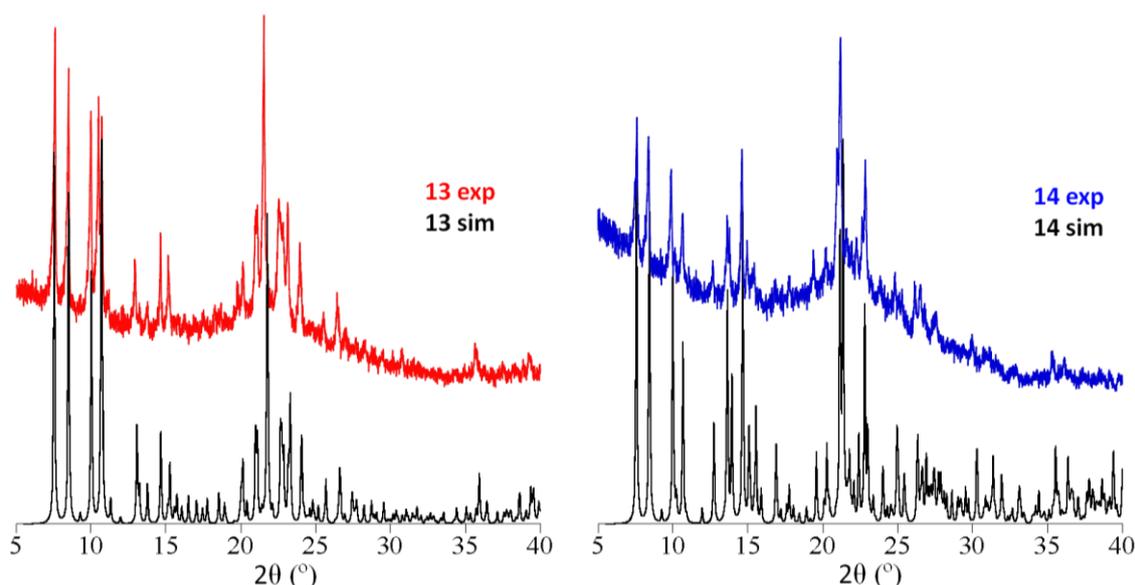


Figura 2.8. Difractogramas de rayos X de polvo experimental y simulado para el compuesto **13** (izquierda) y **14** (derecha).

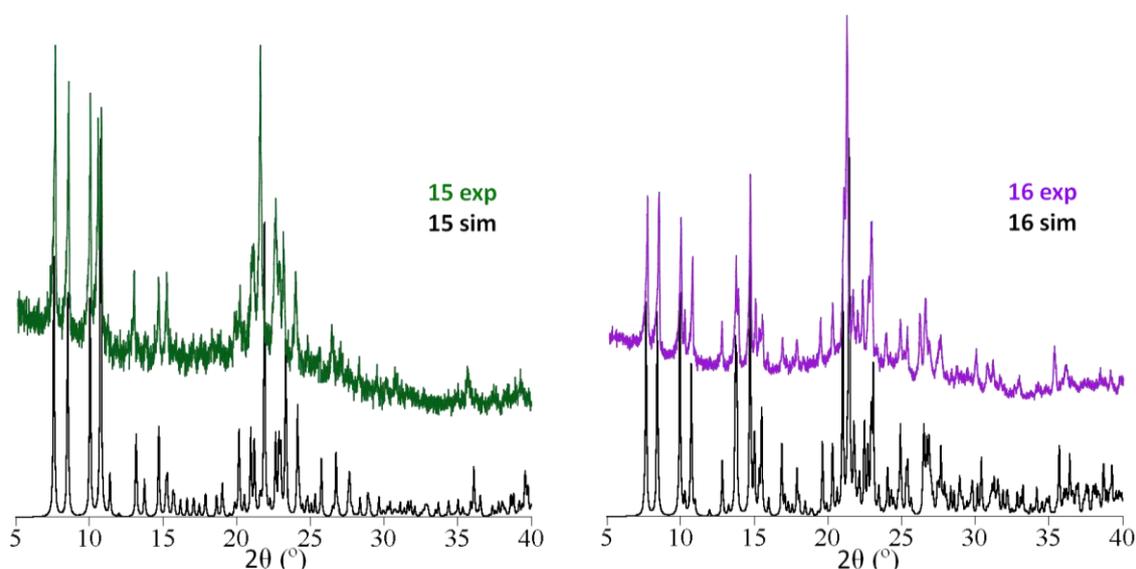


Figura 2.9. Difractogramas de rayos X de polvo experimental y simulado para el compuesto **15** (izquierda) y **16** (derecha).

3.4 Espectroscopía infrarroja (IR)

Como es de esperar, todos los compuestos de la serie presentan espectros IR muy similares entre sí (Figura 2.10). Las pequeñas diferencias que se observan se deben principalmente a los enlaces C-X de los ligandos, cuyas bandas se ubican en valores alrededor de 860 y 580 cm^{-1} , para $X = \text{Cl}$, y 820 y 560 cm^{-1} , para $X = \text{Br}$. Las distintas bandas y su asignación se presentan en la Tabla 2.4.

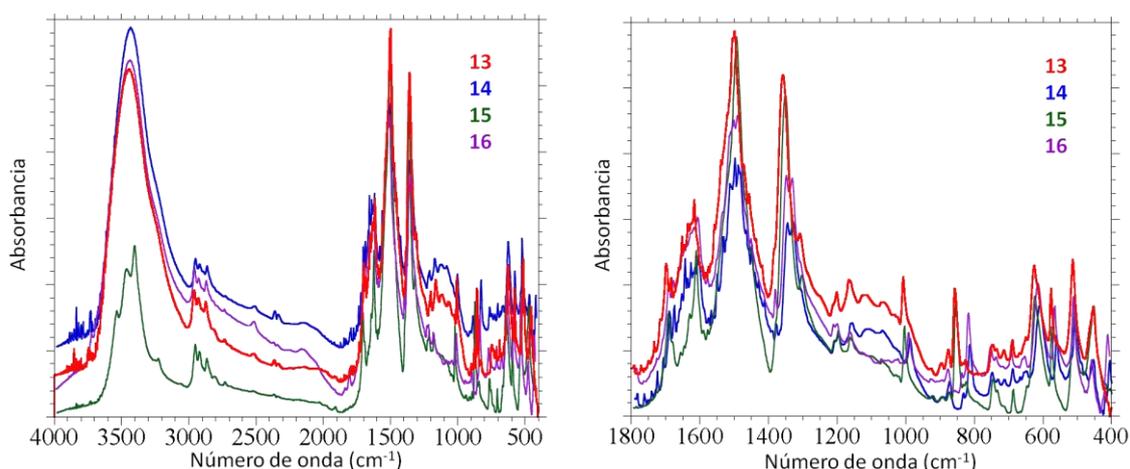


Figura 2.10. Espectros IR para los compuestos **13-16** en el intervalo de número de onda $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (izquierda) y $1800-400\text{ cm}^{-1}$ (derecha).

Tabla 2.4. Principales bandas y sus asignaciones para los compuestos **13-16**.

Banda	13	14	15	16
$\nu(\text{C-H})$	2959	2958	2958	2959
	2933	2929	2930	2930
	2876	2872	2870	2876
$\nu(\text{C-H})^1$	2817	2815	2815	2815
	2733	2735	2734	2735
$\nu(\text{C=O})^1$	1698	1698	1696	1698
$\nu(\text{C=O})$	1616	1616	1616	1612
$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C-O})$	1499	1496	1498	1495
$\delta(\text{C-H})$	1385	1384	1383	1384
$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O})$	1358	1352	1355	1351
$\delta(\text{C-X})$	857	816	857	816
$\delta(\text{C-H})^1$	746	750	748	750
	735	733	733	733
	713	713	716	715
	688	690	688	690
	667	668	668	668
$\rho(\text{C-X})$	576	561	576	562

¹Bandas del disolvente.

3.5 Análisis termogravimétrico (ATG)

Los compuestos **13-16** presentan una pérdida de masa inicial correspondiente a un 7-9 % en el intervalo de temperatura comprendido entre 25-300 °C (Figura 2.11). Esta pérdida de masa corresponde a la lenta liberación de las moléculas de disolvente de cristalización (los valores calculados para los compuestos **13-16**, serían 7.5 %, 6.6 %, 9.8 % y 8.8 %, respectivamente). A temperaturas superiores, todos los compuestos muestran una abrupta pérdida de masa en el intervalo 300-400 °C. El valor de esta caída es de aproximadamente un 50 % para las muestras con benceno y un 80 % para las muestras con benzaldehído. Dicha pérdida de masa se debe a la descomposición térmica de los compuestos.

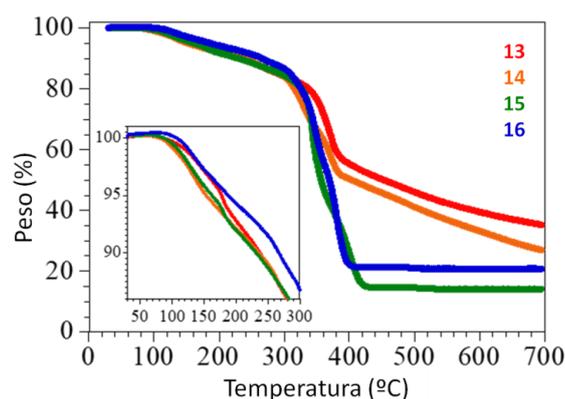


Figura 2.11. Análisis termogravimétrico de los compuestos **13-16**.

3.6 Propiedades magnéticas

Los compuestos **13-16** presentan propiedades magnéticas muy similares entre ellos. La variación del producto $\chi_m T$ con la temperatura muestra valores a temperatura ambiente en el intervalo $6.2-6.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, cercanos a los esperados para un Mn(II) con $S = 5/2$ y un ion Cr(III) con $S = 3/2$ (Figura 2.12). Cuando la temperatura desciende, $\chi_m T$ hace lo mismo y alcanza un mínimo a temperaturas alrededor de 15 K con valores en el intervalo $3.0-3.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (Figura 2.12). A continuación, todas las muestras presentan bruscos incrementos a unos 7 K seguidos de un máximo a 6 K aproximadamente. Este comportamiento indica la presencia de un ordenamiento Mn-Cr ferrimagnético a largo alcance a una temperatura en torno a 7 K. La variación térmica de χ_m presenta un brusco incremento a 7 K aproximadamente (Figura 2.12), confirmando la presencia de un ordenamiento magnético a largo alcance por debajo de esta temperatura.

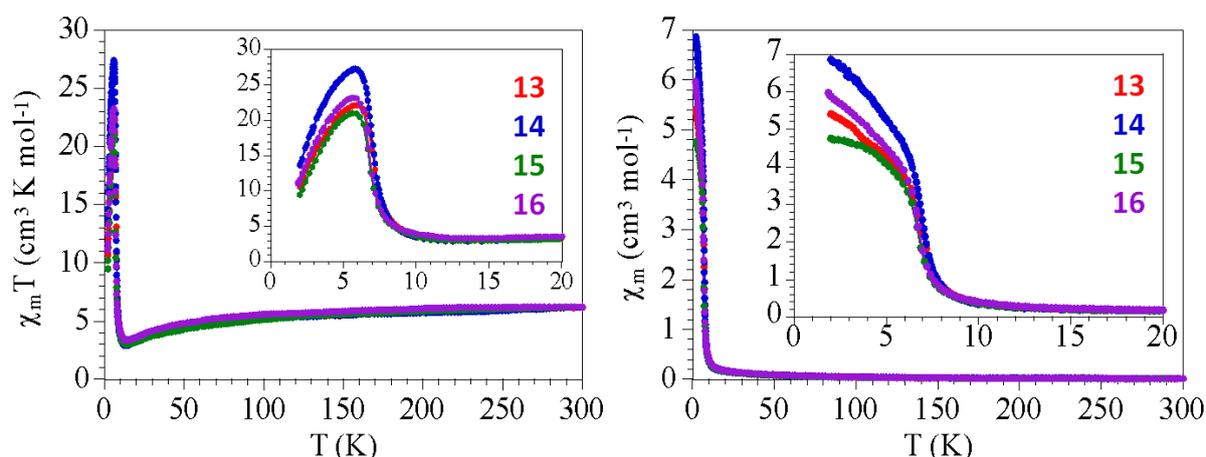


Figura 2.12. Variación térmica de $\chi_m T$ (izquierda) y χ_m (derecha) para los compuestos **13-16**.

Llevamos a cabo también ciclos de histéresis de magnetización isoterma a 2 K para todas las muestras (Figura 2.13). Los campos coercitivos obtenidos en los ciclos de histéresis son 7.6, 10.0, 5.0 y 20.0 mT para los compuestos **13-16** respectivamente (Tabla 2.5). Estas

medidas muestran valores de saturación de aproximadamente $2 \mu_B$ (Tabla 2.5), que es el valor esperado para un spin fundamental $S = 1$ resultado del acoplamiento antiferromagnético entre un ion Mn(II) con $S = 5/2$ y un ion Cr(III) con $S = 3/2$. A campos de 5 T, la magnetización muestra todavía un suave incremento, lo cual apoya la presencia de un ordenamiento ferrimagnético entre los centros metálicos. Con el objetivo de proporcionar una prueba adicional de la presencia de este ordenamiento, se llevaron a cabo medidas de variación térmica de la magnetización remanente (Figura 2.13). Para proceder con este estudio, se enfriaron los diferentes compuestos a 2 K bajo la acción de un campo magnético de 5 T. A continuación, se eliminó dicho campo y se incrementó lentamente la temperatura a la vez que se medía la magnetización remanente de los compuestos. La anulación de dicha magnetización a valores alrededor de 7 K proporciona una estimación de la temperatura de ordenamiento (T_c) de estos materiales.

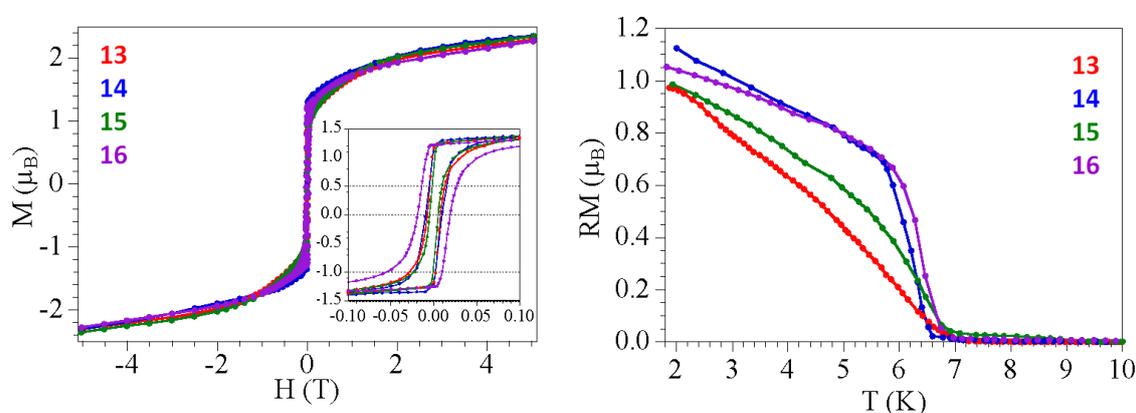


Figura 2.13. (Izquierda) Magnetización isoterma a 2 K para los compuestos **13-16**. (Derecha) Variación térmica de la magnetización remanente a campo cero tras enfriar los compuestos con un campo aplicado de 5 T.

Finalmente, se decidió llevar a cabo medidas de las propiedades magnéticas en presencia de un campo oscilante (medidas AC) con el fin de confirmar el ordenamiento a largo alcance y obtener valores más exactos de las temperaturas de ordenamiento. Podemos ver en estas medidas picos independientes de la frecuencia de oscilación tanto en la susceptibilidad en fase (χ_m') como en la susceptibilidad fuera de fase (χ_m'') a temperaturas en torno a 7.0 K (Figura 2.14 y Tabla 2.5). Podemos ver también que las cuatro muestras presentan una señal en forma de hombro a bajas temperaturas. Este tipo de señal se ha observado en otros imanes $2D^{10-12}$ e indica que el movimiento de las paredes de los dominios en la fase ordenada está dificultado a bajas temperaturas. El ajuste de la posición del máximo de la señal de χ_m'' a una ley de tipo Arrhenius proporciona energías de activación de 34 y 39 K para los compuestos **13** y **15**, respectivamente. En los otros compuestos los máximos no son fácilmente identificables, haciendo imposible la estimación de la energía de activación de este proceso.

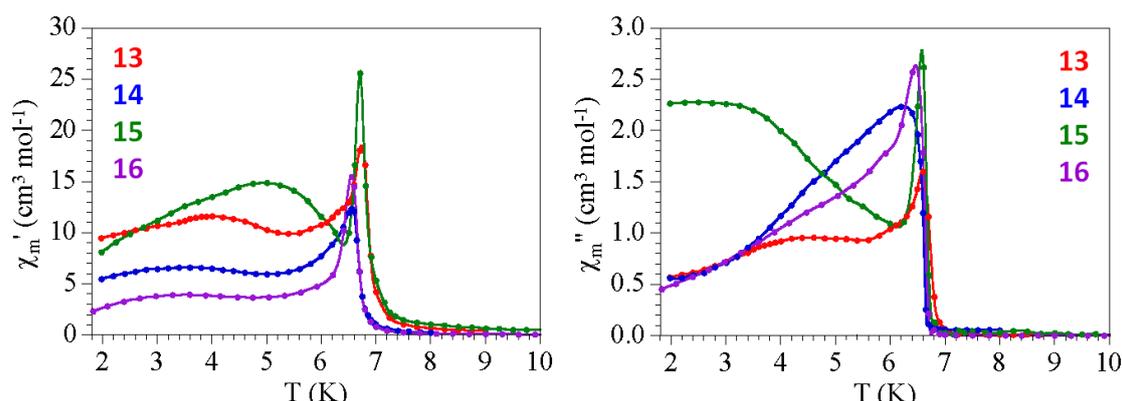


Figura 2.14. Variación térmica de la susceptibilidad en fase (*izquierda*) y fuera de fase (*derecha*) a 997 Hz para los compuestos **13-16**.

Las temperaturas de ordenamiento, determinadas como la temperatura por debajo de la cual la susceptibilidad fuera de fase es distinta de cero, tienen los valores 7.0, 6.7, 6.8 y 6.7 K (Tabla 2.5), para los compuestos **13-16** respectivamente (Figura 2.14). Estos valores se encuentran por debajo de los correspondientes a muchas otras redes del tipo $[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3]^-$ (en el intervalo 7.9-11.6 K),^{4,6,7,13,14} pero son superiores a los valores obtenidos en algunos compuestos con los cationes NBu_4^+ y $[(\text{H}_3\text{O})(\text{phz})_3]^+$ (en el intervalo 5.5-6.3 K).³

Si comparamos los compuestos **13-16** con los compuestos $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (**A**) y $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]$ (**B**), cuya única diferencia es la presencia en los primeros y ausencia en los segundos de moléculas de disolvente de cristalización y coordinación, vemos que hay un incremento en los valores de T_C al pasar de las fases no solvatadas, con T_C 5.5-6.3 K, a las fases solvatadas, con valores de T_C entre 6.7-7.0 K (Tabla 2.5). Este incremento puede deberse, como hemos comentado en el capítulo anterior de esta Tesis, al efecto electrónico dador de los anillos aromáticos de benceno y benzaldehído. Esta cesión del disolvente al ligando produciría una mayor densidad electrónica en el anillo del anilato, favoreciendo un acoplamiento más intenso entre los centros metálicos y, por tanto, aumentando el valor de T_C . Esta explicación se ve reforzada al considerar los valores de T_C que muestran las redes de este tipo con moléculas derivadas del benceno en el interior de los canales hexagonales, presentadas en el capítulo 1 de esta Tesis.^{6,7}

Sin embargo, si comparamos los valores de T_C de los compuestos **13-16** con los correspondientes a otras redes del tipo $[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3]^-$,^{4,6,7,13,14} vemos que hay una disminución en el valor de la propiedad en comparación con la correspondiente a dichas redes. Una razón que explicara esta disminución podría residir en la distorsión en el entorno de coordinación del Mn(II), junto con el aumento en las distancias de enlace Mn-O_{anilato} causados por la coordinación de la molécula de benzaldehído. Estas distorsiones podrían conducir a una reducción en el solapamiento orbital con el ligando anilato y, en

consecuencia, reducirían el acoplamiento magnético Mn(II)-Cr(III) y la temperatura de ordenamiento.

Tabla 2.5. Propiedades magnéticas de los compuestos **13-16** y otras redes $A^+[Mn^{II}Cr^{III}(C_6O_4X_2)_3] \cdot G$ de la bibliografía.¹⁵

Ref.	A ⁺	X	G	$\chi_m T @ 300\text{ K}$ (cm ³ K mol ⁻¹)	T_c (K)	M_S (μ_B)	H_c (mT)
13	NBu ₄	Cl	C ₆ H ₆	6.19	7.0	2.00	8.0
14	NBu ₄	Br	C ₆ H ₆	6.21	6.7	1.98	10.0
15	NBu ₄	Cl	C ₆ H ₅ CHO	6.23	6.8	2.05	5.7
16	NBu ₄	Br	C ₆ H ₅ CHO	6.22	6.7	2.08	19.7
1	NBu ₄	Br	1.75C ₆ H ₅ Br	6.25	9.6	2.12	33
A	NBu ₄	Cl	-	-	5.5	-	11.8
B	NBu ₄	Br	-	-	6.3	-	27.0
-	Me ₂ NH ₂	Br	2H ₂ O	-	7.9	-	90
-	Et ₂ NH ₂	Br	-	-	8.9	-	100
-	Et ₃ NH	Cl	-	-	8.0	-	150
-	[(Et)(iPr) ₂ NH]	Br	(CHCl ₃) _{0.5} H ₂ O	-	9.0	-	4 ^a
-	Fe(sal2-trien)	Cl	(CH ₂ Cl ₂) _{0.5} ·(CH ₃ OH)· (H ₂ O) _{0.5} ·(CH ₃ CN) ₅	-	10.0	-	35
-	Fe(4-OH-sal2trien)	Cl	-	-	10.4	-	87
-	Fe(sal2-epe)	Br	-	-	10.2	-	10
-	Fe(5-Cl-sal2-trien)	Br	-	-	9.8	-	66
-	[Fe(acac2-trien)]	Cl	2CH ₃ CN	-	10.8	-	65
-	[Fe(acac2-trien)]	Br	2CH ₃ CN	-	11.1	-	77
-	[Ga(acac2-trien)]	Br	2CH ₃ CN	-	11.6	-	72

^aMetamagnético.

En resumen, podríamos decir que la heptacoordinación del Mn(II) provoca una disminución en la T_c de los sistemas, mientras que la presencia de las moléculas aromáticas de cristalización provocaría el efecto contrario.

4. Conclusiones y perspectivas

Hemos demostrado que es posible preparar redes heterometálicas basadas en el ligando anilato con ordenamiento ferrimagnético con fórmula $[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3(\text{PhCHO})]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}$ y Br) donde el mayor tamaño del ión $\text{Mn}(\text{II})$ ha permitido la coordinación de una molécula de disolvente (benzaldehído en este caso). Ello se ha conseguido llevar a cabo empleando disolventes aromáticos como coligandos y moléculas de cristalización. Los cuatro compuestos presentados en este capítulo (**13-16**) constituyen un ejemplo de modulación de las propiedades magnéticas mediante (i) las moléculas de benzaldehído coordinadas y (ii) las moléculas aromáticas de cristalización.

Estos compuestos abren la posibilidad a utilizar otros disolventes con alta capacidad coordinante hacia los metales de transición,¹⁵ lo que podría permitir una modulación de las propiedades magnéticas en un mayor intervalo de temperaturas.

Dado que esta modulación está limitada a unos pocos Kelvin, un paso adicional a este trabajo podría ser el uso de otras combinaciones de metales o nuevos cationes para maximizar el efecto en las propiedades magnéticas.

5. Procedimiento experimental

Consideraciones generales

El ácido cloranílico ($\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$), el ácido bromanílico ($\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2$), el $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, el $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, el NaOH , el $(\text{NBu}_4)\text{Br}$ y los disolventes utilizados están comercialmente disponibles y fueron usados sin llevar a cabo ningún proceso de purificación. El benzaldehído empleado en la síntesis de los compuestos **13** y **14** se obtuvo de una botella almacenada durante varios años en el laboratorio. El benzaldehído usado en las síntesis relativas a **15** y **16** procedía de una botella recién adquirida. Todas las reacciones se llevaron a cabo abiertas al aire. Los compuestos $(\text{NBu}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (**P2**) y $(\text{NBu}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]$ (**P1**) fueron preparados mediante el método descrito en el capítulo 1 de esta Tesis.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (**13**)

Preparamos una disolución del precursor **P2** (70 mg, 0.05 mmol) en acetonitrilo (10 mL). Añadimos esta disolución sobre otra, en un tubo de difusión lenta o *layering*, que contiene $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (40 mg, 0.2 mmol) en 10 mL de una mezcla de $\text{MeOH}:\text{PhCHO}$ (2:3). Con el objetivo de ralentizar el proceso de difusión y mejorar la cristalinidad de los productos obtenidos, se hizo uso de un freno intermedio formado por $\text{MeOH}:\text{PhCHO}$ (8:1). Al cabo de dos semanas obtenemos unos cristales de color rojo oscuro con forma de bloque que filtramos y dejamos secar al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3446 (vs), 2959 (m), 2933 (m), 2876 (m), 1699 (m), 1616 (s), 1499 (vs), 1358 (vs), 1201 (w), 1166 (w), 1007 (m), 857 (m), 746 (w), 735 (w), 713 (w), 688 (w), 667 (w), 626 (m), 576 (m), 513 (m), 452 (m). Composición calculada (%) para $\text{C}_{47}\text{H}_{48}\text{Cl}_6\text{MnCrNO}_{13}$: C, 48.89; H, 4.19; N, 1.21. Experimental (%): C, 48.03; H, 3.99; N, 1.12.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (**14**)

El compuesto **14** fue preparado de idéntico modo a **13** pero utilizando en esta ocasión el precursor **P1** (83 mg, 0.05 mmol) en lugar de **P2**. Pasadas tres semanas, se obtienen unos cristales de color rojo oscuro con forma de bloque que se filtran y se secan al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3446 (vs), 2958 (m), 2929 (w), 2872 (w), 1698 (m), 1616 (s), 1506 (vs), 1352 (s), 1211 (w), 1162 (w), 992 (m), 876 (w), 750 (w), 733 (w), 713 (w), 690 (w), 668 (w), 611 (m), 561 (m), 507 (m), 453 (m). Composición calculada (%) para $\text{C}_{47}\text{H}_{48}\text{Br}_6\text{MnCrNO}_{13}$: C, 39.72; H, 3.40; N, 0.99. Experimental (%): C, 38.96; H, 3.34; N, 0.81.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (**15**)

El compuesto **15** se preparó de modo similar a **13**, pero utilizando benzaldehído de una botella recién adquirida en lugar de una botella antigua. La solución permaneció en reposo durante tres meses hasta obtener cristales negros con forma de bloque. Estos cristales se

filtraron y secaron al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3414 (vs), 2958 (m), 2930 (w), 2870 (w), 1697 (m), 1616 (s), 1498 (vs), 1355 (vs), 1201 (w), 1166 (w), 1007 (m), 857 (s), 748 (m), 733 (w), 716 (w), 688 (m), 688 (w), 625 (s), 576 (m), 512 (s), 425 (s). Composición calculada (%) para $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{Cl}_6\text{MnCrNO}_{14}$: C, 48.75; H, 4.09; N, 1.18. Experimental (%): C, 46.50; H, 3.79; N, 1.06.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (**16**)

El compuesto **16** se preparó como **14**, pero utilizando benzaldehído de una botella recién adquirida en lugar de una antigua. La solución se mantuvo en reposo durante cinco meses hasta obtener cristales negros con forma de bloque que se filtraron y secaron al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3446 (vs), 2959 (m), 2930 (w), 2876 (w), 1698 (m), 1612 (s), 1495 (vs), 1351 (s), 1211 (w), 1166 (w), 992 (m), 876 (w), 816 (m), 750 (w), 733 (w), 715 (w), 690 (w), 668 (w), 611 (m), 562 (m), 507 (m). Composición calculada (%) para $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{Br}_6\text{MnCrNO}_{14}$: C, 39.78; H, 3.34; N, 0.97. Experimental (%): C, 39.08; H, 3.14; N, 0.90.

Caracterización estructural

Se seleccionaron monocristales adecuados de los compuestos **13-16** y se montaron en un lazo de tereftalato de polietileno mediante el uso del aceite Paratone. Posteriormente, se introdujo el conjunto en un difractor SuperNova equipado con un dispositivo de baja temperatura Oxford Cryosystems. Los cristales se mantuvieron a 120 K durante la toma de datos y se midieron con radiación Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Tanto la reducción de datos como la determinación de los parámetros de la celda unidad se llevaron a cabo con el programa CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd.¹⁶ La corrección de absorción empírica se hizo con armónicos esféricos, implementados en el algoritmo de escalado SCALE3 ABSPACK.

Los compuestos **13-16** cristalizan en el sistema monoclinico y grupo espacial quiral no centrosimétrico $P2_1$. Las estructuras se resolvieron con el programa ShelXT usando el método de solución Intrinsic Phasing y utilizando como interfaz gráfica Olex2 y ORTEP para Windows. Para los compuestos **13** y **14**, el modelo se refinó con ShelXL-2014/7 y mediante la minimización Gauss-Newton. Para los compuestos **15** y **16**, se hizo uso de la versión de olex2.refine 2017/1 y se refinó mediante el método de mínimos cuadrados. Los átomos distintos de hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente. Las posiciones de los hidrógenos fueron calculadas geoméricamente y refinadas usando el modelo *ridding*. En el compuesto **14**, los átomos de C del NBu_4^+ están desordenados. En el compuesto **16**, no se pudo localizar todos los átomos de hidrógeno debido a los elevados parámetros térmicos de los átomos de C. Un resumen de los datos recogidos, así como de los parámetros de refinamiento de las estructuras, se proporciona en la Tabla 2.1.

Difracción de rayos X en polvo (xrpd)

Los difractogramas de rayos X en polvo se midieron en muestras policristalinas de los compuestos **13-16** mediante el uso de un capilar de vidrio de 0.5 mm de diámetro. Este capilar se monta y alinea en un difractómetro Empyrean PANalytical y se mide usando radiación de Cu K_α ($\lambda = 1.54177 \text{ \AA}$). Así, todas las reflexiones se pueden medir en un solo patrón de difracción debido también a que este equipo permite una rotación continua del capilar durante los barridos lo que evita tener una medida con una dirección preferencial. Se realizaron 3 barridos por muestra a temperatura ambiente en el intervalo 2θ entre 5-40°.

Espectroscopia infrarroja (IR)

Los espectros FT-IR se midieron en pastillas de KBr en un espectrofotómetro Bruker Equinox 55 en el intervalo de número de onda 400-4000 cm^{-1} .

Análisis termogravimétrico (ATG)

Las medidas termogravimétricas se efectuaron en crisoles de Pt en una termobalanza TA instruments TGA 550 equipada con un auto muestreador. Las medidas se hicieron en el intervalo de temperatura 30-700 °C, con una velocidad de barrido de 10 °C/min y un flujo de nitrógeno de 60 mL/min.

Medidas de análisis elemental

Las medidas de C, H y N se realizaron en un analizador ThermoElectron CHNS Flash 2000 y con un analizador Carlo Erba mod. EA1108 CHNS por el Servicio Central de Soporte a la Investigación (SCIE).

Medidas de las propiedades magnéticas

Las medidas de magnetismo fueron llevadas a cabo en un magnetómetro Quantum Design MPMS-XL-5 SQUID con la aplicación de un campo magnético de 0.1 T en el intervalo de temperaturas 2-300 K. Las medidas se hicieron en muestras policristalinas de los compuestos **13-16** con masas de 2.082, 1.239, 1.879 y 3.358 mg, respectivamente. Las medidas de histéresis se efectuaron con campos de -5 a 5 Tesla a 2 K tras enfriar las muestras en ausencia de campo. Las medidas de susceptibilidad AC se realizaron con un campo magnético oscilante de 0.395 mT en el intervalo de temperatura 2-10 K y en el intervalo de frecuencia 1-1000 Hz. Los datos de susceptibilidad se corrigieron teniendo en cuenta las contribuciones de la bolsa utilizada y del diamagnetismo de las sales mediante el empleo de las constantes de Pascal.¹⁷

6. Referencias

1. Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. Photoinduced Magnetization of a Cobalt-Iron Cyanide. *Science* **1996**, *272*, 704-705.
2. Sato, O.; Einaga, Y.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. Photoinduced Long-Range Magnetic Ordering of a Cobalt-Iron Cyanide. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4405-4412.
3. Atzori, M.; Benmansour, S.; Minguez-Espallargas, G.; Clemente-Leon, M.; Abherve, A.; Gomez-Claramunt, P.; Coronado, E.; Artizzu, F.; Sessini, E.; Deplano, P.; Serpe, A.; Mercuri, M. L.; Gomez-Garcia, C. J. A family of layered chiral porous magnets exhibiting tunable ordering temperatures. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10031-10040.
4. Palacios-Corella, M.; Fernández-Espejo, A.; Bazaga-García, M.; Losilla, E. R.; Cabeza, A.; Clemente-León, M.; Coronado, E. Influence of Proton Conducting Cations on the Structure and Properties of 2D Anilate-Based Magnets. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13865-13877.
5. Jeon, I.; Negru, B.; Van Duyne, R. P.; Harris, T. D. A 2D Semiquinone Radical-Containing Microporous Magnet with Solvent-Induced Switching from $T_c = 26$ to 80 K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15699-15702.
6. Martínez-Hernández, C.; Gómez-Claramunt, P.; Benmansour, S.; Gómez-García, C. J. Pre- and post-synthetic modulation of the ordering temperatures in a family of anilato-based magnets. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 13212-13223.
7. Martínez-Hernández, C.; Benmansour, S.; Gómez-García, C. J. Chloranilato-Based Layered Ferrimagnets with Solvent-Dependent Ordering Temperatures. *Magnetochemistry* **2019**, *5*.
8. Álvarez, S. Distortion Pathways of Transition Metal Coordination Polyhedra Induced by Chelating Topology. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 13447-13483
9. Casanova, D.; Alemany, P.; Bofill, J. M.; Alvarez, S. Shape and Symmetry of Heptacoordinate Transition-Metal Complexes: Structural Trends. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1281-1295.
10. Clemente-León, M.; Coronado, E.; Galán-Mascarós, J.; J. Gómez-García, C. Intercalation of decamethylferrocenium cations in bimetallic oxalate-bridged two-dimensional magnets. *Chem. Commun.* **1997**, 1727-1728.
11. Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Martínez-Agudo, J. M. Increasing the Coercivity in Layered Molecular-based Magnets $A[M^II M^III(ox)_3]$ ($M^{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$; $M^{III} = Cr, Fe$; $ox = oxalate$; $A = organic\ or\ organometallic\ cation$). *Adv Mater* **1999**, *11*, 558-561.

12. Coronado, E.; Galán-Mascarós, J.; Gómez-García, C.; Enslin, J.; Gütlich, P. Hybrid Molecular Magnets Obtained by Insertion of Decamethylmetallocenium Cations into Layered, Bimetallic Oxalate Complexes: $[Z^{III}Cp^*_2][M^{II}M^{III}(ox)_3]$ (Z^{III} =Co, Fe; M^{III} =Cr, Fe; M^{II} =Mn, Fe, Co, Cu, Zn; ox=oxalate; Cp^* =pentamethylcyclopentadienyl). *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 552-563.
13. Abhervé, A.; Clemente-León, M.; Coronado, E.; Gómez-García, C. J.; Verneret, M. One-Dimensional and Two-Dimensional Anilate-Based Magnets with Inserted Spin-Crossover Complexes. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12014-12026.
14. Abhervé, A.; Mañas-Valero, S.; Clemente-León, M.; Coronado, E. Graphene related magnetic materials: micromechanical exfoliation of 2D layered magnets based on bimetallic anilate complexes with inserted $[Fe^{III}(acac_2-trien)]^+$ and $[Fe^{III}(sal^2-trien)]^+$ molecules. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4665-4673.
15. Álvarez, S. Coordinating Ability of Anions, Solvents, Amino Acids, and Gases Towards Alkaline and Alkaline-Earth Elements, Transition Metals, and Lanthanides. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 8663-8663.
16. Rigaku Oxford Diffraction, V1.171.38.41q, 2015
17. Bain, G. A.; Berry, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants *J. Chem. Educ.*, **2008**, *85*, 532-536.

CAPÍTULO 3. Impacto del disolvente sobre la temperatura de ordenamiento en imanes moleculares con el ligando anilato y los iones Cu(II) y Cr(III)

1. Antecedentes

En los capítulos precedentes de esta Tesis se ha mencionado la posibilidad de modular las propiedades magnéticas de imanes moleculares mediante la modificación o variación de sus bloques constituyentes. En concreto, hemos estudiado el efecto del disolvente, encontrando una relación entre las propiedades magnéticas del material y la densidad electrónica de diferentes derivados del benceno, así como su capacidad coordinante.¹⁻³ En dichos estudios, hemos visto que, a mayor número de moléculas y densidad electrónica del anillo aromático del disolvente, mayor es el acoplamiento entre los centros metálicos. Hecho que se traduce en una mayor T_C de la red. Por otra parte, la coordinación del benzaldehído ha reducido en estos compuestos la intensidad del acoplamiento entre los centros metálicos, produciendo a su vez una caída en el valor de T_C de las redes.

Un paso adicional, por tanto, consistiría en el análisis del efecto que supone la alteración de los centros metálicos que forman la red. Estudios previos llevados a cabo con el ligando oxalato ya demostraron que, como era de esperar, la modificación de los metales conlleva importantes cambios en las propiedades magnéticas del compuesto.⁴ Aunque menos numerosos, tenemos también estudios anteriores con el ligando anilato llevados a cabo por nuestro grupo de investigación.^{5,6} En dichos trabajos se analizan tres familias de redes heterometálicas: una con la pareja de metales Mn(II)/Cr(III), otra con Mn(II)/Fe(III) y una tercera con Fe(II)/Fe(III). Los compuestos obtenidos con dichos metales presentan ordenamiento ferrimagnético (salvo el de Mn/Fe), cuya temperatura de ordenamiento, además de variar con el ligando, depende de la pareja de metales. Así pues, los compuestos con Mn(II)/Cr(III) se ordenan por debajo de unos 5.5-6.3 K, mientras que en el caso de compuestos con Fe(II)/Fe(III) la temperatura cae hasta 2.1-2.4 K.

2. Objetivos

Teniendo en cuenta los antecedentes anteriores, nos planteamos el estudio del efecto que en las redes del tipo $(\text{NBu}_4)[\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{Y}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CH}_3, \text{OH}, \text{CHO}$) tiene el hecho de introducir Cu(II) como centro metálico en sustitución del Mn(II). Analizaremos, para un mismo disolvente, la alteración de las propiedades magnéticas debidas al cambio de metal. Por otro lado, estudiaremos si los efectos producidos por los diferentes disolventes en las redes de Mn(II)/Cr(III) tienen lugar de la misma manera en estos nuevos compuestos. Para ello nos fijaremos tanto en el efecto de la densidad

electrónica presente en los anillos aromáticos, como en el número de moléculas de disolvente por fórmula unidad y en la capacidad coordinante de los mismos.

Finalmente, tras un proceso de evacuación a alta temperatura y bajas presiones, analizaremos el efecto que tiene la eliminación del disolvente de las cavidades de la estructura en las propiedades magnéticas de los distintos materiales.

3. Resultados y discusión

3.1 Síntesis

Los compuestos presentados en este capítulo fueron obtenidos mediante el método de difusión lenta o *layering*. Para ello, se hace uso de una disolución que contiene un precursor de Cr(III) que difunde lentamente en otra disolución que contiene la sal de Cu(II). Con el fin de ralentizar el proceso de cristalización y obtener productos más cristalinos, se usa una fase intermedia con metanol y el derivado de benceno correspondiente. Sin embargo, los compuestos obtenidos no cristalizaron como monocristales de calidad suficiente para obtener la estructura mediante difracción de rayos X de monocristal. De modo que tanto la comprobación de la cristalinidad como de la fase presente se llevó a cabo mediante medidas de difracción de rayos X de polvo.

Los compuestos así obtenidos se formulan como: $(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\cdot\text{G}$ con $\text{G} = 1.5 \text{ C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (**17**), $1.5 \text{ C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (**18**), $1.5 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (**19**), $1.75 \text{ C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (**20**) y $2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (**21**), y $(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]\cdot\text{G}$ con $\text{G} = \text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ (**22**), $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (**23**), $1.75 \text{ C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (**24**), $1.5 \text{ C}_6\text{H}_5\text{I}$ (**25**), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (**26**), $1.75 \text{ C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (**27**) y $2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (**28**).

Por otro lado, mediante tratamiento a alta temperatura y bajas presiones en el interior del susceptómetro SQUID, obtenemos las correspondientes fases desolvatadas o evacuadas de todos los compuestos, formuladas como $(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ o Br) (**17ev-28ev**).

3.2 Difracción de rayos X de polvo (xrpd)

Dado que en las distintas síntesis llevadas a cabo no se obtuvo ningún monocristal a partir del cual obtener la estructura de alguno de estos compuestos, realizamos la comprobación de la fase mediante difracción de rayos X de polvo (Figuras 3.1 y 3.2). Con esta técnica comprobamos que, en primer lugar, los compuestos obtenidos son cristalinos. En segundo lugar, confirmamos que, salvo por pequeñas diferencias en los patrones debidas al sustituyente del anilato y al disolvente, los compuestos de este capítulo son isoestructurales entre sí. Finalmente, comparamos los difractogramas experimentales con el simulado para el compuesto $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]\cdot 1.75\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (**1**), descrito en el capítulo 1, pues es de esperar que la sustitución de Mn(II) por Cu(II) en estas redes no origine cambios significativos en la estructura.

Dadas las escasas diferencias entre los diferentes difractogramas, podemos confirmar que, para un mismo anilato, los distintos compuestos son solvatos, ya que tienen la misma estructura y sólo difieren en los disolventes de cristalización. Las moléculas de disolvente se ubican en el interior de las cavidades hexagonales (como fue observado para el compuesto **1**) originando distorsiones mínimas en la red al pasar de un derivado del benceno a otro diferente.

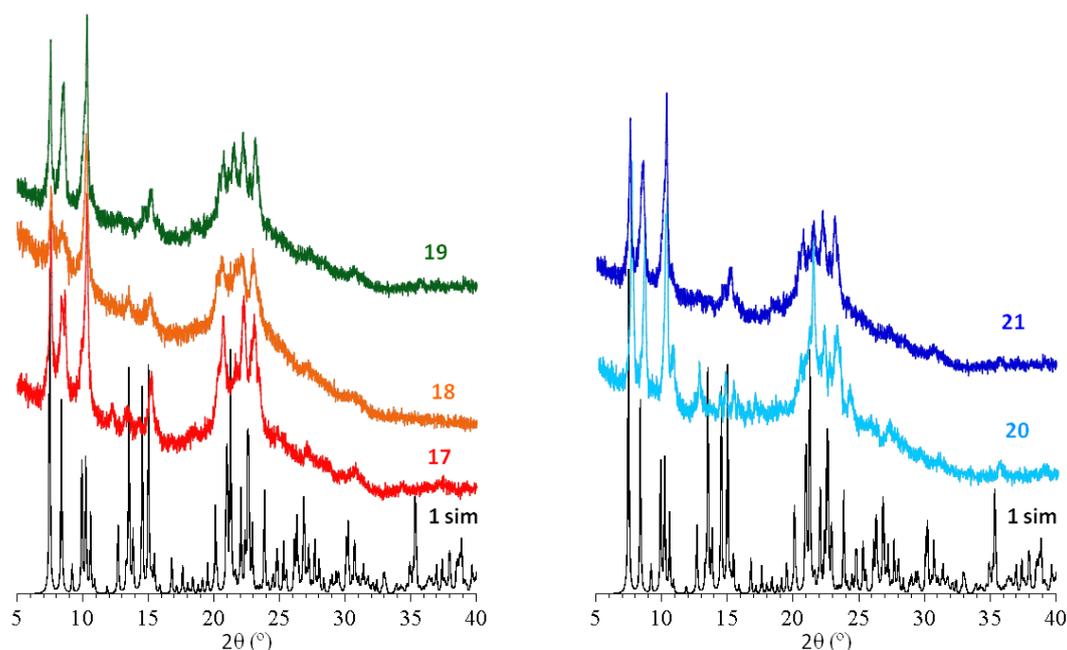


Figura 3.1. Difractogramas de rayos X de polvo en el intervalo 5-40° simulado para el compuesto **1** y experimentales para los compuestos **17-19** (izquierda) y **20-21** (derecha).

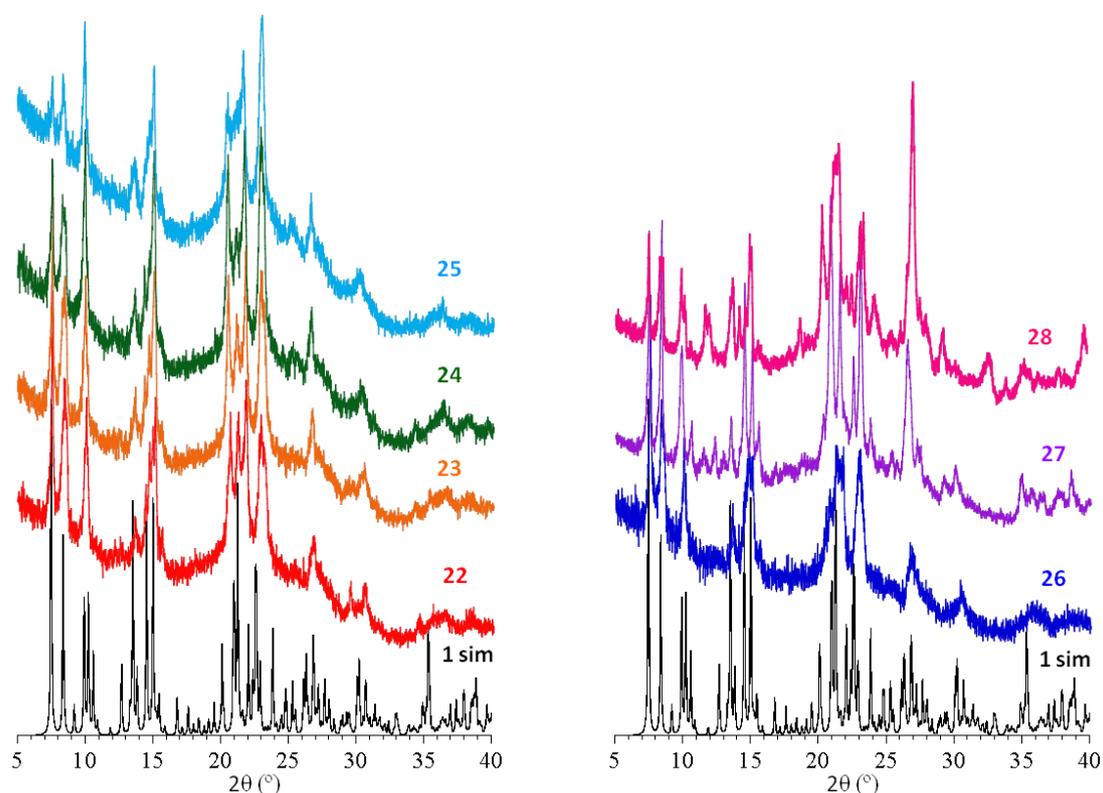


Figura 3.2. Difractogramas de rayos X de polvo en el intervalo 5-40° simulado para el compuesto **1** y experimentales para los compuestos **22-25** (izquierda) y **26-28** (derecha).

3.3 Espectroscopia infrarroja (IR)

Los espectros IR de los diferentes compuestos, como era de esperar dada la similitud entre ellos, no presentan grandes diferencias (Figuras 3.3 y 3.4). Podemos encontrar, sin embargo, diferencias menores que se deben al sustituyente X del ligando anilato (Cl o Br) y al derivado del benceno presente en las cavidades de los compuestos. El hecho de que seamos capaces de identificar estas bandas asociadas al disolvente sirve, a falta de resolución estructural, como confirmación de la presencia de tales moléculas en la estructura de las redes. Podemos observar cómo las bandas $\delta(\text{C-H})$ pertenecientes al disolvente (ubicadas en el intervalo $760\text{-}650\text{ cm}^{-1}$) varían su posición en función del sustituyente del anillo bencénico (Figura 3.5). Este hecho nos sirve para identificar el derivado bencénico presente en la red. En el caso de los compuestos en cuya síntesis se ha hecho uso de fenol y benzaldehído (**20** y **27** con fenol; **21** y **28** con benzaldehído), las respectivas bandas de vibración $\nu(\text{C-OH})$ y $\nu(\text{C=O})$ constituyen una prueba adicional de la presencia de estas moléculas en el compuesto final. Las Tablas 3.1 y 3.2 recogen las principales bandas IR con su asignación para todos los compuestos.

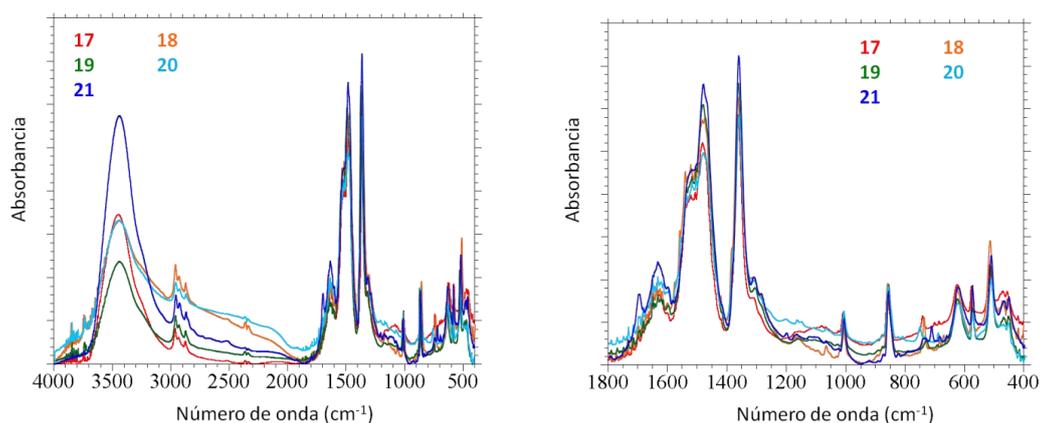


Figura 3.3. Espectros IR de los compuestos **17-21** en el intervalo $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (izquierda) y $1800-400\text{ cm}^{-1}$ (derecha).

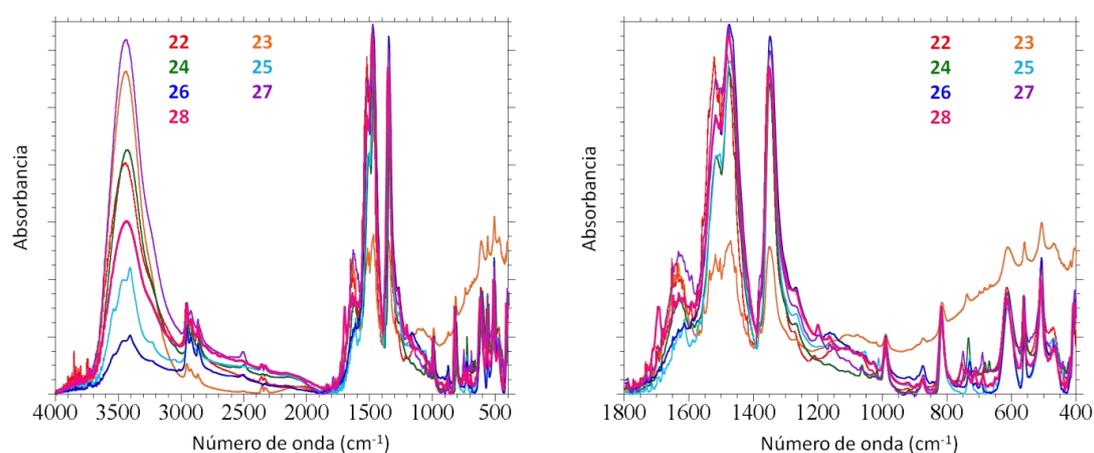


Figura 3.4. Espectros IR de los compuestos **22-28** en el intervalo $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (izquierda) y $1800-400\text{ cm}^{-1}$ (derecha).

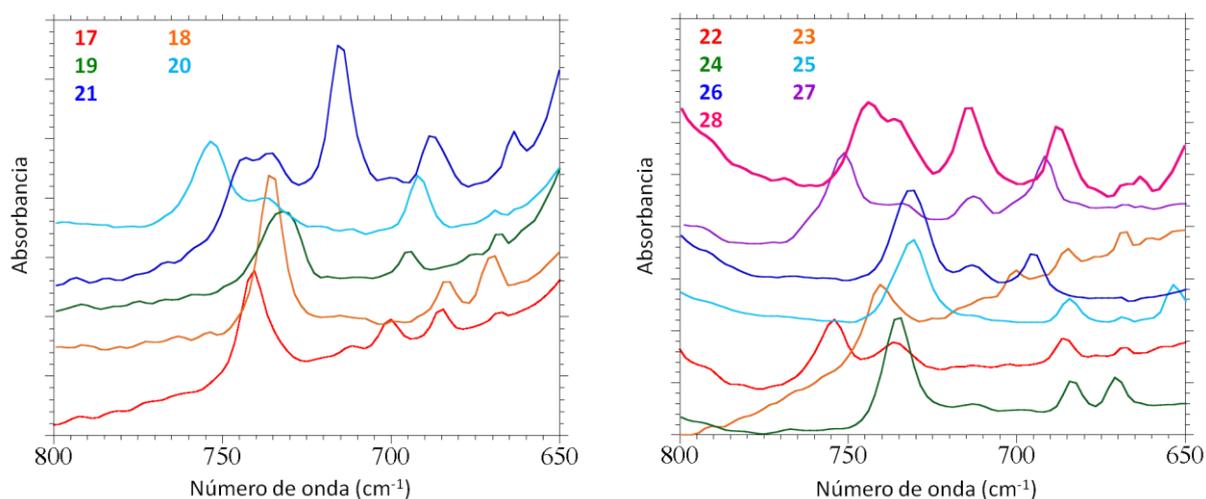


Figura 3.5. Espectros IR en el intervalo $800-650\text{ cm}^{-1}$ de los compuestos **17-21** (izquierda) y **22-28** (derecha).

Tabla 3.1. Principales bandas IR (cm^{-1}) y sus asignaciones para los compuestos **17-21**.

Banda	17	18	19	20	21
$\nu(\text{C-H})$	2961	2961	2961	2960	2961
	2930	2930	2930	2930	2930
	2874	2873	2873	2875	2874
$\nu(\text{C=O})^1$	-	-	-	-	1698
$\nu(\text{C=O})$	1635	1635	1633	1635	1635
$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C-O})$	1481	1482	1483	1480	1483
$\delta(\text{C-H})$	-	1382	-	1382	-
$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O})$	1361	1364	1365	1362	1362
$\nu(\text{C-OH})^1$	-	-	-	1204	-
$\delta(\text{C-X})$	859	858	858	859	861
$\delta(\text{C-H})^1$	740	736	732	754	743
	700	683	695	692	735
	684	670			715
$\rho(\text{C-X})$	576	576	576	576	577

¹Bandas del disolvente**Tabla 3.2.** Principales bandas IR (cm^{-1}) y sus asignaciones para los compuestos **22-28**.

Banda	22	23	24	25	26	27	28
$\nu(\text{C-H})$	2961	2961	2961	2959	2960	2959	2960
	2930	2929	2929	2930	2928	2930	2930
	2873	2872	2872	2872	2872	2873	2873
$\nu(\text{C=O})^1$	-	-	-	-	-	-	1700
$\nu(\text{C=O})$	1634	1636	1633	1616	1616	1635	1640
$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C-O})$	1481	1480	1477	1476	1477	1482	1481
$\delta(\text{C-H})$	1383	1383	1383	-	1381	1382	-
$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O})$	1352	1352	1352	1353	1350	1351	1352
$\nu(\text{C-OH})^1$	-	-	-	-	-	1200	-
$\delta(\text{C-X})$	816	817	820	819	820	819	820
$\delta(\text{C-H})^1$	754	740	735	731	731	752	744
	686	700	684	684	695	692	735
		684	671	654			715
$\rho(\text{C-X})$	563	560	560	562	563	562	562

¹Bandas del disolvente

Por otro lado, en el caso de las muestras evacuadas, observamos que las bandas $\delta(\text{C-H})$ pertenecientes al disolvente, en el intervalo $760\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, decrecen en intensidad en algunos compuestos (**19**, **21**, **22**) y en otros casos (**17**, **18**, **20**, **23**, **24**, **25**, **26**, **27** y **28**), desaparecen prácticamente por completo (Figura 3.6 y anexo del Capítulo 3). Esto nos indica que la evacuación de los derivados del benceno del interior de las cavidades hexagonales se

lleva a cabo con éxito salvo en algunos casos, en los que las bandas (y por tanto el disolvente) siguen estando presentes, aunque en mucha menor cantidad. De hecho, como veremos más adelante, en todos los casos se observan cambios en las propiedades magnéticas de estos compuestos, (temperatura de ordenamiento y campo coercitivo), lo que indica que la evacuación es completa (o casi completa) en todos los casos.

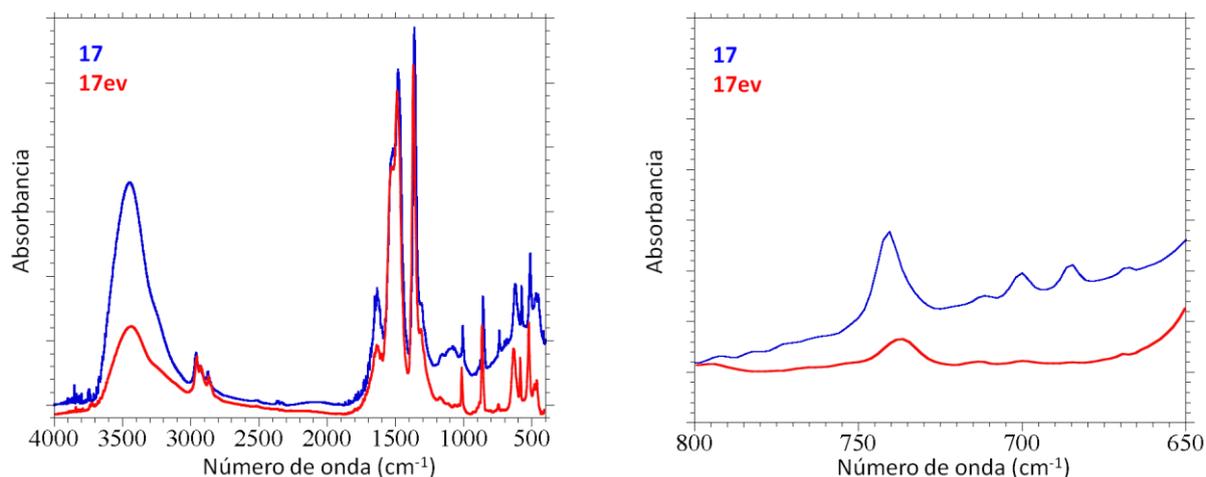


Figura 3.6. Espectros IR de los compuestos **17** y **17ev** en el intervalo 4000-400 cm^{-1} (izquierda) y 800-650 cm^{-1} (derecha).

3.4 Análisis termogravimétrico (ATG)

Los análisis termogravimétricos muestran para los diferentes compuestos pérdidas de masa que oscilan entre un 4 y un 20 % aproximadamente en el intervalo de temperaturas 30-260 °C (Figura 3.7 y Tabla 3.3). Esta pérdida de masa inicial corresponde a la lenta liberación de las moléculas de disolvente contenidas en los canales hexagonales y va seguida por una llanura de estabilización. Finalmente, a temperaturas superiores a 300 °C se produce una abrupta pérdida de masa debida a la descomposición térmica de las redes.

Estas medidas cuantifican la cantidad de moléculas de disolvente presentes en las cavidades de las redes, cuya presencia había sido confirmada mediante las medidas de espectroscopia IR. Observamos que los compuestos **22**, **23** y **26** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ respectivamente) contienen una molécula de disolvente por fórmula unidad; los compuestos **17**, **18**, **19** y **25** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$, respectivamente) contienen 1.5 moléculas; los compuestos **20**, **24** y **27** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, respectivamente) contienen 1.75; por último, los compuestos **21** y **28** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$) presentan 2 moléculas de disolvente (Tabla 3.3). Observamos, además, que el número de moléculas de disolvente presentes en cada compuesto depende, en líneas generales, y como vimos en el primer capítulo, de la polaridad del disolvente (Tabla 3.4).

Observamos que el benzaldehído, el disolvente de mayor momento dipolar de esta serie, presenta el mayor número de moléculas por fórmula unidad, si bien en este caso, dado que la tendencia del Cu(II) a heptacoordinarse es mucho menor que en el caso del Mn(II), podemos suponer que ambas moléculas se encuentran en el interior de los canales, estableciendo interacciones con los ligandos anilato. Por otro lado, el fenol, que también presenta una elevada polaridad, muestra valores altos de número de moléculas por fórmula unidad. Además, no podemos descartar que esta molécula presente algún tipo de estabilización adicional provocada por la posible presencia de enlaces de hidrógeno con la red. En último lugar, tenemos tanto al tolueno como a los halobencenos, cuyas formas menos polares los hacen presentar interacciones más débiles con los ligandos y, por tanto, están presentes en menor cantidad en el interior de las redes. Sin embargo, no podemos tampoco descartar la presencia de factores estéricos, pues vemos que la secuencia dentro de los halobencenos no obedece a criterios de polaridad de la molécula. Tanto el bromobenceno como el yodobenceno están presentes en un número superior (para el caso del ligando bromanilato) que el fluorobenceno y el clorobenceno. Por tanto, podemos suponer que quizá el mayor volumen de los sustituyentes -Br y -I provoca una interacción más eficiente en el interior de los canales.

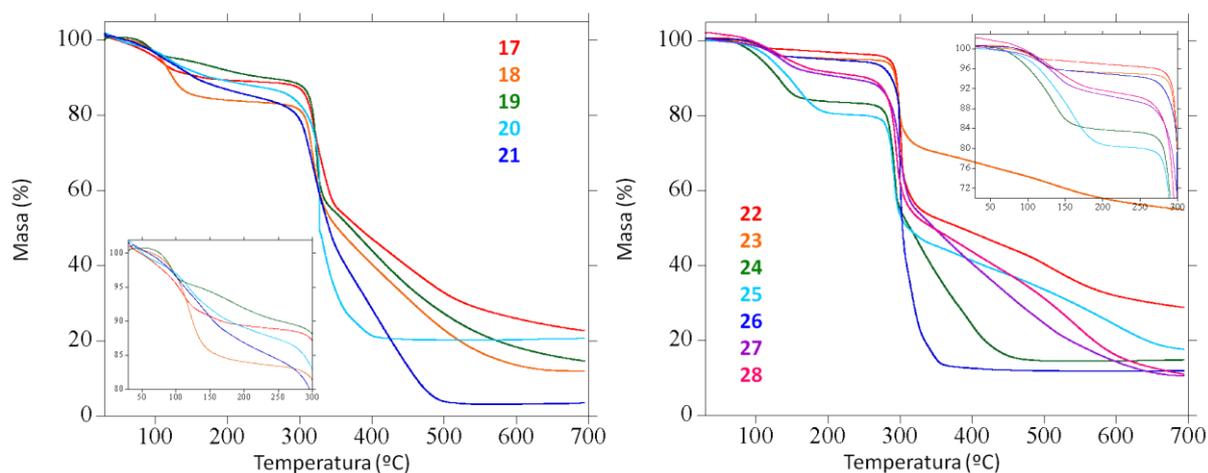


Figura 3.7. Análisis termogravimétricos para los compuestos **17-21** (izquierda) y **22-28** (derecha).

Tabla 3.3. Pérdida de masa experimental y calculada para los compuestos 17-28.

Compuesto	Intervalo de temperatura (°C)	Pérdida de masa experimental (%)	Disolvente	Pérdida de masa teórica (%)
17	30-240	12.4	1.5 C ₆ H ₅ Cl	14.7
18	30-240	17.5	1.5 C ₆ H ₅ Br	19.4
19	30-260	10.9	1.5 C ₆ H ₅ CH ₃	12.4
20	30-230	13.9	1.75 C ₆ H ₅ OH	14.4
21	30-260	17.2	2 C ₆ H ₅ CHO	17.8
22	30-250	4.4	1 C ₆ H ₅ F	7.2
23	30-240	5.4	1 C ₆ H ₅ Cl	8.3
24	30-230	16.5	1.75 C ₆ H ₅ Br	18.1
25	30-240	19.8	1.5 C ₆ H ₅ I	19.7
26	30-220	5.8	1 C ₆ H ₅ CH ₃	6.9
27	30-230	10.7	1.75 C ₆ H ₅ OH	11.7
28	30-225	11.1	2 C ₆ H ₅ CHO	14.6

Tabla 3.4. Comparación del número de moléculas de cada disolvente en función del ligando anilato y del momento dipolar del disolvente.

Compuestos	Disolvente	Momento dipolar	X = Cl	X = Br
-/22	C ₆ H ₅ F	1.66	-	1
17/23	C ₆ H ₅ Cl	1.54	1.5	1
18/24	C ₆ H ₅ Br	1.55	1.5	1.75
-/25	C ₆ H ₅ I	1.71	-	1.5
19/26	C ₆ H ₅ CH ₃	0.31	1.5	1
20/27	C ₆ H ₅ OH	1.70	1.75	1.75
21/28	C ₆ H ₅ CHO	2.89	2	2

3.5 Propiedades magnéticas

La similitud estructural entre los diferentes compuestos conduce, como era de esperar, a propiedades magnéticas bastante parecidas entre todos ellos. No obstante, como comentaremos a continuación, existen ligeras diferencias en los valores de temperatura de ordenamiento y campo coercitivo causadas por el disolvente presente en el interior de las estructuras.

En primer lugar, observamos que los compuestos presentan valores de $\chi_m T$ (χ_m es la susceptibilidad magnética molar) a temperatura ambiente comprendidos en el intervalo 2.11-2.70 cm³ K mol⁻¹ (Figura 3.8 y Tabla 3.5). Estos valores son cercanos a los calculados para un ión Cr(III) con $S = 3/2$ y un ión Cu(II) con $S = 1/2$ y $g = 2$. A medida que la temperatura

desciende, el valor de $\chi_m T$ cae progresivamente hasta alcanzar un mínimo a temperaturas comprendidas entre 20 y 50 K, según la muestra. A temperaturas inferiores a las del mínimo, las curvas de $\chi_m T$ presentan una brusca subida. Este comportamiento es indicativo de la presencia de un ordenamiento ferrimagnético a largo alcance a bajas temperaturas para todas las muestras estudiadas.

Las medidas de magnetización isoterma a 2 K proporcionaron también una prueba adicional de la existencia de un ordenamiento ferrimagnético a largo alcance (Figuras 3.9 y 3.10 y Tabla 3.5). Observamos en estas medidas ciclos de histéresis para todas las muestras con valores de campos coercitivos comprendidos entre 2.5 y 22 mT (Tabla 3.5). Además, los distintos compuestos muestran valores de saturación para campos aplicados próximos a 5 T comprendidos entre 3.02 y 3.80 μ_B .

Tabla 3.5. Propiedades magnéticas de las redes de Cu(II)/Cr(III).

Compuesto	Disolvente	$\chi_m T @ 300 \text{ K}$ ($\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$)	T_c (K)	M_s (μ_B)	H_c (mT)
17	C ₆ H ₅ Cl	2.41	3.8	3.80	8
17ev	-	2.39	3.8	3.29	1
18	C ₆ H ₅ Br	2.40	4.0	3.52	22
18ev	-	2.67	3.8	2.83	14
19	C ₆ H ₅ CH ₃	2.11	4.0	3.55	14
19ev	-	2.34	3.8	3.13	9
20	C ₆ H ₅ OH	2.40	3.9	3.23	11
20ev	-	2.46	3.9	3.13	5
21	C ₆ H ₅ CHO	2.80	3.9	3.21	11
21ev	-	2.40	3.9	3.20	5
22	C ₆ H ₅ F	2.49	3.6	3.39	5
22ev	-	2.40	3.8	3.24	4
23	C ₆ H ₅ Cl	2.23	3.6	3.02	2.5
23ev	-	2.72	3.7	2.40	3
24	C ₆ H ₅ Br	2.41	3.7	3.79	7
24ev	-	2.41	3.6	3.70	4
25	C ₆ H ₅ I	2.42	3.8	3.61	12
25ev	-	2.40	3.7	2.78	9
26	C ₆ H ₅ CH ₃	2.43	4.0	3.52	5
26ev	-	2.29	3.8	3.27	4
27	C ₆ H ₅ OH	2.45	3.8	3.11	6
27ev	-	2.31	4.2	2.63	-
28	C ₆ H ₅ CHO	2.53	3.8	3.47	8
28ev	-	2.55	4.2	3.48	9

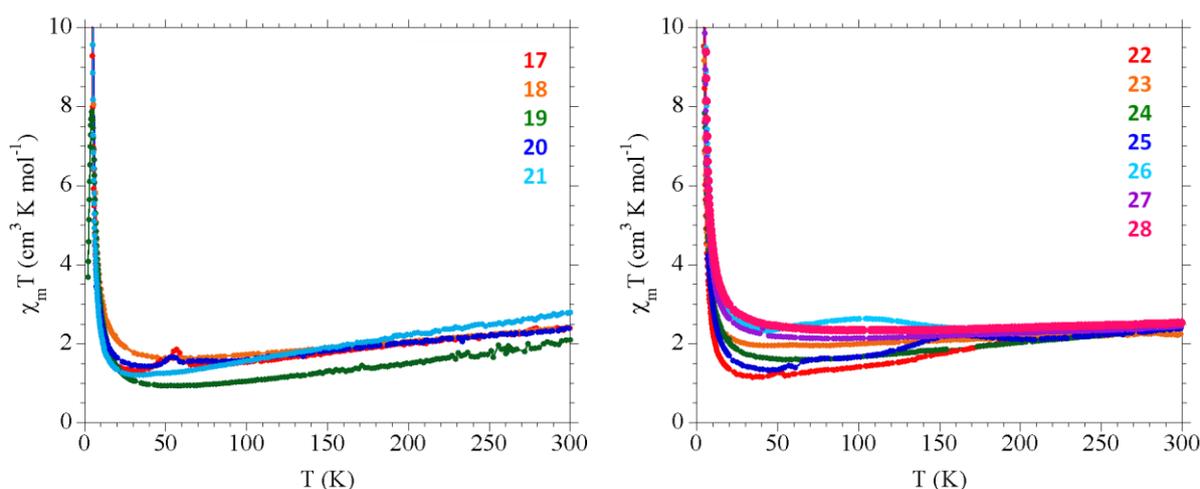


Figura 3.8. Variación del producto $\chi_m T$ con la temperatura para la serie con cloranilato (**17-21**) (izquierda) y la serie con bromanilato (**22-28**) (derecha). (El pequeño pico en torno a 50 K en algunas muestras se debe a la presencia de O_2 absorbido en el porta-muestras).

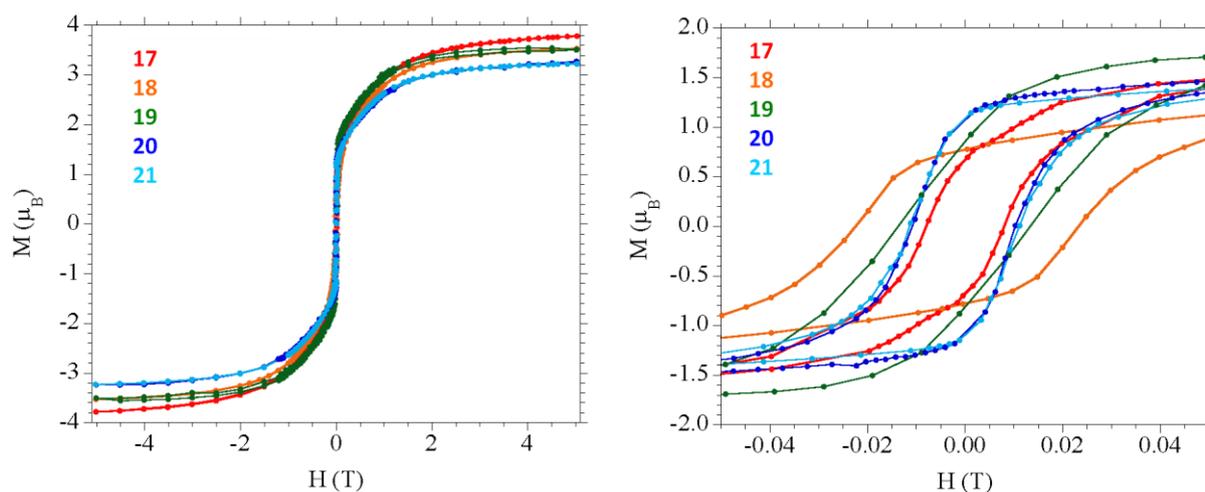


Figura 3.9. Ciclos de magnetización isoterma a 2 K para la serie con cloranilato (**17-21**) en el intervalo de -5 a +5 T (izquierda) y en el intervalo de -0.05 a +0.05 T (derecha).

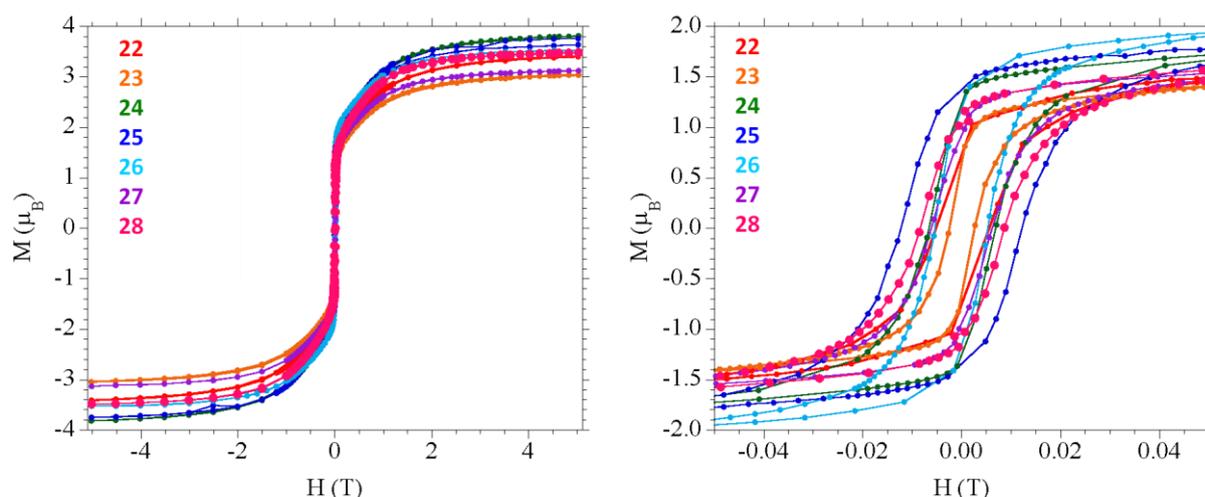


Figura 3.10. Ciclos de magnetización isoterma a 2 K para la serie con bromanilato (22-28) en el intervalo de -5 a +5 T (izquierda) y en el intervalo de -0.05 a +0.05 T (derecha).

Con el fin de confirmar el ordenamiento ferrimagnético en las distintas muestras y obtener valores más exactos de las temperaturas de ordenamiento (T_c), llevamos a cabo medidas de susceptibilidad magnética con campo oscilante (AC) en el intervalo de frecuencias 1-1000 Hz (Figuras 3.11 y 3.12 y Tabla 3.5). Las medidas realizadas muestran en todos los casos señales de susceptibilidad magnética en fase y fuera de fase independientes de la frecuencia de oscilación del campo (anexo del Capítulo 3). Las temperaturas de ordenamiento, obtenidas como la temperatura por debajo de la cual la susceptibilidad fuera de fase se hace distinta de cero, se encuentran para todas las muestras entre 3.6 y 4.2 K (Figuras 3.11 y 3.12 y Tabla 3.5).

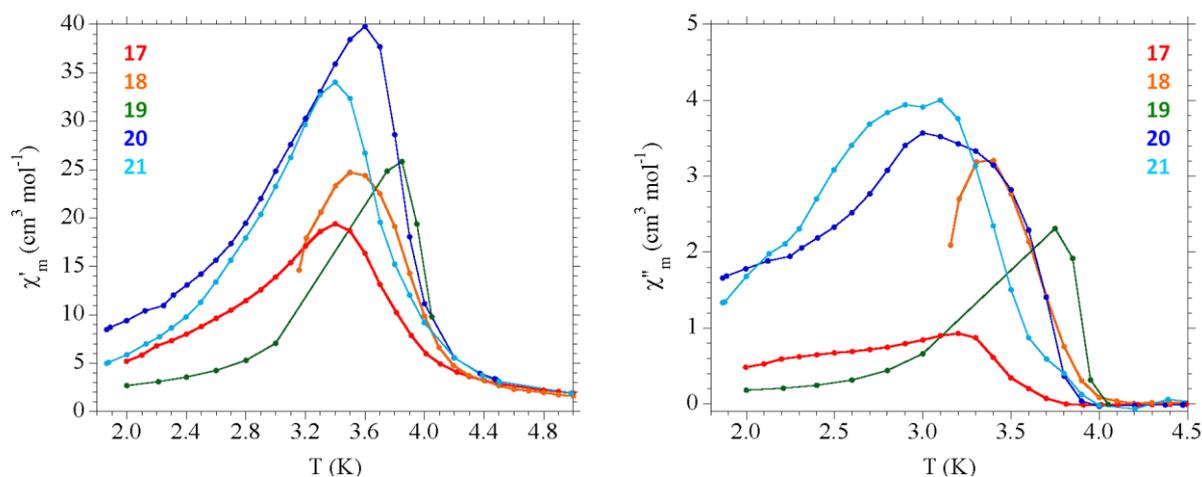


Figura 3.11. Variación térmica de la susceptibilidad en fase (χ'_m) (izquierda) y fuera de fase (χ''_m) (derecha) a 10 Hz para los compuestos con cloranilato (17-21).

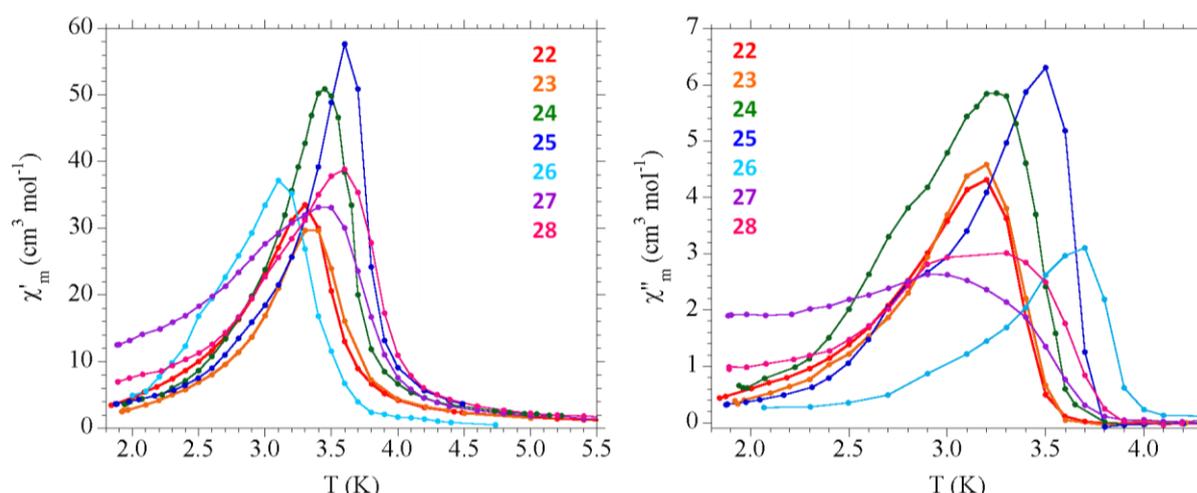


Figura 3.12. Variación térmica de la susceptibilidad en fase (χ'_m) (izquierda) y fuera de fase (χ''_m) (derecha) a 10 Hz para los compuestos con bromanilato (**22-28**).

Si comparamos los valores de T_c obtenidos en esta familia de compuestos (comprendidos entre 3.6 y 4.2 K) con los correspondientes a las redes $[(\text{H}_2\text{O})(\text{phzH})^+(\text{phz})_2][\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**31**) y $[(\text{H}_2\text{O})(\text{phzH})^+(\text{phz})_2][\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**32**) (3.1 y 2.9 K respectivamente), que presentaremos en un capítulo posterior de esta Tesis, observamos que, a pesar de que contienen la misma pareja de metales, hay una diferencia significativa entre ambos grupos de materiales: los compuestos presentados en este capítulo poseen valores superiores de temperatura de ordenamiento.

Este comportamiento se puede justificar del mismo modo que en el capítulo 1, en que tratamos las redes de Mn(II)/Cr(III) con derivados del benceno. Al igual que en el caso de las redes de Mn(II)/Cr(III), la principal diferencia entre ambas series radica en la presencia de derivados del benceno como disolventes de cristalización en los compuestos obtenidos en este capítulo. Por otro lado, las redes **31** y **32** no poseen tales disolventes, pues en el interior de sus cavidades hexagonales se alojan moléculas de agua (como veremos más adelante).

Por tanto, la presencia de derivados del benceno, que presentan interacciones π - π con los ligandos anilato, en las redes **17-28**, podría conducir a un incremento en la densidad electrónica del anillo de los ligandos. Este incremento de la densidad electrónica supone, a su vez, una mayor intensidad en el acoplamiento magnético entre los centros metálicos implicados, lo cual se traduce en una temperatura de ordenamiento superior.

No obstante, a pesar de la ausencia de datos estructurales en los compuestos **17-28**, no podemos obviar que la justificación de la diferencia observada en el magnetismo pueda deberse también a factores estructurales (como ya mencionamos en el capítulo en que presentamos las redes de Mn(II)/Cr(III)). Así pues, si extrapolamos las observaciones que hicimos en el primer capítulo de la Tesis a las redes **17-28**, podemos suponer que en estos compuestos el empaquetamiento de las capas es también eclipsado, y tanto los hexágonos

como las capas no son planos (a diferencia de lo que ocurre en **31** y **32**). Estos factores, por tanto, podrían ser también los causantes de la modificación en la intensidad del acoplamiento entre los metales y, en consecuencia, de la T_C de las redes.

Si comparamos ahora los valores de T_C para los compuestos de cada serie (Figuras 3.11 y 3.12 y Tabla 3.5), podemos tratar de racionalizar el comportamiento observado. En primer lugar, debemos mencionar que el ordenamiento en estas redes se da a temperaturas inferiores a las pertenecientes a los compuestos de Mn(II) y Cr(III) (**1-12**, Capítulo 1), comprendidas en el intervalo 9.6-11.4 K. Esto nos indica, por tanto, que el acoplamiento magnético entre los iones Cu(II) y Cr(III) es mucho más débil que el que se da entre Mn(II) y Cr(III). Además, el intervalo de temperaturas en las redes de Cu(II) y Cr(III) es mucho más estrecho, por lo que las diferencias en las temperaturas de ordenamiento corresponden a apenas unas pocas décimas de kelvin entre muestras y, por tanto, no son tan evidentes.

A pesar de ello, vemos que, tanto para la serie con cloranilato como para la de bromanilato, la secuencia con los halobencenos es la que cabría esperar si atendemos a criterios de electronegatividad y densidad electrónica. En el caso del ligando cloranilato, vemos que el orden en T_C es: **17** < **18** ($C_6H_5Cl < C_6H_5Br$). Es decir, el bromobenceno, al tener un sustituyente menos electronegativo, es capaz de ceder mayor densidad electrónica al ligando anilato y provocar un acoplamiento más intenso. Si nos fijamos ahora en el bromanilato, tenemos que la secuencia en el valor de T_C es: **22** = **23** < **24** < **25** ($C_6H_5F = C_6H_5Cl < C_6H_5Br < C_6H_5I$). Es decir, se cumple aproximadamente la secuencia prevista.

Por otro lado, observamos que el C_6H_5CHO , tanto en la serie con cloranilato como en la de bromanilato, no ejerce una gran modificación en las propiedades magnéticas de las redes (a diferencia de lo que ocurría con las redes de Mn(II)/Cr(III)). Esto podría deberse a que la sustitución de Mn(II) por Cu(II) provoque que el benzaldehído no se coordine al centro metálico divalente y, por tanto, permanezca en los canales hexagonales sin distorsionar la esfera de coordinación del Cu(II) y, en consecuencia, la intensidad del acoplamiento magnético con el Cr(III).

En lo que respecta al orden seguido por los derivados del benceno con sustituyentes distintos a los halógenos, observamos que el C_6H_5OH y el C_6H_5CHO originan la misma temperatura de ordenamiento (Figuras 3.11 y 3.12 y Tabla 3.5). El C_6H_5CHO debería originar, a causa de que posee un anillo aromático más pobre en electrones, una temperatura de ordenamiento menor que el fenol. No obstante, debemos recordar que el número de moléculas de disolvente presentes en el interior de los canales también influye en el valor de esta propiedad. Por tanto, dado que hay más cantidad de moléculas de benzaldehído que de fenol, ambos factores parece que se compensan y dan lugar al mismo valor de T_C . El $C_6H_5CH_3$, por otro lado, da lugar a una T_C superior a la de estos dos últimos compuestos tanto en el caso del cloranilato (4.0 K en **19** frente a 3.9 K en **20** y **21**) como del bromanilato

(4.0 K en **26** frente a 3.8 K en **27** y **28**). Este hecho puede justificarse si atendemos de nuevo a criterios de electronegatividad del sustituyente. El C_6H_5OH y C_6H_5CHO , al tener anillos aromáticos más pobres en densidad electrónica que el $C_6H_5CH_3$, dan lugar a temperaturas de ordenamiento menores. No obstante, hemos de destacar que las diferencias son muy pequeñas y, en algunos casos, la imprecisión en la determinación de T_C supera la diferencia observada en las temperaturas de orden.

En lo referente a las muestras evacuadas (**17ev-28ev**), observamos en primer lugar que la eliminación de las moléculas de disolvente no provoca variaciones significativas en los valores del producto $\chi_m T$ a temperatura ambiente (Figura 3.13, Tabla 3.5 y anexo del Capítulo 3). En todos los casos observamos valores de $\chi_m T$ a temperatura ambiente comprendidos entre 2.29 y 2.72 $cm^3 K mol^{-1}$, cercanos al valor teórico para un ion Cu(II) con $S = 1/2$ y un ion Cr(III) con $S = 3/2$ con $g = 2$ (alrededor de 2.25 $cm^3 K mol^{-1}$). Del mismo modo que en el caso de los compuestos solvatados, vemos que la curva desciende a medida que la temperatura hace lo mismo. Alcanza un mínimo a temperaturas comprendidas entre 20 y 50 K y muestra a continuación un abrupto incremento a temperaturas inferiores. Este comportamiento indica la presencia de un ordenamiento ferrimagnético a bajas temperaturas.

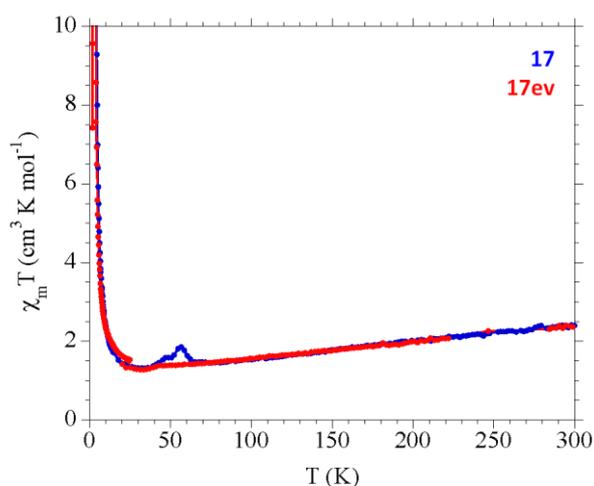


Figura 3.13. Variación del producto $\chi_m T$ con la temperatura para **17** y **17ev**. (El pequeño pico en torno a 50 K en **17** se debe a la presencia de O_2 absorbido en el porta-muestras).

Las medidas de magnetización isoterma a 2 K presentan en todos los compuestos ciclos de histéresis con campos coercitivos comprendidos entre 1 y 14 mT (Figura 3.14, Tabla 3.5 y anexo del Capítulo 3). Estas medidas muestran que la eliminación de las moléculas de disolvente del interior de los compuestos provoca mayoritariamente una disminución en los valores de campo coercitivo en comparación con las mismas muestras antes del tratamiento de evacuación. Una posible explicación de esta bajada de los campos coercitivos es la disminución importante del tamaño de los microcristales en las muestras desolvatadas, ya

que la desolvatación conduce a una disminución del tamaño de los cristales. Esto conlleva una disminución de los tiempos de relajación de la magnetización y, por lo tanto, una disminución de la magnetización a bajas temperaturas. Como era de esperar, los valores de magnetización de saturación (entre 2.40 y 3.70 μ_B) son similares a los encontrados en las muestras solvatadas.

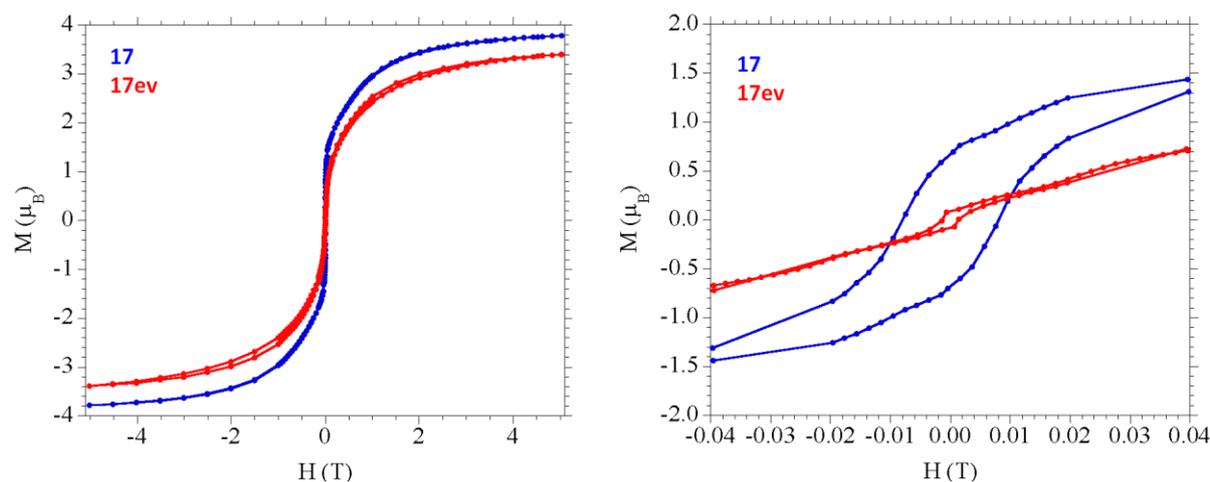


Figura 3.14. Magnetización isoterma a 2 K de **17** y **17ev** en el intervalo de -5 a 5 T (izquierda) y de -0.04 a 0.04 T (derecha).

Un fenómeno que nos llama la atención es el comportamiento del ciclo de histéresis en el caso de las muestras **19ev** y **26ev**, que proceden de la eliminación de tolueno en los materiales de partida (Figuras S20 y S27 en el anexo del Capítulo 3). El comportamiento observado en las muestras desolvatadas es característico de un material metamagnético. Este comportamiento ha podido originarse a causa de un acercamiento entre las capas del material producido por la evacuación de las moléculas de disolvente. Como consecuencia de este acercamiento, se produce entre las capas un acoplamiento magnético débil que provoca la aparición del metamagnetismo. El campo crítico de estos materiales (campo en el que se produce la transición del acoplamiento magnético entre capas de antiferromagnético a ferromagnético), medido como el valor de campo magnético en el que se produce el cambio de pendiente en el ciclo de histéresis, es de 20 mT para **19ev** y 27 mT para **26ev** (Figuras S20 y S27 en el anexo del Capítulo 3).

Con el fin de confirmar el ordenamiento ferrimagnético en los compuestos evacuados y obtener valores exactos de las temperaturas de ordenamiento (T_C), llevamos a cabo medidas de susceptibilidad magnética con campo oscilante (AC) en el intervalo de frecuencias 1-1000 Hz (Figura 3.15, Tabla 3.5 y anexo del Capítulo 3). Las temperaturas de ordenamiento, obtenidas como la temperatura a la cual la susceptibilidad fuera de fase se hace distinta de cero, se encuentran para todas las muestras entre 3.6 y 4.2 K (Figura 3.15, Tabla 3.5 y anexo del Capítulo 3).

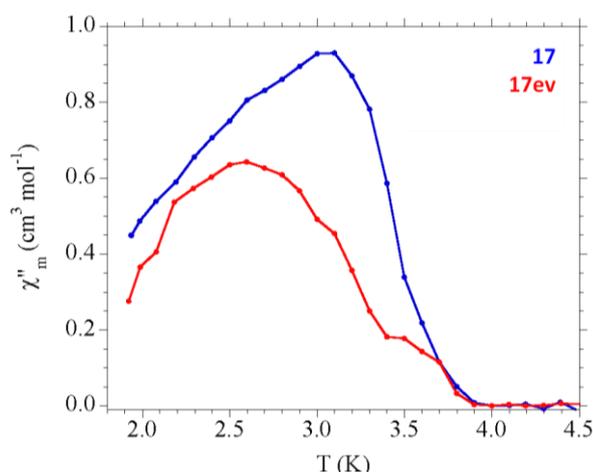


Figura 3.15. Variación térmica de la susceptibilidad fuera de fase (χ_m'') a 997 Hz para los compuestos **17** y **17ev**.

Como podemos observar a partir del análisis de estas medidas (Figura 3.15, Tabla 3.5 y anexo del Capítulo 3), la evacuación de las moléculas de disolvente provoca cambios en la susceptibilidad magnética fuera de fase (χ_m'') de todos los compuestos de este capítulo. Este hecho confirma, como se ha comentado previamente, que el derivado del benceno tiene un papel modulador en el acoplamiento magnético de los centros metálicos, ya que estos disolventes interactúan con el ligando anilato mediante interacciones de tipo π - π . Es de esperar, por tanto, que al cesar el efecto causado por el derivado del benceno en particular la intensidad del acoplamiento magnético varíe.

No obstante, en el caso de esta familia de compuestos, las diferencias entre las fases solvatadas y desolvatadas no son muy acentuadas. Las diferencias observables en la T_C de las muestras corresponden a apenas 0.1 o 0.2 K mientras que en algunos casos (**17/17ev**, **20/20ev** y **21/21ev**) ni siquiera es posible establecer una diferencia en la T_C (Tabla 3.5). Sin embargo, observamos que la eliminación de las moléculas de disolvente provoca variaciones en la posición del máximo y morfología de las curvas de χ_m'' .

En lo referente a las variaciones en la T_C , vemos que para los compuestos **22**, **23**, **27** y **28** (C_6H_5F , C_6H_5Cl , C_6H_5OH y C_6H_5CHO , respectivamente) se produce un incremento en la temperatura de ordenamiento al pasar de la fase solvatada a la evacuada. Este hecho podría contradecir el comportamiento esperado y razonado para la familia de Mn(II)/Cr(III), según el cual el disolvente favorece el acoplamiento magnético mediante la cesión de densidad electrónica al ligando anilato. Sin embargo, debemos considerar que la temperatura de ordenamiento de este tipo de materiales no responde únicamente a factores electrónicos, sino que los factores estructurales pueden también jugar un papel importante en el magnetismo. Así pues, en el caso de los compuestos con bromanilato **22**, **23**, **27** y **28**, la evacuación de los derivados del benceno podría estar provocando una alineación de los

metales implicados en el acoplamiento magnético con el plano del anilato, además de alguna otra modificación estructural.

De hecho, si nos fijamos en las estructuras resueltas de los compuestos $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 1.75\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (**1**) y $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (**A**), vemos que el ángulo que forman los iones metálicos con el plano del anilato es de 178.5° y 180° , respectivamente. Es decir, en el caso de **A** los hexágonos de la estructura, como comentamos en el capítulo 1, son perfectamente planos mientras que en **1** presentan una conformación de bote. Por tanto, no es descartable que la evacuación de los derivados del benceno origine en alguno de los compuestos una modificación estructural que alinee los metales con el ligando y compense el factor electrónico, dando lugar a una mayor temperatura de ordenamiento.

Si centramos nuestra atención en los compuestos con cloranilato **17**, **20** y **21** (con $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, respectivamente) observamos que no se produce una variación apreciable en la temperatura de orden. Finalmente, los compuestos **18**, **19**, **24**, **25** y **26** (con $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ respectivamente) presentan el esperado descenso en la T_C al pasar de la muestra solvatada a la evacuada.

4. Conclusiones y perspectivas

Podemos concluir, por tanto, que hemos sido capaces de sintetizar y caracterizar una nueva serie de imanes moleculares basados en el ligando anilato, con la pareja de metales Cu(II)/Cr(III) y con disolventes derivados del benceno como plantilla. Como podemos comprobar mediante los difractogramas de rayos X de polvo, estos compuestos, al igual que en el caso del compuesto $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 1.75\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (**1**), están constituidos por capas 2D con la clásica topología en forma de panal de abeja que se apilan de manera eclipsada para dar lugar a la formación de canales hexagonales en los que se ubican las moléculas de disolvente.

Por otro lado, el análisis termogravimétrico ha permitido confirmar que el número de moléculas de disolvente por fórmula unidad depende de la polaridad o capacidad de separación de cargas de los derivados bencénicos. De modo que, a mayor polaridad (caso del $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$), encontramos un mayor número de moléculas de disolvente en el interior de los canales hexagonales. En el caso de los halobencenos, la secuencia observada parece indicar que podrían tener importancia también los factores estéricos.

En lo que respecta a las propiedades magnéticas, hemos visto, en primer lugar, que los campos coercitivos de los diferentes materiales son sensibles al disolvente en particular. En lo referente a la T_C , al compararlos con los compuestos **31** y **32** (que se presentarán en un capítulo posterior), vemos que la presencia de derivados del benceno en el interior de los canales conduce a un incremento en la temperatura de ordenamiento de las redes, seguramente a causa de la cesión electrónica que se produce del disolvente al ligando anilato, si bien no es descartable que el origen de esta modificación sea estructural.

En segundo lugar, hemos comentado que el ordenamiento de estos materiales sucede a temperaturas inferiores que en el caso de la familia de Mn(II)/Cr(III), presentada en el capítulo 1. Esto sugiere, como corroboraremos en un capítulo posterior, que el acoplamiento magnético entre la pareja de metales Cu(II)/Cr(III) es más débil que entre la pareja Mn(II)/Cr(III).

En tercer lugar, hemos discutido la correlación entre la secuencia de valores de T_C y el derivado bencénico presente en la red. Hemos visto, al igual que para la familia de Mn(II)/Cr(III), que la densidad electrónica del anillo bencénico influye en el valor de T_C que exhibe cada compuesto en particular. Cuanto más rico en electrones es el anillo del benceno (cuanto menos electronegativo es su sustituyente -X) mayor es la T_C , pues mayor es la cesión electrónica que se produce del disolvente al ligando.

Finalmente, hemos observado que el proceso de evacuación de los compuestos se lleva a cabo con éxito, si bien los espectros IR muestran que en algunos casos la evacuación no es del todo completa. Esta eliminación, sea total o parcial, conduce a cambios en las

propiedades magnéticas de los materiales (campos coercitivos y temperaturas de ordenamiento) que han sido también discutidos con detalle.

Como futuras líneas de trabajo, la más inmediata es la posibilidad de realizar procesos post-sintéticos de intercambio de disolvente con el fin de analizar la posibilidad de obtener cada uno de los compuestos sin tener que prepararlos individualmente mediante la técnica de difusión lenta. Este estudio pondría a prueba también la capacidad de llevar a cabo la modulación del magnetismo de las redes mediante la inmersión de los materiales en el disolvente que se desea introducir.

5. Procedimiento experimental

Consideraciones generales

El ácido cloranílico ($\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$), el ácido bromanílico ($\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2$), el $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y todos los disolventes utilizados ($\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$) están disponibles comercialmente y fueron utilizados sin llevar a cabo proceso alguno de purificación. Los compuestos $(\text{NBu}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (**P2**) y $(\text{NBu}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]$ (**P1**) fueron preparados mediante el método descrito previamente en el capítulo 1.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (**17**)

Para la preparación de este compuesto se hizo uso de una disolución del precursor **P2** (35 mg, 0.025 mmol) en acetonitrilo (5 mL) que se añadió lentamente en un tubo de difusión lenta (o *layering*) sobre otra disolución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (17 mg, 0.1 mmol) en una mezcla de $\text{MeOH}:\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (2:3, 5 mL). Con el objetivo de ralentizar el proceso de cristalización y obtener un producto más cristalino se añadió una fase intermedia formada por $\text{MeOH}:\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (4:1). La disolución se mantuvo en reposo a temperatura ambiente. Un mes después, se obtiene un polvo oscuro cristalino que se filtra y se deja secar al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 2961 (m), 2928 (w), 2874 (w), 1635 (s), 1481 (vs), 1361 (vs), 1006 (m), 859 (s), 740 (w), 700 (w), 684 (w), 621 (s), 576 (m), 516 (s), 470 (w). Composición calculada (%) para $\text{C}_{43}\text{H}_{43.5}\text{Cl}_{7.5}\text{CuCrNO}_{12}$: C, 45.00; H, 3.82; N, 1.22. Experimental (%): C, 42.21; H, 3.63; N, 1.29.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (**18**)

El compuesto **18** se preparó de modo similar a **17**, pero utilizando bromobenceno en lugar de clorobenceno. Pasadas cinco semanas, obtenemos un polvo oscuro cristalino que filtramos y dejamos secar al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 2961 (m), 2928 (w), 2873 (w), 1635 (m), 1482 (vs), 1382 (vs), 1166 (w), 1065 (w), 1008 (m), 858 (s), 736 (m), 683 (w), 670 (w), 626 (m), 576 (m), 515 (s), 473 (w), 453 (w). Composición calculada (%) para $\text{C}_{43}\text{H}_{43.5}\text{Br}_{1.5}\text{Cl}_6\text{CuCrNO}_{12}$: C, 42.53; H, 3.61; N, 1.15. Experimental (%): C, 39.91; H, 3.40; N, 0.95.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (**19**)

La preparación de **19** se llevó a cabo como en el caso de **17**, pero haciendo uso de tolueno en lugar de clorobenceno. Obtenemos un polvo oscuro cristalino que, pasados cuatro meses, filtramos y dejamos secar al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 2961 (m), 2928 (w), 2873 (w), 1633 (m), 1483 (vs), 1365 (vs), 1010 (m), 858 (s), 732 (w), 695 (w), 626 (m), 576 (m), 513 (s), 473 (w), 456 (w). Composición calculada (%) para $\text{C}_{44.5}\text{H}_{48}\text{Cl}_6\text{CuCrNO}_{12}$: C, 47.84; H, 4.33; N, 1.25. Experimental (%): C, 46.05; H, 3.98; N, 1.08.

Síntesis de (NBu₄)[CuCr(C₆O₄Cl₂)₃]·1.75C₆H₅OH (20)

La síntesis de **20** se realizó como en el caso de **17**, pero haciendo uso de una disolución estabilizada de fenol en agua en lugar de clorobenceno. Transcurridos tres meses, obtuvimos un polvo oscuro que filtramos y dejamos secar al aire. FT-IR (v/cm⁻¹, pastilla KBr): 2960 (m), 2928 (w), 2875 (w), 1635 (s), 1480 (vs), 1382 (w), 1362 (vs), 1204 (w), 1066 (w), 1010 (m), 859 (s), 754 (w), 692 (w), 626 (m), 576 (m), 513 (s), 473 (w), 456 (w). Composición calculada (%) para C_{44.5}H_{46.5}Cl₆CuCrNO_{13.75}: C, 46.74; H, 4.10; N, 1.22. Experimental (%): C, 44.70; H, 3.63; N, 1.21.

Síntesis de (NBu₄)[CuCr(C₆O₄Cl₂)₃]·2C₆H₅CHO (21)

La preparación de **21** se llevó a cabo como la de **17**, pero utilizando benzaldehído en lugar de clorobenceno. Pasados dos meses, obtuvimos un polvo oscuro cristalino que filtramos y dejamos secar al aire. FT-IR (v/cm⁻¹, pastilla KBr): 2961 (m), 2928 (w), 2874 (w), 1698 (m), 1635 (s), 1483 (vs), 1362 (vs), 1010 (m), 861 (s), 735 (w), 715 (m), 687 (w), 626 (s), 577 (m), 513 (s), 473 (w), 453 (w). Composición calculada (%) para C₄₈H₄₈Cl₆CuCrNO₁₄: C, 48.40; H, 4.06; N, 1.18. Experimental (%): C, 45.78; H, 3.56; N, 1.34.

Síntesis de (NBu₄)[CuCr(C₆O₄Br₂)₃]·C₆H₅F (22)

La síntesis de **22** se realizó como la de **17**, pero utilizando el precursor **P1** (41 mg, 0.025 mmol) en acetonitrilo (5 mL) en lugar de **P2** y fluorobenceno en lugar de clorobenceno. Transcurrido un mes se obtiene un polvo oscuro cristalino que se filtra y se deja secar al aire. FT-IR (v/cm⁻¹, pastilla KBr): 2961 (m), 2928 (w), 2873 (w), 1634 (s), 1481 (vs), 1383 (w), 1352 (vs), 990 (m), 876 (w), 816 (s), 754 (w), 686 (w), 613 (s), 563 (m), 510 (s), 470 (w), 406 (m). Composición calculada (%) para C₄₀H₄₁Br₆FCuCrNO₁₂: C, 35.81; H, 3.08; N, 1.04. Experimental (%): C, 37.39; H, 3.13; N, 0.96.

Síntesis de (NBu₄)[CuCr(C₆O₄Br₂)₃]·C₆H₅Cl (23)

La síntesis de **23** se realizó como la de **22**, pero empleando clorobenceno en lugar de fluorobenceno. Después de un mes, obtenemos un polvo cristalino que se filtra y se deja secar al aire. FT-IR (v/cm⁻¹, pastilla KBr): 2961 (m), 2929 (w), 2872 (w), 1636 (s), 1480 (vs), 1383 (w), 1352 (vs), 992 (m), 876 (w), 817 (m), 740 (w), 700 (w), 684 (w), 613 (m), 560 (m), 506 (m), 473 (w), 406 (w). Composición calculada (%) para C₄₀H₄₁Br₆ClCuCrNO₁₂: C, 35.37; H, 3.04; N, 1.03. Experimental (%): C, 33.63; H, 2.90; N, 1.04.

Síntesis de (NBu₄)[CuCr(C₆O₄Br₂)₃]·1.75C₆H₅Br (24)

La síntesis de **24** se realizó como en el caso de **22**, pero haciendo uso de bromobenceno en lugar de fluorobenceno. Transcurridas seis semanas, obtenemos un polvo

oscuro cristalino que filtramos y dejamos secar al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 2961 (m), 2929 (w), 2872 (w), 1633 (s), 1477 (vs), 1383 (w), 1352 (vs), 1066 (w), 1020 (w), 993 (m), 876 (w), 820 (s), 735 (m), 684 (w), 671 (w), 613 (s), 560 (m), 510 (s), 470 (w), 406 (s). Composición calculada (%) para $\text{C}_{44.5}\text{H}_{44.75}\text{Br}_{7.75}\text{CuCrNO}_{12}$: C, 35.15; H, 2.97; N, 0.92. Experimental (%): C, 35.06; H, 2.82; N, 0.88.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ (**25**)

Se preparó **25** del mismo modo que **22**, pero empleando yodobenceno en lugar de fluorobenceno. Transcurridos dos meses, obtenemos un polvo oscuro cristalino que filtramos y dejamos secar al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 2959 (m), 2930 (w), 2872 (w), 1616 (m), 1476 (vs), 1353 (vs), 1016 (w), 993 (m), 876 (w), 819 (s), 731 (m), 684 (w), 654 (w), 616 (s), 562 (m), 506 (s), 470 (m), 403 (s). Composición calculada (%) para $\text{C}_{43}\text{H}_{43.5}\text{Br}_6\text{CuCrI}_{1.5}\text{NO}_{12}$: C, 33.28; H, 2.83; N, 0.90. Experimental (%): C, 32.82; H, 2.48; N, 1.05.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (**26**)

La síntesis de **26** se hizo como la de **22**, pero utilizando tolueno en lugar de fluorobenceno. Transcurrido un mes, obtenemos un polvo cristalino que filtramos y dejamos secar al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 2960 (m), 2928 (w), 2872 (w), 1616 (w), 1477 (vs), 1381 (w), 1350 (vs), 1166 (w), 993 (m), 876 (w), 820 (s), 731 (m), 695 (w), 613 (s), 563 (m), 510 (s), 466 (w), 403 (m). Composición calculada (%) para $\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{Br}_6\text{CuCrNO}_{12}$: C, 36.81; H, 3.32; N, 1.05. Experimental (%): C, 37.25; H, 3.33; N, 0.99.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 1.75\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (**27**)

La síntesis de **27** se llevó a cabo como en el caso de **22**, pero utilizando una disolución acuosa estabilizada de fenol en lugar de fluorobenceno. Pasadas seis semanas, obtenemos un polvo oscuro cristalino que filtramos y dejamos secar al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 2959 (m), 2930 (w), 2873 (w), 1635 (s), 1482 (vs), 1382 (w), 1351 (vs), 1200 (w), 993 (m), 876 (w), 819 (s), 752 (m), 692 (m), 616 (s), 562 (m), 506 (s), 473 (w), 423 (w), 403 (m). Composición calculada (%) para $\text{C}_{44.5}\text{H}_{46.5}\text{Br}_6\text{CuCrNO}_{13.75}$: C, 37.90; H, 3.32; N, 0.99. Experimental (%): C, 37.15; H, 3.06; N, 0.99.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (**28**)

Preparamos **28** de manera similar a **22**, pero empleando benzaldehído en lugar de fluorobenceno. Pasados cuatro meses, filtramos un polvo oscuro cristalino que dejamos secar al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 2960 (m), 2930 (w), 2873 (w), 1700 (m), 1640 (m), 1481 (vs), 1352 (vs), 993 (m), 876 (w), 820 (s), 744 (w), 715 (w), 688 (w), 613 (s), 562 (m), 510

(s), 466 (w), 406 (m). Composición calculada (%) para $C_{48}H_{48}Br_6CuCrNO_{14}$: C, 39.54; H, 3.32; N, 0.96. Experimental (%): C, 37.29; H, 2.84; N, 1.13.

Preparación post-sintética de los compuestos evacuados (17ev-28ev)

La preparación post-sintética de las fases desolvatas se llevó a cabo en el interior del susceptómetro SQUID después de medir las propiedades magnéticas de las distintas fases solvatadas (17-28). Para ello, se sometió a los diferentes compuestos a tratamiento a 400 K a bajas presiones en el interior de una bolsa de papel con el objetivo de favorecer la eliminación de las moléculas de disolvente.

Difracción de rayos X de polvo (xrpd)

Los difractogramas de rayos X de polvo se midieron en muestras policristalinas de todos los compuestos presentados. Para ello se utilizaron capilares de vidrio de 0.5 y 0.7 mm de diámetro, que se montaron y alinearon en un difractómetro de polvo Empyrean PANalytical. La medida se llevó a cabo con radiación CuK_{α} ($\lambda = 1.54177 \text{ \AA}$). Se efectuaron un total de seis scans a temperatura ambiente en el intervalo de 2θ entre $5-40^{\circ}$ que se promediaron en un único difractograma para cada muestra.

Espectroscopia infrarroja (IR)

Los espectros FT-IR se midieron en pastillas de KBr en un espectrofotómetro Bruker Equinox 55 en el intervalo de número de onda $400-4000 \text{ cm}^{-1}$.

Análisis termogravimétrico (ATG)

Las medidas termogravimétricas se efectuaron en crisoles de Pt en una termobalanza TA instruments TGA 550 equipada con un auto muestreador. Las medidas se hicieron en el intervalo de temperatura $30-700^{\circ}\text{C}$, con una velocidad de barrido de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y un flujo de nitrógeno de $60 \text{ mL}/\text{min}$.

Medidas de análisis elemental

Los análisis elementales de C, H, N se realizaron en un analizador ThermoElectron CHNS Flash 2000 y con un analizador Carlo Erba mod. EA1108 CHNS por el Servicio Central de Soporte a la Investigación (SCSIE).

Medidas de las propiedades magnéticas

Las medidas de magnetismo se hicieron en un magnetómetro Quantum Design MPMS-XL-5 SQUID en el intervalo de temperatura $2-300 \text{ K}$ con un campo magnético aplicado de 0.01 T (0.5 T para **19** y 0.1 T para **18**, **19ev**, **24ev**, **26**, **27** y **28**) en muestras policristalinas de

todos los compuestos. Las medidas de histéresis se hicieron con campos de -5 a 5 Tesla a 2 K después de enfriar las muestras en campo cero. Las medidas de susceptibilidad AC se llevaron a cabo en las mismas muestras con un campo magnético oscilante de 0.395 mT en el intervalo de temperatura 2-12 K y el intervalo de frecuencia 1-997 Hz. Los datos se corrigieron teniendo en cuenta la contribución de la bolsa utilizada y la contribución diamagnética de las sales mediante las constantes de Pascal.⁷

ANEXO DEL CAPÍTULO 3

Medidas AC a distintas frecuencias de los compuestos **17-28**.

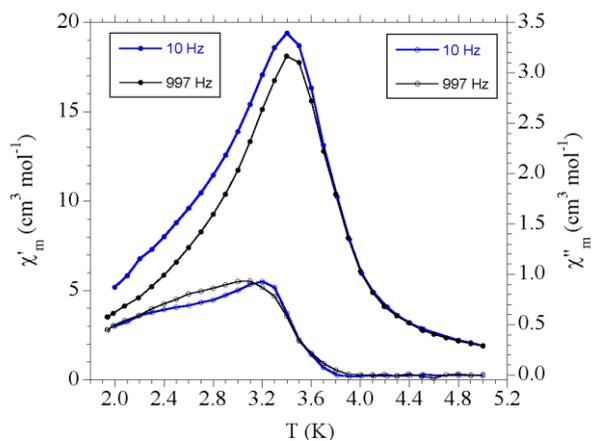


Figura S1. Susceptibilidad en fase (χ'_m) y fuera de fase (χ''_m) a diferentes frecuencias en el compuesto **17**.

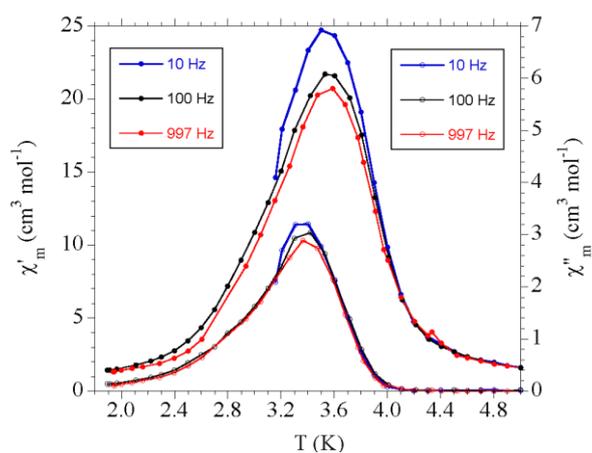


Figura S2. Susceptibilidad en fase (χ'_m) y fuera de fase (χ''_m) a diferentes frecuencias en el compuesto **18**.

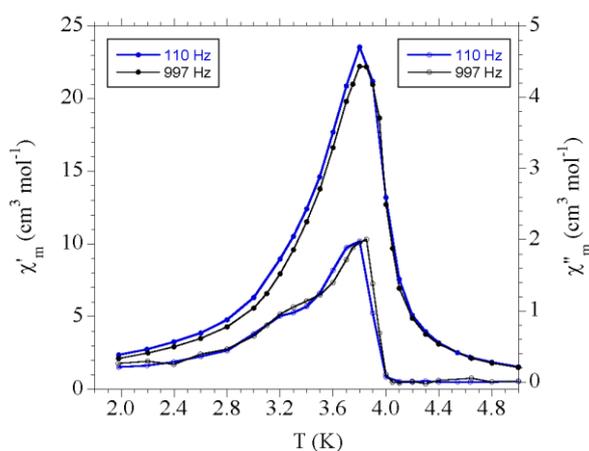


Figura S3. Susceptibilidad en fase (χ'_m) y fuera de fase (χ''_m) a diferentes frecuencias en el compuesto **19**.

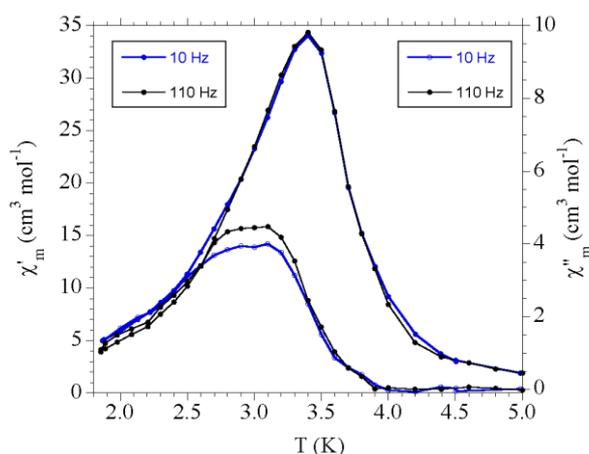


Figura S4. Susceptibilidad en fase (χ'_m) y fuera de fase (χ''_m) a diferentes frecuencias en el compuesto **20**.

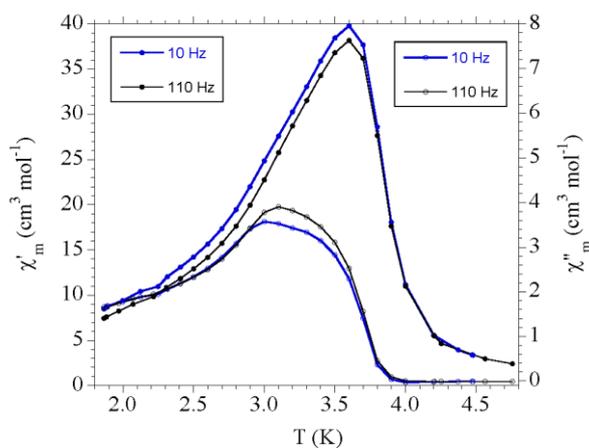


Figura S5. Susceptibilidad en fase (χ'_m) y fuera de fase (χ''_m) a diferentes frecuencias en el compuesto **21**.

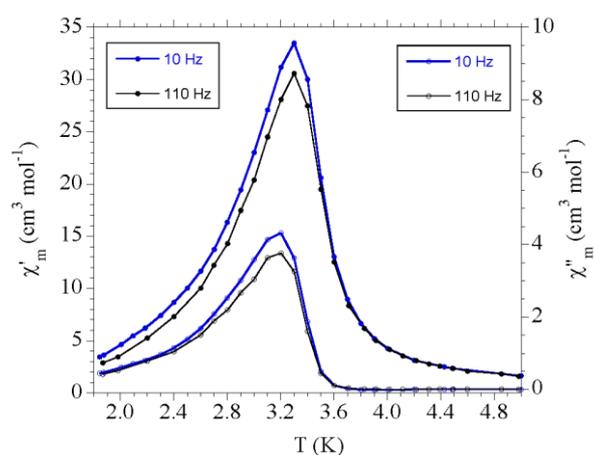


Figura S6. Susceptibilidad en fase (χ'_m) y fuera de fase (χ''_m) a diferentes frecuencias en el compuesto **22**.

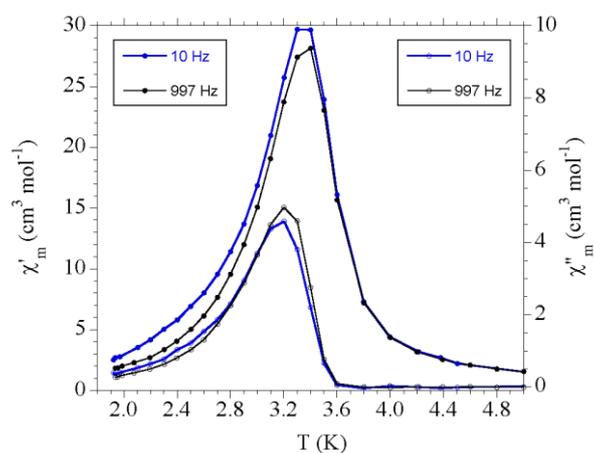


Figura S7. Susceptibilidad en fase (χ'_m) y fuera de fase (χ''_m) a diferentes frecuencias en el compuesto **23**.

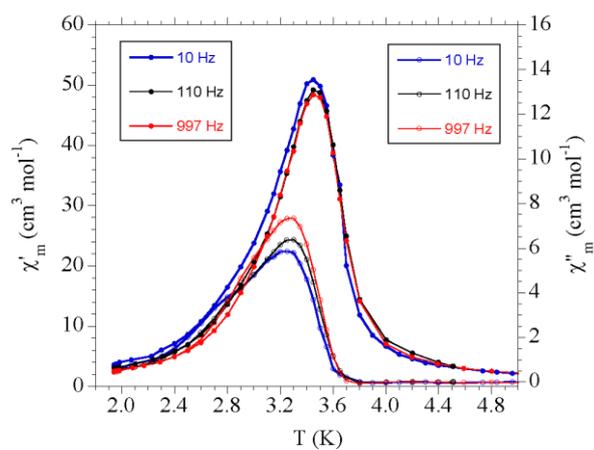


Figura S8. Susceptibilidad en fase (χ'_m) y fuera de fase (χ''_m) a diferentes frecuencias en el compuesto **24**.

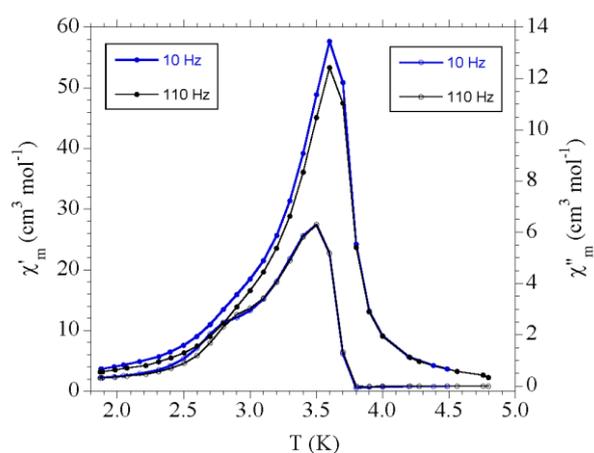


Figura S9. Susceptibilidad en fase (χ'_m) y fuera de fase (χ''_m) a diferentes frecuencias en el compuesto **25**.

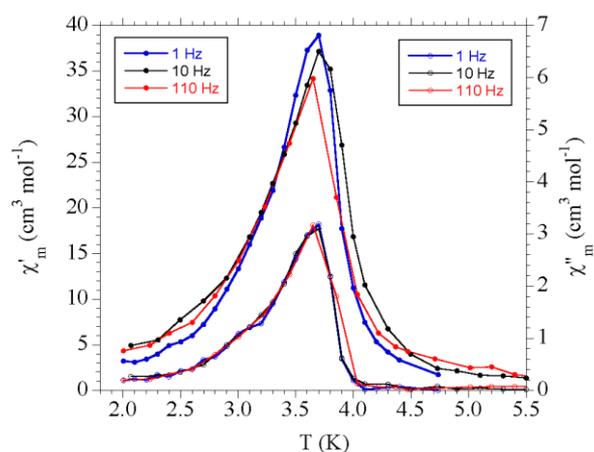


Figura S10. Susceptibilidad en fase (χ'_m) y fuera de fase (χ''_m) a diferentes frecuencias en el compuesto **26**.

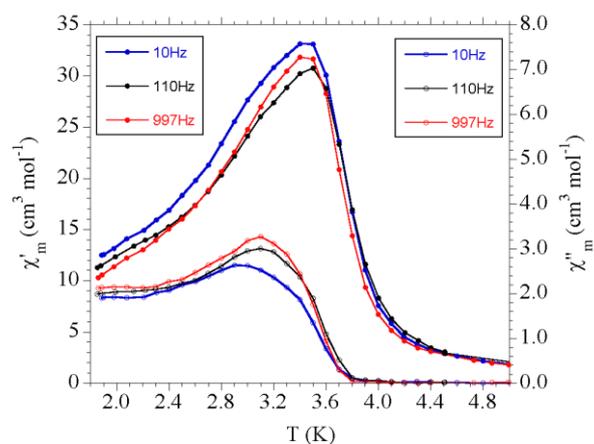


Figura S11. Susceptibilidad en fase (χ'_m) y fuera de fase (χ''_m) a diferentes frecuencias en el compuesto **27**.

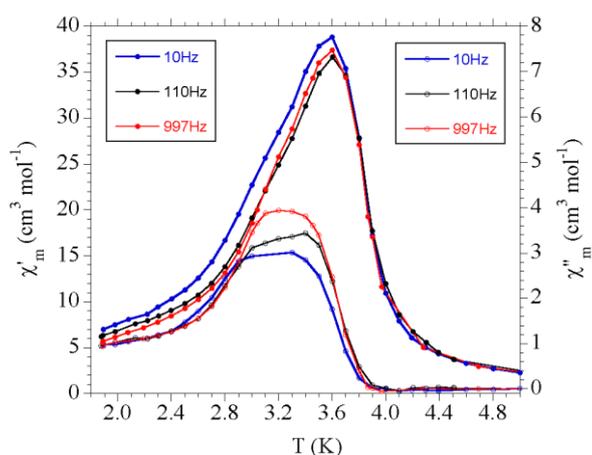


Figura S12. Susceptibilidad en fase (χ'_m) y fuera de fase (χ''_m) a diferentes frecuencias en el compuesto **28**.

Medidas de susceptibilidad DC de los compuestos **18-28** y **18ev-28ev**.

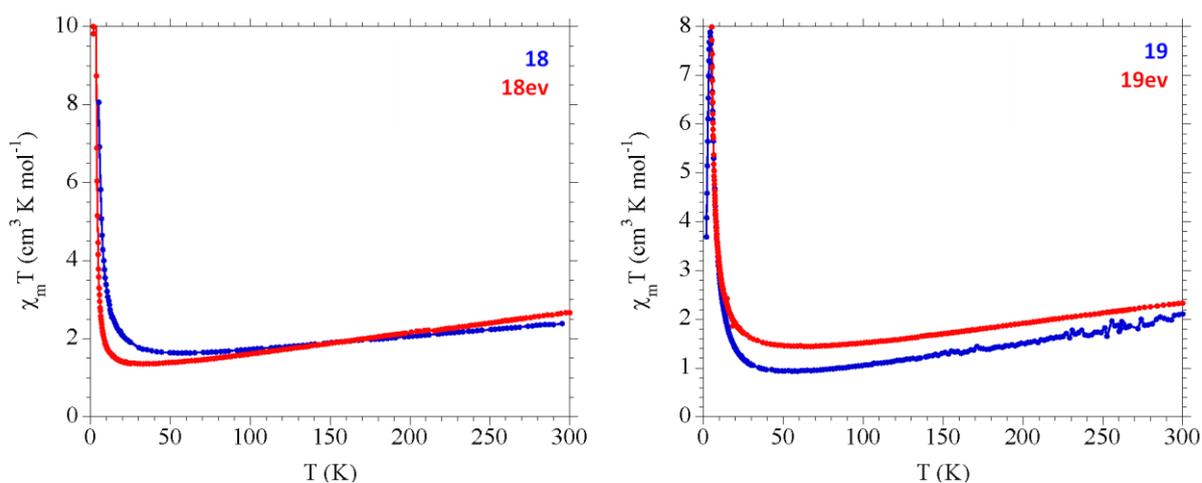


Figura S13. Variación del producto $\chi_m T$ con la temperatura de **18** y **18ev** (izquierda) y de **19** y **19ev** (derecha).

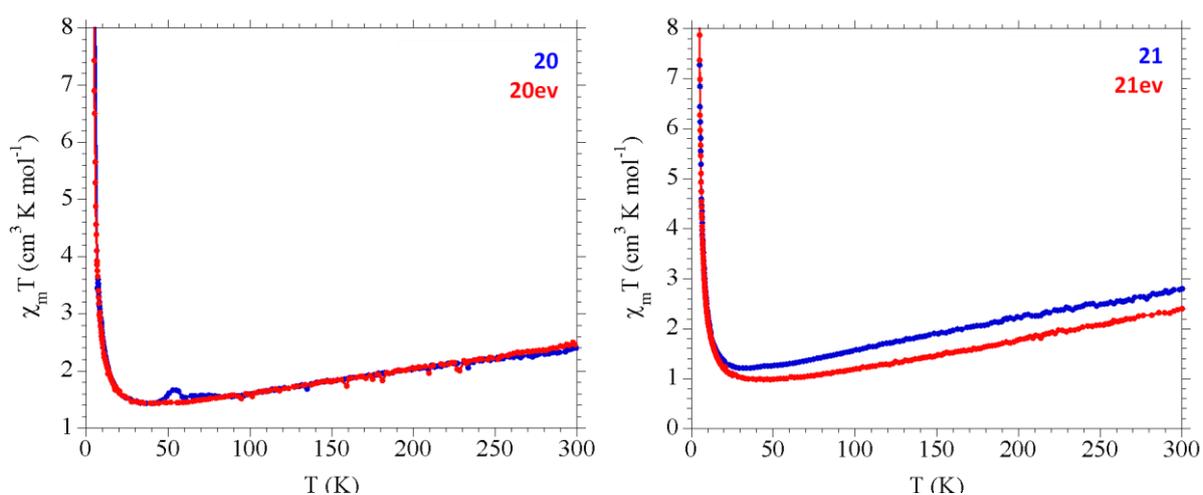


Figura S14. Variación del producto $\chi_m T$ con la temperatura de **20** y **20ev** (izquierda) y de **21** y **21ev** (derecha).

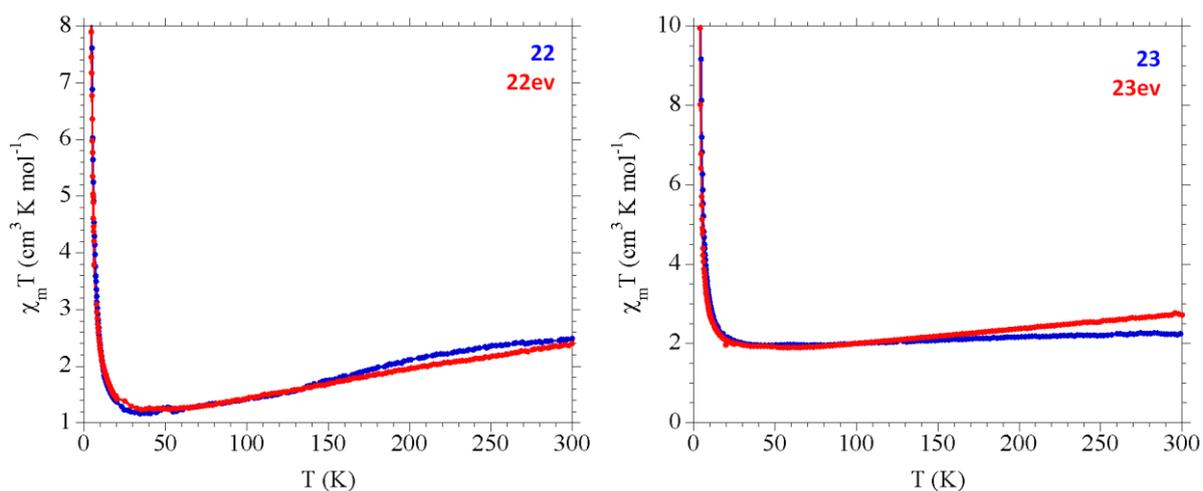


Figura S15. Variación del producto $\chi_m T$ con la temperatura de **22** y **22ev** (izquierda) y de **23** y **23ev** (derecha).

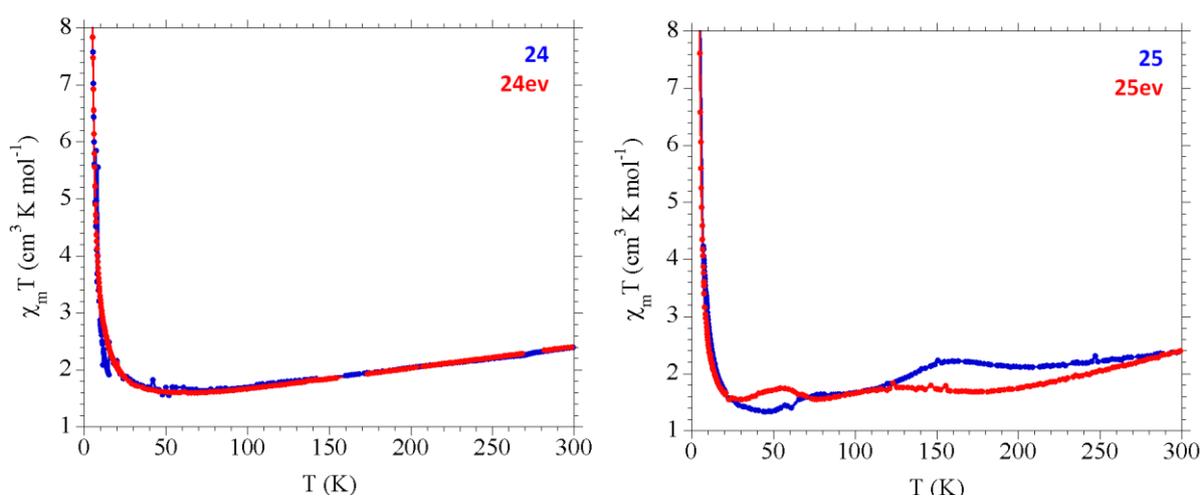


Figura S16. Variación del producto $\chi_m T$ con la temperatura de **24** y **24ev** (izquierda) y de **25** y **25ev** (derecha).

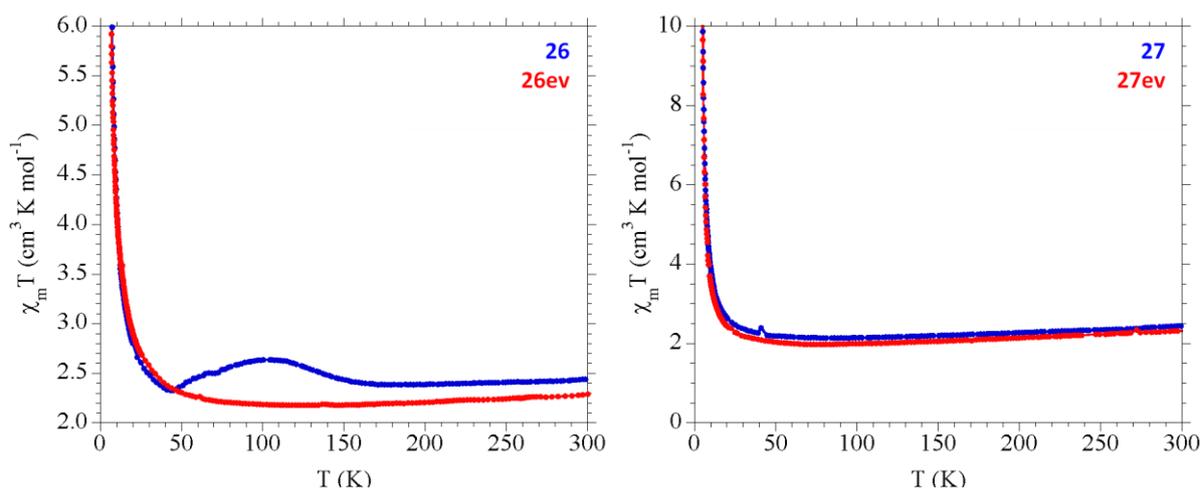


Figura S17. Variación del producto $\chi_m T$ con la temperatura de **26** y **26ev** (izquierda) y de **27** y **27ev** (derecha).

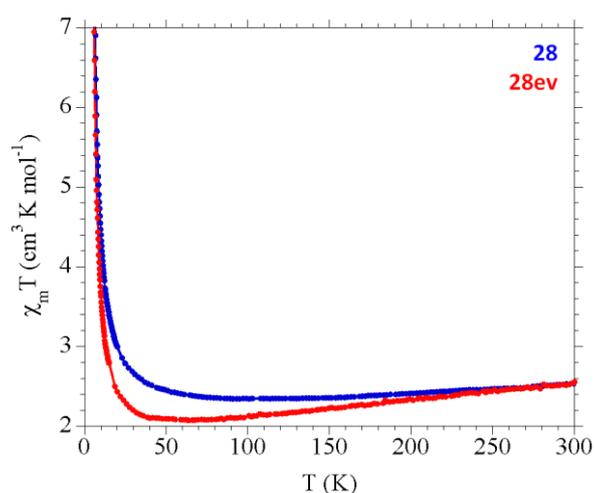


Figura S18. Variación del producto $\chi_m T$ con la temperatura de **28** y **28ev**.

Ciclos de histéresis de los compuestos 18-28 y 18ev-28ev

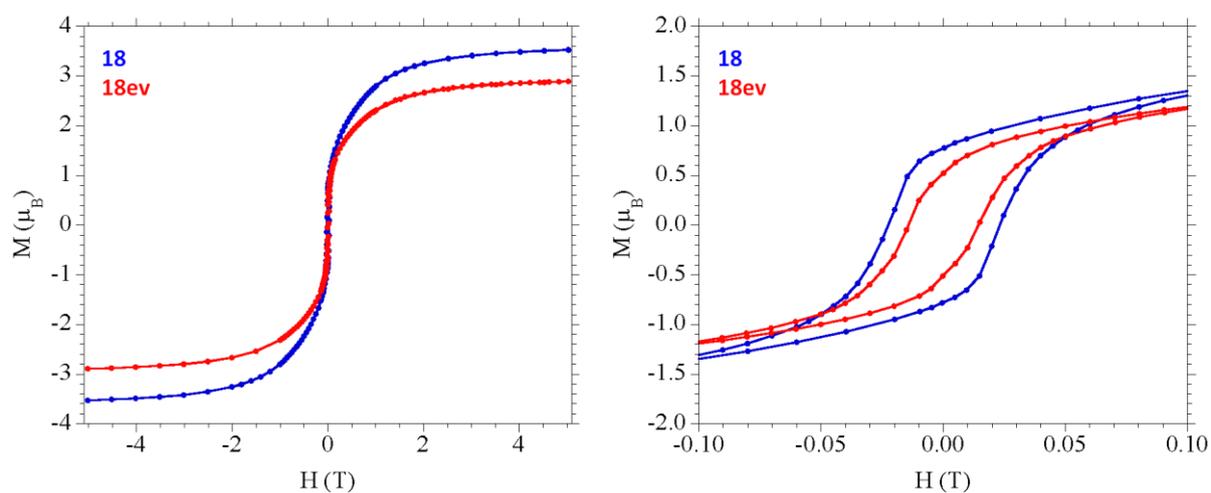


Figura S19. Magnetización isoterma a 2 K de **18** y **18ev** en el intervalo de -5 a 5 T (*izquierda*) y de -0.10 a 0.10 T (*derecha*).

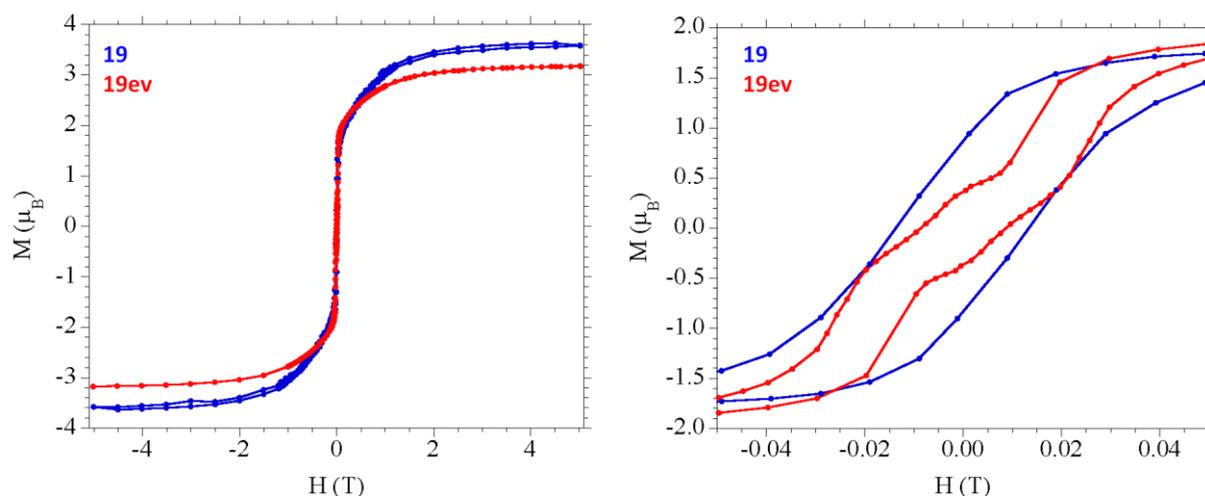


Figura S20. Magnetización isoterma a 2 K de **19** y **19ev** en el intervalo de -5 a 5 T (*izquierda*) y de -0.05 a 0.05 T (*derecha*).

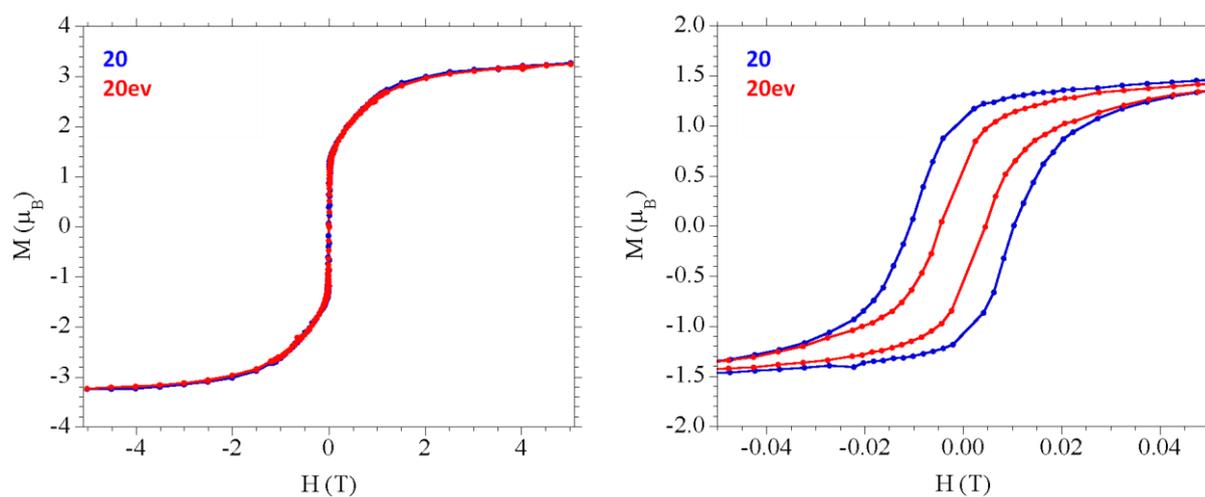


Figura S21. Medida de magnetización isoterma a 2 K de **20** y **20ev** en el intervalo de -5 a 5 T (*izquierda*) y de -0.05 a 0.05 T (*derecha*).

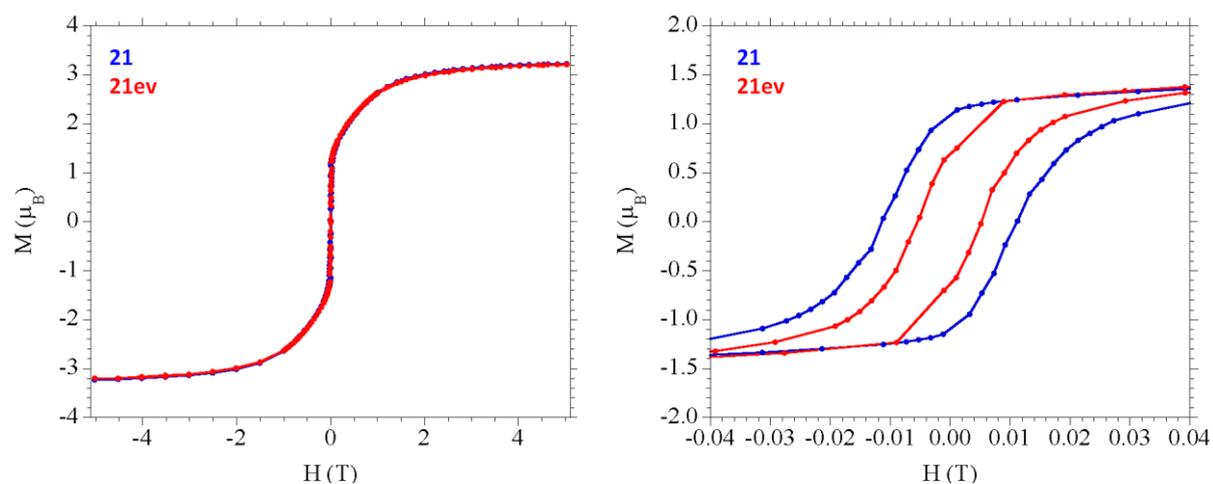


Figura S22. Medida de magnetización isoterma a 2 K de **21** y **21ev** en el intervalo de -5 a 5 T (izquierda) y de -0.04 a 0.04 T (derecha).

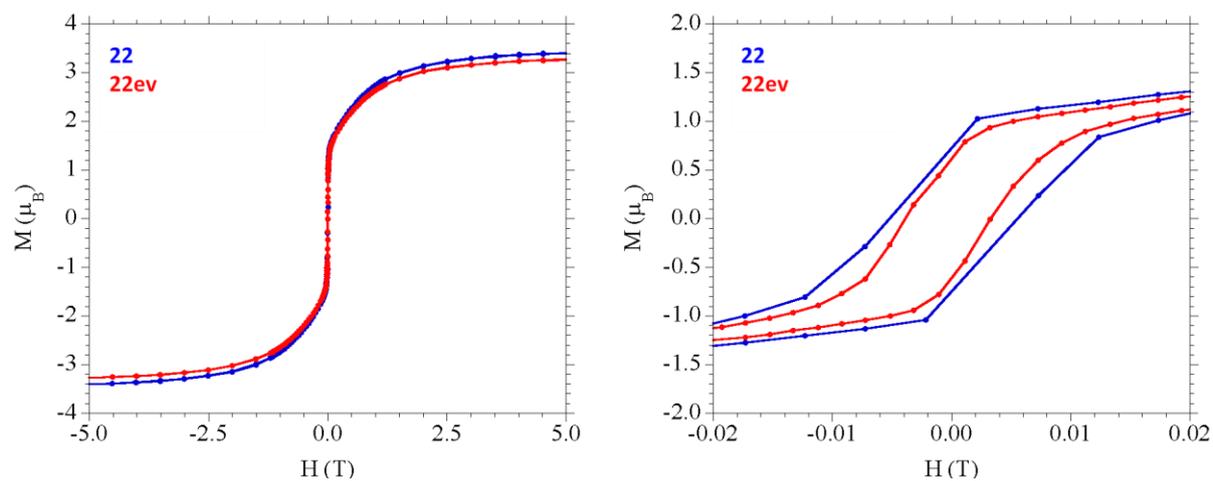


Figura S23. Medida de magnetización isoterma a 2 K de **22** y **22ev** en el intervalo de -5 a 5 T (izquierda) y de -0.02 a 0.02 T (derecha).

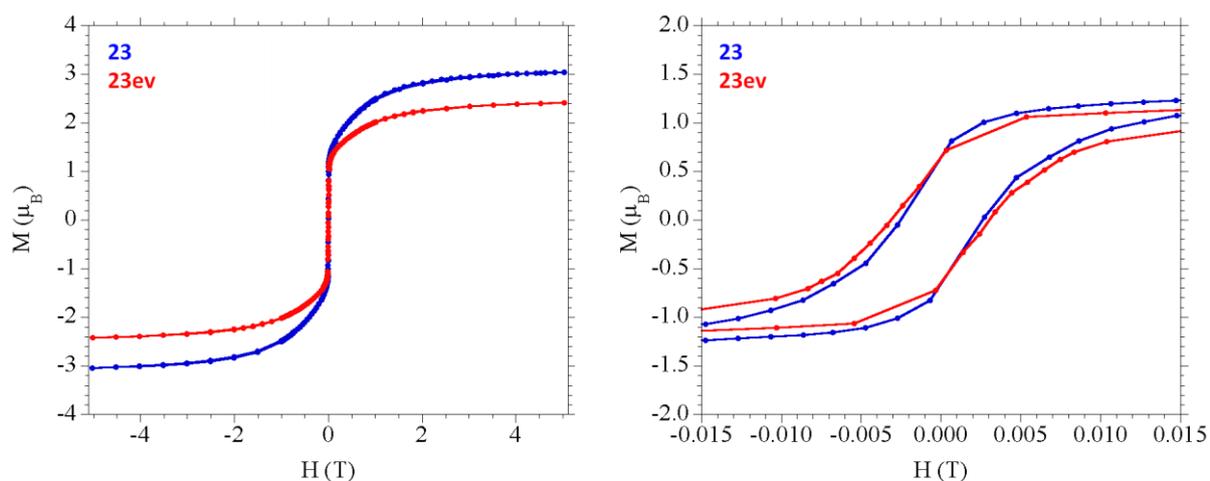


Figura S24. Medida de magnetización isoterma a 2 K de **23** y **23ev** en el intervalo de -5 a 5 T (izquierda) y de -0.015 a 0.015 T (derecha).

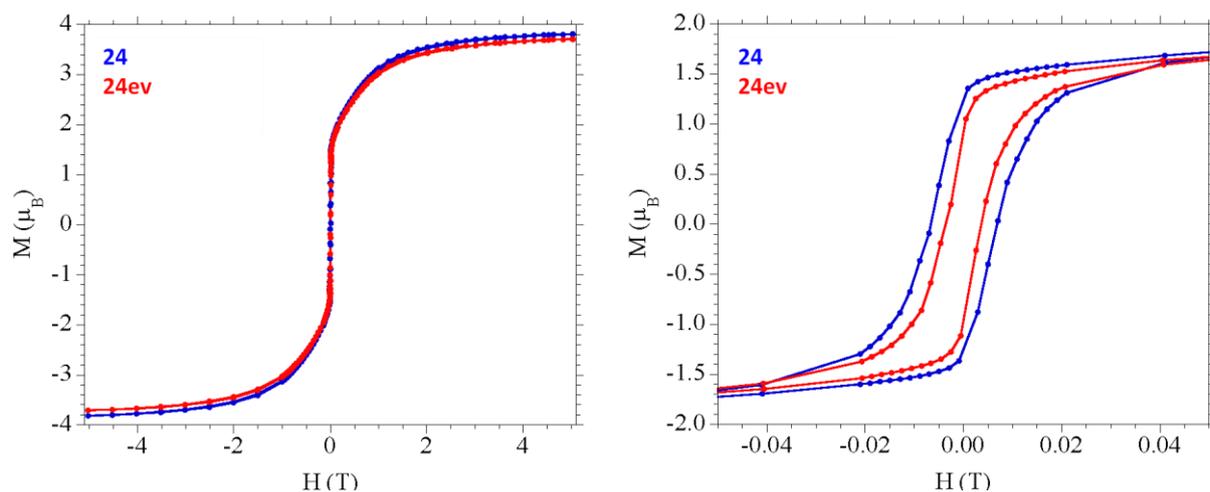


Figura S25. Medida de magnetización isoterma a 2 K de **24** y **24ev** en el intervalo de -5 a 5 T (izquierda) y de -0.05 a 0.05 T (derecha).

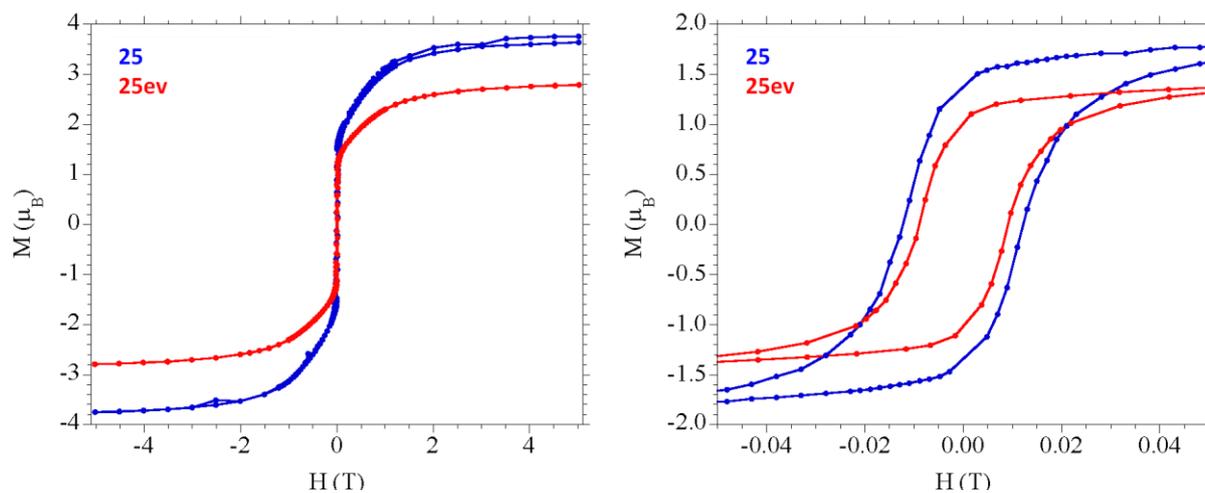


Figura S26. Medida de magnetización isoterma a 2 K de **25** y **25ev** en el intervalo de -5 a 5 T (izquierda) y de -0.05 a 0.05 T (derecha).

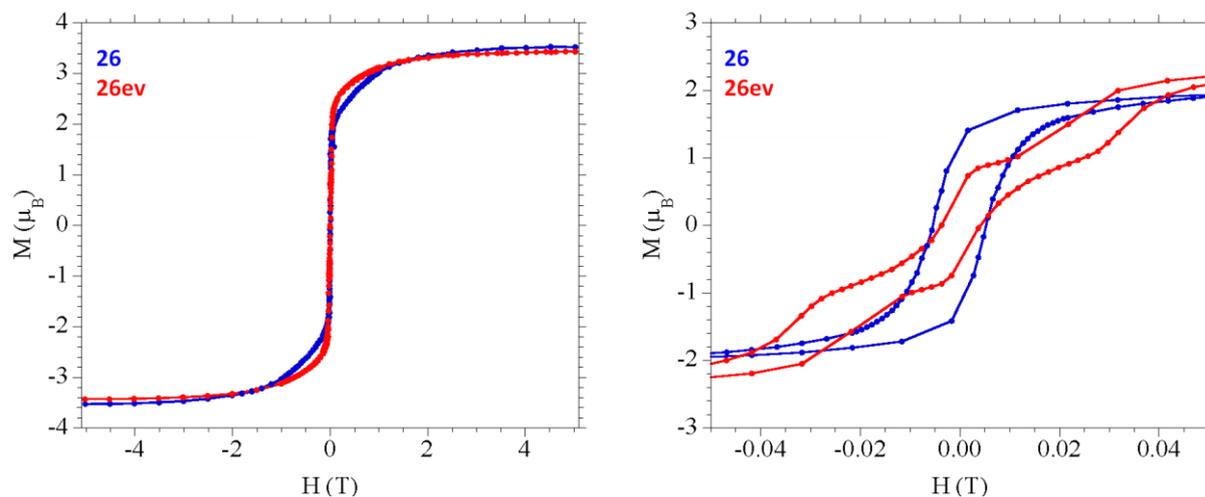


Figura S27. Medida de magnetización isoterma a 2 K de **26** y **26ev** en el intervalo de -6 a 6 T (izquierda) y de -0.05 a 0.05 T (derecha).

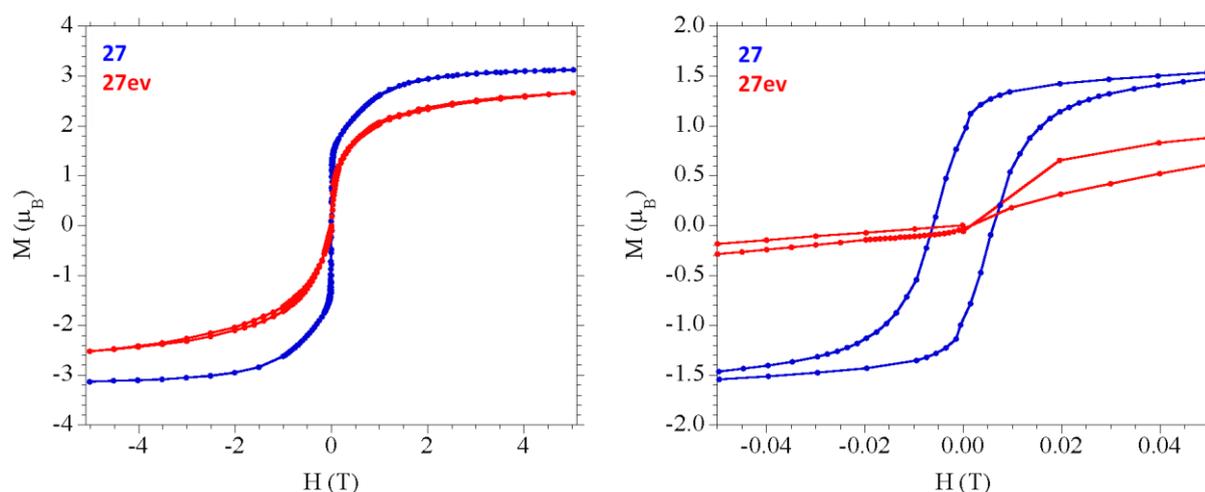


Figura S28. Medida de magnetización isoterma a 2 K de **27** y **27ev** en el intervalo de -5 a 5 T (izquierda) y de -0.05 a 0.05 T (derecha).

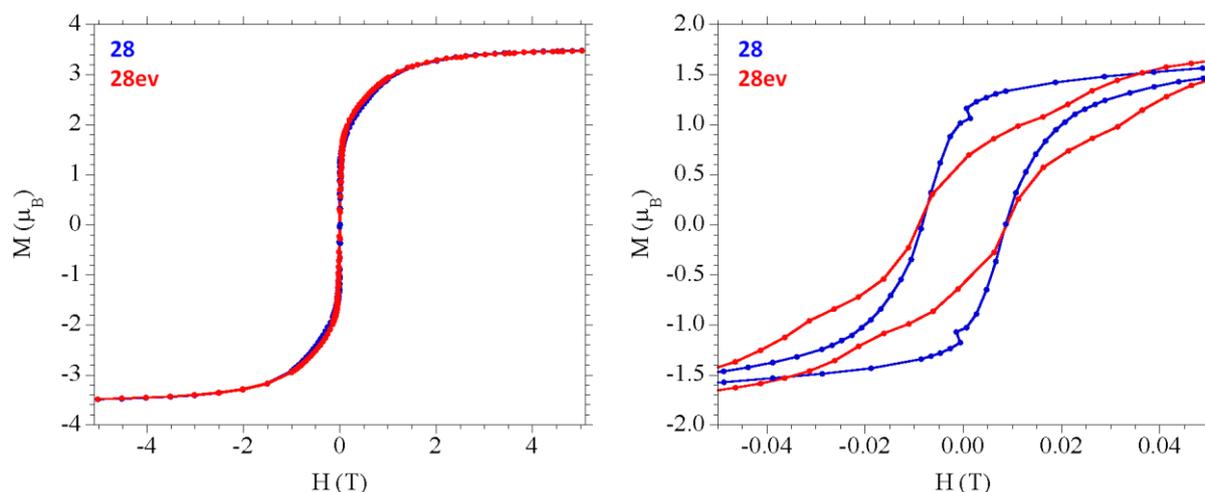


Figura S29. Medida de magnetización isoterma a 2 K de **28** y **28ev** en el intervalo de -5 a 5 T (izquierda) y de -0.05 a 0.05 T (derecha).

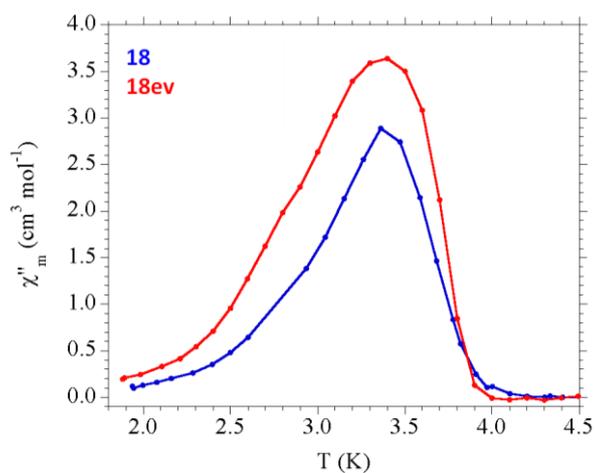
Medidas de susceptibilidad AC de los compuestos **18-28 y **18ev-28ev****

Figura S30. Variación térmica de la susceptibilidad fuera de fase (χ''_m) a 997 Hz de los compuestos **18** y **18ev**.

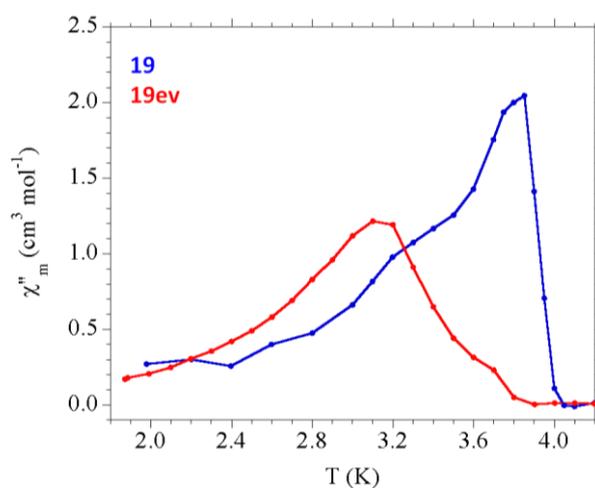


Figura S31. Variación térmica de la susceptibilidad fuera de fase (χ''_m) a 997 Hz de los compuestos **19** y **19ev**.

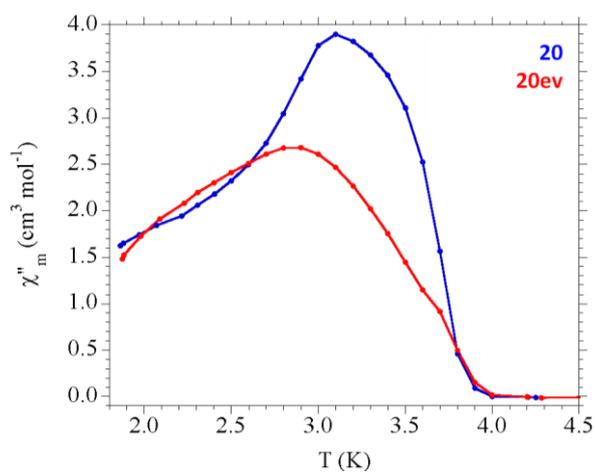


Figura S32. Variación térmica de la susceptibilidad fuera de fase (χ''_m) a 110 Hz de los compuestos **20** y **20ev**.

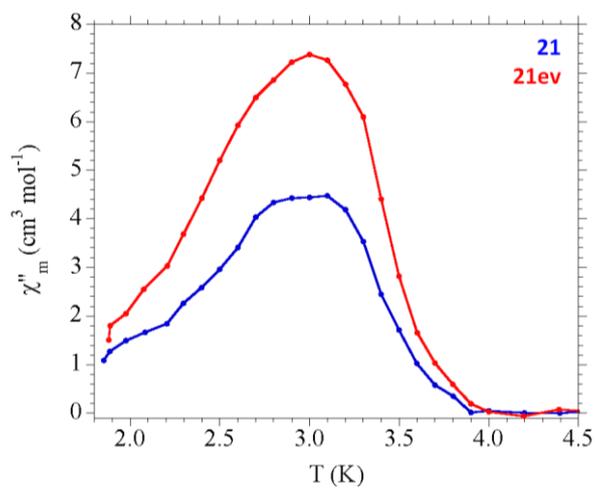


Figura S33. Variación térmica de la susceptibilidad fuera de fase (χ''_m) a 110 Hz de los compuestos **21** y **21ev**.

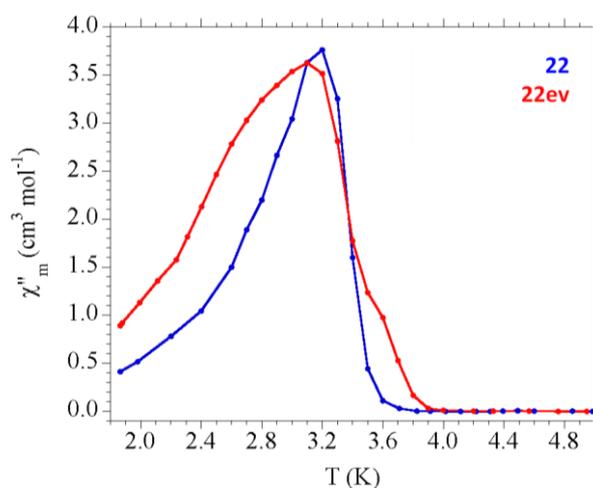


Figura S34. Variación térmica de la susceptibilidad fuera de fase (χ''_m) a 110 Hz de los compuestos **22** y **22ev**.

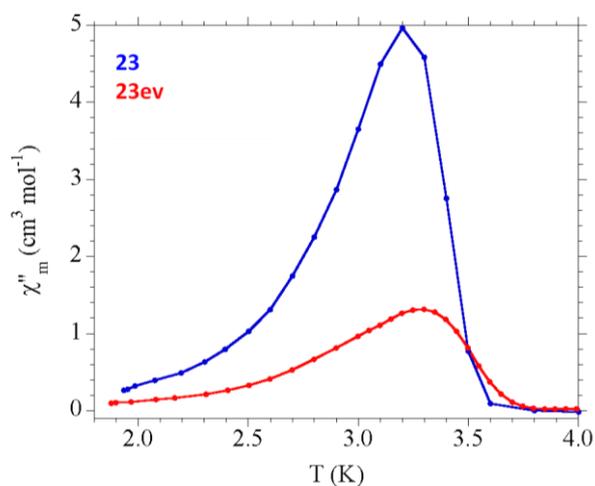


Figura S35. Variación térmica de la susceptibilidad fuera de fase (χ''_m) a 997 Hz de los compuestos **23** y **23ev**.

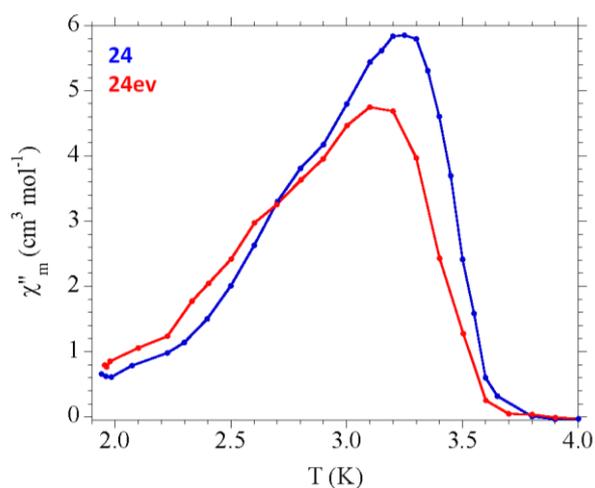


Figura S36. Variación térmica de la susceptibilidad fuera de fase (χ''_m) a 10 Hz de los compuestos **24** y **24ev**.

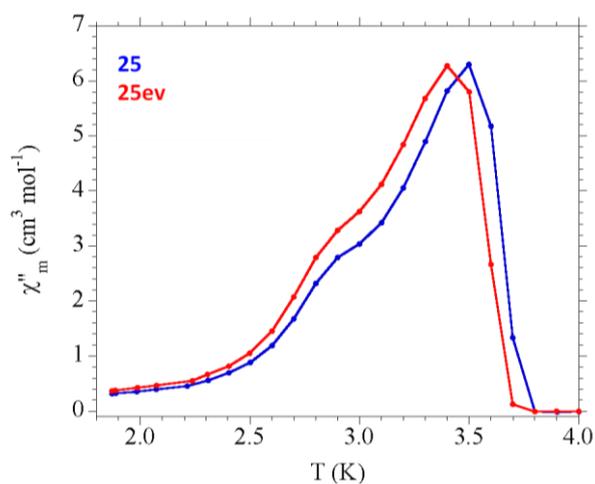


Figura S37. Variación térmica de la susceptibilidad fuera de fase (χ''_m) a 110 Hz de los compuestos **25** y **25ev**.

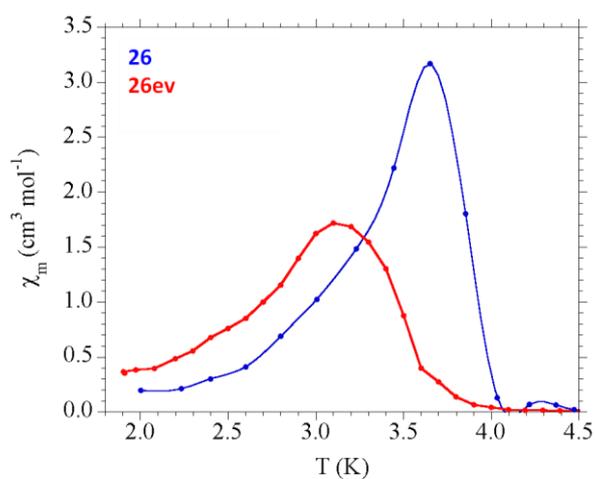


Figura S38. Variación térmica de la susceptibilidad fuera de fase (χ_m'') a 110 Hz de los compuestos **26** y **26ev**.

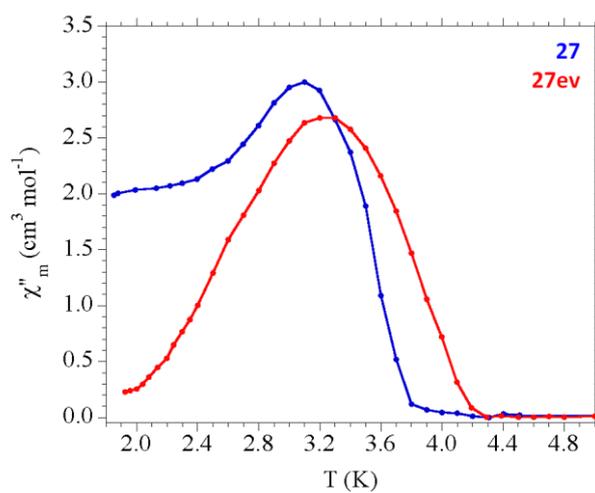


Figura S39. Variación térmica de la susceptibilidad fuera de fase (χ_m'') a 110 Hz de los compuestos **27** y **27ev**.

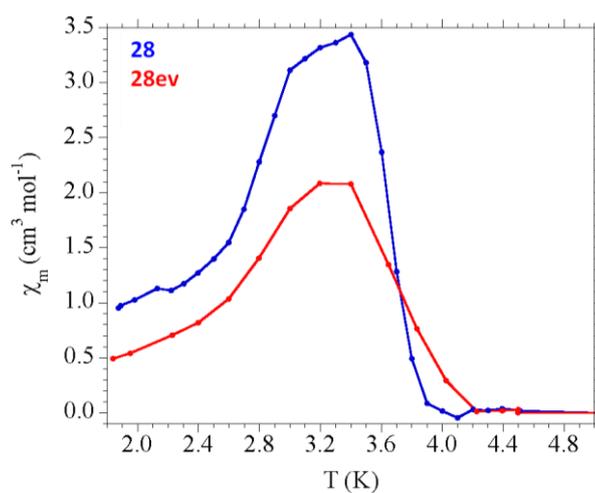


Figura S40. Variación térmica de la susceptibilidad fuera de fase (χ_m'') a 110 Hz de los compuestos **28** y **28ev**.

Espectros IR de los compuestos **18-28** y **18ev-28ev**.

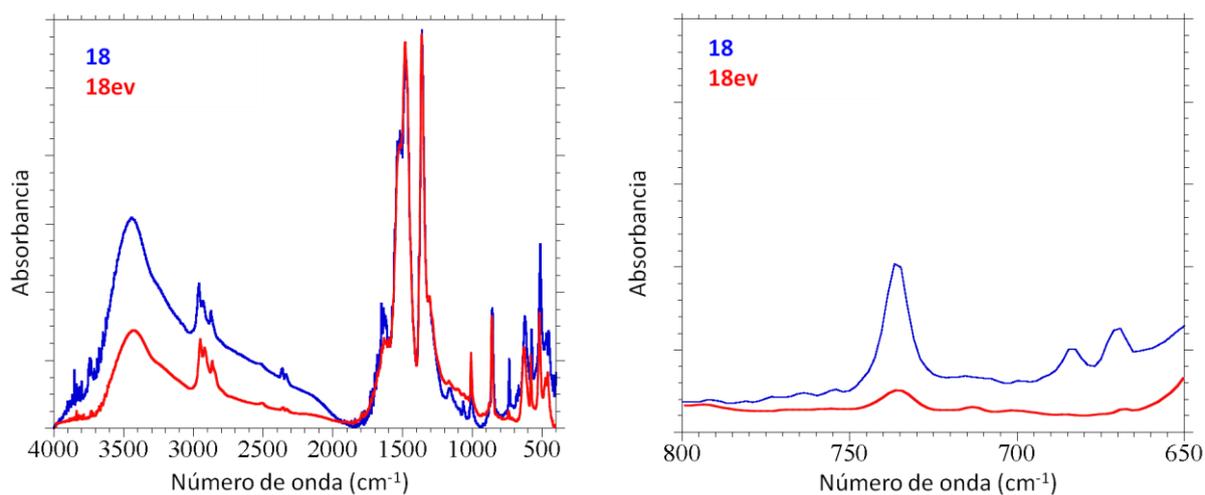


Figura S41. Espectros IR de los compuestos **18** y **18ev** en el intervalo 4000-400 cm^{-1} (izquierda) y 800-650 cm^{-1} (derecha).

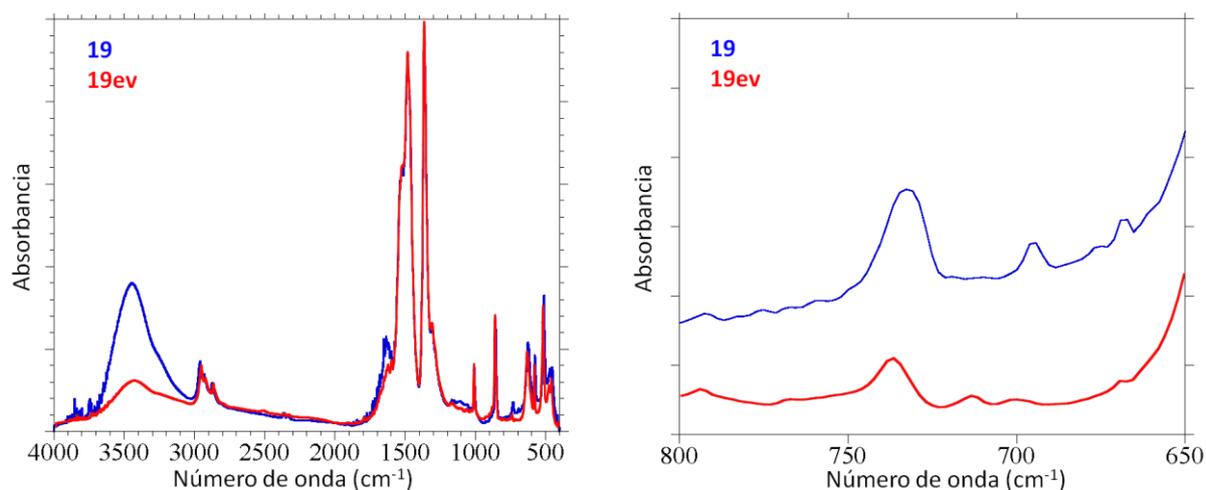


Figura S42. Espectros IR de los compuestos **19** y **19ev** en el intervalo 4000-400 cm⁻¹ (izquierda) y 800-650 cm⁻¹ (derecha).

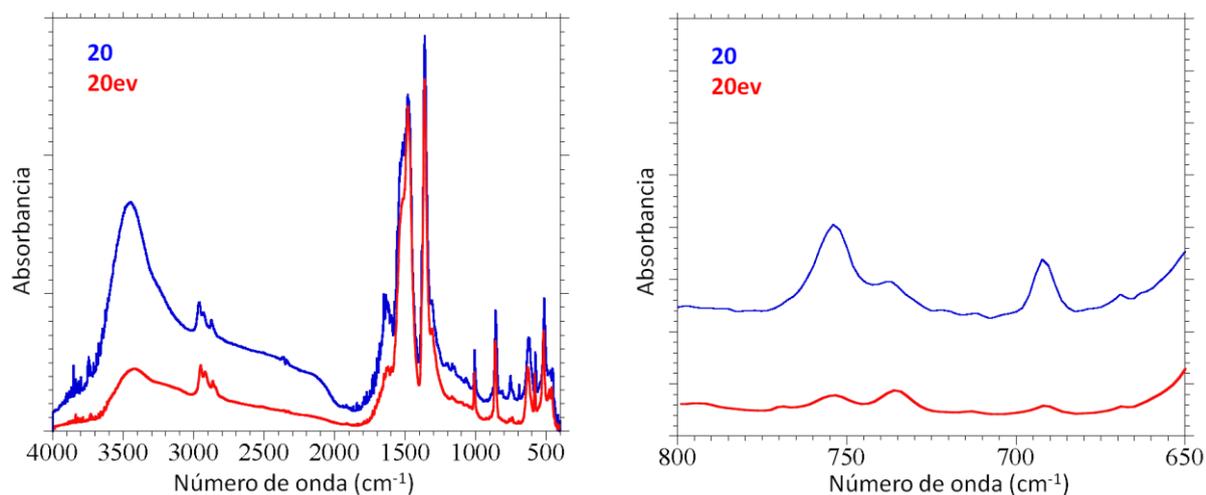


Figura S43. Espectros IR de los compuestos **20** y **20ev** en el intervalo 4000-400 cm⁻¹ (izquierda) y 800-650 cm⁻¹ (derecha).

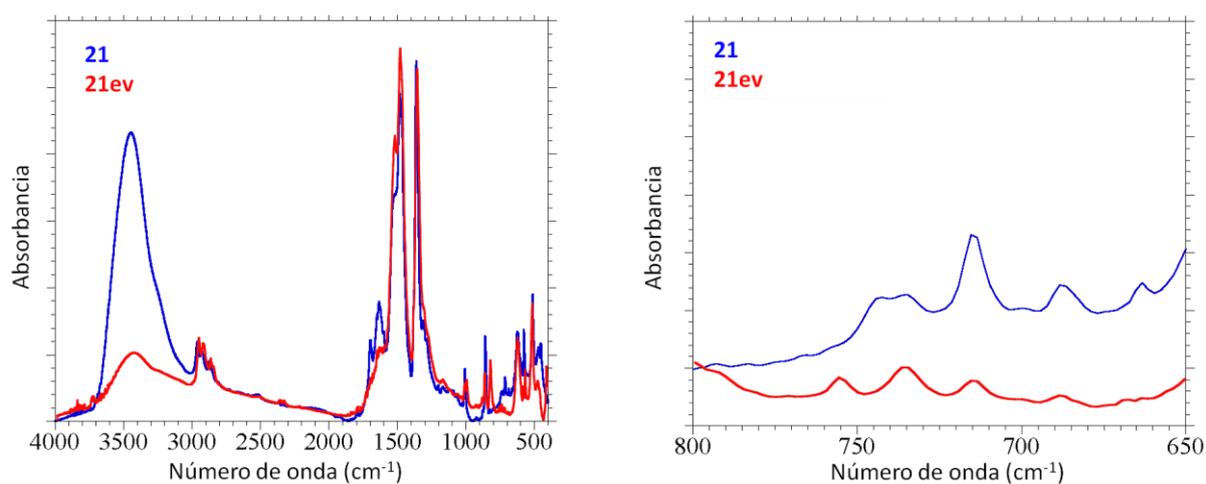


Figura S44. Espectros IR de los compuestos **21** y **21ev** en el intervalo $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (izquierda) y $800-650\text{ cm}^{-1}$ (derecha).

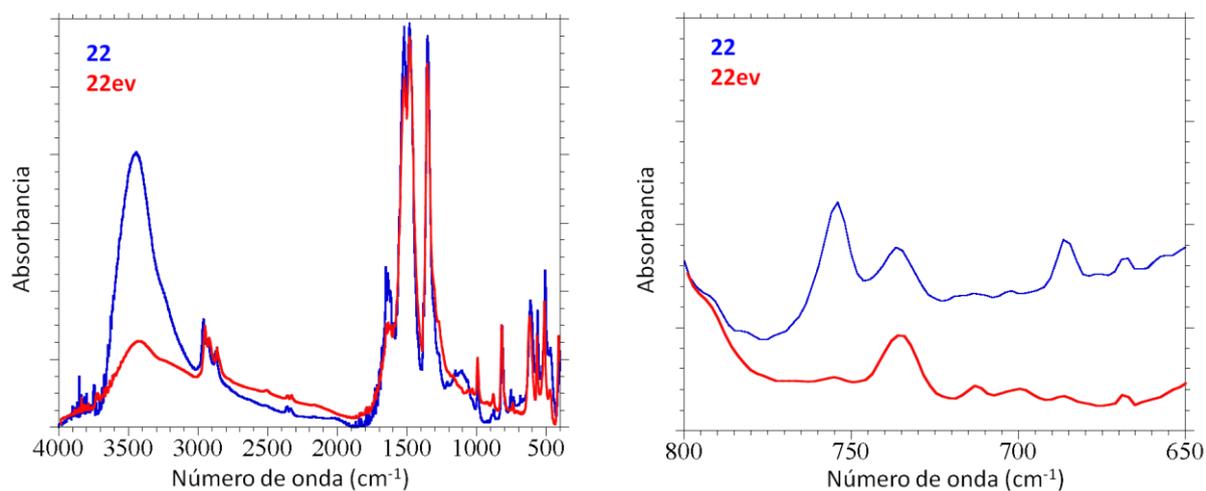


Figura S45. Espectros IR de los compuestos **22** y **22ev** en el intervalo $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (izquierda) y $800-650\text{ cm}^{-1}$ (derecha).

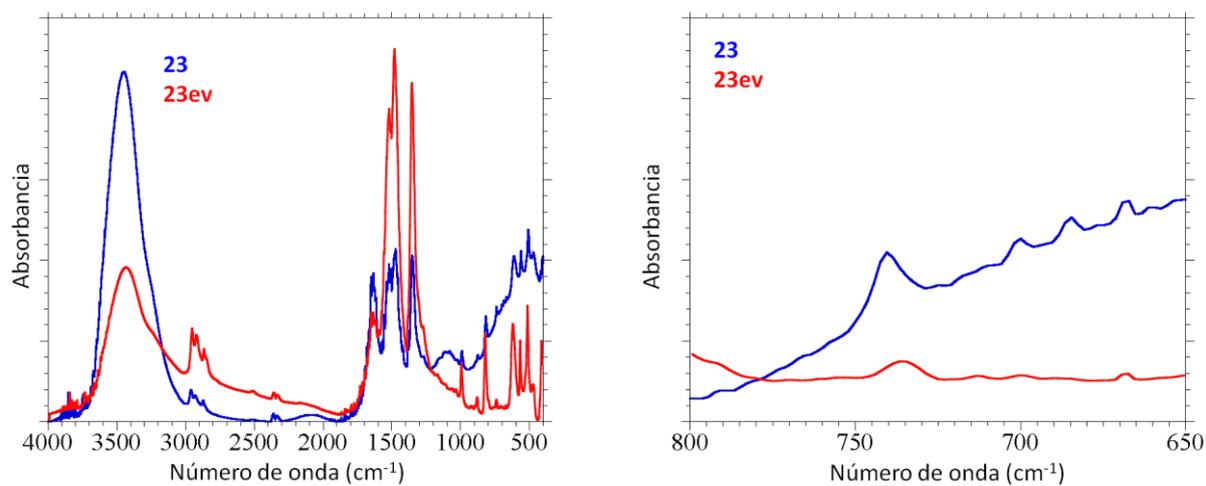


Figura S46. Espectros IR de los compuestos **23** y **23ev** en el intervalo 4000-400 cm⁻¹ (izquierda) y 800-650 cm⁻¹ (derecha).

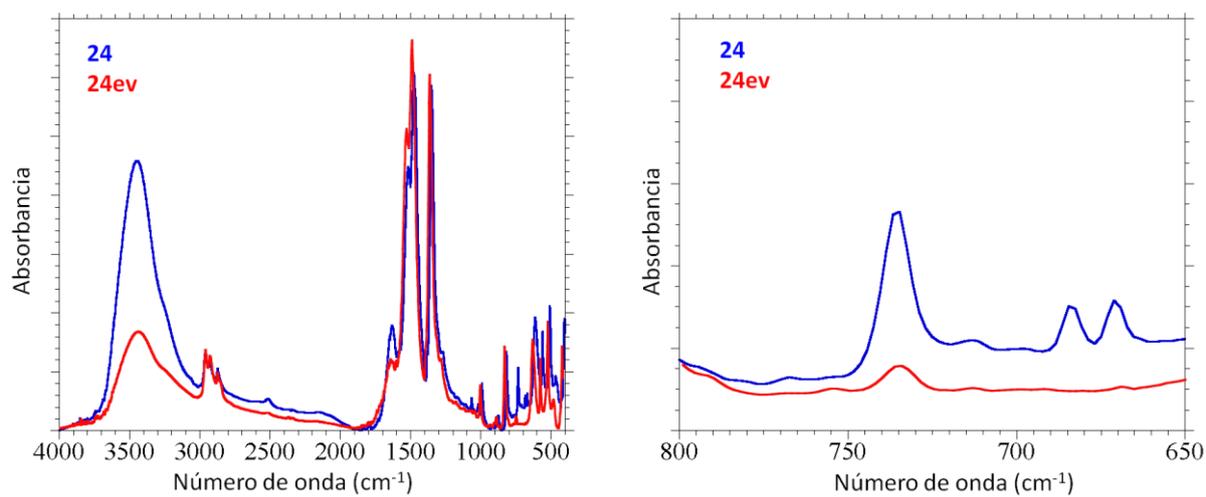


Figura S47. Espectros IR de los compuestos **24** y **24ev** en el intervalo 4000-400 cm⁻¹ (izquierda) y 800-650 cm⁻¹ (derecha).

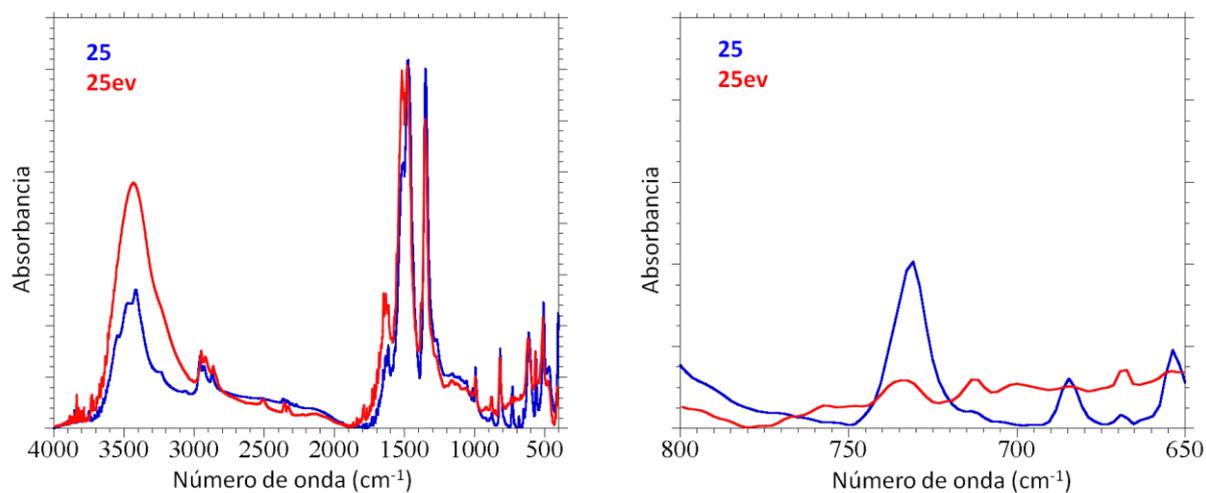


Figura S48. Espectros IR de los compuestos **25** y **25ev** en el intervalo $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (izquierda) y $800-650\text{ cm}^{-1}$ (derecha).

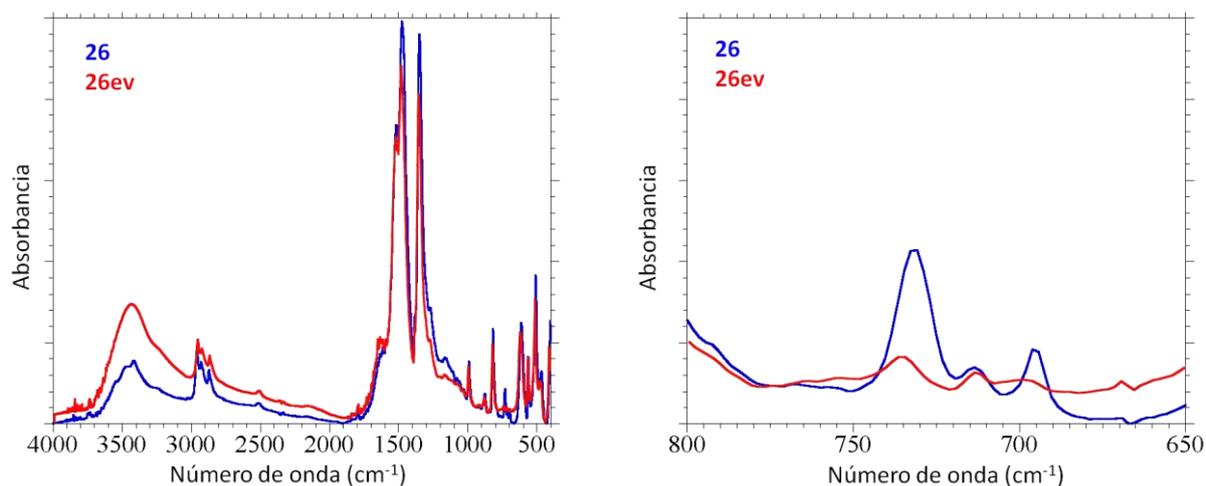


Figura S49. Espectros IR de los compuestos **26** y **26ev** en el intervalo $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (izquierda) y $800-650\text{ cm}^{-1}$ (derecha).

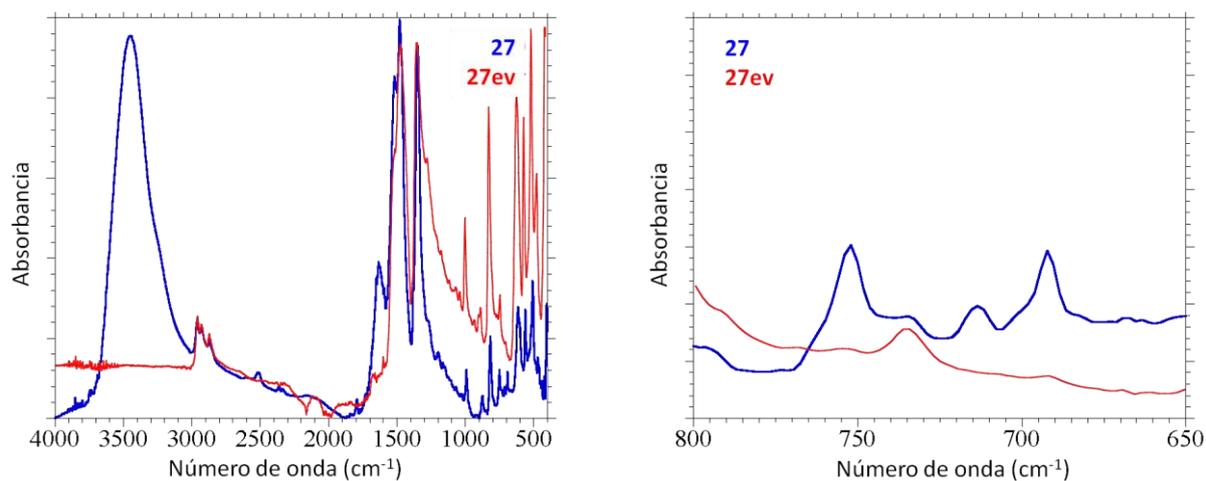


Figura S50. Espectros IR de los compuestos **27** y **27ev** en el intervalo 4000-400 cm^{-1} (izquierda) y 800-650 cm^{-1} (derecha).

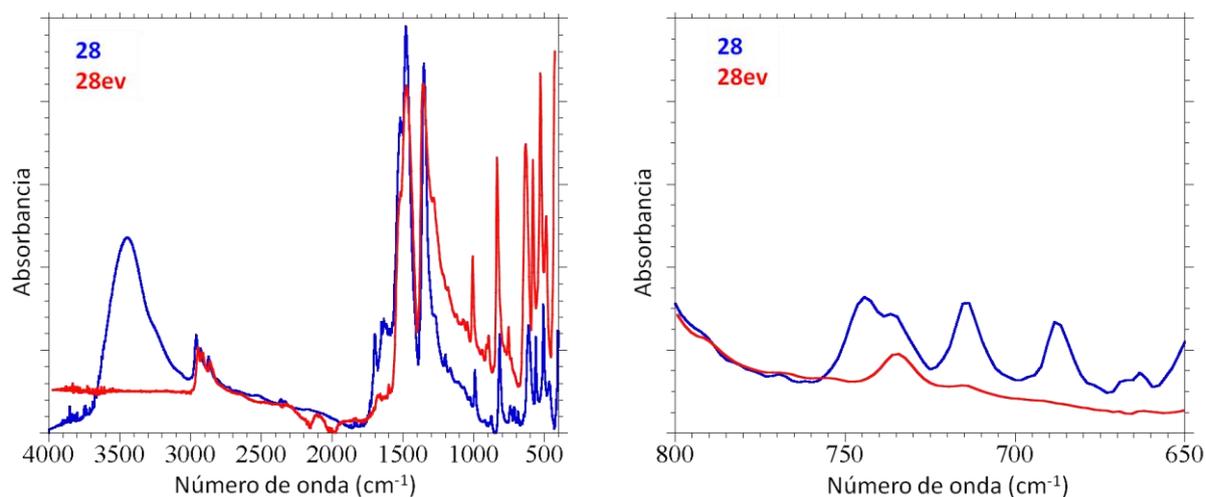


Figura S51. Espectros IR de los compuestos **28** y **28ev** en el intervalo 4000-400 cm^{-1} (izquierda) y 800-650 cm^{-1} (derecha).

7. Referencias

1. Martínez-Hernández, C.; Benmansour, S.; García, C. J. G. Modulation of the ordering temperature in anilato-based magnets. *Polyhedron* **2019**, *170*, 122.
2. Martínez-Hernández, C.; Benmansour, S.; Gómez-García, C. J. Chloranilato-Based Layered Ferrimagnets with Solvent-Dependent Ordering Temperatures. *Magnetochemistry* **2019**, *5*.
3. Martínez-Hernández, C.; Gómez-Claramunt, P.; Benmansour, S.; Gómez-García, C. J. Pre- and post-synthetic modulation of the ordering temperatures in a family of anilato-based magnets. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 13212-13223.
4. Tamaki, H.; Zhong, Z. J.; Matsumoto, N.; Kida, S.; Koikawa, M.; Achiwa, N.; Hashimoto, Y.; Okawa, H. Design of metal-complex magnets. Syntheses and magnetic properties of mixed-metal assemblies $\text{NBu}_4[\text{MCr}(\text{ox})_3]_x$ (NBu_4^+ = tetra(n-butyl)ammonium ion; ox^{2-} = oxalate ion; $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$). *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6974-6979.
5. Atzori, M.; Benmansour, S.; Minguez Espallargas, G.; Clemente-Leon, M.; Abherve, A.; Gomez-Claramunt, P.; Coronado, E.; Artizzu, F.; Sessini, E.; Deplano, P.; Serpe, A.; Mercuri, M. L.; Gomez Garcia, C. J. A family of layered chiral porous magnets exhibiting tunable ordering temperatures. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10031-10040.
6. Benmansour, S.; Abhervé, A.; Gómez-Claramunt, P.; Vallés-García, C.; Gómez-García, C. J. Nanosheets of Two-Dimensional Magnetic and Conducting Fe(II)/Fe(III) Mixed-Valence Metal–Organic Frameworks. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 26210-26218.
7. Bain, G. A.; Berry, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants *J. Chem. Educ.*, **2008**, *85*, 532-536.

CAPÍTULO 4. Modulación post-sintética de la temperatura de ordenamiento (T_c) en redes heterometálicas con ordenamiento ferrimagnético

1. Antecedentes

Una característica de muchos polímeros de coordinación es su capacidad de almacenar en su estructura moléculas de disolventes o gases. Para que esta habilidad pueda existir, es necesario que las estructuras de los compuestos obtenidos presenten canales o cavidades accesibles susceptibles de ser ocupados por dichas moléculas. Esta interacción de tipo huésped-anfitrión (*host-guest*) se basa en la presencia de fuerzas intermoleculares (enlaces de hidrógeno, interacciones π - π , etc.) que estabilizan la estructura final.¹

Debe, además, tenerse en cuenta que el efecto que las moléculas huésped pueden causar en las propiedades del polímero de coordinación puede ser en algunos casos de considerable importancia.² Estos efectos pueden estar relacionados tanto con la propia estructura del compuesto anfitrión como con otras propiedades derivadas de dicha estructura (magnetismo, luminiscencia, conductividad, etc.).³⁻⁴

Los espacios en las estructuras de polímeros de coordinación pueden ser ocupados, no sólo por moléculas neutras como gases o disolventes, sino también por cationes. Y estos cationes pueden igualmente tener efectos importantes en las propiedades del compuesto final. Un caso ilustrativo lo representa un estudio llevado a cabo en los compuestos $(\text{Me}_2\text{NH}_2)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Et}_2\text{NH}_2)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]$ y $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$.⁵ En estos compuestos, los cationes se ubican en los canales de la estructura y provocan diferencias en las propiedades magnéticas y de conductividad protónica observadas en cada uno de ellos. En este estudio, el compuesto $[(\text{Et})(i\text{-Pr})_2\text{NH}][\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot (\text{CHCl}_3)_{0.5} \cdot (\text{H}_2\text{O})$, muestra una importante dependencia de sus propiedades magnéticas con el disolvente presente en la estructura. Así, en su forma solvatada este compuesto presenta un comportamiento metamagnético mientras que en su forma desolvatada muestra un ordenamiento ferrimagnético.

Otro ejemplo de dependencia de las propiedades de una serie de compuestos con el disolvente fue mostrado en un estudio llevado a cabo por nuestro grupo de investigación con el ligando bromanilato $(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)^{2-}$ y Er(III).⁶ En este trabajo se preparó y caracterizó la serie $[\text{Er}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Er}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3(\text{dmsO})_4] \cdot 2\text{dmsO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Er}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3(\text{dmf})_6]$. Los disolventes escogidos en este trabajo: H_2O , dimetilsulfóxido (dmsO) y dimetilformamida (dmf) se caracterizan por su tendencia a coordinar los metales lantanoides, además de actuar como moléculas de solvatación. Por esta razón, no es de extrañar que la influencia de estos disolventes en las propiedades estructurales de las redes

formadas fuera notable. En concreto, se comprobó que el número y geometría de coordinación, las cavidades hexagonales, la porosidad y el espacio interlaminar pueden ser modificados mediante la variación del disolvente (Figura 4.1).

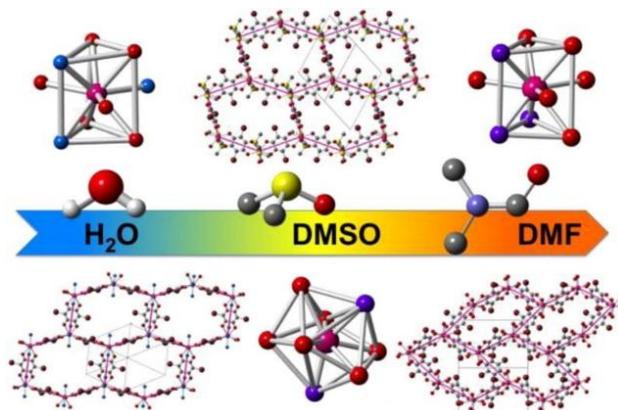


Figura 4.1. Variación con el disolvente de las cavidades y del número y geometría de coordinación en los compuestos $[Er_2(C_6O_4Br_2)_3(H_2O)_6] \cdot 12H_2O$, $[Er_2(C_6O_4Br_2)_3(dmsO)_4] \cdot 2dmsO \cdot 2H_2O$ y $[Er_2(C_6O_4Br_2)_3(dmf)_6]$. (Figura tomada de la referencia 6).

Un paso adicional al estudio anteriormente mencionado es otro trabajo publicado recientemente por nuestro grupo de investigación.⁷ En este trabajo, se analiza cómo el disolvente empleado durante la síntesis de una serie de productos con Er(III) y el ligando cloranilato ($C_6O_4Cl_2$)²⁻ afecta a la estructura final de los compuestos. Los disolventes estudiados fueron agua (H_2O), formamida (fma = NH_2CHO), dimetilsulfóxido (dmsO = Me_2SO), dimetilformamida (dmf = Me_2NCHO), dimetilacetamida (dma = $Me_2NC(Me)O$) y hexametilfosforamida (hmpa = $(Me_2N)_3PO$). La estructura de estos compuestos muestra que el disolvente es capaz de modular el número y geometría de coordinación de los iones Er(III), la forma de las cavidades de la estructura, el espaciado interlaminar e incluso la dimensionalidad de la estructura (bidimensionales todos ellos excepto el preparado con $(Me_2N)_3PO$) (Figura 4.2).

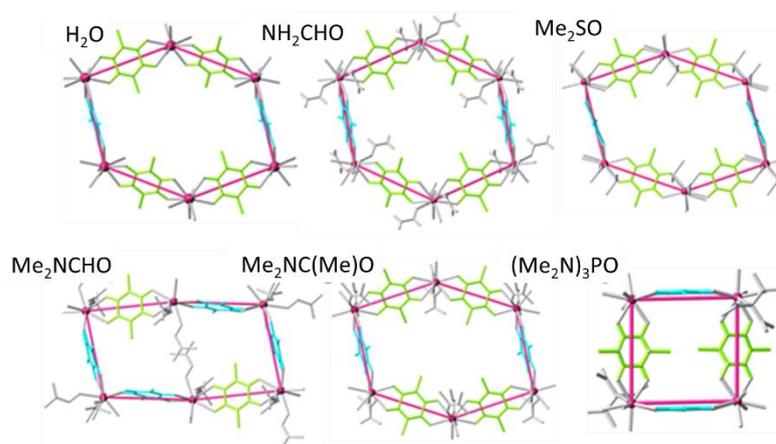


Figura 4.2. Vista esquemática de las cavidades en los compuestos con fórmula $[Er_2(C_6O_4Cl_2)_3(G)_n] \cdot mG$. (Figura tomada de la referencia 7).

En otro estudio llevado a cabo en nuestro grupo de investigación, se analizó la capacidad de intercambio de moléculas de disolvente en redes heterometálicas con metales de transición basadas en el ligando anilato.⁸ Las redes en cuestión se formulan como $[(H_3O)(H_2O)(phz)_3][Fe^{II}Fe^{III}(C_6O_4X_2)_3] \cdot 12H_2O$ ($X = Cl, Br$; $phz = \text{fenacina} = C_{12}H_8N_2$). Las moléculas de agua de estos compuestos fueron parcialmente intercambiadas por moléculas de tetrahidrofurano (THF) para después realizar una evacuación de dichas moléculas a $100^\circ C$ y a bajas presiones. Tras cada uno de estos sucesivos tratamientos, la estructura se mantuvo sin sufrir colapso alguno, como es deducible a partir del análisis de las medidas de difracción de rayos X de polvo (Figura 4.3).

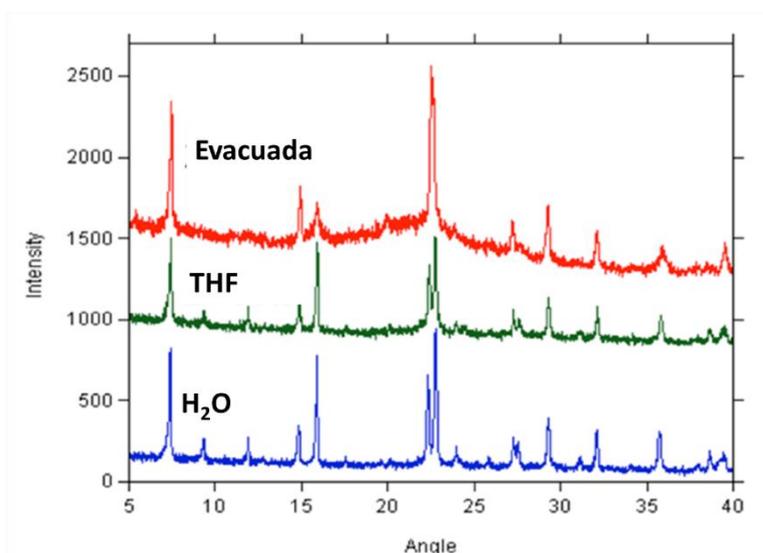


Figura 4.3. Difractogramas de rayos X de polvo para el compuesto $[(H_3O)(H_2O)(phz)_3][Fe^{II}Fe^{III}(C_6O_4Br_2)_3] \cdot 12H_2O$ original (azul), tras el proceso de intercambio con tetrahidrofurano (verde) y tras la evacuación (rojo).

Finalmente, uno de los trabajos en los que más se evidencia el efecto que las moléculas de disolvente pueden tener en las propiedades magnéticas de un compuesto, es el llevado a cabo por Harris y colaboradores.⁹ En este trabajo se preparó una red bidimensional de tipo panal de abeja con fórmula $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{dmf}$ en el que dos de cada tres ligandos cloranilato se encuentran reducidos, con carga -3, lo que resulta en una temperatura de ordenamiento magnético de 80 K. El intercambio de las moléculas de disolvente por THF y su posterior evacuación origina una estructura ligeramente distorsionada en la que la temperatura de ordenamiento cae hasta los 26 K.⁹

2. Objetivos

Teniendo en cuenta los antecedentes mencionados, en este capítulo nos planteamos el estudio de la capacidad de intercambio de disolventes en varios de los compuestos presentados en capítulos anteriores. En concreto, queremos analizar la posibilidad de sustituir un derivado del benceno por otro en la serie de compuestos con fórmula $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Y}$ con el fin de analizar cómo el disolvente en cuestión influye en las propiedades magnéticas de estos imanes moleculares laminares.

Por otro lado, nos planteamos el estudio de la reversibilidad de estos procesos. Para ello, hemos llevado a cabo en algunos de estos compuestos el proceso de restitución del disolvente original y su posterior caracterización.

Finalmente, un tercer punto de interés es el análisis del comportamiento magnético de estos compuestos desolvatados. Este estudio se llevará a cabo calentando a presiones reducidas con el fin de evacuar los distintos disolventes.

Todos los compuestos se caracterizarán mediante las técnicas habituales (espectroscopia IR, análisis elemental, difracción de rayos X de polvo, análisis termogravimétrico...) con el fin de comprobar si el intercambio ha tenido lugar y en qué medida, así como el efecto que este pueda tener en la estructura y propiedades de los correspondientes compuestos intercambiados.

3. Resultados y discusión

3.1 Síntesis

Los compuestos se preparan gracias a la técnica descrita en los capítulos anteriores de difusión lenta o *layering*. De esta manera, se sintetizaron los compuestos **1**, **2**, **4-9**, **11** y **12**, todos ellos descritos en el capítulo 1.

Los intercambios de disolvente se llevaron a cabo de manera post-sintética por inmersión de los diferentes compuestos en el disolvente que se desea introducir. Este disolvente se reemplaza cada día con el fin de desplazar tanto como sea posible el equilibrio

hacia la formación del producto deseado. Con este tratamiento, usando las muestras **1, 2, 4-9, 11** y **12** como compuestos de partida y diferentes disolventes derivados del benceno, hemos obtenido los compuestos: $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (**PhCHO@1**), $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (**PhNO₂@2**), $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (**PhCHO@2**), $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ (**PhI@4**), $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (**PhCl@5**), $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (**PhCN@6**), $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (**PhCHO@7**), $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (**PhCN@8**), $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (**PhCHO@8**), $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (**PhNO₂@9**), $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (**PhBr@11**) y $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 1.75\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (**PhCl@12**) (Tabla 4.1).

El estudio de la reversibilidad del proceso de intercambio se llevó a cabo por inmersión de algunas de las fases intercambiadas (**PhCHO@2**, **PhCHO@7** y **PhCHO@8**) en el derivado del benceno que cada compuesto contenía inicialmente (Tabla 4.1). Como en la etapa anterior, el disolvente fue también renovado a diario para asegurar el desplazamiento máximo del equilibrio hacia el producto deseado. De esta manera, pudimos comprobar la reversibilidad en los siguientes compuestos: $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 1.75\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (**PhCl@2r**), $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 1.75\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (**PhCl@7r**) y $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 1.75\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (**PhBr@8r**).

Finalmente, algunas de las muestras se calentaron a 400 K a presión reducida con el fin de obtener las fases desolvatadas. Este procedimiento permitió la eliminación de moléculas de disolvente en los compuestos **PhCHO@1**, **PhNO₂@2**, **PhCHO@2**, **PhCl@5**, **PhCN@6**, **PhCN@8**, **PhCHO@8**, **PhNO₂@9**, **PhBr@11** y **PhCl@12** y obtener las correspondientes muestras evacuadas: **PhCHO@1ev**, **PhNO₂@2ev**, **PhCHO@2ev**, **PhCl@5ev**, **PhCN@6ev**, **PhCN@8ev**, **PhCHO@8ev**, **PhNO₂@9ev**, **PhBr@11ev** y **PhCl@12ev**.

Tabla 4.1. Compuestos iniciales, disolventes intercambiados y pruebas de reversibilidad.

Compuesto inicial (X)	Disolvente inicial	Disolvente intercambiado	Compuesto intercambiado	Compuesto reversibilidad	Disolvente reversibilidad
1 (Br)	C ₆ H ₅ Br	C ₆ H ₅ CHO	PhCHO@1	-	-
2 (Br)	C ₆ H ₅ Cl	C ₆ H ₅ NO ₂	PhNO₂@2	-	-
2 (Br)	C ₆ H ₅ Cl	C ₆ H ₅ CHO	PhCHO@2	PhCl@2r	C ₆ H ₅ Cl
4 (Br)	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₅ I	PhI@4	-	-
5 (Br)	C ₆ H ₅ CN	C ₆ H ₅ Cl	PhCl@5	-	-
6 (Br)	C ₆ H ₅ NO ₂	C ₆ H ₅ CN	PhCN@6	-	-
7 (Cl)	C ₆ H ₅ Cl	C ₆ H ₅ CHO	PhCHO@7	PhCl@7r	C ₆ H ₅ Cl
8 (Cl)	C ₆ H ₅ Br	C ₆ H ₅ CN	PhCN@8	-	-
8 (Cl)	C ₆ H ₅ Br	C ₆ H ₅ CHO	PhCHO@8	PhBr@8r	C ₆ H ₅ Br
9 (Cl)	C ₆ H ₅ I	C ₆ H ₅ NO ₂	PhNO₂@9	-	-
11 (Cl)	C ₆ H ₅ CN	C ₆ H ₅ Br	PhBr@11	-	-
12 (Cl)	C ₆ H ₅ NO ₂	C ₆ H ₅ Cl	PhCl@12	-	-

3.2 Difracción de rayos X de polvo (xrpd)

Se llevaron a cabo medidas de difracción de rayos X en polvo con el fin de comprobar la isoestructuralidad de los compuestos obtenidos tras cada tratamiento efectuado. El análisis de los correspondientes difractogramas muestra que, en efecto, la estructura de las diferentes redes se mantiene durante los procedimientos llevados a cabo (Figura 4.4 y anexo del Capítulo 4). Los difractogramas experimentales se comparan a su vez con los simulados a partir de las estructuras obtenidas en capítulos anteriores mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal. Si bien se observan ligeros cambios en la cristalinidad de los compuestos tras cada tratamiento, podemos comprobar que en todos los casos la estructura en capas se mantiene sin grandes modificaciones.

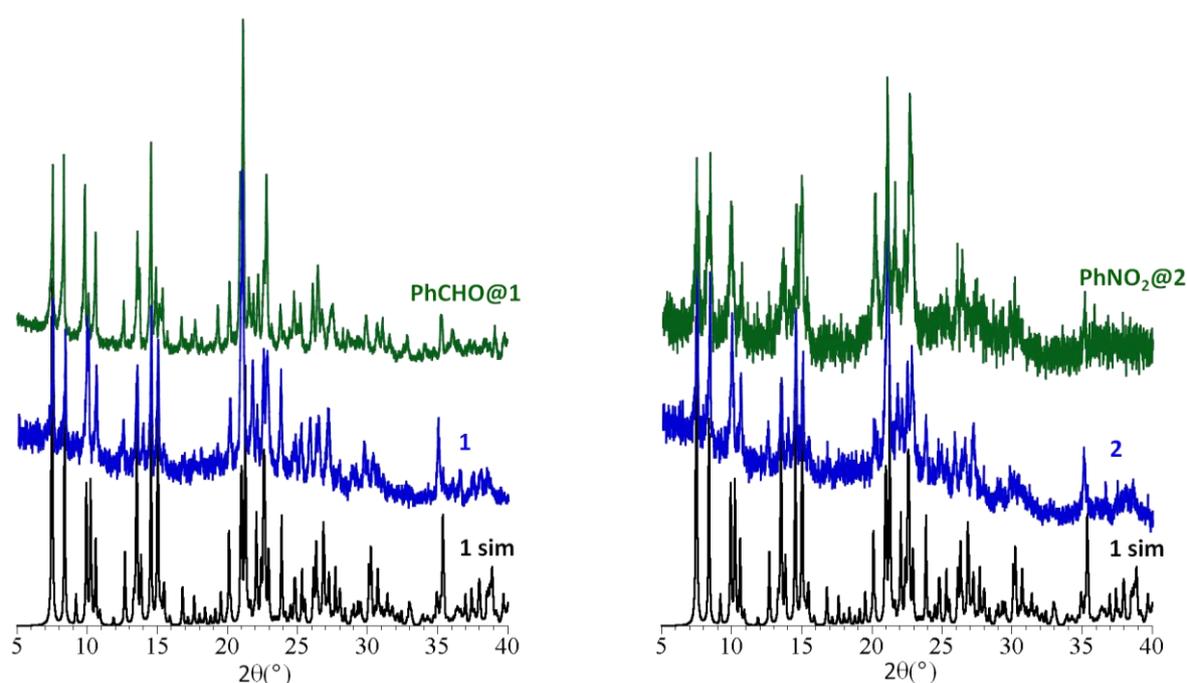


Figura 4.4. Difractogramas de rayos X de polvo de los compuestos **1** y **PhCHO@1** (izquierda) y de los compuestos **2** y **PhNO₂@2** (derecha) comparados con los simulados a partir de la estructura de **1**.

3.3 Espectroscopia infrarroja (IR)

Como era de esperar, tanto los compuestos obtenidos inicialmente como los que han sido sometidos a los diferentes tratamientos de intercambio de disolventes muestran espectros infrarrojos bastante similares (Figuras 4.5-4.28). Las principales diferencias observables tras cada tratamiento efectuado se deben exclusivamente a las bandas asociadas a los disolventes implicados en el proceso, lo cual constituye una clara evidencia de que los diferentes disolventes han sido intercambiados con éxito (Tablas 4.2-4.13).

En el caso del compuesto **1** y el compuesto correspondiente intercambiado con benzaldehído, **PhCHO@1**, observamos que tras el proceso de intercambio aparece una banda asociada a la vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$ del carbonilo del benzaldehído, ubicada en torno a 1700 cm^{-1} (Figuras 4.5 y 4.6 y Tabla 4.2). Vemos también un desplazamiento en las bandas pertenecientes a las vibraciones $\delta(\text{C}-\text{H})$ del disolvente, que se encuentran en el intervalo $650\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ y son características del derivado bencénico en particular. En este caso observamos un incremento de 736 a 750 cm^{-1} en una de ellas y un descenso de 670 a 650 cm^{-1} en otra de dichas bandas.

Tras la evacuación del compuesto **PhCHO@1** para dar lugar a **PhCHO@1ev**, observamos que las bandas asociadas al benzaldehído, si bien no han desaparecido, han disminuido su intensidad (Figuras 4.5 y 4.6 y Tabla 4.2). Como veremos más adelante, este hecho se reflejará en las propiedades magnéticas del material, donde veremos la coexistencia de ambas moléculas de disolvente.

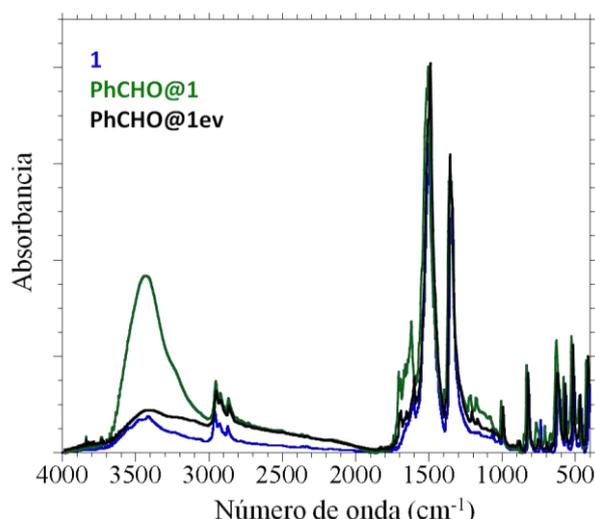


Figura 4.5. Espectros IR de los compuestos **1**, **PhCHO@1** y **PhCHO@1ev** en el intervalo $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

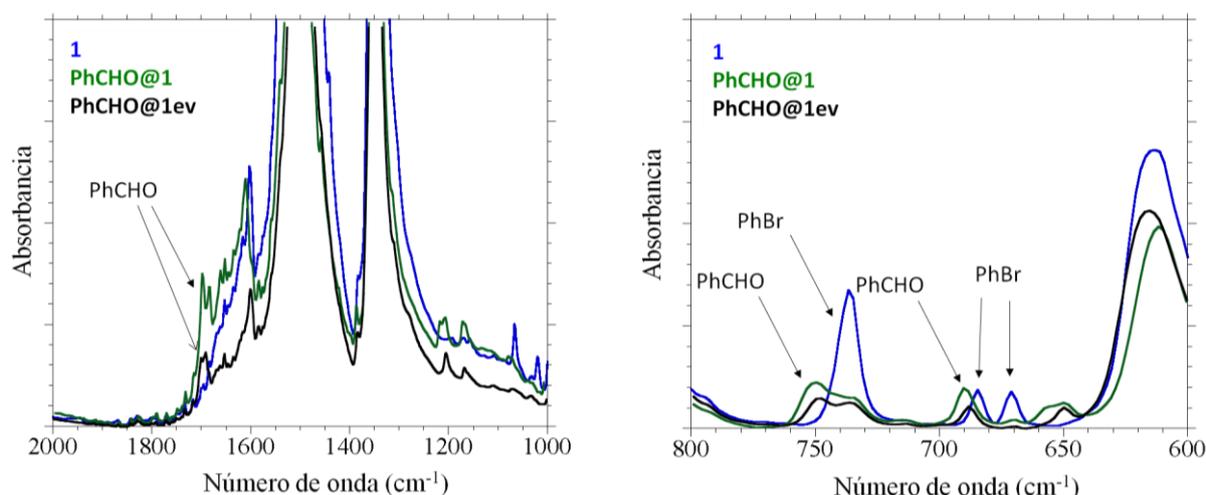


Figura 4.6. Espectros IR en el intervalo $2000-1000\text{ cm}^{-1}$ (izquierda) y $800-600\text{ cm}^{-1}$ (derecha) de los compuestos **1**, **PhCHO@1** y **PhCHO@1ev**.

Tabla 4.2. Asignación de las principales bandas de IR de los compuestos **1**, **PhCHO@1** y **PhCHO@1ev**.

Banda	1 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$)	PhCHO@1	PhCHO@1ev
$\nu(\text{C-H})$	2958/2935/2878	2959/2929/2870	2958/2928/2871
$\nu(\text{C=O})^1$	-	1699	1690
$\nu(\text{C=O})$	1602	1609	1600
$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C-O})$	1489	1494	1490
$\delta(\text{C-H})$	1382	1383	1383
$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O})$	1353	1352	1353
$\delta(\text{C-X})$	818	816	817
$\delta(\text{C-H})^1$	736/684/670	750/690/650	747/690/650
$\rho(\text{C-X})$	562	561	563

¹Banda asociada al disolvente.

En el compuesto **2** y su respectivo producto de sustitución, **PhNO₂@2**, observamos que se produce una variación en la posición de las bandas pertenecientes a las vibraciones $\delta(\text{C-H})$, en el intervalo $680-740\text{ cm}^{-1}$, como resultado de la sustitución de clorobenceno por nitrobenzono (Figuras 4.7 y 4.8 y Tabla 4.3). En el compuesto evacuado, **PhNO₂@2ev**, podemos ver que las bandas pertenecientes al derivado bencénico prácticamente han desaparecido del espectro infrarrojo, confirmando así la evacuación de las moléculas de disolvente (Figuras 4.7 y 4.8 y Tabla 4.3).

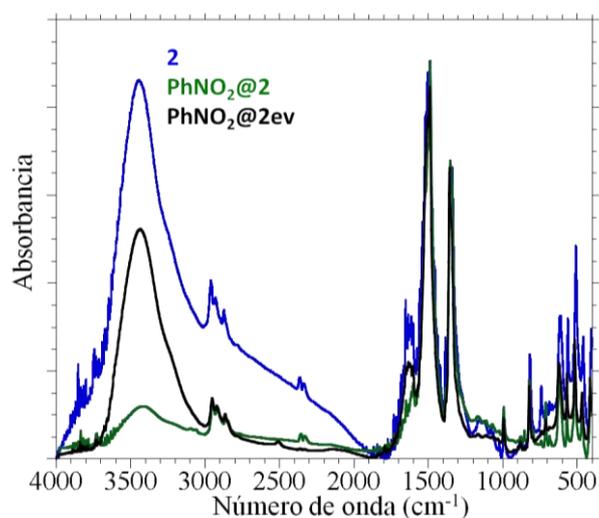


Figura 4.7. Espectros IR en el intervalo 4000-400 cm⁻¹ de los compuestos **2**, PhNO₂@2 y PhNO₂@2ev.

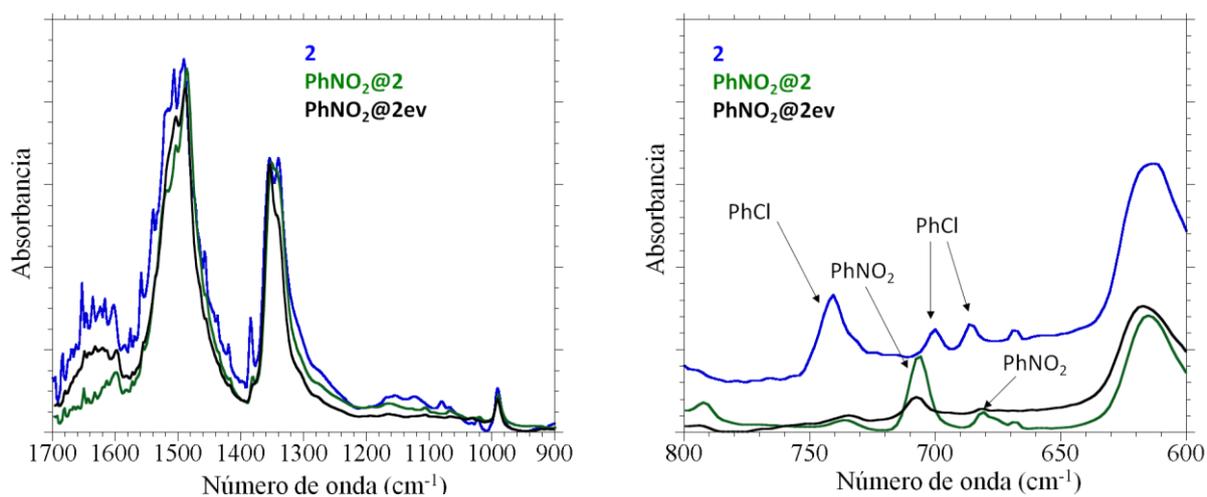


Figura 4.8. Espectros IR en el intervalo 1700-900 cm⁻¹ (izquierda) y 800-600 cm⁻¹ (derecha) de los compuestos **2**, PhNO₂@2 y PhNO₂@2ev.

Tabla 4.3. Asignación de las principales bandas de IR de los compuestos **2**, **PhNO₂@2** y **PhNO₂@2ev**.

Banda	2 (C ₆ H ₅ Cl)	PhNO₂@2	PhNO₂@2ev
$\nu(\text{C-H})$	2959/2930/2880	2959/2929/2872	2961/2930/2873
$\nu(\text{C=O})^1$	1616	1601	1624
$\nu(\text{C=O})$	1490	1487	1491
$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C-O})$	1384	1383	1383
$\delta(\text{C-H})$	1353	1353	1355
$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O})$	817	820	818
$\delta(\text{C-X})$	741/700/685	736/705/680	735/707/682
$\delta(\text{C-H})^1$	562	563	563

¹Banda asociada al disolvente.

En el caso de los compuestos **2**, **PhCHO@2** y **PhCl@2r**, observamos que cuando se produce el intercambio de clorobenceno por benzaldehído aparece la banda característica debida a la vibración $\nu(\text{C=O})$ del carbonilo de este disolvente (Figuras 4.9 y 4.10 y Tabla 4.4). Además, observamos que los valores de las vibraciones $\delta(\text{C-H})$, en el intervalo $650\text{-}745\text{ cm}^{-1}$ sufren notables desplazamientos como resultado del intercambio de un derivado bencénico por otro de distinta naturaleza. Cuando se efectúa el ensayo de reversibilidad observamos que los valores de dichas bandas se restablecen, indicando que el proceso de reintroducción del disolvente original (clorobenceno) tiene lugar con éxito. En el compuesto evacuado, **PhCHO@2ev**, podemos ver que el proceso de evacuación tiene lugar con bastante éxito, pues las bandas pertenecientes al benzaldehído han desaparecido casi por completo del espectro IR (Figuras 4.9 y 4.10 y Tabla 4.4).

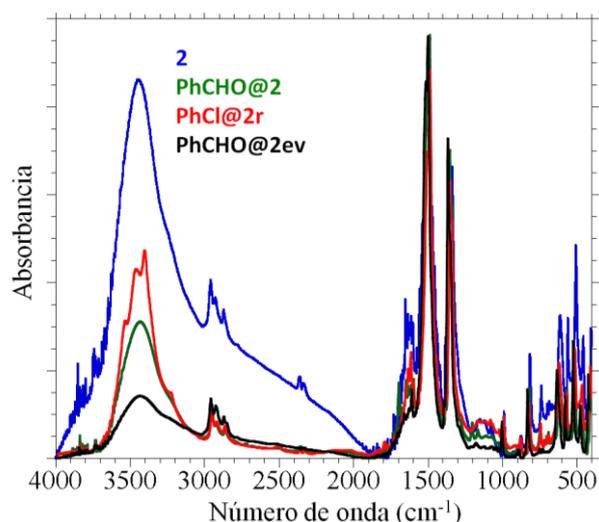


Figura 4.9. Espectros IR en el intervalo $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ de los compuestos **2**, **PhCHO@2**, **PhCl@2r** y **PhCHO@2ev**.

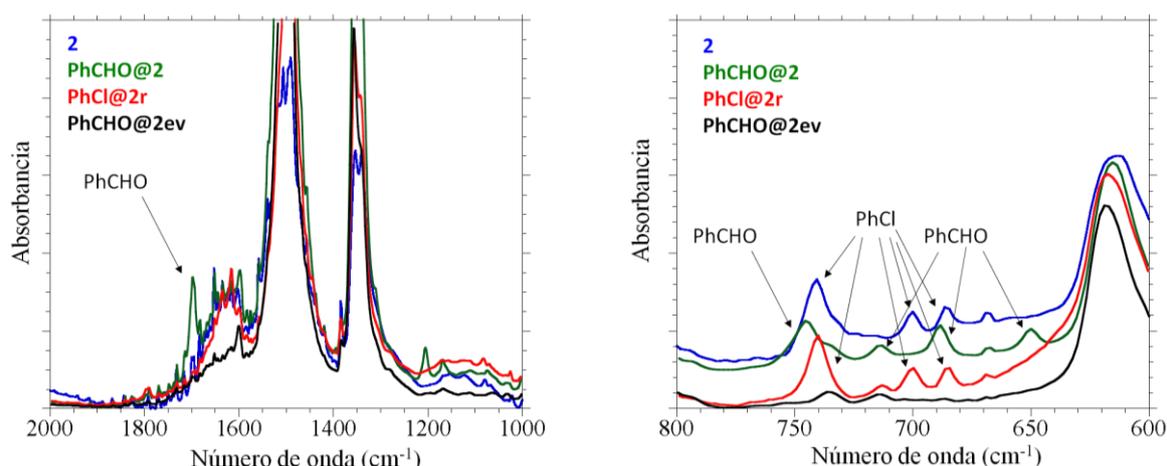


Figura 4.10. Espectros IR en el intervalo $2000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (izquierda) y $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (derecha) de los compuestos **2**, **PhCHO@2**, **PhCl@2r** y **PhCHO@2ev**.

Tabla 4.4. Asignación de las principales bandas de IR de los compuestos **2**, **PhCHO@2**, **PhCl@2r** y **PhCHO@2ev**.

Banda	2 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)	PhCHO@2	PhCl@2r	PhCHO@2ev
$\nu(\text{C-H})$	2959/2930/2880	2961/2930/2873	2961/2929/2872	2961/2928/2873
$\nu(\text{C=O})^1$	-	1699	-	-
$\nu(\text{C=O})$	1616	1653	1617	1601
$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C-O})$	1490	1490	1488	1492
$\delta(\text{C-H})$	1384	1384	1383	1383
$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O})$	1353	1354	1353	1356
$\delta(\text{C-X})$	817	819	819	817
$\delta(\text{C-H})^1$	741/700/685	745/714/688/650	740/700/684	735/714
$\rho(\text{C-X})$	562	562	562	562

¹Banda asociada al disolvente.

En el compuesto **4** hemos reemplazado el tolueno presente en su estructura por yodobenceno (Figuras 4.11 y 4.12 y Tabla 4.5). Este caso muestra también cambios en las posiciones de las bandas asociadas a los enlaces C-H de los disolventes en el intervalo $650\text{-}730\text{ cm}^{-1}$. Esto sugiere que la sustitución de tolueno por yodobenceno ha tenido lugar de manera satisfactoria. Como era de esperar, en el compuesto evacuado, **PhI@4ev**, las bandas pertenecientes al yodobenceno han desaparecido casi por completo (Figuras 4.11 y 4.12 y Tabla 4.5). Únicamente se aprecia una banda de baja intensidad a 732 cm^{-1} que puede deberse a una pequeña fracción de yodobenceno que haya quedado retenida en el interior del compuesto.

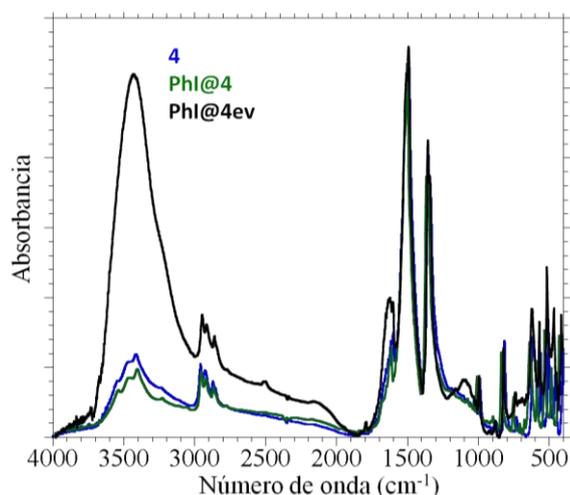


Figura 4.11. Espectros IR en el intervalo $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ de los compuestos **4**, **PhI@4** y **PhI@4ev**.

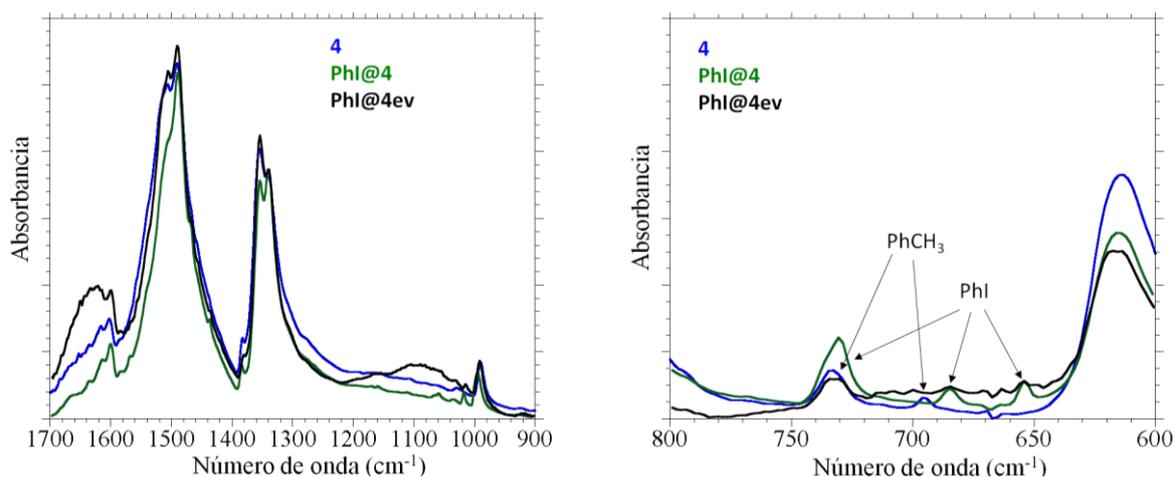


Figura 4.12. Espectros IR en el intervalo $1700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (izquierda) y $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (derecha) de los compuestos **4**, **PhI@4** y **PhI@4ev**.

Tabla 4.5. Asignación de las principales bandas de IR de los compuestos **4**, **PhI@4** y **PhI@4ev**.

Banda	4 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)	PhI@4	PhI@4ev
$\nu(\text{C-H})$	2961/2934/2872	2958/2927/2871	2960/2929/2872
$\nu(\text{C=O})$	1626	1602	1603
$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C-O})$	1490	1488	1493
$\delta(\text{C-H})$	1383	1383	1383
$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O})$	1353	1354	1355
$\delta(\text{C-X})$	819	818	817
$\delta(\text{C-H})^1$	733/696/670	730/685/653	732
$\rho(\text{C-X})$	561	563	562

¹Banda asociada al disolvente.

En el compuesto **5** hemos sustituido el benzonitrilo de su estructura inicial por clorobenceno: **PhCl@5**. En este caso también observamos cambios importantes en los espectros IR correspondientes (Figuras 4.13 y 4.14 y Tabla 4.6). En primer lugar, vemos que la banda asociada a la vibración $\nu(\text{CN})$ del benzonitrilo desaparece tras llevar a cabo el proceso de sustitución del disolvente. Además, las bandas pertenecientes a las vibraciones $\delta(\text{C-H})$ de los derivados del benceno también varían su posición. Por lo tanto, podemos afirmar que el intercambio de benzonitrilo por clorobenceno ha tenido lugar de manera satisfactoria. Por otro lado, en el compuesto evacuado, **PhCl@5ev**, vemos que las bandas anteriormente mencionadas no están presentes (salvo como pequeñas señales apenas significativas) (Figuras 4.13 y 4.14 y Tabla 4.6). Este hecho indica que la evacuación de los canales hexagonales tiene lugar de manera casi total en este compuesto.

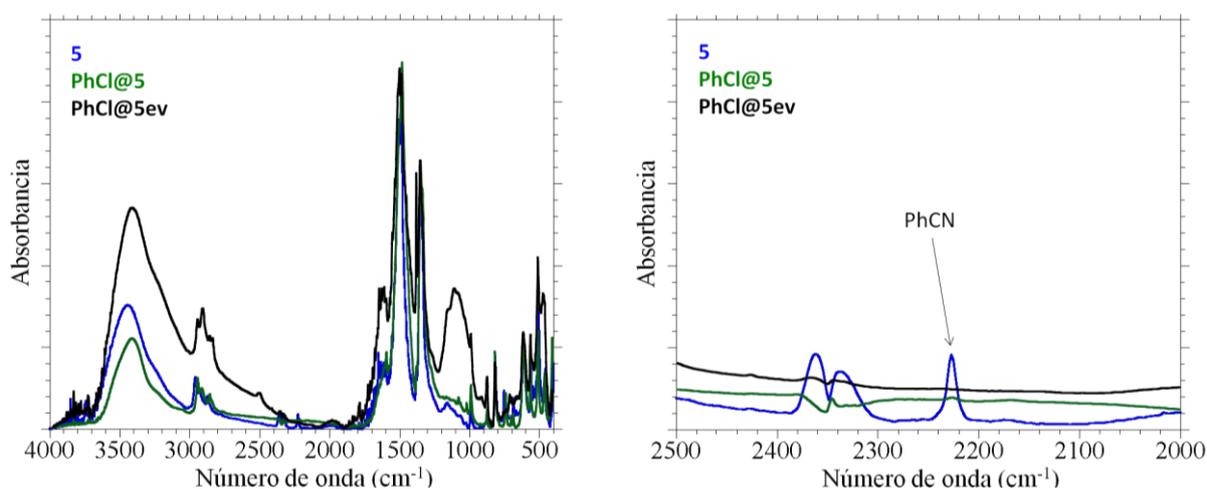


Figura 4.13. Espectros IR en el intervalo $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (izquierda) y $2500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ (derecha) de los compuestos **5**, **PhCl@5** y **PhCl@5ev**.

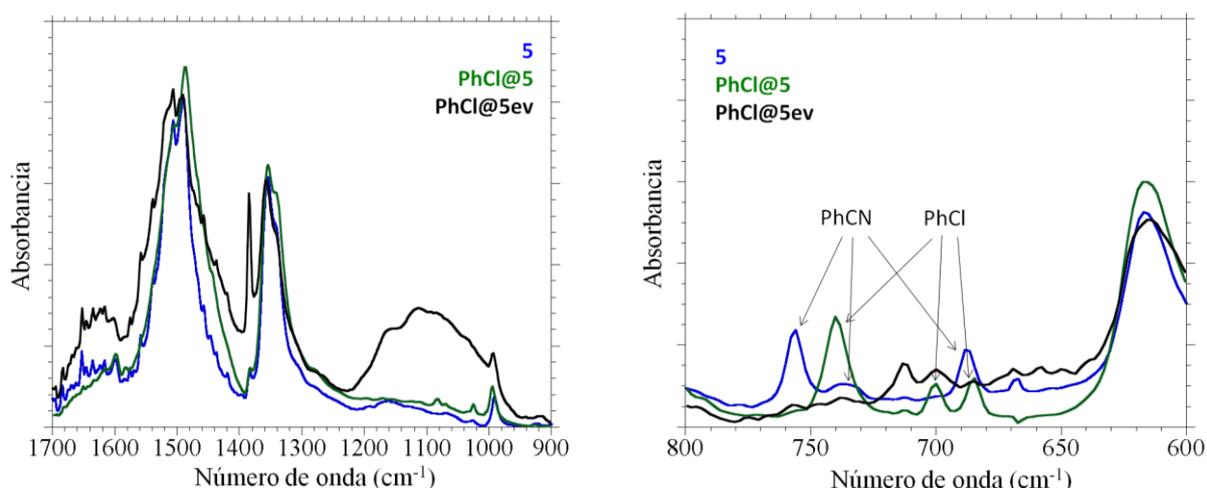


Figura 4.14. Espectros IR en el intervalo $1700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (izquierda) y $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (derecha) de los compuestos **5**, **PhCl@5** y **PhCl@5ev**.

Tabla 4.6. Asignación de las principales bandas IR de los compuestos **5**, **PhCl@5** y **PhCl@5ev**.

Banda	5 (C ₆ H ₅ CN)	PhCl@5	PhCl@5ev
$\nu(\text{C-H})$	2960/2933/2874	2960/2928/2873	2960/2923/2873
$\nu(\text{CN})^1$	2226	-	-
$\nu(\text{C=O})$	1603	1600	1603
$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C-O})$	1490	1488	1490
$\delta(\text{C-H})$	1383	1384	1393
$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O})$	1355	1353	1356
$\delta(\text{C-X})$	817	820	818
$\delta(\text{C-H})^1$	755/730/694	740/700/683	712/700
$\rho(\text{C-X})$	562	563	561

¹Banda asociada al disolvente.

Los análisis IR llevados a cabo a los compuestos **6**, con nitrobenzono en su estructura, y el correspondiente compuesto intercambiado por benzonitrilo, **PhCN@6**, muestran también cambios significativos en las bandas pertenecientes a los derivados del benceno (Figuras 4.15 y 4.16 y Tabla 4.7). La variación más destacable es la aparición, a 2227 cm^{-1} , de la banda asociada a la vibración $\nu(\text{CN})$ presente en el compuesto sustituido. Esta banda constituye la principal evidencia de la entrada del benzonitrilo en la estructura. Sin embargo, podemos observar también variaciones en las bandas debidas a las vibraciones $\delta(\text{C-H})$, en el intervalo $680\text{-}760 \text{ cm}^{-1}$, que apoyan que la sustitución de un disolvente por otro ha tenido lugar. Por otro lado, vemos en el espectro IR del compuesto evacuado, **PhCN@6ev**, que las bandas pertenecientes al benzonitrilo, si bien han disminuido significativamente en intensidad, no han desaparecido por completo (Figuras 4.15 y 4.16 y Tabla 4.7). Por tanto, podemos afirmar que en este caso en particular el proceso de evacuación no ha conseguido eliminar más que parcialmente las moléculas de disolvente.

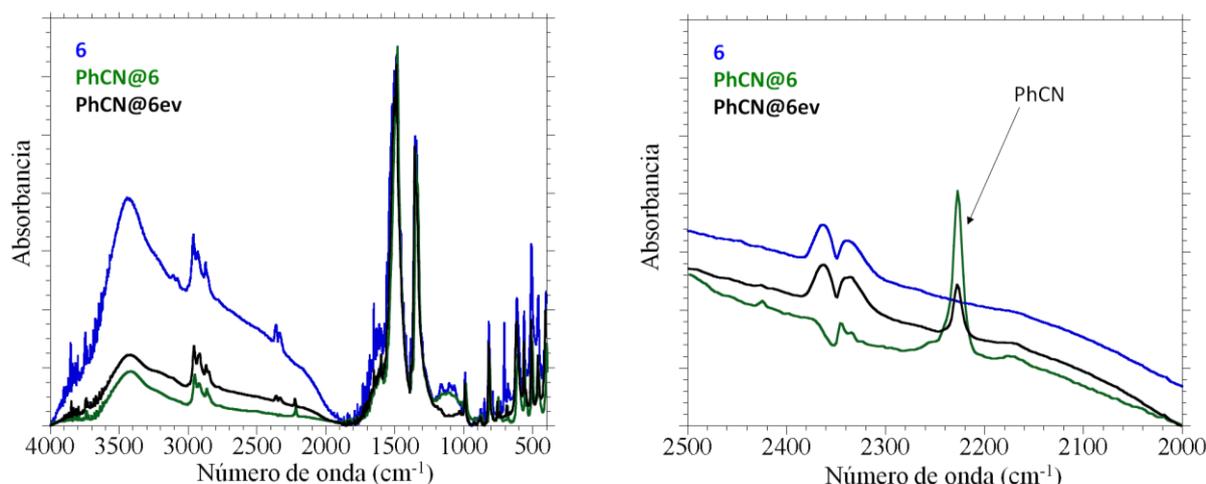


Figura 4.15. Espectros IR en el intervalo $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ (izquierda) y $2500\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ (derecha) de los compuestos **6**, **PhCN@6** y **PhCN@6ev**.

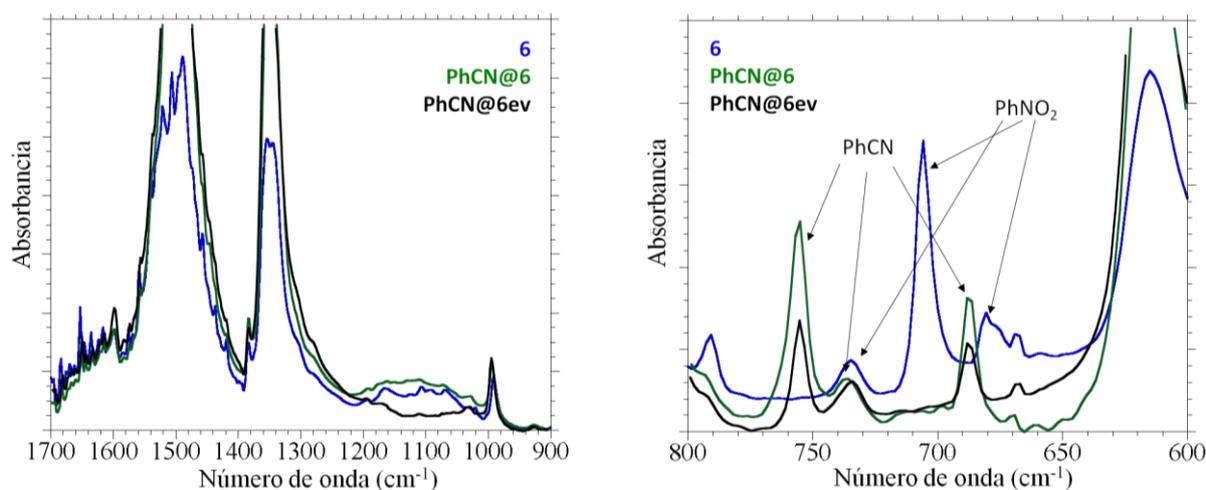


Figura 4.16. Espectros IR en el intervalo $1700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (izquierda) y $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (derecha) de los compuestos **6**, **PhCN@6** y **PhCN@6ev**.

Tabla 4.7. Asignación de las principales bandas IR de los compuestos **6**, **PhCN@6** y **PhCN@6ev**.

Banda	6 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$)	PhCN@6	PhCN@6ev
$\nu(\text{C-H})$	2963/2933/2873	2961/2930/2873	2961/2918/2873
$\nu(\text{CN})^1$	-	2227	2227
$\nu(\text{C=O})$	1616	1600	1600
$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C-O})$	1490	1488	1488
$\delta(\text{C-H})$	1384	1383	1385
$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O})$	1350	1354	1355
$\delta(\text{C-X})$	819	818	820
$\delta(\text{C-H})^1$	734/705/680	756/736/688	755/735/687
$\rho(\text{C-X})$	562	563	562

¹Banda asociada al disolvente.

En el compuesto **7** hemos sustituido el clorobenceno inicial por benzaldehído (**PhCHO@7**) y posteriormente se ha llevado a cabo el proceso de reversibilidad con clorobenceno de nuevo (**PhCl@7r**). En este caso vemos también los cambios esperados en las bandas presentes en sus respectivos espectros IR (Figuras 4.17 y 4.18 y Tabla 4.8). En primer lugar, vemos la aparición de la banda $\nu(\text{C=O})$ del benzaldehído, a 1699 cm^{-1} , al pasar del compuesto **7** con clorobenceno al compuesto **PhCHO@7**. Esta banda, como era de esperar, desaparece cuando reintroducimos el clorobenceno en la red (**PhCl@7r**). Por otro lado, las bandas $\delta(\text{C-H})$ del intervalo $650\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ sufren también desplazamientos en función del disolvente presente en la estructura.

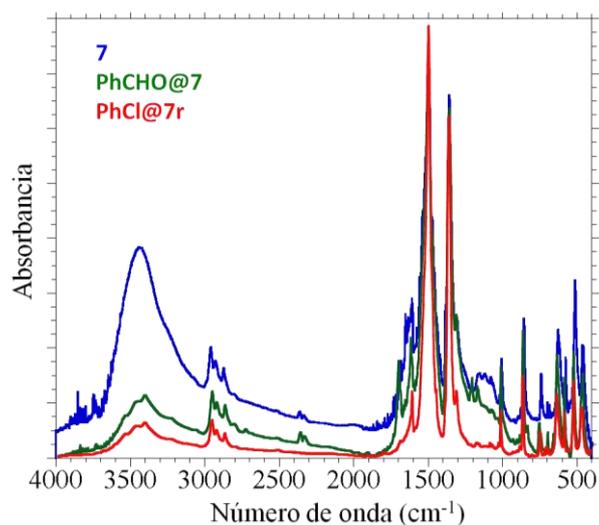


Figura 4.17. Espectros IR en el intervalo $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ de los compuestos **7**, **PhCHO@7** y **PhCl@7r**.

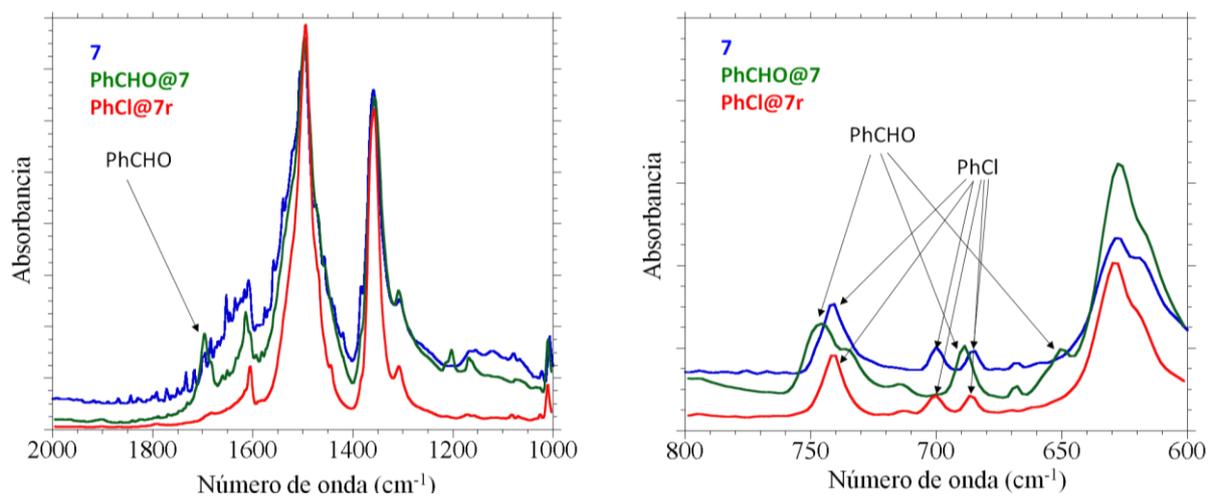


Figura 4.18. Espectros IR en el intervalo $2000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (izquierda) y $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (derecha) de los compuestos **7**, **PhCHO@7** y **PhCl@7r**.

Tabla 4.8. Asignación de las principales bandas IR de los compuestos **7**, **PhCHO@7** y **PhCl@7r**.

Banda	7 (C ₆ H ₅ Cl)	PhCHO@7	PhCl@7r
$\nu(\text{C-H})$	2959/2929/2873	2958/2928/2873	2961/2930/2873
$\nu(\text{C=O})^1$	-	1699	-
$\nu(\text{C=O})$	1609	1615	1606
$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C-O})$	1495	1498	1495
$\delta(\text{C-H})$	1383	1384	1383
$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O})$	1360	1356	1358
$\delta(\text{C-X})$	860	858	858
$\delta(\text{C-H})^1$	741/700/684	746/688/650	740/699/683
$\rho(\text{C-X})$	577	576	576

¹Banda asociada al disolvente.

La sustitución de bromobenceno en **8** por benzonitrilo (**PhCN@8**) también dio lugar a modificaciones observables en los espectros IR (Figuras 4.19 y 4.20 y Tabla 4.9). El cambio más destacable es la aparición, a 2225 cm^{-1} , de la banda $\nu(\text{CN})$ perteneciente al benzonitrilo. Además, observamos también que las bandas $\delta(\text{C-H})$, en el intervalo $670\text{--}760\text{ cm}^{-1}$, sufren modificaciones al pasar de un disolvente a otro. Por otro lado, el compuesto evacuado, **PhCN@8ev**, si bien presenta una disminución en la intensidad de las bandas pertenecientes al benzonitrilo, no muestra una completa desaparición de las mismas (Figuras 4.19 y 4.20 y Tabla 4.9). Por tanto, podemos indicar nuevamente que el proceso de evacuación ha tenido lugar parcialmente.

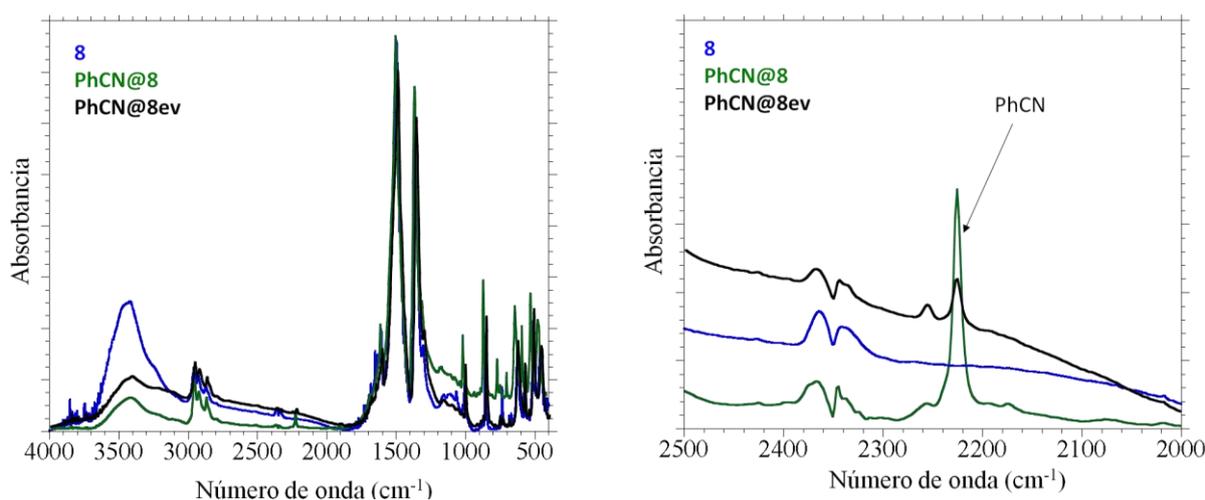


Figura 4.19. Espectros IR en el intervalo $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (izquierda) y $2500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ (derecha) de los compuestos **8**, **PhCN@8** y **PhCN@8ev**.

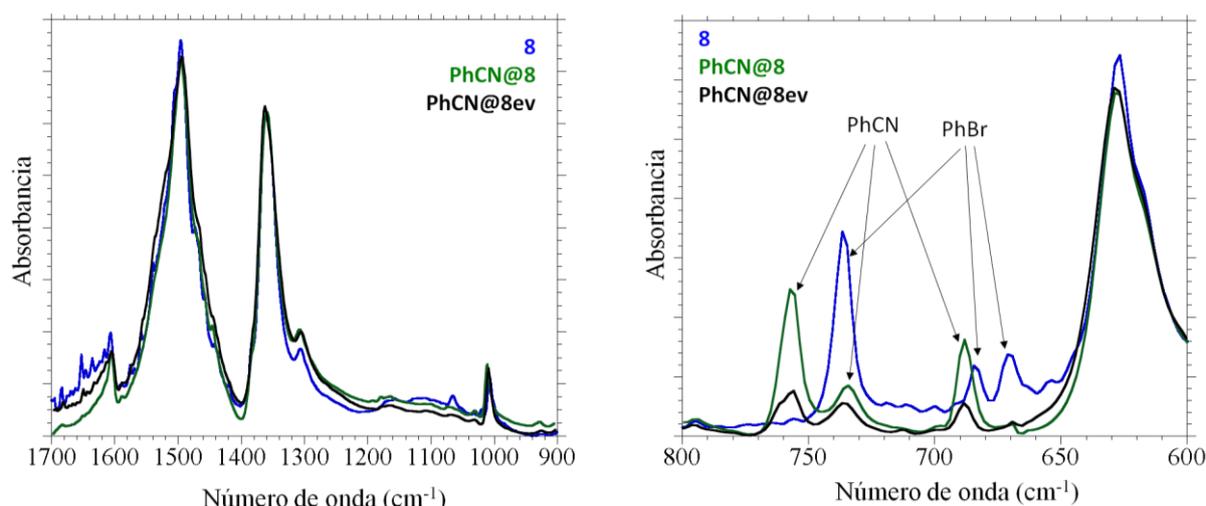


Figura 4.20. Espectros IR en el intervalo $1700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (izquierda) y $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (derecha) de los compuestos **8**, **PhCN@8** y **PhCN@8ev**.

Tabla 4.9. Asignación de las principales bandas IR de los compuestos **8**, **PhCN@8** y **PhCN@8ev**.

Banda	8 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$)	PhCN@8	PhCN@8ev
$\nu(\text{C-H})$	2959/2929/2873	2960/2928/2873	2961/2930/2873
$\nu(\text{CN})^1$	-	2225	2226
$\nu(\text{C=O})$	1606	1607	1608
$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C-O})$	1496	1496	1497
$\delta(\text{C-H})$	1382	1383	-
$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O})$	1362	1358	1362
$\delta(\text{C-X})$	858	858	858
$\delta(\text{C-H})^1$	736/684/670	756/734/688	756/736/688
$\rho(\text{C-X})$	576	576	576

¹Banda asociada al disolvente.

Además de benzonitrilo, el compuesto **8**, que originariamente tenía bromobenceno, también fue tratado con benzaldehído (**PhCHO@8**) y posteriormente con bromobenceno para probar la reversibilidad (**PhBr@8r**). Los espectros IR de ambos compuestos nos confirman el proceso de sustitución así como su reversibilidad de forma exitosa (Figuras 4.21 y 4.22 y Tabla 4.10). Observamos que al sustituir el bromobenceno por benzaldehído aparece a 1698 cm^{-1} la banda $\nu(\text{C=O})$ perteneciente a éste último. Esta banda desaparece tras llevar a cabo el ensayo de reversibilidad, lo que indica que el disolvente presente en la estructura ha sido reemplazado con cada tratamiento. Una prueba adicional de este hecho viene dada por la variación en la posición de las bandas $\delta(\text{C-H})$, en el intervalo $660\text{-}750\text{ cm}^{-1}$, con cada tratamiento efectuado. Por otra parte, al llevar a cabo la evacuación de **PhCHO@8** (**PhCHO@8ev**) observamos que las bandas pertenecientes al benzaldehído, si bien no

desaparecen por completo, experimentan una disminución importante en su intensidad, lo que indica que el benzaldehído se ha evacuado parcialmente.

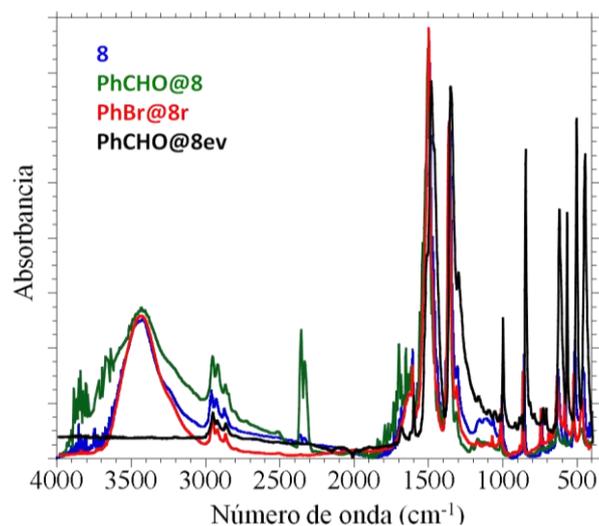


Figura 4.21. Espectros IR en el intervalo $4000-400\text{ cm}^{-1}$ de los compuestos **8**, **PhCHO@8**, **PhBr@8r** y **PhCHO@8ev**.

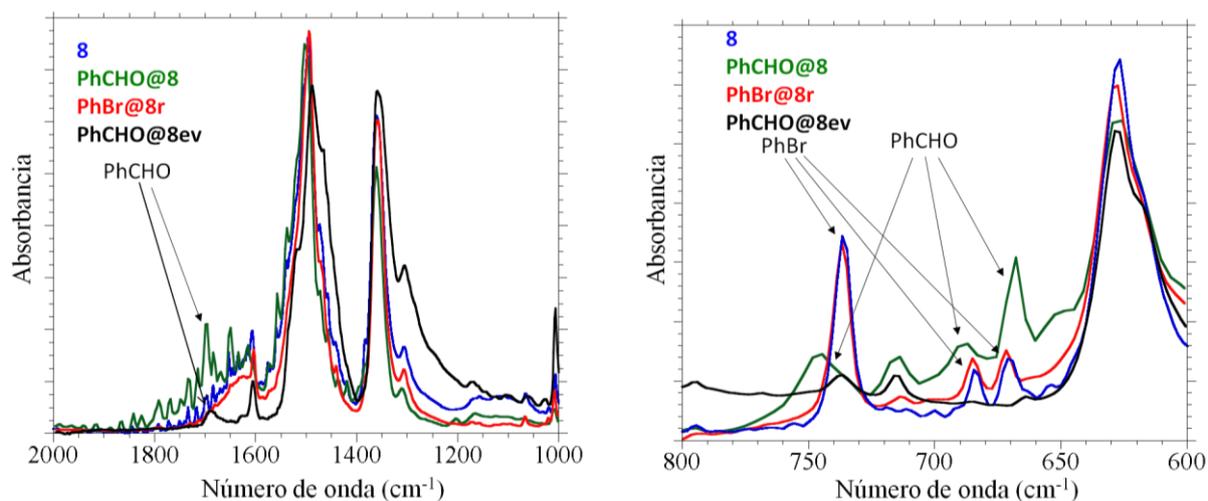


Figura 4.22. Espectros IR en el intervalo $2000-1000\text{ cm}^{-1}$ (izquierda) y $800-600\text{ cm}^{-1}$ (derecha) de los compuestos **8**, **PhCHO@8**, **PhBr@8r** y **PhCHO@8ev**.

Tabla 4.10. Asignación de las principales bandas IR de los compuestos **8**, **PhCHO@8**, **PhBr@8r** y **PhCHO@8ev**.

Banda	8 (C ₆ H ₅ Br)	PhCHO@8	PhBr@8r	PhCHO@8ev
$\nu(\text{C-H})$	2959/2929/2873	2962/2927/2875	2960/2930/2872	2963/2933/2877
$\nu(\text{C=O})^1$	-	1698	-	1697
$\nu(\text{C=O})$	1606	1617	1606	1611
$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C-O})$	1496	1503	1496	1491
$\delta(\text{C-H})$	1382	1383	1381	-
$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O})$	1362	1361	1360	1363
$\delta(\text{C-X})$	858	856	858	856
$\delta(\text{C-H})^1$	736/684/670	746/712/688/666	736/685/671	739/714
$\rho(\text{C-X})$	576	576	576	579

¹Banda asociada al disolvente.

Si analizamos el proceso de intercambio de yodobenceno en **9** por nitrobenceno (**PhNO₂@9**), observamos que los espectros IR presentan variaciones que evidencian que el intercambio ha tenido lugar (Figuras 4.23 y 4.24 y Tabla 4.11). Estas variaciones se sitúan en el intervalo 660-740 cm⁻¹, lugar en el que se ubican las bandas $\delta(\text{C-H})$ pertenecientes a los derivados del benceno. Por otro lado, el compuesto sometido al tratamiento térmico a bajas presiones (**PhNO₂@9ev**), presenta una disminución muy importante en la intensidad de las bandas asociadas al nitrobenceno (Figuras 4.23 y 4.24 y Tabla 4.11), Por tanto, podemos confirmar que en este material la eliminación del disolvente del interior de los canales ha tenido lugar de manera exitosa.

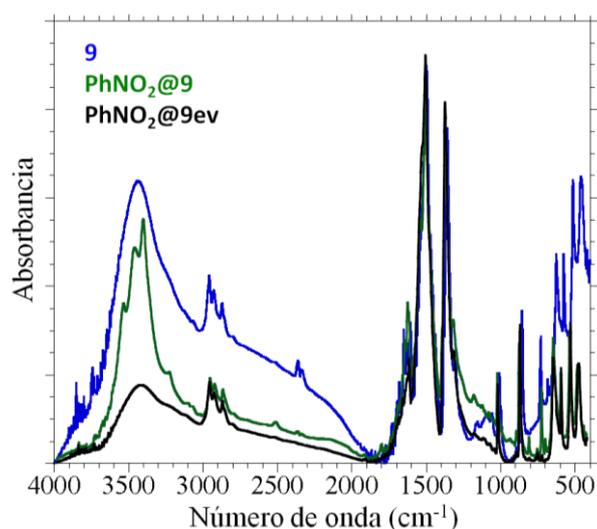


Figura 4.23. Espectros IR en el intervalo 4000-400 cm⁻¹ de los compuestos **9**, **PhNO₂@9** y **PhNO₂@9ev**.

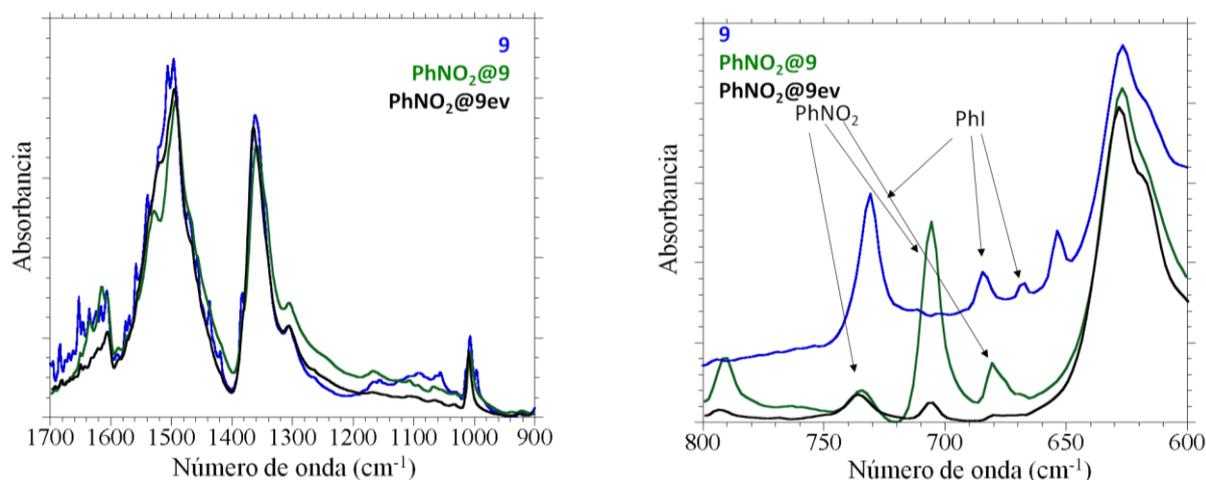


Figura 4.24. Espectros IR en el intervalo 1700-900 cm^{-1} (izquierda) y 800-600 cm^{-1} (derecha) de los compuestos **9**, **PhNO₂@9** y **PhNO₂@9ev**.

Tabla 4.11. Asignación de las principales bandas IR de los compuestos **9**, **PhNO₂@9** y **PhNO₂@9ev**.

Banda	9 (C ₆ H ₅ I)	PhNO₂@9	PhNO₂@9ev
$\nu(\text{C-H})$	2960/2928/2873	2961/2930/2873	2960/2930/2874
$\nu(\text{C=O})$	1607	1616	1608
$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C-O})$	1496	1495	1497
$\delta(\text{C-H})$	1383	1385	-
$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O})$	1361	1360	1364
$\delta(\text{C-X})$	858	858	857
$\delta(\text{C-H})^1$	731/684/667	734/705/680	736/705
$\rho(\text{C-X})$	576	576	577

¹Banda asociada al disolvente.

Si nos fijamos ahora en **11** y **PhBr@11**, compuestos en los que se ha realizado la sustitución de benzonitrilo por bromobenceno, observamos que los espectros IR correspondientes evidencian que la sustitución de un disolvente por otro ha tenido lugar de manera exitosa (Figuras 4.25 y 4.26 y Tabla 4.12). La prueba más clara en este aspecto la constituye la desaparición de la banda $\nu(\text{CN})$ del benzonitrilo, situada a 2225 cm^{-1} , cuando se lleva a cabo la sustitución de este disolvente por bromobenceno. Además, debemos mencionar que las bandas $\delta(\text{C-H})$ pertenecientes a los derivados del benceno y ubicadas en el intervalo 670-760 cm^{-1} presentan variaciones en su posición debidas a la modificación del disolvente. No obstante, el compuesto evacuado, **PhBr@11ev**, apenas presenta una pequeña disminución en la intensidad de las bandas relativas al bromobenceno (Figuras 4.25 y 4.26 y Tabla 4.12), lo que indica que en este caso la cantidad de disolvente eliminada del interior de los canales del compuesto ha sido relativamente pequeña.

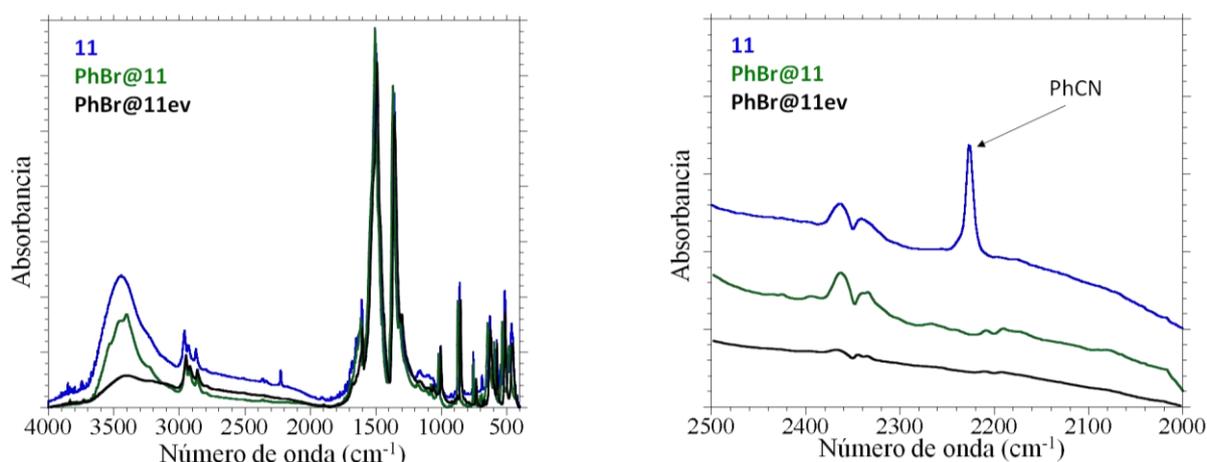


Figura 4.25. Espectros IR en el intervalo $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (izquierda) y $2500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ (derecha) de los compuestos **11**, **PhBr@11** y **PhBr@11ev**.

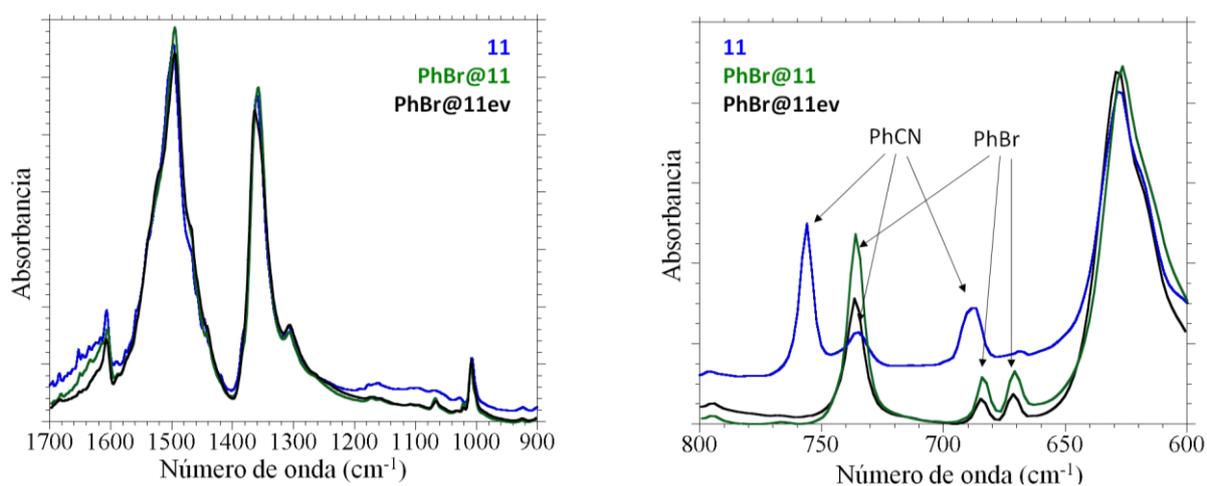


Figura 4.26. Espectros IR en el intervalo $1700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (izquierda) y $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (derecha) de los compuestos **11**, **PhBr@11** y **PhBr@11ev**.

Tabla 4.12. Asignación de las principales bandas IR de los compuestos **11**, **PhBr@11** y **PhBr@11ev**.

Banda	11 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$)	PhBr@11	PhBr@11ev
$\nu(\text{C-H})$	2962/2931/2873	2960/2930/2873	2960/2931/2873
$\nu(\text{CN})^1$	2227	-	-
$\nu(\text{C=O})$	1607	1607	1608
$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C-O})$	1497	1495	1494
$\delta(\text{C-H})$	1383	1383	-
$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O})$	1360	1358	1363
$\delta(\text{C-X})$	858	858	858
$\delta(\text{C-H})^1$	755/734/687	736/684/672	736/685/671
$\rho(\text{C-X})$	577	576	576

¹Banda asociada al disolvente.

El caso de **12** y **PhCl@12**, compuestos en los que se ha intercambiado nitrobenzono por clorobenceno, presenta también cambios visibles en el infrarrojo (Figuras 4.27 y 4.28 y Tabla 4.13). Observamos en esta pareja de compuestos que el cambio de nitrobenzono por clorobenceno lleva asociado un desplazamiento en las bandas $\delta(\text{C-H})$, situadas en el intervalo $680\text{-}740\text{ cm}^{-1}$ y características de cada derivado del benceno en particular. Además, el compuesto resultante del ensayo de evacuación, **PhCl@12ev**, presenta un espectro IR en el que las bandas pertenecientes al derivado del benceno han desaparecido prácticamente, con la única excepción de una pequeña señal a 740 cm^{-1} (Figuras 4.27 y 4.28 y Tabla 4.13).

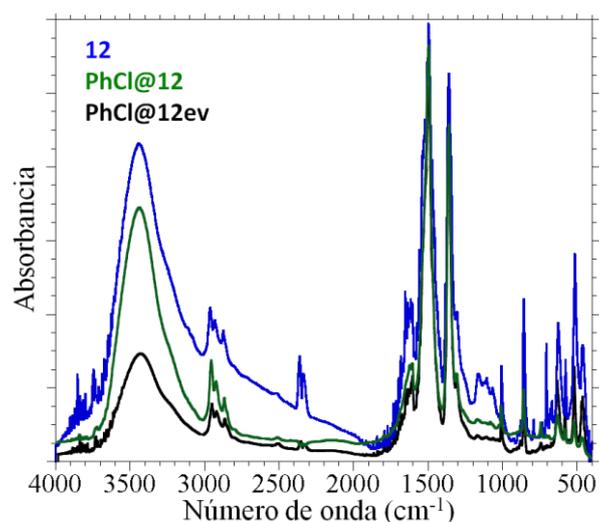


Figura 4.27. Espectros IR en el intervalo $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ de los compuestos **12**, **PhCl@12** y **PhCl@12ev**.

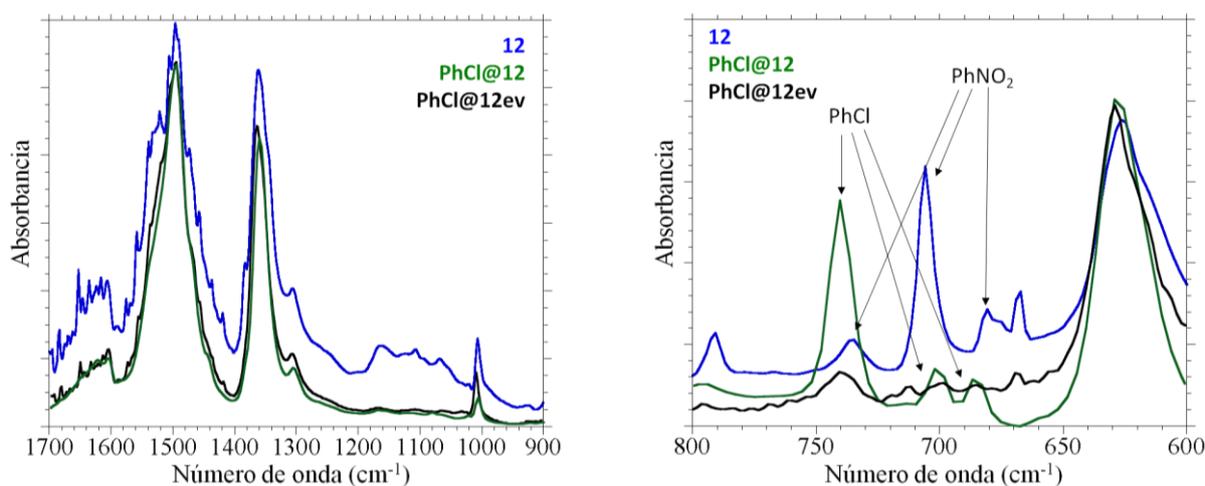


Figura 4.28. Espectros IR en el intervalo $1700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (izquierda) y $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (derecha) de los compuestos **12**, **PhCl@12** y **PhCl@12ev**.

Tabla 4.13. Asignación de las principales bandas IR de los compuestos **12**, **PhCl@12** y **PhCl@12ev**.

Banda	12 (C ₆ H ₅ NO ₂)	PhCl@12	PhCl@12ev
$\nu(\text{C-H})$	2963/2931/2873	2962/2931/2873	2961/2930/2875
$\nu(\text{C=O})$	1606	1607	1605
$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C-O})$	1495	1496	1497
$\delta(\text{C-H})$	1383	-	-
$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O})$	1361	1360	1363
$\delta(\text{C-X})$	857	855	858
$\delta(\text{C-H})^1$	736/705/681	741/702/686	740
$\rho(\text{C-X})$	577	577	577

¹Banda asociada al disolvente.

3.4 Análisis termogravimétrico (ATG)

Las medidas de ATG muestran, en todos los casos, una pérdida de masa inicial debida a la pérdida de las moléculas de disolvente contenidas en el interior de los canales hexagonales. Dicha pérdida se produce en un intervalo de temperaturas que se inicia a los 30 °C y se extiende en algunos casos hasta los 300 °C. Después, se observa la aparición de una llanura de estabilización seguida de una abrupta caída a temperaturas superiores a 300 °C, debido a la descomposición térmica de las redes (Figuras 4.29 y anexo del Capítulo 4).

El análisis detallado de los termogramas permite obtener diferentes conclusiones. En primer lugar, apreciamos que, tras efectuar los diferentes intercambios, el número de moléculas de disolvente por fórmula unidad difiere del número de moléculas presentes antes de efectuar el intercambio (Tablas 4.14-4.16). Esto quiere decir que cada molécula no es necesariamente reemplazada por otra. Sin embargo, podemos observar algunas tendencias basadas en la capacidad de los disolventes para establecer interacciones con la red. Observamos que el benzaldehído y el nitrobenzeno son los disolventes que entran en mayor cantidad tras el proceso de intercambio, seguidos por el benzonitrilo y, en último lugar, los halobencenos (Tabla 4.15). En el caso del benzaldehído, la presencia de dos moléculas por fórmula unidad se puede explicar si consideramos su capacidad para coordinarse a los iones Mn(II) de la red. En el caso del nitrobenzeno, el elevado momento dipolar del disolvente podría conducir a la formación de interacciones dipolares con la red, proporcionando de este modo una estabilización adicional. Algo similar ocurre en el caso del benzonitrilo, cuyas formas resonantes originan una molécula con marcada polaridad que podría interactuar más eficientemente con los ligandos anilato. Los halobencenos, aunque polares, no lo son tanto como los anteriores, pues carecen de formas resonantes que ayuden a estabilizar la separación de cargas de la misma manera que en los disolventes anteriores.

Por otra parte, encontramos también que el número de moléculas de un disolvente en particular que entra en los canales de la red en los intercambios no siempre coincide con el número de moléculas, de ese mismo disolvente, que entraron durante la síntesis original (en tubos de difusión lenta). En concreto, observamos que, para un disolvente determinado, el número de moléculas que entran en la estructura en el proceso de intercambio es siempre igual o mayor (salvo en el caso de **PhCN@6**) al número de moléculas que entraron en el proceso de síntesis original (Tabla 4.16). Esto se puede justificar si consideramos que durante el proceso de intercambio el derivado del benceno está presente en un gran exceso como único disolvente en el medio (a diferencia de lo que ocurre durante la síntesis original en *layering*) y, además, se renueva a diario con el fin de garantizar que el proceso de intercambio ocurra con el mayor rendimiento posible. Estas condiciones serían mucho más favorables para la entrada de moléculas de disolvente que las que tienen lugar en la síntesis inicial. La discrepancia observada en el caso de **PhCN@6** podría justificarse mediante consideraciones de tipo experimental como, por ejemplo, un tamaño de partícula más grueso que haya dificultado la entrada del disolvente en el material.

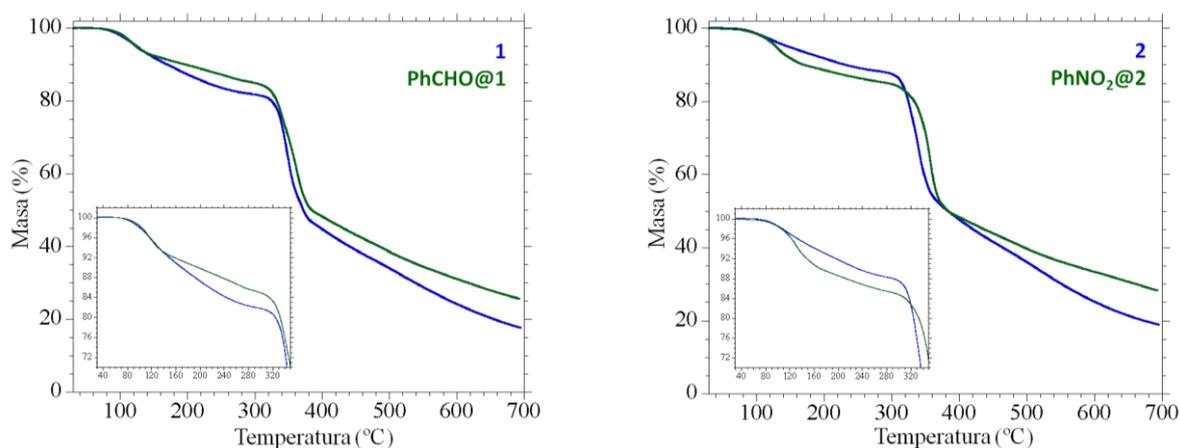


Figura 4.29. Análisis termogravimétrico de los compuestos **1** y **PhCHO@1** (izquierda) y **2** y **PhNO₂@2** (derecha).

Tabla 4.14. Pérdida de masa experimental y calculada para los compuestos **1, 2, 4-9, 11, 12** y sus respectivos compuestos intercambiados.

Compuesto	Intervalo de temperatura (°C)	Pérdida de masa experimental (%)	Disolvente	Pérdida de masa calculada (%)
1	30-280	18.1	1.75 C ₆ H ₅ Br	18.2
PhCHO@1	30-290	15.0	2 C ₆ H ₅ CHO	14.7
2	30-290	7.8	1 C ₆ H ₅ Cl	8.3
PhNO₂@2	30-290	14.9	2 C ₆ H ₅ NO ₂	16.6
PhCHO@2	30-250	12.8	2 C ₆ H ₅ CHO	14.7
4	30-190	6.9	1 C ₆ H ₅ CH ₃	6.9
PhI@4	30-280	19.9	1.5 C ₆ H ₅ I	18.6
5	30-190	13.2	2 C ₆ H ₅ CN	14.3
PhCl@5	30-250	12.6	1.5 C ₆ H ₅ Cl	12.0
6	30-270	14.5	2 C ₆ H ₅ NO ₂	16.6
PhCN@6	30-180	4.2	0.5 C ₆ H ₅ CN	4.0
7	30-200	10.8	1 C ₆ H ₅ Cl	10.4
PhCHO@7	30-280	17.3	2 C ₆ H ₅ CHO	17.9
8	30-250	22.0	1.5 C ₆ H ₅ Br	19.5
PhCN@8	30-280	16.0	2 C ₆ H ₅ CN	17.5
PhCHO@8	30-270	17.6	2 C ₆ H ₅ CHO	17.9
9	30-200	16.6	1 C ₆ H ₅ I	17.4
PhNO₂@9	30-290	19.5	2 C ₆ H ₅ NO ₂	20.2
11	30-250	16.8	2 C ₆ H ₅ CN	17.5
PhBr@11	30-240	22.3	2 C ₆ H ₅ Br	24.5
12	30-220	20.7	2 C ₆ H ₅ NO ₂	20.2
PhCl@12	30-280	16.0	1.75 C ₆ H ₅ Cl	16.9

Tabla 4.15. Comparación del número de moléculas de cada disolvente tras el proceso de intercambio.

Disolvente	Compuestos con C ₆ O ₄ Cl ₂ ²⁻	Compuestos con C ₆ O ₄ Br ₂ ²⁻
C ₆ H ₅ CHO	2	2
C ₆ H ₅ NO ₂	2	2
C ₆ H ₅ CN	2	0.5
C ₆ H ₅ Cl	1.75	1.5
C ₆ H ₅ Br	2	-
C ₆ H ₅ I	-	1.5

Tabla 4.16. Moléculas de cada disolvente presentes en la estructura de los compuestos según el método de introducción.

Disolvente/Ligando	Síntesis original	Intercambio
$C_6H_5CHO/C_6O_4Cl_2^{2-}$	2	2
$C_6H_5NO_2/C_6O_4Cl_2^{2-}$	2	2
$C_6H_5CN/C_6O_4Cl_2^{2-}$	2	2
$C_6H_5Cl/C_6O_4Cl_2^{2-}$	1	1.75
$C_6H_5Br/C_6O_4Cl_2^{2-}$	1.5	2
$C_6H_5CHO/C_6O_4Br_2^{2-}$	2	2
$C_6H_5NO_2/C_6O_4Br_2^{2-}$	2	2
$C_6H_5CN/C_6O_4Br_2^{2-}$	2	0.5
$C_6H_5Cl/C_6O_4Br_2^{2-}$	1	1.5
$C_6H_5I/C_6O_4Br_2^{2-}$	1	1.5

3.5 Propiedades Magnéticas

Las medidas de las propiedades magnéticas muestran que los procesos de intercambio y evacuación de los disolventes derivados del benceno conducen a cambios significativos en las propiedades magnéticas de todos los compuestos presentados en este capítulo.

Podemos ver, en primer lugar, que los valores de $\chi_m T$ a temperatura ambiente se encuentran en todos los casos en el intervalo esperado para un ión Cr(III) con $S = 3/2$ y un ión Mn(II) con $S = 5/2$ y $g = 2$ (alrededor de $6.25 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) (Figuras 4.30-4.35). Cuando descendemos la temperatura, el producto $\chi_m T$ desciende hasta alcanzar un mínimo seguido por un brusco incremento del valor de $\chi_m T$ a temperaturas inferiores. Este comportamiento indica que el acoplamiento Mn-Cr es antiferromagnético y, por tanto, todos los compuestos presentan ordenamiento magnético a largo alcance a bajas temperaturas. Podemos deducir, en base a lo anterior, que los procesos de intercambio y evacuación del disolvente no conllevan la pérdida de este comportamiento magnético en las redes estudiadas.

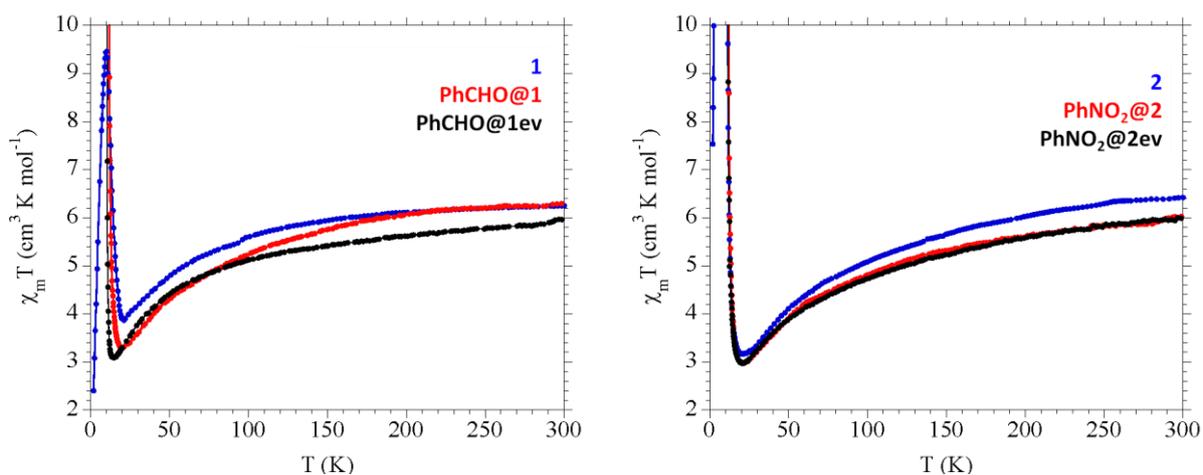


Figura 4.30. Variación de $\chi_m T$ con la temperatura para los compuestos **1**, PhCHO@1, PhCHO@1ev (izquierda) y para los compuestos **2**, PhNO₂@2 y PhNO₂@2ev (derecha).

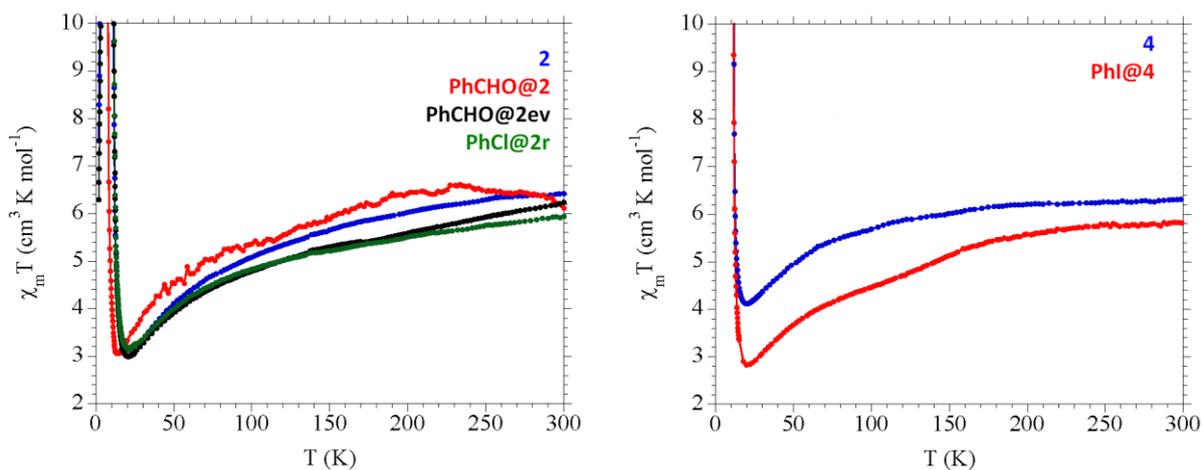


Figura 4.31. Variación de $\chi_m T$ con la temperatura para los compuestos **2**, PhCHO@2, PhCHO@2ev y PhCl@2r (izquierda) y para los compuestos **4** y PhI@4 (derecha).

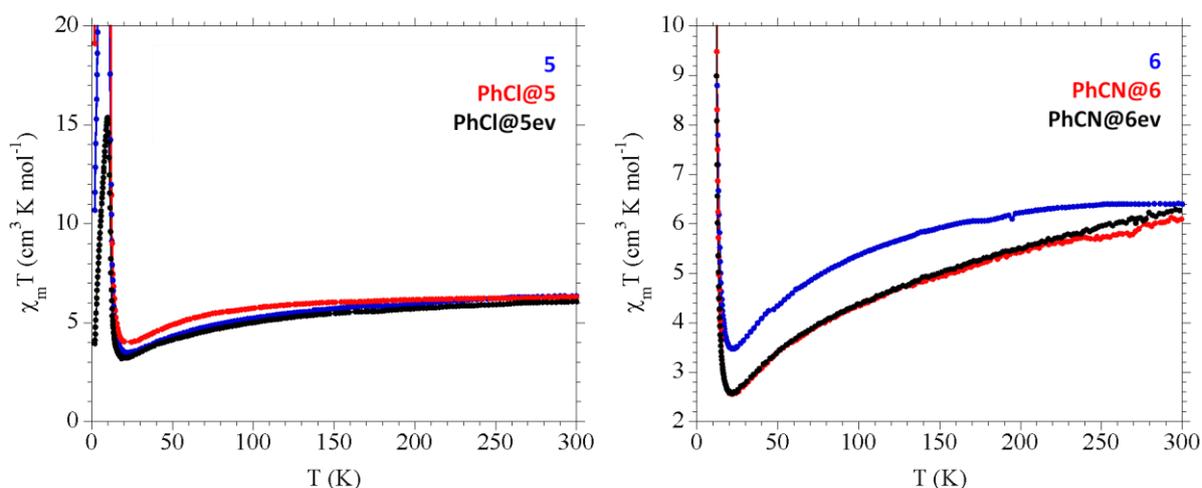


Figura 4.32. Variación de $\chi_m T$ con la temperatura para los compuestos 5, PhCl@5 y PhCl@5ev (izquierda) y para los compuestos 6, PhCN@6 y PhCN@6ev (derecha).

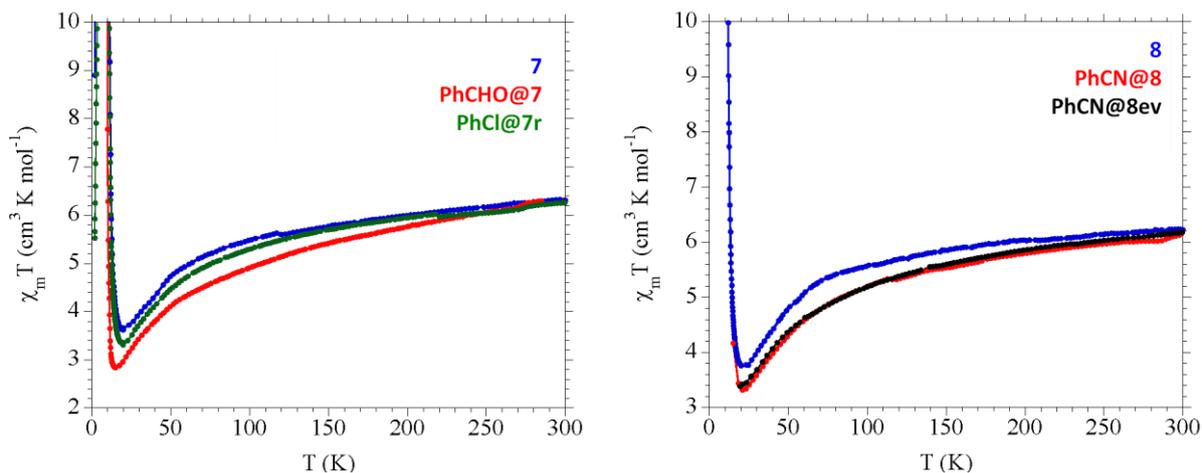


Figura 4.33. Variación de $\chi_m T$ con la temperatura para los compuestos 7, PhCHO@7 y PhCl@7r (izquierda) y para los compuestos 8, PhCN@8 y PhCN@8ev (derecha).

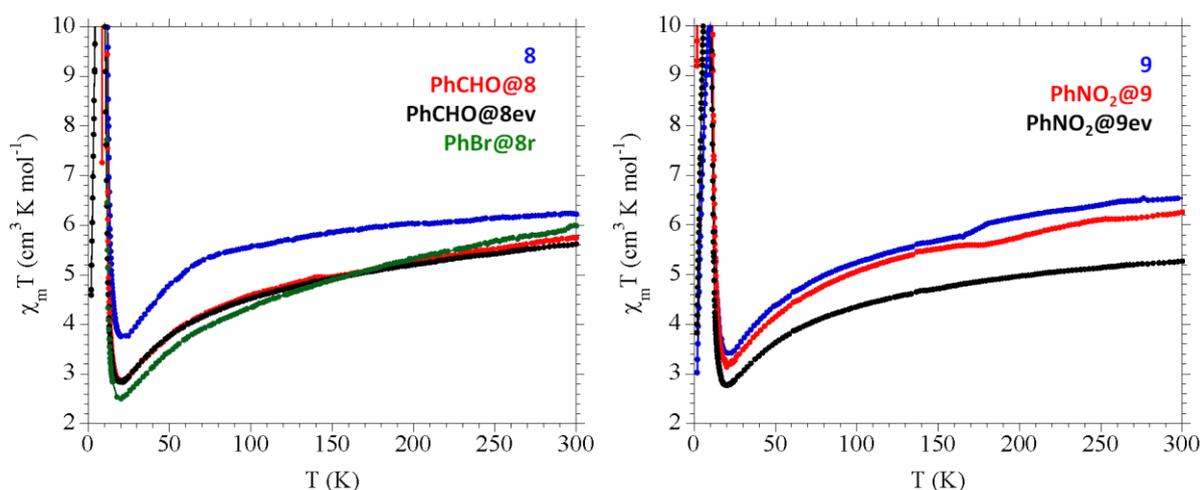


Figura 4.34. Variación de $\chi_m T$ con la temperatura para los compuestos **8**, **PhCHO@8**, **PhCHO@8ev** y **PhBr@8r** (izquierda) y para los compuestos **9**, **PhNO₂@9** y **PhNO₂@9ev** (derecha).

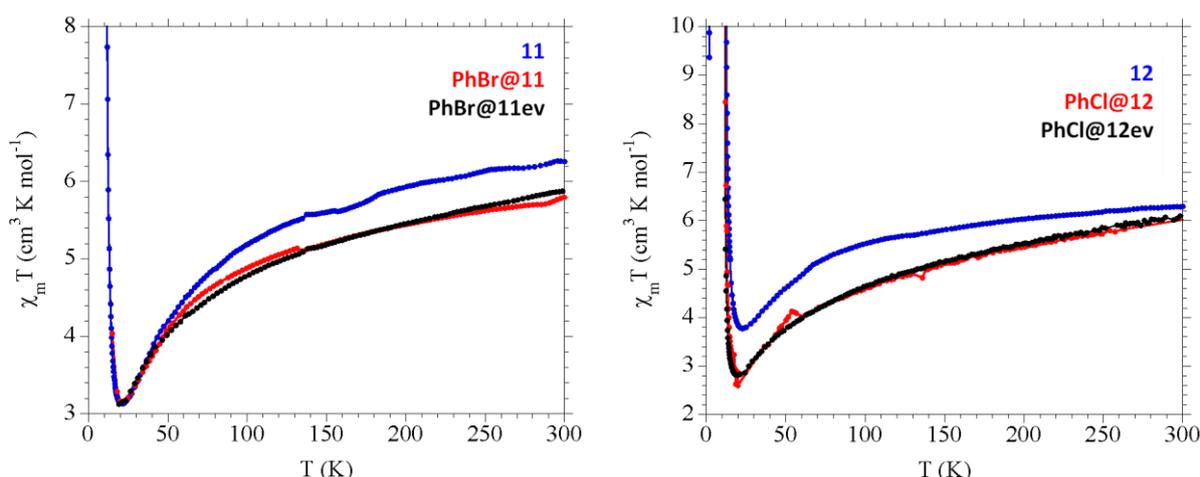


Figura 4.35. Variación de $\chi_m T$ con la temperatura para los compuestos **11**, **PhBr@11** y **PhBr@11ev** (izquierda) y para los compuestos **12**, **PhCl@12** y **PhCl@12ev** (derecha).

Por otro lado, se llevaron a cabo para todos los compuestos medidas de magnetización isoterma a 2 K con el fin de obtener una confirmación adicional de la presencia del ordenamiento ferrimagnético en las redes estudiadas (Figuras 4.36-4.48 y Tablas 4.17-4.28). Como veremos a continuación, estas medidas muestran que los distintos compuestos presentan ciclos de histéresis con valores de campo coercitivo que dependen del disolvente presente en el interior de los canales hexagonales.

Finalmente, llevamos a cabo también medidas de susceptibilidad magnética (AC) con campo oscilante con el objetivo de obtener valores precisos para las temperaturas de ordenamiento de los distintos compuestos (Figuras 4.36-4.48 y Tablas 4.17-4.28). Como

veremos a continuación, los valores de T_C de las redes estudiadas también varían en función del disolvente presente en el interior de los canales hexagonales.

Así pues, en el caso de **1** (con C_6H_5Br), **PhCHO@1** y **PhCHO@1ev** (Figura 4.36 y Tabla 4.17), observamos que el intercambio de bromobenceno por benzaldehído provoca un aumento en el campo coercitivo del material así como una disminución considerable en el valor de T_C . De hecho, podemos ver que la temperatura de ordenamiento de la fase intercambiada (**PhCHO@1**) coincide aproximadamente con la del compuesto con benzaldehído original (**16**) (Tabla 4.17), lo que constituye una prueba adicional de que el benzaldehído ha entrado en la estructura y se ha coordinado a los iones de Mn(II) con el consiguiente descenso en el valor de T_C .

Si pasamos ahora a analizar los resultados obtenidos para **PhCHO@1ev**, que según su espectro IR fue evacuado sólo parcialmente (Figuras 4.5 y 4.6 y Tabla 4.2), observamos que el valor de campo coercitivo aumenta todavía más tras el proceso de eliminación del disolvente. En lo referente a la T_C , vemos que, aunque mucho más débil, se observa una señal a 6.8 K, característica de la fase con benzaldehído coordinado (compuesto $(NBu_4)[MnCr(C_6O_4Br_2)_3(C_6H_5CHO)] \cdot C_6H_5CHO$ (**16**), Capítulo 2), lo que indica que tenemos una pequeña cantidad remanente de dicho disolvente coordinado. La señal más intensa, que aparece a 11.0 K, corresponde a la fase donde el Mn(II) ha perdido la molécula de benzaldehído coordinada, tal y como ocurre en los compuestos del capítulo 1, donde no hay benzaldehído coordinado y la T_C es de unos 10-11 K en todos los casos. Que el compuesto evacuado presente una T_C superior a **1**, aun en ausencia de disolventes que cedan densidad electrónica al anilato, se puede explicar mediante consideraciones de tipo estructural (ya comentadas en el capítulo 3) como un alineamiento de los metales con el plano del anilato que daría lugar a un acoplamiento más intenso entre los centros metálicos de la red.

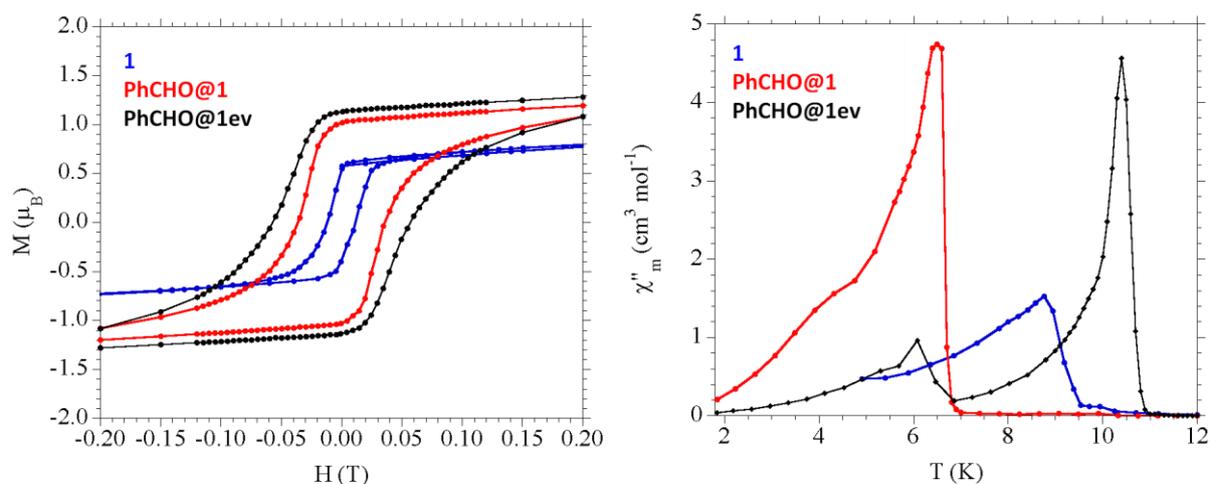
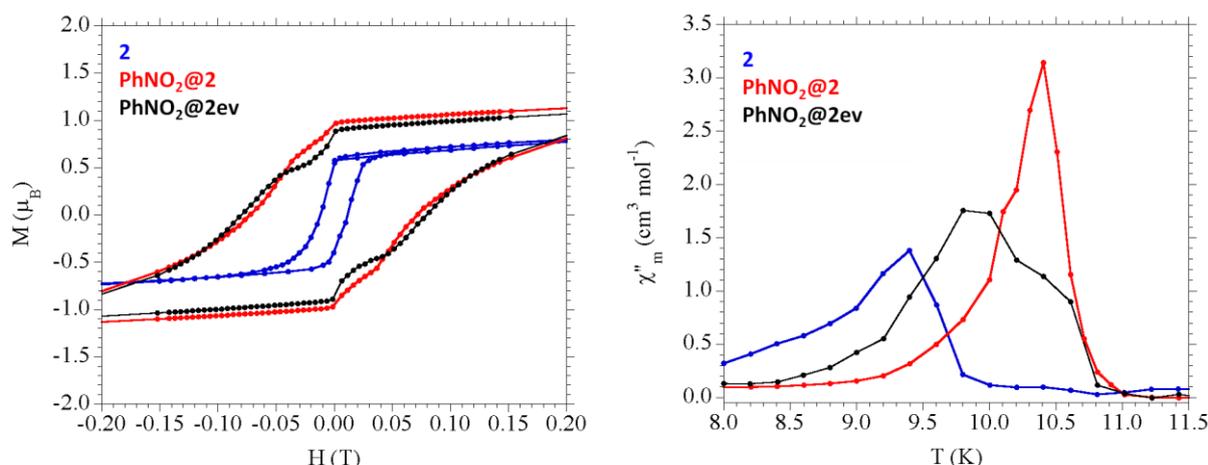


Figura 4.36. Magnetización isoterma a 2 K (*izquierda*) y variación con la temperatura de la susceptibilidad magnética fuera de fase a 10 Hz (*derecha*) de los compuestos **1**, **PhCHO@1** y **PhCHO@1ev**.

Tabla 4.17. Propiedades magnéticas de los compuestos **1**, **16**, **PhCHO@1** y **PhCHO@1ev**.

Compuesto	Disolvente	Campo coercitivo (mT)	T_C (K)
1	C ₆ H ₅ Br	12	9.6
16	C ₆ H ₅ CHO	20	6.9
PhCHO@1	C ₆ H ₅ CHO	36	6.8
PhCHO@1ev	-	58	6.8 / 11.0

En los compuestos **2** (con C₆H₅Cl), **PhNO₂@2** y **PhNO₂@2ev**, encontramos de nuevo que, al llevar a cabo los procesos de sustitución de un disolvente por otro (clorobenceno por nitrobenzono en este caso) y su evacuación, el valor de campo coercitivo aumenta con cada tratamiento (Figura 4.37 y Tabla 4.18). En lo referente a la T_C , vemos que al cambiar el clorobenceno por nitrobenzono se produce un incremento en el valor de T_C , como cabría esperar si observamos las T_C de los compuestos con clorobenceno y nitrobenzono originales (**2** y **6** respectivamente, capítulo 1) (Tabla 4.18). Al llevar a cabo el proceso de evacuación, se produce una disminución de apenas 0.1 K en la temperatura de ordenamiento. Aunque pequeña, esta disminución confirma el comportamiento esperado, según el cual las moléculas de disolvente contribuyen a elevar la T_C de las redes mediante la cesión electrónica a los ligandos a través de los cuales se da el acoplamiento magnético.

**Figura 4.37.** Magnetización isoterma a 2 K (*izquierda*) y variación con la temperatura de la susceptibilidad magnética fuera de fase a 10 Hz (*derecha*) de los compuestos **2**, **PhNO₂@2** y **PhNO₂@2ev**.**Tabla 4.18.** Propiedades magnéticas de los compuestos **2**, **6**, **PhNO₂@2** y **PhNO₂@2ev**.

Compuesto	Disolvente	Campo coercitivo (mT)	T_C (K)
2	C ₆ H ₅ Cl	12	10.0
6	C ₆ H ₅ NO ₂	58	11.1
PhNO₂@2	C ₆ H ₅ NO ₂	71	11.0
PhNO₂@2ev	-	81	10.9

Si estudiamos ahora los compuestos **2** (con C₆H₅Cl), **PhCHO@2**, **PhCHO@2ev** y **PhCl@2r** (Figura 4.38 y Tabla 4.19), vemos de nuevo en las medidas de magnetización isoterma a 2 K que cada tratamiento llevado a cabo en el material produce un ensanchamiento de la histéresis y, por tanto, un valor de campo coercitivo cada vez mayor. En lo referente a las temperaturas de ordenamiento, la sustitución del clorobenceno por benzaldehído conduce a la esperada disminución en el valor de T_c como consecuencia de la coordinación del benzaldehído, tal y como se observa en el compuesto análogo con benzaldehído coordinado que fue descrito en el capítulo 2: (NBu₄)[MnCr(C₆O₄Br₂)₃(C₆H₅CHO)]·C₆H₅CHO (**16**). Una vez evacuado el disolvente (**PhCHO@2ev**) se produce un nuevo incremento en la temperatura de ordenamiento (con valores incluso superiores a los de **2**, de nuevo seguramente a causa de factores estructurales), lo que indica que el benzaldehído coordinado al Mn(II) también se elimina con la evacuación. Al reintroducir el clorobenceno en la muestra intercambiada (**PhCl@2r**), vemos que la T_c es también mayor a la del compuesto **2**. En este caso, dado que la síntesis por inmersión supone un mayor rendimiento en la introducción de disolventes en los canales hexagonales que la síntesis por difusión lenta, podemos afirmar que esta mayor temperatura de ordenamiento está provocada por la presencia de un número mayor de moléculas de clorobenceno que en la muestra original.

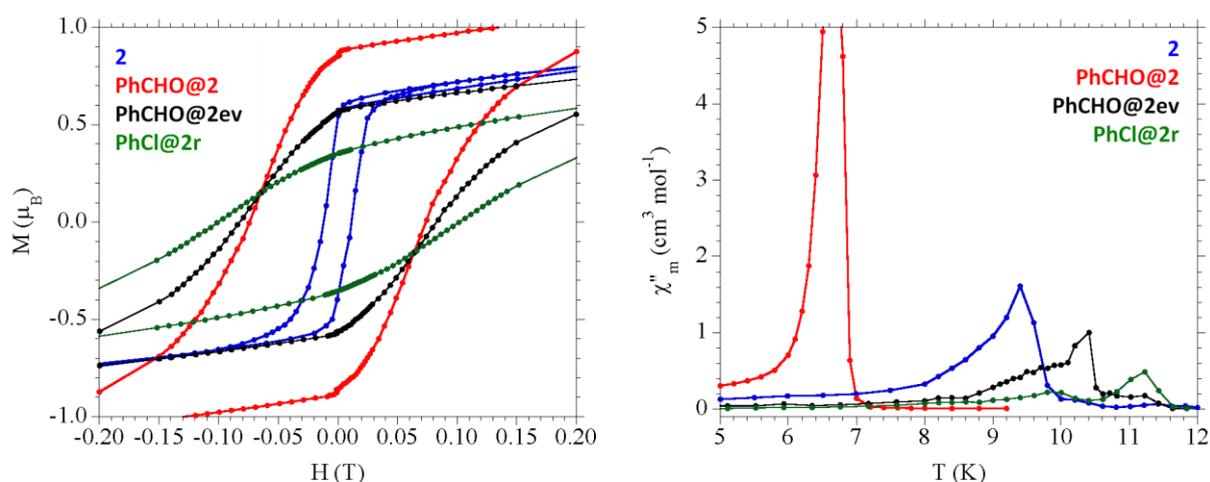
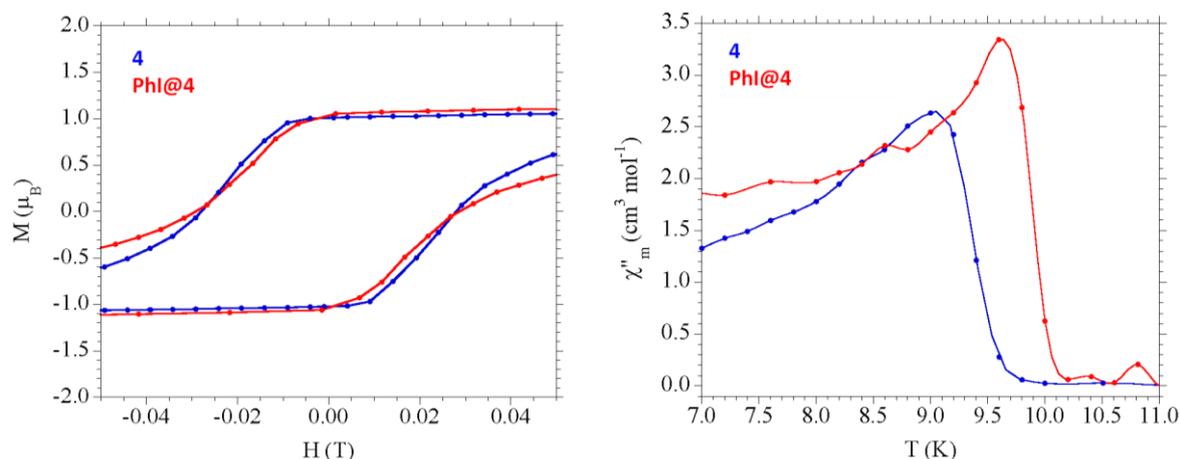


Figura 4.38. Magnetización isoterma a 2 K (*izquierda*) y variación con la temperatura de la susceptibilidad magnética fuera de fase a 10 Hz (*derecha*) de los compuestos **2**, **PhCHO@2**, **PhCHO@2ev** y **PhCl@2r**.

Tabla 4.19. Propiedades magnéticas de los compuestos **2**, **16**, **PhCHO@2**, **PhCHO@2ev** y **PhCl@2r**.

Compuesto	Disolvente	Campo coercitivo (mT)	T_c (K)
2	C ₆ H ₅ Cl	12	10.0
16	C ₆ H ₅ CHO	20	6.9
PhCHO@2	C ₆ H ₅ CHO	74	7.2
PhCHO@2ev	-	84	10.6
PhCl@2r	C ₆ H ₅ Cl	102	11.6

En los compuestos **4** (con C₆H₅CH₃) y **PhI@4** (Figura 4.39 y Tabla 4.20), vemos que al intercambiar el tolueno (inicialmente presente en **4**) por yodobenceno, se produce un incremento ligero en el campo coercitivo de la muestra. Por otro lado, la T_c experimenta también una subida que está de acuerdo con el comportamiento observado para las fases con tolueno y yodobenceno (compuestos **4** y **3**, respectivamente del capítulo 1) (Tabla 4.20).

**Figura 4.39.** Magnetización isoterma a 2 K (*izquierda*) y variación con la temperatura de la susceptibilidad magnética fuera de fase a 10 Hz (*derecha*) de los compuestos **4** y **PhI@4**.**Tabla 4.20.** Propiedades magnéticas de los compuestos **4**, **3** y **PhI@4**.

Compuesto	Disolvente	Campo coercitivo (mT)	T_c (K)
4	C ₆ H ₅ CH ₃	28	9.7
3	C ₆ H ₅ I	47	11.4
PhI@4	C ₆ H ₅ I	29	10.2

En los compuestos **5** (con C₆H₅CN), **PhCl@5** y **PhCl@5ev** (Figura 4.40 y Tabla 4.21), vemos de nuevo que el paso de un disolvente a otro así como el posterior proceso de evacuación llevan asociados variaciones en los ciclos de histéresis y, por tanto, en el campo coercitivo de los materiales. En lo que respecta a la T_c , vemos que el valor para la fase intercambiada por clorobenceno se sitúa entre los correspondientes a **5** y **2** (con benzonitrilo y clorobenceno, respectivamente) (Tabla 4.21). La introducción de clorobenceno en la estructura ha conducido, por tanto, al esperado descenso en la temperatura de

ordenamiento si tenemos en cuenta el comportamiento de cada uno de los disolventes. La T_c del material evacuado, **PhCl@5ev**, es inferior a la del compuesto intercambiado, como cabría esperar si consideramos el papel de los derivados del benceno en el acoplamiento magnético entre los iones metálicos.

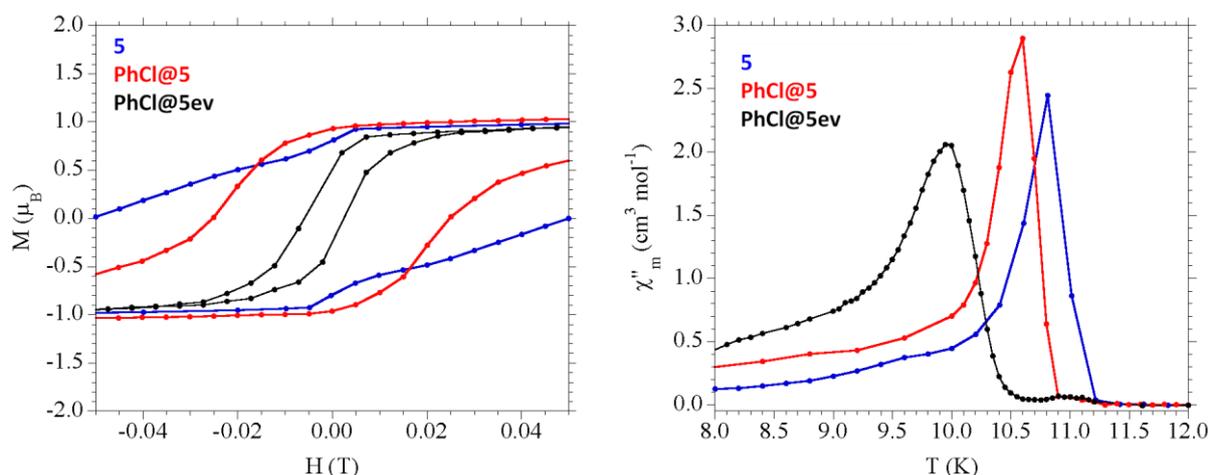


Figura 4.40. Magnetización isoterma a 2 K (*izquierda*) y variación con la temperatura de la susceptibilidad magnética fuera de fase a 10 Hz (*derecha*) de los compuestos **5**, **PhCl@5** y **PhCl@5ev**.

Tabla 4.21. Propiedades magnéticas de los compuestos **5**, **2**, **PhCl@5** y **PhCl@5ev**.

Compuesto	Disolvente	Campo coercitivo (mT)	T_c (K)
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	52	11.2
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	12	10.0
PhCl@5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	25	10.9
PhCl@5ev	-	6	10.5

En los compuestos **6** (con $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$), **PhCN@6** y **PhCN@6ev**, vemos que se produce una disminución en el campo coercitivo de las muestras tras llevar a cabo la sustitución del nitrobenzenceno por benzonitrilo, así como tras efectuar el tratamiento a altas temperaturas y bajas presiones con el fin de eliminar las moléculas de disolvente (Figura 4.41 y Tabla 4.22). Por otra parte, las medidas de susceptibilidad AC muestran que al intercambiar el nitrobenzenceno por benzonitrilo se produce un ligero incremento en la T_c del material. Este comportamiento está en concordancia con el observado para las redes sintetizadas con estos disolventes en el capítulo 1 (compuestos **5** y **6**) (Tabla 4.22). Finalmente, la muestra evacuada, **PhCN@6ev** presenta una disminución en la T_c tal y como corresponde si consideramos el papel de los derivados del benceno en la modulación de la temperatura de ordenamiento de este tipo de redes.

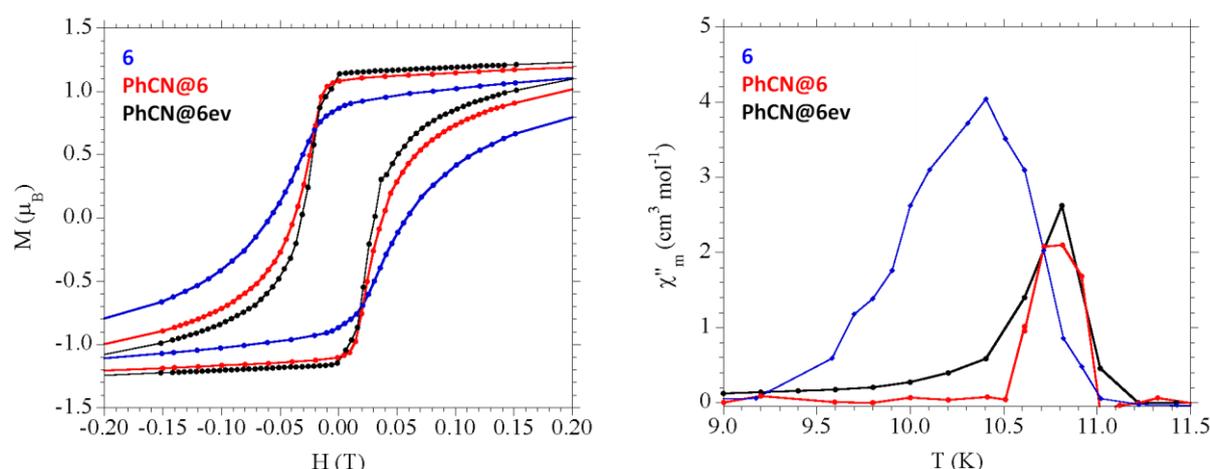


Figura 4.41. Magnetización isoterma a 2 K (*izquierda*) y variación con la temperatura de la susceptibilidad magnética fuera de fase a 10 Hz (*derecha*) de los compuestos **6**, **PhCN@6** y **PhCN@6ev**.

Tabla 4.22. Propiedades magnéticas de los compuestos **6**, **5**, **PhCN@6** y **PhCN@6ev**.

Compuesto	Disolvente	Campo coercitivo (mT)	T_c (K)
6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	58	11.1
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	52	11.2
PhCN@6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	38	11.2
PhCN@6ev	-	31	11.0

En los compuestos **7** (con $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$), **PhCHO@7** y **PhCl@7r** (Figura 4.42 y Tabla 4.23), vemos que al llevar a cabo la sustitución de clorobenceno por benzaldehído se produce una disminución en el campo coercitivo de la red, que vuelve a aumentar cuando restituimos el clorobenceno original. En lo referente a las medidas de susceptibilidad magnética con campo AC, vemos que el intercambio de clorobenceno por benzaldehído conduce a la esperada disminución en la T_c de la muestra a causa de la coordinación del benzaldehído. Cuando reintroducimos el clorobenceno en la red, la T_c vuelve a aumentar. Sin embargo, observamos la presencia de dos señales que pueden deberse a la existencia de fases en distinto estado de solvatación. Una tendría un número de moléculas de disolvente similar a la original mientras que la otra, dado que se ordena a una mayor temperatura, tendría un contenido superior.

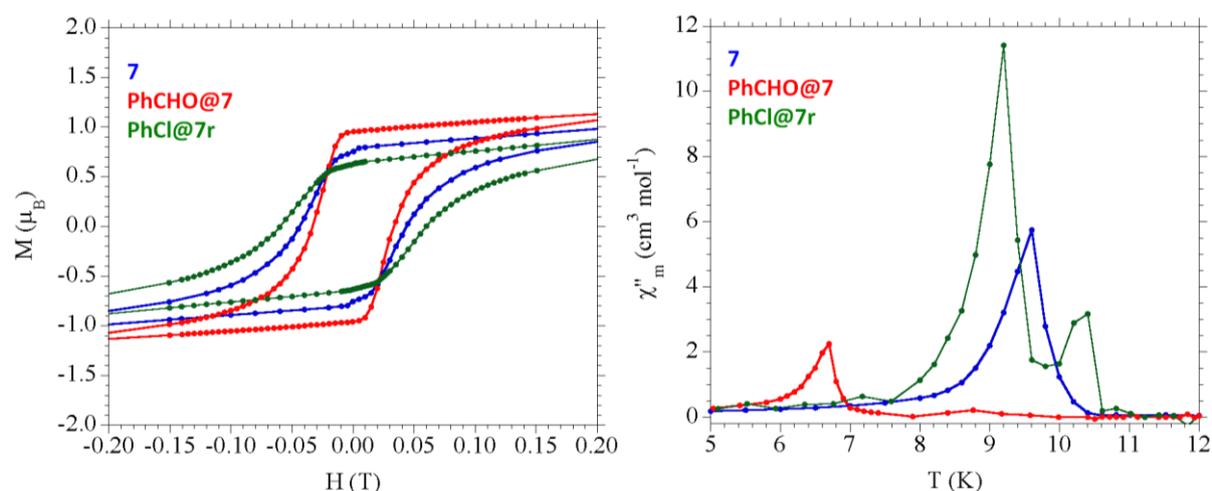


Figura 4.42. Magnetización isoterma a 2 K (*izquierda*) y variación con la temperatura de la susceptibilidad magnética fuera de fase a 10 Hz (*derecha*) de los compuestos **7**, **PhCHO@7** y **PhCl@7r**.

Tabla 4.23. Propiedades magnéticas de los compuestos **7**, **15**, **PhCHO@7** y **PhCl@7r**.

Compuesto	Disolvente	Campo coercitivo (mT)	T_C (K)
7	C ₆ H ₅ Cl	44	10.4
15	C ₆ H ₅ CHO	5	6.9
PhCHO@7	C ₆ H ₅ CHO	33	7.1
PhCl@7r	C ₆ H ₅ Cl	61	9.6 + 10.6

En los compuestos **8** (con C₆H₅Br), **PhCN@8** y **PhCN@8ev** (Figura 4.43 y Tabla 4.24), observamos que al intercambiar el bromobenceno por benzonitrilo hay una disminución en el campo coercitivo del material, que vuelve a aumentar cuando se efectúa el proceso de evacuación. La temperatura de ordenamiento también aumenta al realizar el intercambio de disolventes, siguiendo de este modo el comportamiento esperado para los disolventes implicados (Tabla 4.24). Por otra parte, el compuesto evacuado **PhCN@8ev** muestra una ligera disminución, como era de esperar, en el valor de T_C .

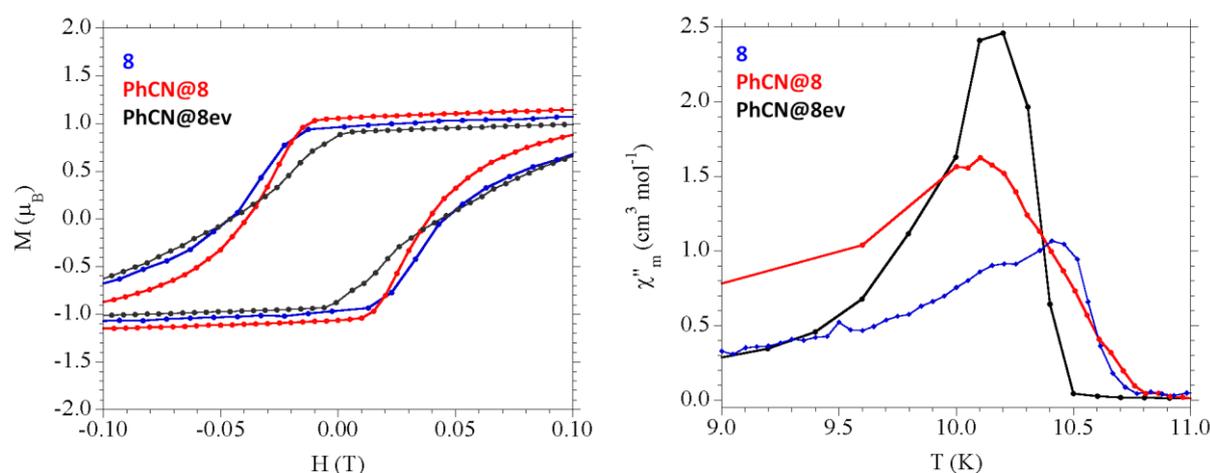


Figura 4.43. Magnetización isoterma a 2 K (izquierda) y variación con la temperatura de la susceptibilidad magnética fuera de fase a 10 Hz (derecha) de los compuestos **8**, **PhCN@8** y **PhCN@8ev**.

Tabla 4.24. Propiedades magnéticas de los compuestos **8**, **11**, **PhCN@8** y **PhCN@8ev**.

Compuesto	Disolvente	Campo coercitivo (mT)	T_C (K)
8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	45	10.6
11	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	19	11.0
PhCN@8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	39	10.8
PhCN@8ev	-	46	10.7

En los compuestos **8** (con $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$), **PhCHO@8**, **PhCHO@8ev** y **PhBr@8r** (Figura 4.44 y Tabla 4.25), vemos que se produce un incremento en el valor del campo coercitivo al pasar del compuesto con bromobenceno al de benzaldehído. Al evacuar la muestra, el campo coercitivo crece un poco más y, finalmente, al reintroducir el bromobenceno de partida, desciende ligeramente. En cuanto al valor de T_C , observamos que al intercambiar el bromobenceno por el benzaldehído, el valor de T_C más elevado se mantiene aproximadamente constante (incluso sube unas décimas). Sin embargo, aparece un hombro en la muestra intercambiada a valores alrededor de 9 K que es indicativo de la fase con benzaldehído coordinado, que se ordena a menos temperatura. Estos datos nos podrían estar indicando que tenemos una mezcla de fases en distinto estado de solvatación. Cuando evacuamos la muestra, como era de esperar, la temperatura de ordenamiento desciende. Y, en último lugar, al reintroducir el bromobenceno en el compuesto vemos que la temperatura de ordenamiento vuelve a crecer, siguiendo de este modo el comportamiento esperado. No obstante, vemos también una pequeña señal residual en valores comprendidos entre 7 y 8 K que podría deberse a una fracción todavía presente con moléculas de benzaldehído coordinadas en su estructura.

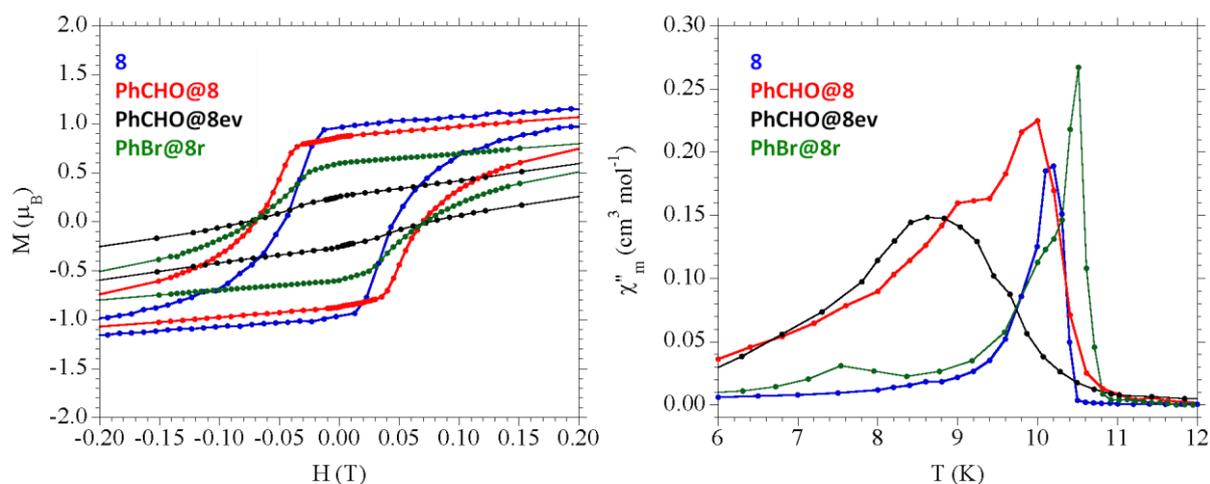


Figura 4.44. Magnetización isoterma a 2 K (*izquierda*) y variación con la temperatura de la susceptibilidad magnética fuera de fase a 10 Hz (*derecha*) de los compuestos **8**, **PhCHO@8**, **PhCHO@8ev** y **PhBr@8r**.

Tabla 4.25. Propiedades magnéticas de los compuestos **8**, **15**, **PhCHO@8**, **PhCHO@8ev** y **PhBr@8r**.

Compuesto	Disolvente	Campo coercitivo (mT)	T_C (K)
8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	45	10.7
15	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	5	6.9
PhCHO@8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	70	10.9
PhCHO@8ev	-	77	10.7
PhBr@8r	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	73	10.8

En los compuestos **9** (con $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$), **PhNO₂@9** y **PhNO₂@9ev** (Figura 4.45 y Tabla 4.26), vemos que, al intercambiar el yodobenceno por nitrobenceno, tiene lugar un aumento en el campo coercitivo del material, así como una subida en el valor de T_C (como es de esperar si tenemos en cuenta el comportamiento de estos disolventes en la modulación de T_C) (Tabla 4.26). Al evacuar la muestra, la histéresis disminuye en amplitud mientras que la T_C , al contrario de lo que cabría esperar si consideramos el papel del disolvente en la estructura electrónica de las redes, aumenta ligeramente. Este aumento se ve acompañado de una pérdida de intensidad de la señal, lo que sugiere que tal vez haya una interacción débil entre las capas, lo que podría facilitar el movimiento de las paredes de los dominios a temperaturas algo mayores.

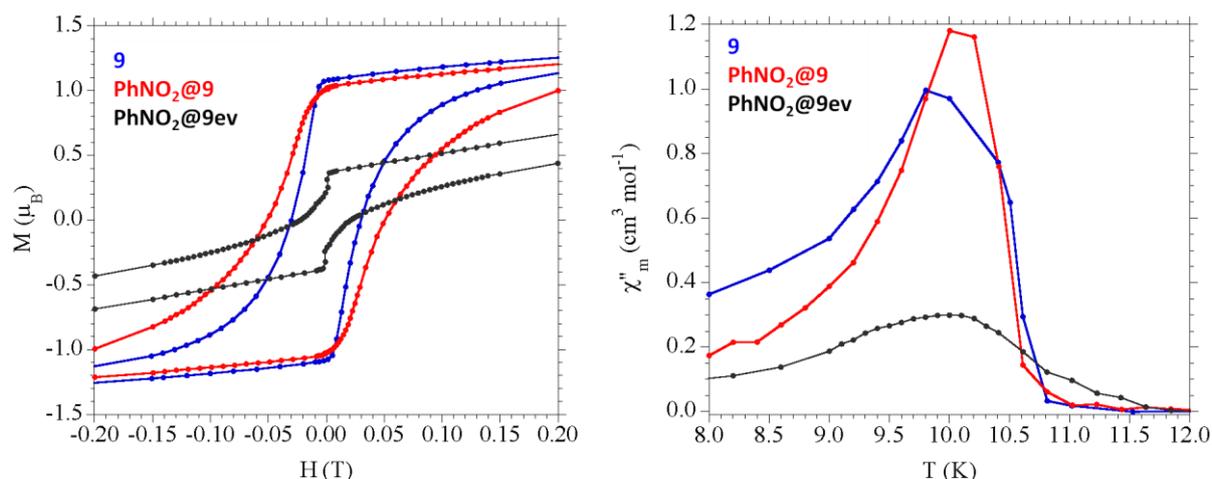


Figura 4.45. Magnetización isoterma a 2 K (izquierda) y variación con la temperatura de la susceptibilidad magnética fuera de fase a 10 Hz (derecha) de los compuestos 9, $\text{PhNO}_2@9$ y $\text{PhNO}_2@9\text{ev}$.

Tabla 4.26. Propiedades magnéticas de los compuestos 9, 12, $\text{PhNO}_2@9$ y $\text{PhNO}_2@9\text{ev}$.

Compuesto	Disolvente	Campo coercitivo (mT)	T_C (K)
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	30	10.8
12	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	56	11.2
$\text{PhNO}_2@9$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	50	11.0
$\text{PhNO}_2@9\text{ev}$	-	21	11.6

En los compuestos 11 (con $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$), $\text{PhBr}@11$ y $\text{PhBr}@11\text{ev}$ (Figura 4.46 y Tabla 4.27), el intercambio de benzonitrilo por bromobenceno lleva asociado un aumento en el campo coercitivo de la muestra, que disminuye de nuevo cuando la evacuamos. La T_C disminuye con el intercambio, como corresponde al comportamiento observado para los disolventes implicados en el proceso (Tabla 4.27). Finalmente, la evacuación provoca ligera una bajada en T_C , en concordancia con el comportamiento previsto.

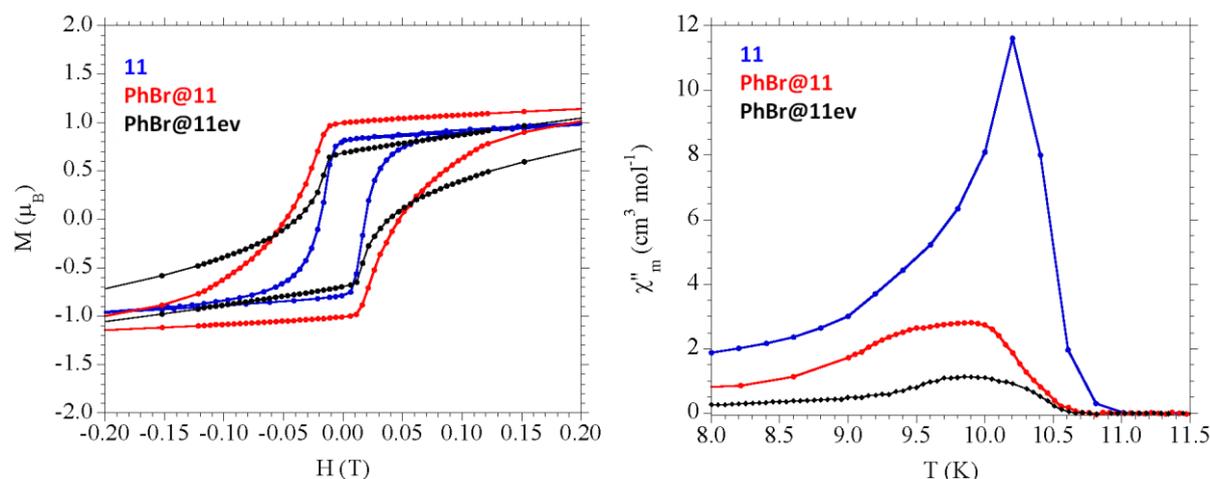


Figura 4.46. Magnetización isoterma a 2 K (izquierda) y variación con la temperatura de la susceptibilidad magnética fuera de fase a 10 Hz (derecha) de los compuestos **11**, **PhBr@11** y **PhBr@11ev**.

Tabla 4.27. Propiedades magnéticas de los compuestos **11**, **8**, **PhBr@11** y **PhBr@11ev**.

Compuesto	Disolvente	Campo coercitivo (mT)	T_C (K)
11	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	19	11.0
8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	45	10.7
PhBr@11	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	47	10.8
PhBr@11ev	-	40	10.6

Los compuestos **12** (con $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$), **PhCl@12** y **PhCl@12ev** (Figuras 4.47 y 4.48 y Tabla 4.28) muestran una disminución en el valor de campo coercitivo al sustituir el nitrobenzono por clorobenceno. Cuando llevamos a cabo el proceso de evacuación, no obstante, observamos un peculiar comportamiento en el material, pues este pasa a exhibir un comportamiento metamagnético. Dicho comportamiento ha podido originarse a causa de un acercamiento entre las capas del material producido por la evacuación de las moléculas de disolvente. Como consecuencia de este acercamiento, se produce entre las capas un acoplamiento magnético débil que provoca la aparición del metamagnetismo. El campo crítico es de 630 mT. En lo referente a las T_C , la sustitución de nitrobenzono por clorobenceno conlleva una disminución en el valor de T_C , tal y como era de esperar. La muestra evacuada (**PhCl@12ev**) presenta dos valores de temperatura de ordenamiento. Esto puede deberse a que tengamos fases en distinto estado de solvatación y, por tanto, esto se refleje en las medidas magnéticas con campo oscilante. Siguiendo este razonamiento, el valor superior de temperatura podría atribuirse a una fase en que tuviéramos presente una cantidad remanente de clorobenceno en la que, además, podría haberse producido un ligero cambio estructural que aumentase la intensidad del acoplamiento magnético, mientras que el valor inferior correspondería a la muestra plenamente evacuada.

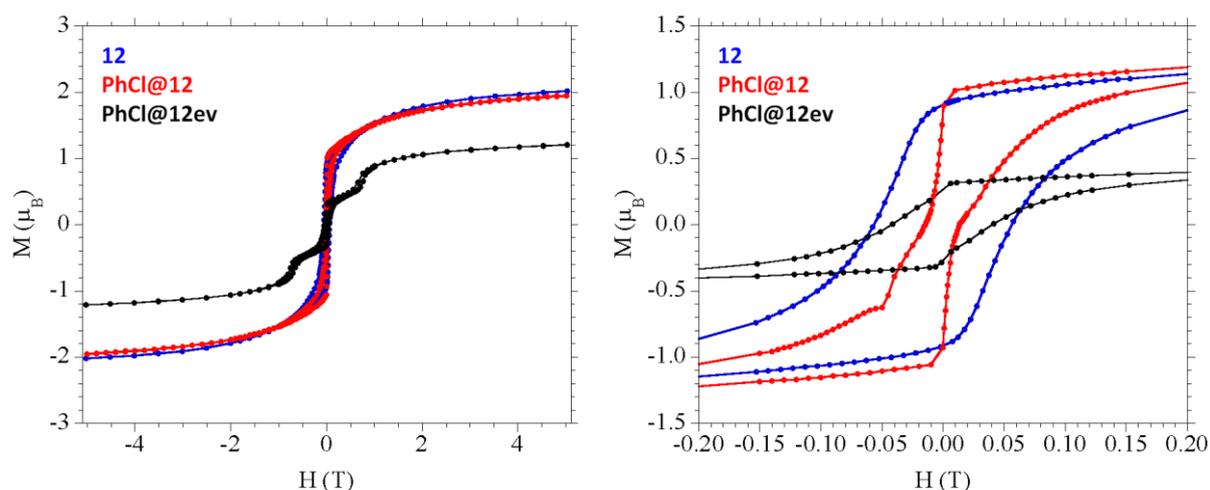


Figura 4.47. Magnetización isoterma a 2 K para los compuestos **12**, **PhCl@12** y **PhCl@12ev**.

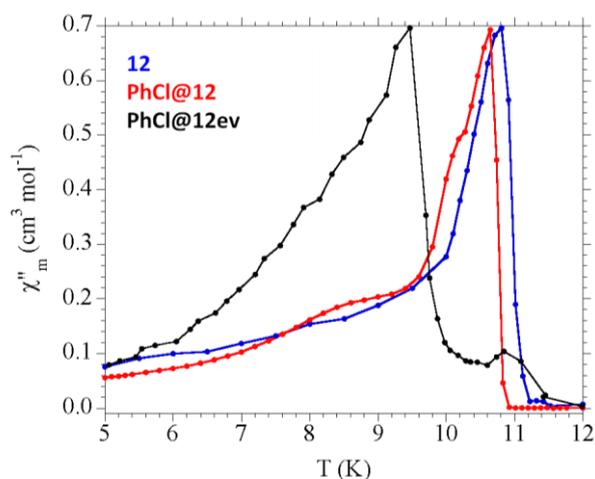


Figura 4.48. Variación con la temperatura de la susceptibilidad magnética fuera de fase a 10 Hz de los compuestos **12**, **PhCl@12** y **PhCl@12ev**.

Tabla 4.28. Propiedades magnéticas de los compuestos **12**, **7**, **PhCl@12** y **PhCl@12ev**.

Compuesto	Disolvente	Campo coercitivo (mT)	T _c (K)
12	C ₆ H ₅ NO ₂	56	11.2
7	C ₆ H ₅ Cl	44	10.4
PhCl@12	C ₆ H ₅ Cl	14	10.9
PhCl@12ev	-	42	10.3 + 11.9

4. Conclusiones y perspectivas

En el presente capítulo, hemos demostrado que con las redes heterometálicas con ordenamiento magnético sintetizadas y caracterizadas en capítulos anteriores de la Tesis, es posible llevar a cabo procesos de intercambio de disolvente de manera post-sintética. Hemos visto que todos los ensayos de intercambio de disolvente tienen lugar con éxito. Además, estos intercambios conducen a modificaciones de las propiedades magnéticas de los materiales como se observa en el caso de los campos coercitivos y de las temperaturas de ordenamiento. Por tanto, podemos afirmar que hemos sido capaces de desarrollar un método post-sintético de modulación de las propiedades magnéticas de una familia de imanes moleculares basados en el ligando anilato.

Además, hemos comprobado que el comportamiento magnético del compuesto obtenido tras el proceso de intercambio se puede racionalizar en función de los disolventes implicados en cada tratamiento en particular. También hemos comprobado, por el análisis termogravimétrico, que el número de moléculas de disolvente presentes en el interior de los canales del material depende de las características, como polaridad y/o formas resonantes, del derivado de benceno.

Por otra parte, los tratamientos de evacuación llevados a cabo con posterioridad en las fases intercambiadas han demostrado ser relativamente eficientes. Así pues, mientras que en los compuestos **PhNO₂@2ev**, **PhCHO@2ev**, **PhI@4ev**, **PhCl@5ev**, **PhNO₂@9ev** y **PhCl@12ev** los espectros IR muestran que el disolvente prácticamente ha desaparecido, en el caso de **PhCHO@1ev**, **PhCN@6ev**, **PhCN@8ev** y **PhBr@11ev** los espectros IR muestran bandas que evidencian que una fracción importante del derivado del benceno continúa presente en el compuesto.

En relación con la caracterización magnética de las redes total o parcialmente evacuadas, hemos comprobado que, en la gran mayoría de los casos, el efecto del derivado del benceno en estos imanes moleculares consiste en el incremento de la temperatura de ordenamiento mediante la cesión de densidad electrónica al ligando anilato a través del cual se produce el acoplamiento. Únicamente en algunos casos observamos temperaturas de ordenamiento superiores a las que correspondería. Suponemos que en estos casos puede haber afectado, además del factor electrónico, una reordenación estructural que favorezca un acoplamiento más intenso entre los iones metálicos.

Finalmente, los estudios de reversibilidad llevados a cabo en algunas de las redes han demostrado que es posible reintroducir el disolvente de partida, desplazando por completo a aquel que se insertó en el proceso de intercambio inicial. En cuanto al efecto del proceso de restitución del disolvente original en el magnetismo, si bien no devuelve al material las propiedades exactas que tenía inicialmente, vemos que sí se produce de nuevo una

modulación tanto en el campo coercitivo como en la T_C , confirmando de este modo el papel de este tipo de moléculas en las propiedades de estos imanes moleculares.

Por otro lado, hemos comprobado que en la mayoría de los casos el proceso de intercambio conduce a niveles de llenado mayores que en la síntesis original. Esta mayor ocupación se atribuye a la mayor concentración del disolvente a introducir en los procesos de sustitución frente a la de la síntesis inicial.

En lo que respecta a futuras líneas de trabajo, sería interesante extender estos estudios a compuestos con otras combinaciones de metales (tales como Cu(II)/Cr(III), Fe(II)/Fe(III)...) con el fin de observar si el efecto producido es extrapolable a nuevas familias de imanes moleculares basadas en el ligando anilato. Adicionalmente, se podría trabajar en la mejora del método de evacuación para obtener resultados más eficientes. Esto se podría llevar a cabo mediante temperaturas más elevadas, presiones inferiores o tiempos más prolongados. Debe tenerse en cuenta, no obstante, que el límite al cual podremos llegar viene dado por la capacidad de la red para soportar el tratamiento sin que su estructura colapse. Finalmente, una tercera posibilidad puede consistir en el estudio de procesos de intercambio con disolventes no aromáticos (metanol, acetona, acetonitrilo...), que si bien es posible que no presenten interacciones tan favorables en la red como los derivados del benceno (a causa de las interacciones de tipo π - π), en caso de desplazar a estas moléculas, podrían conducir a variaciones importantes en las propiedades magnéticas de los compuestos.

5. Procedimiento experimental

Consideraciones generales

El ácido cloranílico ($\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$), ácido bromanílico ($\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2$), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NBu_4Br , NaOH y todos los disolventes utilizados ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$) están disponibles comercialmente y fueron utilizados sin llevar a cabo proceso alguno de purificación. Los compuestos **1**, **2**, **4-9**, **11** y **12** se sintetizaron mediante el procedimiento descrito en el capítulo 1 de esta Tesis.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (**PhCHO@1**)

Cogemos alrededor de 20 mg del compuesto $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 1.75\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (**1**) y los introducimos en un vial. A continuación, añadimos cantidad suficiente de benzaldehído para cubrir el compuesto por completo, tapamos y dejamos en reposo a temperatura ambiente. Renovamos el disolvente a diario durante un periodo de 14 días. Pasado este tiempo, filtramos, lavamos con metanol para eliminar el exceso de disolvente y dejamos secar al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3444 (s), 2959 (m), 2929 (m), 2870 (m), 1699 (m), 1609 (s), 1494 (vs), 1383 (w), 1352 (vs), 992 (m), 816 (s), 750 (m), 690 (m), 650 (w), 611(s), 561 (s), 507 (s), 454 (m). Composición calculada (%) para $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{Br}_6\text{MnCrNO}_{14}$: C, 39.78; H, 3.34; N, 0.97. Experimental (%): C, 39.43; H, 3.20; N, 0.91.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (**PhNO₂@2**)

El compuesto **PhNO₂@2** se preparó de idéntico modo a **PhCHO@1** pero haciendo uso de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (**2**) en lugar del compuesto **1** y nitrobenceno en lugar de benzaldehído. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3430 (s), 2959 (m), 2929 (m), 2872 (m), 1601 (m), 1487 (vs), 1383 (w), 1353 (vs), 990 (m), 820 (s), 736 (w), 705 (m), 680 (w), 615 (s), 563 (s), 508 (s), 457 (m). Composición calculada (%) para $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{Br}_6\text{MnCrN}_3\text{O}_{12}$: C, 37.25; H, 3.13; N, 2.83. Experimental (%): C, 36.92; H, 3.02; N, 2.54.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (**PhCHO@2**)

El compuesto **PhCHO@2** se preparó de idéntico modo a **PhCHO@1** pero haciendo uso de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (**2**) en lugar del compuesto **1**. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3444 (s), 2961 (m), 2930 (m), 2873 (m), 1699 (m), 1653 (m), 1490 (vs), 1384 (w), 1354 (vs), 992 (m), 819 (m), 745 (w), 688 (w), 650 (w), 613 (s), 562 (m), 508 (s), 458 (m). Composición calculada (%) para $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{Br}_6\text{MnCrNO}_{14}$: C, 39.78; H, 3.34; N, 0.97. Experimental (%): C, 38.93; H, 3.14; N, 0.97.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ (**PhI@4**)

El compuesto **PhI@4** se preparó de idéntico modo a **PhCHO@1** pero haciendo uso de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (**4**) en lugar del compuesto **1** y yodobenceno en lugar de

benzaldehído. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3416 (s), 2958 (m), 2927 (m), 2871 (m), 1602 (s), 1488 (vs), 1383 (w), 1354 (vs), 990 (m), 818 (s), 730 (m), 685 (w), 653 (w), 613 (s), 563 (s), 508 (s), 458 (s). Composición calculada (%) para $\text{C}_{43}\text{H}_{43.5}\text{Br}_6\text{MnCr}_{1.5}\text{NO}_{12}$: C, 33.47; H, 2.84; N, 0.91. Experimental (%): C, 34.42; H, 2.77; N, 0.86.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (**PhCl@5**)

El compuesto **PhCl@5** se preparó de idéntico modo a **PhCHO@1** pero haciendo uso de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (**5**) en lugar del compuesto **1** y clorobenceno en lugar de benzaldehído. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3430 (s), 2960 (m), 2928 (m), 2873 (m), 1600 (m), 1488 (vs), 1384 (w), 1353 (vs), 991 (m), 820 (s), 740 (m), 700 (w), 683 (w), 615 (s), 563 (s), 508 (s), 460 (m). Composición calculada (%) para $\text{C}_{43}\text{H}_{43.5}\text{Br}_6\text{Cl}_{1.5}\text{MnCrNO}_{12}$: C, 36.74; H, 3.12; N, 1.00. Experimental (%): C, 37.80; H, 3.11; N, 0.87.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (**PhCN@6**)

El compuesto **PhCN@6** se preparó de idéntico modo a **PhCHO@1** pero haciendo uso de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (**6**) en lugar del compuesto **1** y benzonitrilo en lugar de benzaldehído. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3416 (s), 2961 (m), 2930 (m), 2873 (m), 2227 (w), 1600 (m), 1488 (vs), 1383 (w), 1354 (vs), 990 (m), 818 (s), 756 (m), 736 (w), 688 (w), 615 (s), 563 (s), 510 (s), 461 (m). Composición calculada (%) para $\text{C}_{37.5}\text{H}_{38.5}\text{Br}_6\text{MnCrN}_{1.5}\text{O}_{12}$: C, 34.95; H, 3.01; N, 1.63. Experimental (%): C, 36.51; H, 2.99; N, 2.05.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})$ (**PhCHO@7**)

El compuesto **PhCHO@7** se preparó de idéntico modo a **PhCHO@1** pero haciendo uso de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (**7**) en lugar del compuesto **1**. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3416 (m), 2958 (m), 2928 (m), 2873 (m), 1699 (s), 1615 (s), 1498 (vs), 1384 (w), 1356 (vs), 1006 (m), 858 (s), 746 (m), 688 (w), 650 (w), 624 (s), 576 (s), 511 (s), 453 (s). Composición calculada (%) para $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{Cl}_6\text{MnCrNO}_{14}$: C, 48.75; H, 4.09; N, 1.18. Experimental (%): C, 47.29; H, 3.88; N, 1.16.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (**PhCN@8**)

El compuesto **PhCN@8** se preparó de idéntico modo a **PhCHO@1** pero haciendo uso de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (**8**) en lugar del compuesto **1** y de benzonitrilo en lugar de benzaldehído. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3430 (m), 2960 (m), 2928 (m), 2873 (m), 2225 (w), 1607 (m), 1496 (vs), 1383 (w), 1358 (vs), 1005 (m), 858 (s), 756 (m), 734 (w), 688 (w), 627 (s), 576 (m), 513 (s), 461 (s). Composición calculada (%) para $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{Cl}_6\text{MnCrN}_3\text{O}_{12}$: C, 49.00; H, 3.94; N, 3.57. Experimental (%): C, 48.75; H, 3.74; N, 3.42.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (**PhCHO@8**)

El compuesto **PhCHO@8** se preparó de idéntico modo a **PhCHO@1** pero haciendo uso de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (**8**) en lugar del compuesto **1**. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3444 (s), 2962 (m), 2927 (m), 2875 (m), 1698 (w), 1617 (s), 1503 (vs), 1383 (w), 1361 (vs), 991 (m), 856 (s), 746 (w), 688 (w), 676 (w), 611 (s), 576 (m), 508 (s), 450 (m). Composición calculada (%) para $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{Cl}_6\text{MnCrNO}_{14}$: C, 48.75; H, 4.09; N, 1.18. Experimental (%): C, 47.36; H, 3.86; N, 1.20.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (**PhNO₂@9**)

El compuesto **PhNO₂@9** se preparó de idéntico modo a **PhCHO@1** pero haciendo uso de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ (**9**) en lugar del compuesto **1** y nitrobenzoceno en lugar de benzaldehído. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3416 (vs), 2961 (m), 2930 (m), 2873 (m), 1616 (s), 1495 (vs), 1385 (w), 1360 (vs), 1005 (m), 858 (s), 734 (w), 705 (m), 680 (w), 627 (s), 576 (m), 513 (s), 461 (s). Composición calculada (%) para $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{Cl}_6\text{MnCrN}_3\text{O}_{16}$: C, 45.42; H, 3.81; N, 3.45. Experimental (%): C, 44.86; H, 3.66; N, 3.34.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (**PhBr@11**)

El compuesto **PhBr@11** se preparó de idéntico modo a **PhCHO@1** pero haciendo uso de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (**11**) en lugar del compuesto **1** y bromobenceno en lugar de benzaldehído. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3416 (s), 2960 (m), 2930 (m), 2873 (m), 1607 (s), 1495 (vs), 1383 (w), 1358 (vs), 1006 (m), 858 (s), 736 (m), 684 (w), 672 (w), 626 (s), 576 (m), 513 (s), 460 (m). Composición calculada (%) para $\text{C}_{43}\text{H}_{43.5}\text{Br}_{1.5}\text{Cl}_6\text{MnCrNO}_{12}$: C, 42.83; H, 3.64; N, 1.16. Experimental (%): C, 42.32; H, 3.54; N, 1.09.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\cdot 1.75\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (**PhCl@12**)

El compuesto **PhCl@12** se preparó de idéntico modo a **PhCHO@1** pero haciendo uso de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (**12**) en lugar del compuesto **1** y clorobenceno en lugar de benzaldehído. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3444 (vs), 2962 (m), 2931 (m), 2873 (m), 1607 (m), 1496 (vs), 1360 (vs), 1005 (m), 855 (m), 741 (m), 702 (w), 686 (w), 627 (m), 577 (m), 513 (m), 461 (m). Composición calculada (%) para $\text{C}_{44.5}\text{H}_{44.75}\text{Cl}_{7.75}\text{MnCrNO}_{12}$: C, 45.79; H, 3.86; N, 1.20. Experimental (%): C, 45.43; H, 3.60; N, 1.17.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]\cdot 1.75\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (**PhCl@2r**)

Para la preparación de **PhCl@2r** se tomó el compuesto intercambiado **PhCHO@2**, se introdujo en un vial y se puso en contacto con clorobenceno suficiente para cubrir el compuesto sólido. Se tapó el vial y se dejó en reposo durante 14 días, reemplazando el disolvente a diario. Transcurrido ese tiempo, se filtra, se lava con metanol y se deja secar al

aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3416 (vs), 2961 (m), 2929 (m), 2872 (m), 1617 (s), 1488 (vs), 1383 (w), 1353 (vs), 991 (m), 819 (m), 740 (m), 700 (w), 684 (w), 617 (s), 562 (m), 508 (s), 460 (m). Composición calculada (%) para $\text{C}_{44.5}\text{H}_{44.75}\text{Br}_6\text{Cl}_{1.75}\text{MnCrNO}_{12}$: C, 37.27; H, 3.15; N, 0.98. Experimental (%): C, 37.71; H, 3.14; N, 0.96.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 1.75\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (**PhCl@7r**)

El compuesto **PhCl@7r** se preparó de idéntico modo a **PhCl@2r** pero haciendo uso de **PhCHO@7** en lugar de **PhCHO@2**. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3416 (m), 2961 (m), 2930 (m), 2873 (m), 1606 (m), 1495 (vs), 1383 (w), 1358 (vs), 1008 (m), 858 (s), 740 (m), 699 (w), 683 (w), 627 (s), 576 (m), 513 (s), 461 (m). Composición calculada (%) para $\text{C}_{44.5}\text{H}_{44.75}\text{Cl}_{7.75}\text{MnCrNO}_{12}$: C, 45.79; H, 3.86; N, 1.20. Experimental (%): C, 45.08; H, 3.78; N, 1.18.

Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 1.75\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (**PhBr@8r**)

El compuesto **PhBr@8r** se preparó de idéntico modo a **PhCl@2r** pero haciendo uso de **PhCHO@8** en lugar de **PhCHO@2** y bromobenceno en lugar de clorobenceno. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3444 (s), 2960 (m), 2930 (m), 2872 (m), 1606 (s), 1496 (vs), 1381 (w), 1360 (vs), 1008 (m), 858 (s), 736 (m), 685 (w), 671 (w), 627 (s), 576 (m), 513 (s), 458 (s). Composición calculada (%) para $\text{C}_{44.5}\text{H}_{44.75}\text{Br}_{1.75}\text{Cl}_6\text{MnCrNO}_{12}$: C, 42.93; H, 3.62; N, 1.13. Experimental (%): C, 42.37; H, 3.52; N, 1.09.

Preparación de los compuestos evacuados

Los compuestos **PhCHO@1**, **PhNO₂@2**, **PhCHO@2**, **PhCl@5**, **PhCN@6**, **PhCN@8**, **PhCHO@8**, **PhNO₂@9**, **PhBr@11** y **PhCl@12** se sometieron, tras el proceso de medida de sus propiedades magnéticas, a vacío a 400 K durante 48 horas en el interior de un matraz kitasatos para generar las respectivas fases evacuadas.

Difracción de rayos X de polvo (xrpd)

Los difractogramas de rayos X de polvo se midieron en muestras policristalinas de todos los compuestos presentados. Para ello se utilizaron capilares de vidrio de 0.7 mm de diámetro que se montaron y alinearon en un difractor de polvo Empyrean PANalytical. La medida se lleva a cabo con radiación CuK_α ($\lambda = 1.54177 \text{ \AA}$). Se efectuaron un total de seis scans a temperatura ambiente en el intervalo de 2θ entre $5-40^\circ$ que se promediaron en un único difractograma para cada muestra.

Espectroscopía infrarroja (IR)

Los espectros FT-IR se midieron en pastillas de KBr en un espectrofotómetro Bruker Equinox 55 en el intervalo de número de onda $400-4000 \text{ cm}^{-1}$.

Análisis termogravimétrico (ATG)

Las medidas termogravimétricas se efectuaron en crisoles de Pt en una termobalanza TA instruments TGA 550 equipada con un auto muestreador. Las medidas se hicieron en el intervalo de temperatura 30-700 °C, con una velocidad de barrido de 10 °C/min y un flujo de nitrógeno de 60 mL/min.

Medidas de análisis elemental

Las medidas de C, H, N se realizaron en un analizador ThermoElectron CHNS Flash 2000 y con un analizador Carlo Erba mod. EA1108 CHNS.

Medidas magnéticas

Las medidas de magnetismo se hicieron en un magnetómetro Quantum Design MPMS-XL-5 SQUID en el intervalo de temperatura 2-300 K con un campo magnético aplicado de 0.1 T en muestras policristalinas de todos los compuestos. Las medidas de histéresis se hicieron con campos de -5 a 5 Tesla a 2 K después de enfriar las muestras en campo cero. Las medidas de susceptibilidad AC se llevaron a cabo en las mismas muestras con un campo magnético oscilante de 0.395 mT en el intervalo de temperatura 2-15 K y un intervalo de frecuencia 1-1000 Hz. Los datos se corrigieron teniendo en cuenta la contribución de la bolsa utilizada y la contribución diamagnética de las sales mediante las constantes de Pascal.¹⁰

ANEXO DEL CAPÍTULO 4

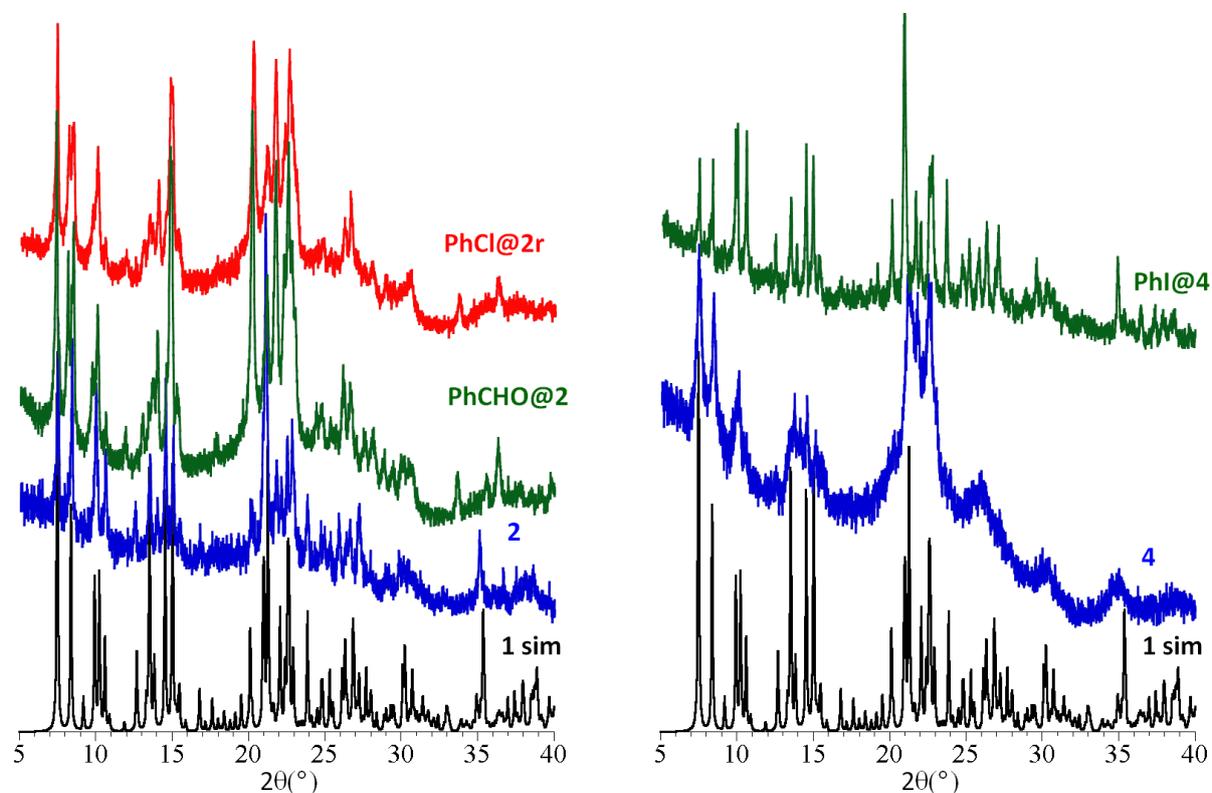
Medidas de difracción de rayos X en polvo (xrpd)

Figura S1. Difractogramas de polvo de los compuestos **1** (simulado), **2**, **PhCHO@2** y **PhCl@2r** (izquierda) y de **1** (simulado), **4** y **Phi@4** (derecha).

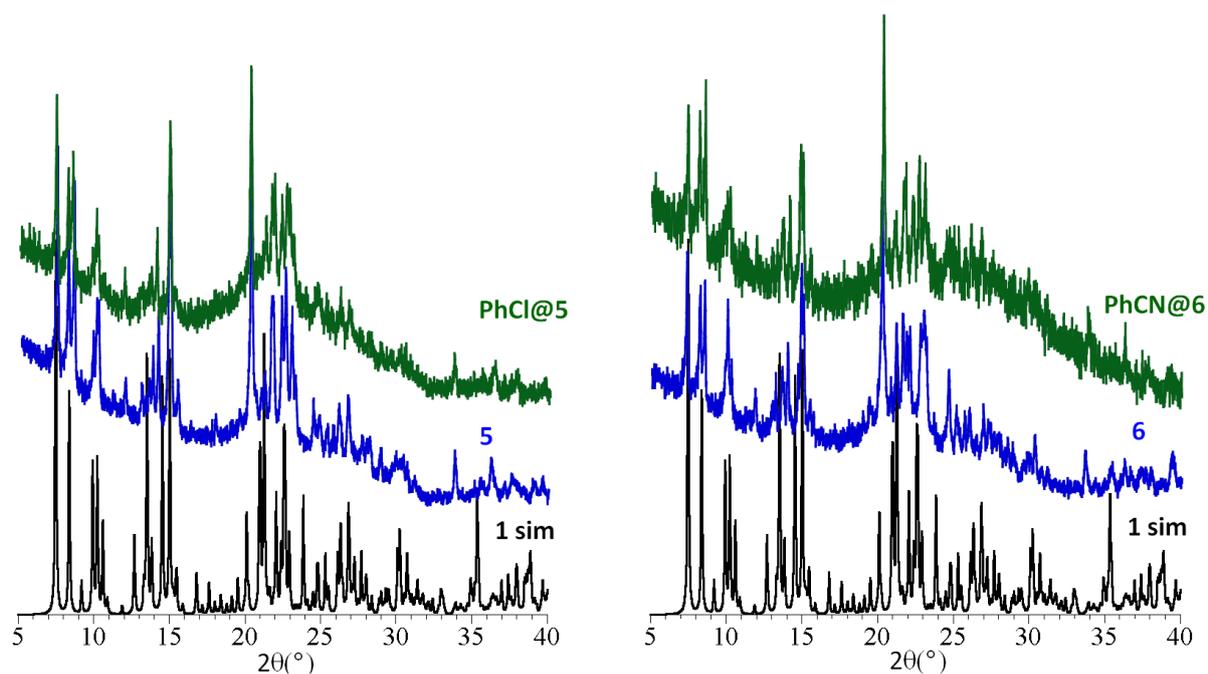


Figura S2. Difractogramas de polvo de los compuestos **1** (simulado), **5** y **PhCl@5** (izquierda) y de **1** (simulado), **6** y **PhCN@6** (derecha).

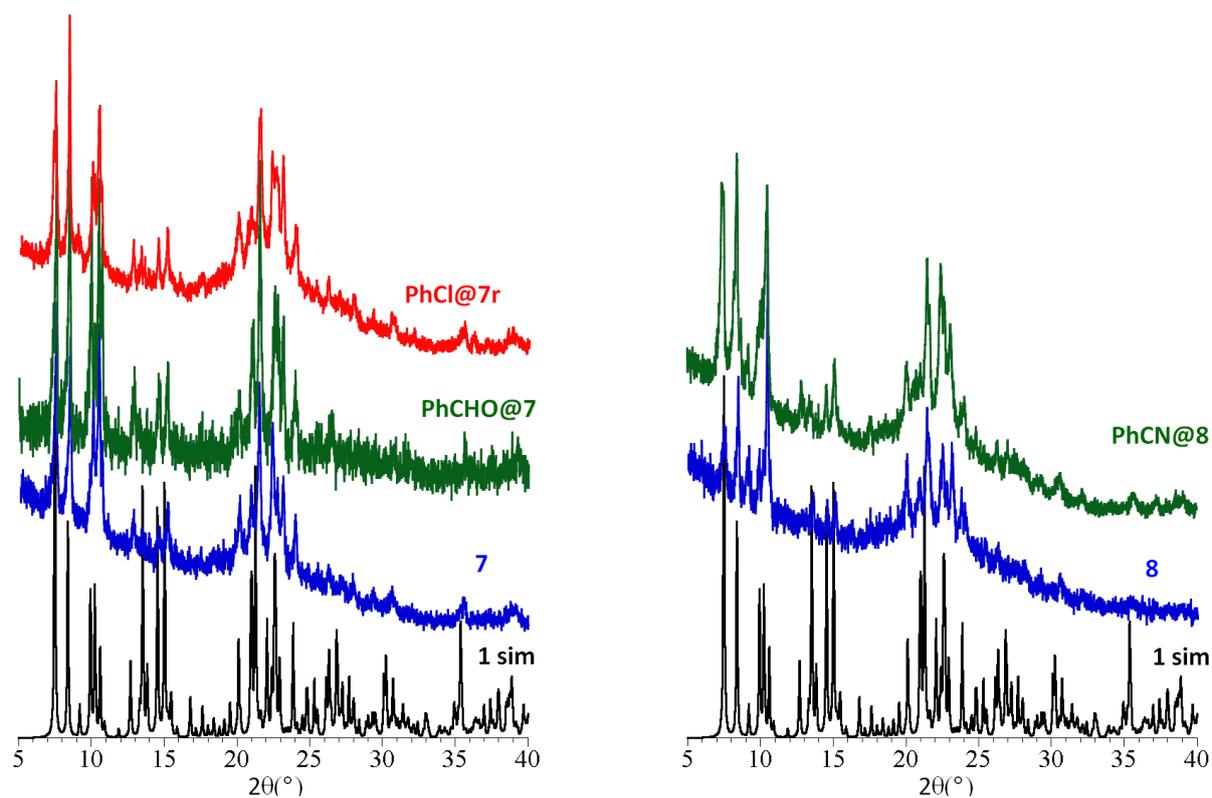


Figura S3. Difractogramas de polvo de los compuestos **1** (simulado), **7**, **PhCHO@7** y **PhCl@7r** (izquierda) y de **1** (simulado), **8** y **PhCN@8** (derecha).

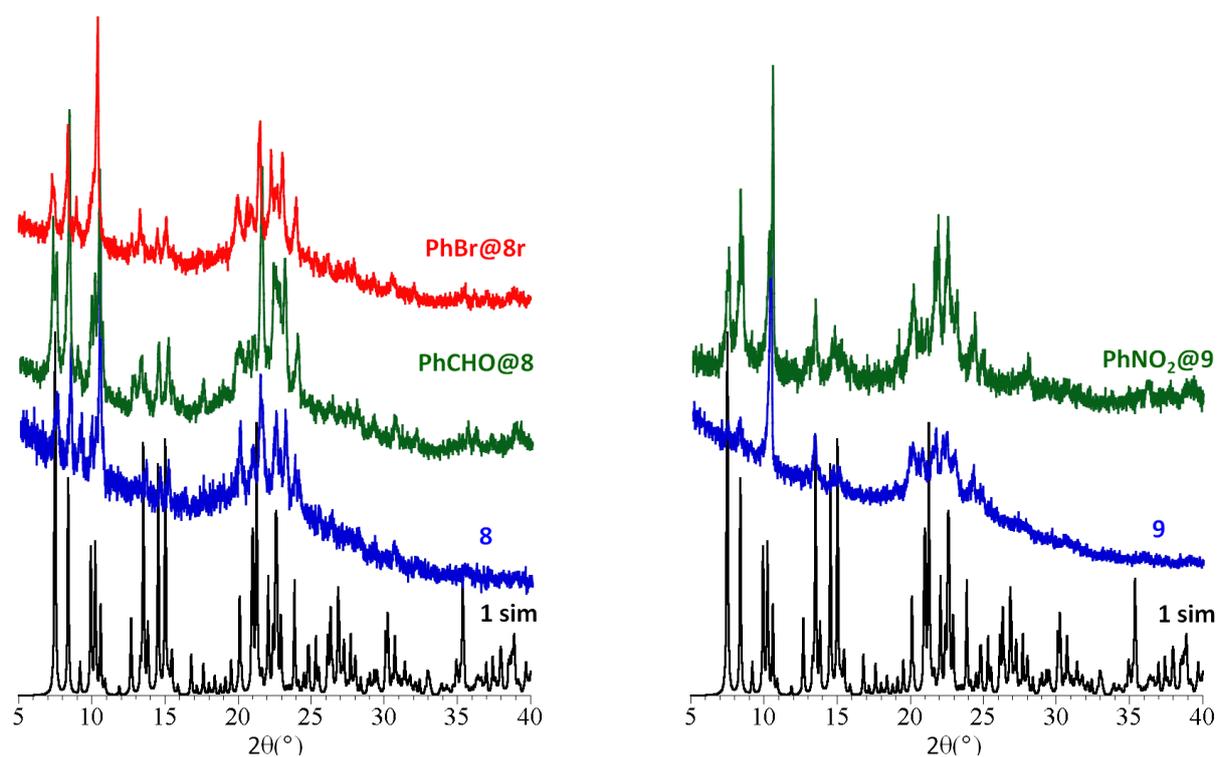


Figura S4. Difractogramas de polvo (izquierda) de los compuestos **1** (simulado), **8**, PhCHO@**8** y PhBr@**8r** (izquierda) y de **1** (simulado), **9** y PhNO₂@**9** (derecha).

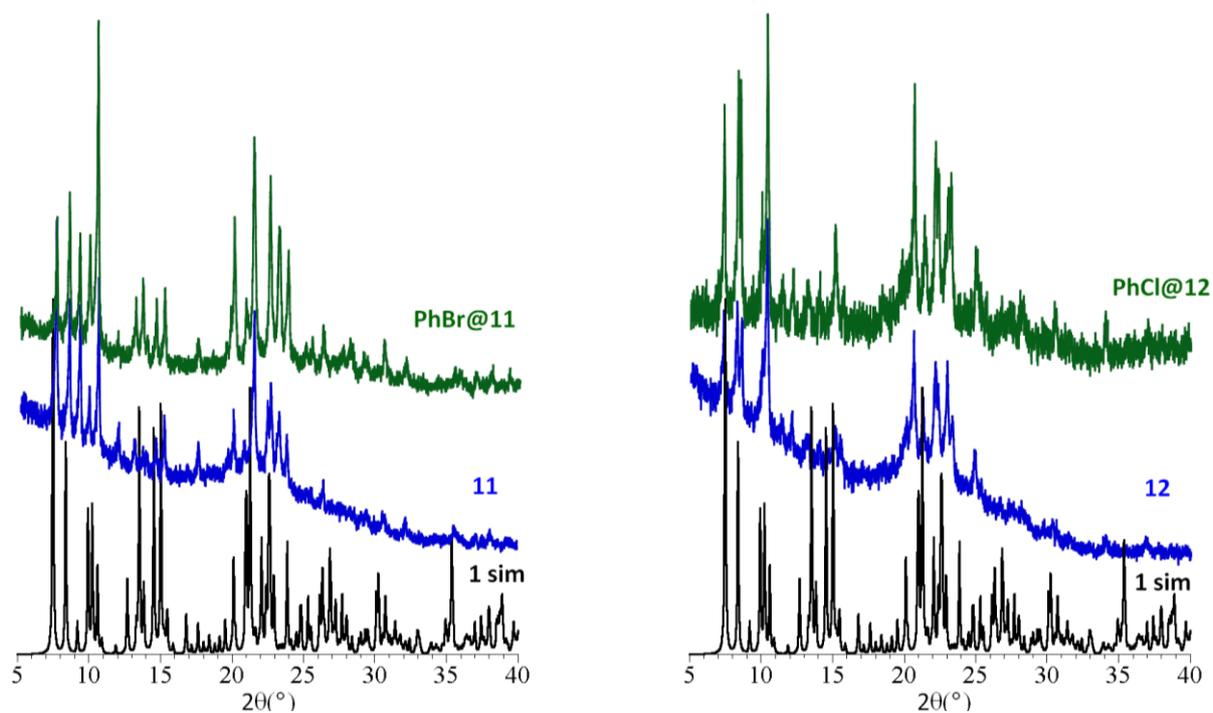


Figura S5. Difractogramas de polvo de los compuestos **1** (simulado), **11** y PhBr@**11** (izquierda) y de **1** (simulado), **12** y PhCl@**12** (derecha).

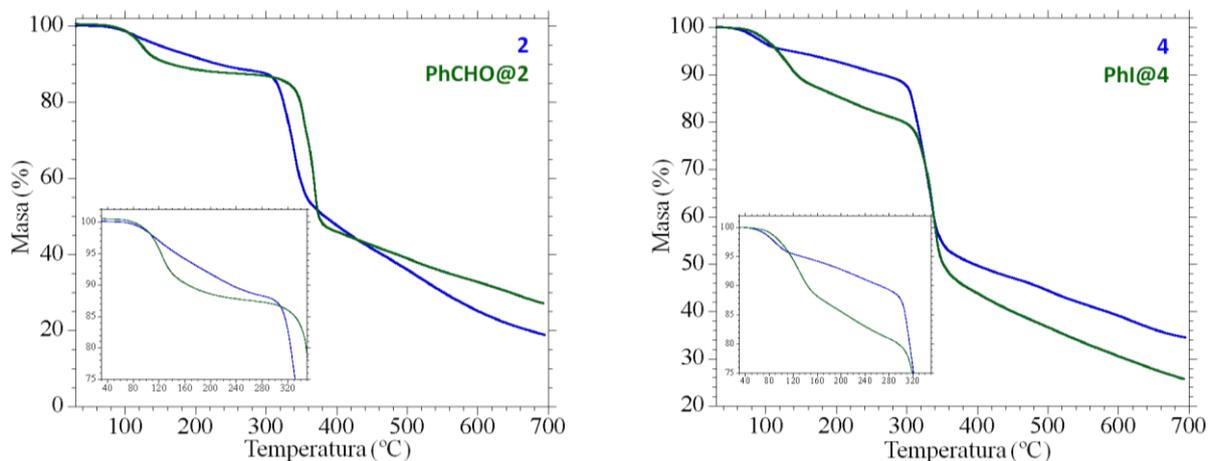
Medidas de análisis termogravimétrico (ATG)

Figura S6. Análisis termogravimétrico para los compuestos **2** y **PhCHO@2** (izquierda) y para los compuestos **4** y **PhI@4** (derecha).

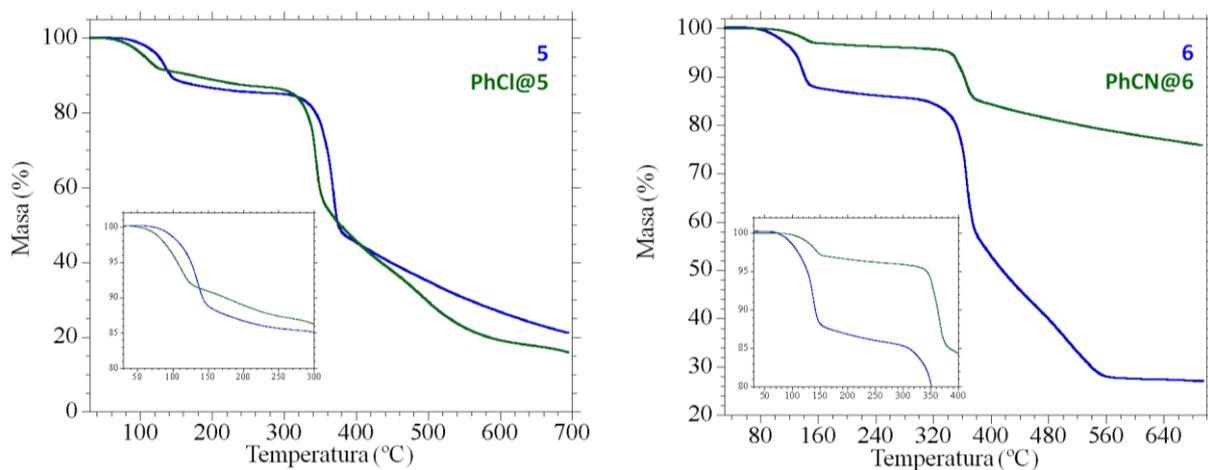


Figura S7. Análisis termogravimétrico para los compuestos **5** y **PhCl@5** (izquierda) y para los compuestos **6** y **PhCN@6** (derecha).

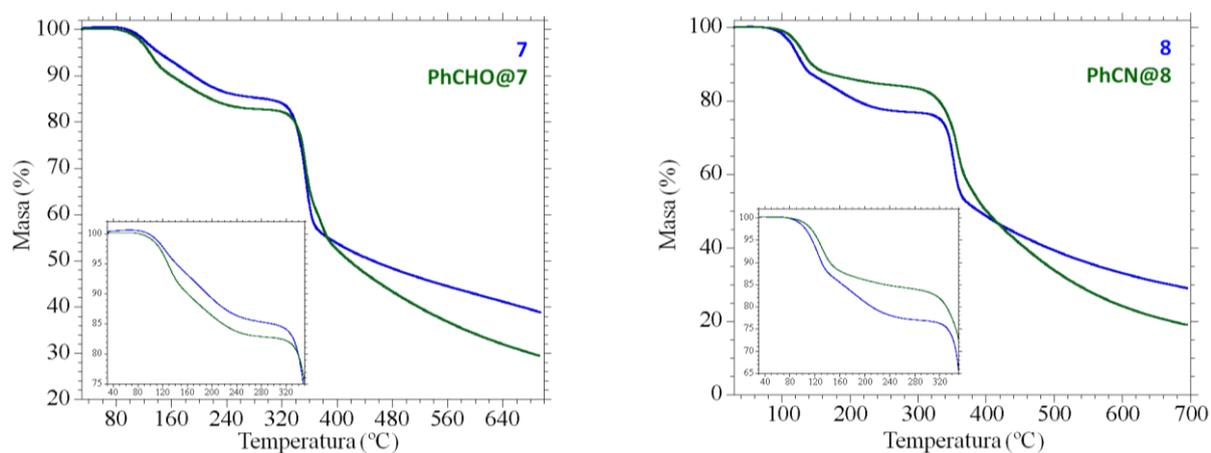


Figura S8. Análisis termogravimétrico para los compuestos **7** y **PhCHO@7** (izquierda) y para los compuestos **8** y **PhCN@8** (derecha).

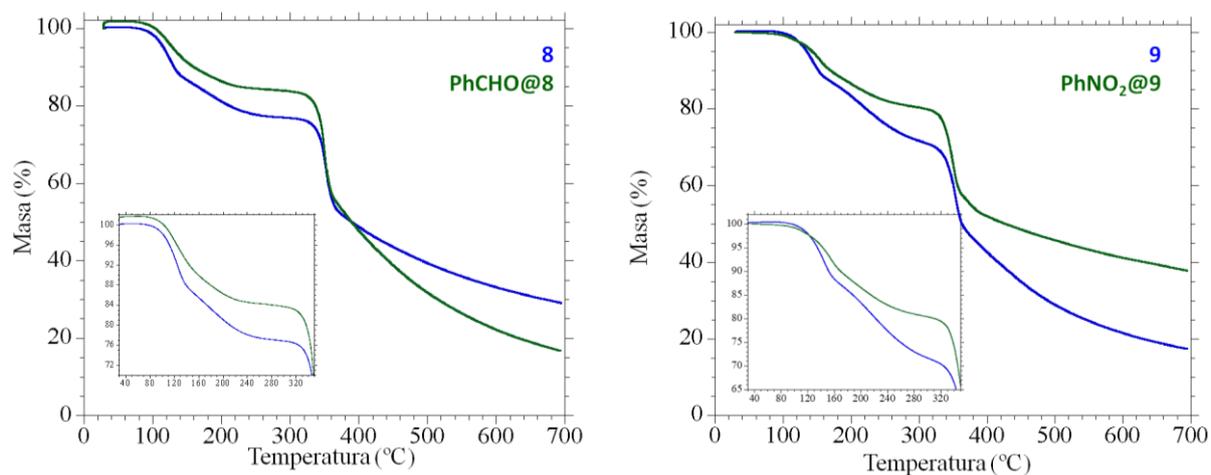


Figura S9. Análisis termogravimétrico para los compuestos **8** y **PhCHO@8** (izquierda) y para los compuestos **9** y **PhNO₂@9** (derecha).

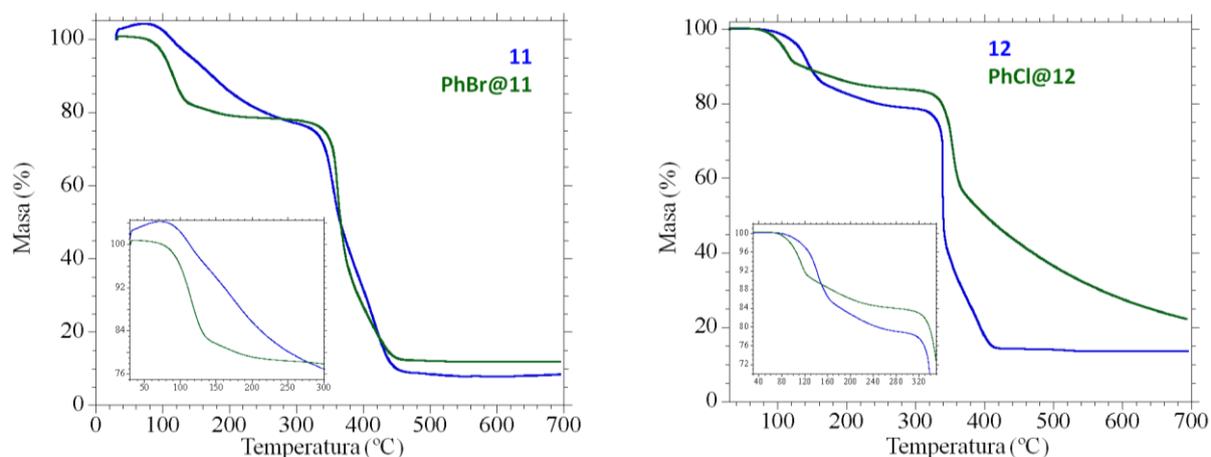


Figura S10. Análisis termogravimétrico para los compuestos **11** y **PhBr@11** (izquierda) y para los compuestos **12** y **PhCl@12** (derecha).

7. Referencias

1. Yu, R.; Kuang, X. F.; Wu, X. Y.; Lu, C. Z.; Donahue, J. P. Stabilization and immobilization of polyoxometalates in porous coordination polymers through host–guest interactions. **2009**, *Coord. Chem. Rev.* **253**, 2872-2890.
2. Chen, L.; Zhu, X.; Yan, D.; Chen, Y.; Chen, Q.; Yao, Y. Controlling polymer architecture through host–guest interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*(1), 87-90.
3. Zhao, B.; Li, N.; Wang, X.; Chang, Z.; Bu, X. H. Host–Guest Engineering of Coordination Polymers for Highly Tunable Luminophores Based on Charge Transfer Emissions. **2017** *ACS Appl. Mater. Interfaces*, *9*(3), 2662-2668.
4. Kosaka, W.; Yamagishi, K.; Zhang, J.; Miyasaka, H. Gate-opening gas adsorption and host–guest interacting gas trapping behavior of porous coordination polymers under applied AC electric fields. **2014**, *J. Am. Chem. Soc.* *136*(35), 12304-12313.
5. Palacios-Corella, M.; Fernández-Espejo, A.; Bazaga-García, M.; Losilla, E. R.; Cabeza, A.; Clemente-León, M.; Coronado, E. Influence of Proton Conducting Cations on the Structure and Properties of 2D Anilate-Based Magnets. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13865-13877.
6. Benmansour, S.; Pérez-Herráez, I.; López-Martínez, G.; García, C. J. G. Solvent-modulated structures in anilato-based 2D coordination polymers. *Polyhedron* **2017**, *135*, 17-25.
7. Benmansour, S.; Pérez-Herráez, I.; Cerezo-Navarrete, C.; López-Martínez, G.; Martínez Hernández, C.; Gómez-García, C. J. Solvent-modulation of the structure and dimensionality in lanthanoid–anilato coordination polymers. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 6729-6741.
8. Benmansour, S.; Abhervé, A.; Gómez-Claramunt, P.; Vallés-García, C.; Gómez-García, C. J. Nanosheets of Two-Dimensional Magnetic and Conducting Fe(II)/Fe(III) Mixed-Valence Metal–Organic Frameworks. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 26210-26218.
9. Jeon, I.; Negru, B.; Van Duyne, R. P.; Harris, T. D. A 2D Semiquinone Radical-Containing Microporous Magnet with Solvent-Induced Switching from $T_c = 26$ to 80 K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15699-15702.
10. Bain, G. A.; Berry, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants *J. Chem. Educ.*, **2008**, *85*, 532-536.

CAPÍTULO 5. Influencia de los metales y del grado de reducción del ligando en las propiedades magnéticas de redes 2D heterometálicas con anilato y el catión $[(H_3O)(phz)_3]^+$

1. Antecedentes

Como se ha comentado en capítulos anteriores, uno de los principales objetivos en el magnetismo molecular es la búsqueda del control y modulación de las propiedades magnéticas de imanes mediante la aplicación de estímulos físicos y/o químicos.^{1,2} Una posibilidad que ha sido ampliamente estudiada en capítulos precedentes de esta Tesis consiste en el análisis del efecto que la modificación de las unidades de construcción de los polímeros de coordinación tiene en las propiedades del material.³⁻⁵ Entre estas unidades de construcción, tenemos la posibilidad de actuar sobre el disolvente, el ligando (incluido su grado de reducción) o los metales, entre otros.⁶⁻⁸

En un estudio llevado a cabo hace unos años, se hizo uso de moléculas de fenacina ($C_{12}H_8N_2 = phz$, Figura 5.1) como plantilla para la obtención de redes 2D homometálicas basadas en el ligando anilato.⁹ En ese trabajo, se preparó la serie de compuestos con fórmula $[(H_3O)_2(phz)_3][M_2(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot G$ ($M = Cu, Cd, Zn$ y Co ; $G = 2CH_3COCH_3 \cdot 2H_2O$). La resolución estructural de este tipo de sistemas mostró que se trataba de redes formadas por capas alternadas catiónicas y aniónicas con interacciones de tipo π - π entre las moléculas de fenacina y los anillos de los ligandos anilato para dar lugar al compuesto final.

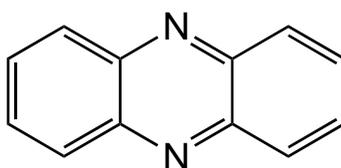


Figura 5.1. Esquema de la molécula de fenacina ($phz = C_{12}H_8N_2$).

Un paso adicional en el desarrollo de imanes moleculares basados en el ligando anilato utilizando la fenacina como plantilla consistió en el desarrollo, por parte de nuestro grupo de investigación, de redes heterometálicas con ordenamiento magnético a bajas temperaturas.¹⁰ En ese estudio se prepararon y caracterizaron, entre otros, tres compuestos similares con fenacina y anilato con fórmulas $[(H_3O)(phz)_3][MnCr(C_6O_4Cl_2)_3(H_2O)]$, $[(H_3O)(phz)_3][MnCr(C_6O_4Br_2)_3] \cdot 2H_2O \cdot 2CH_3COCH_3$ y $[(H_3O)(phz)_3][MnFe(C_6O_4Br_2)_3] \cdot H_2O$. Estos compuestos cristalizan en forma de redes 2D con forma de panal de abeja, alternando las capas catiónicas y aniónicas estableciendo interacciones π - π entre las mismas (Figura 5.2). Dicha familia de compuestos es la primera serie de capas heterometálicas 2D, basadas en el ligando anilato y con ordenamiento magnético, caracterizada tanto estructural como magnéticamente. El análisis de las propiedades magnéticas de los materiales presentados en

este estudio probó que, además del efecto del sustituyente del ligando anilato, la combinación de metales, como era de esperar, influye en el magnetismo de las redes.

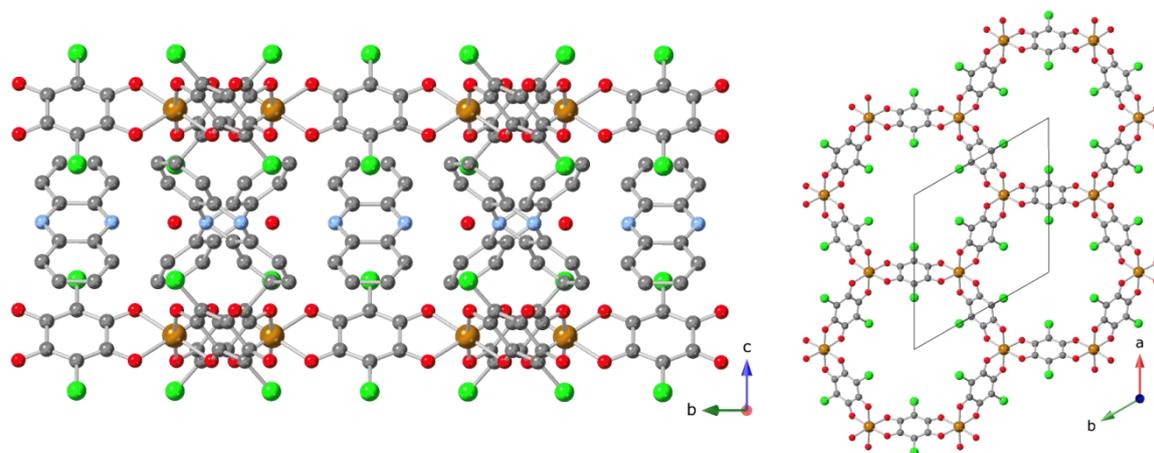


Figura 5.2. Vista lateral (*izquierda*) y superior (*derecha*) de las capas aniónicas y catiónicas en los compuestos $[(H_3O)(phz)_3][M^{II}M^{III}(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot G$.

La siguiente etapa en el desarrollo de imanes 2D basados en el ligando anilato con la fenacina como plantilla consistió en el empleo de la pareja de metales $Fe^{II}Fe^{III}$.¹¹ En este trabajo, se preparó una pareja de compuestos cuya fórmula es $[(H_3O)(H_2O)(phz)_3][Fe^{II}Fe^{III}(C_6O_4X_2)_3] \cdot 12H_2O$ ($X = Cl, Br$). La introducción de esta pareja de metales dio lugar a un compuesto de valencia mixta en el cual los centros de hierro son equivalentes como resultado de la transferencia electrónica de uno a otro. La caracterización magnética de los compuestos indica que ambos presentan un ordenamiento ferrimagnético a temperaturas alrededor de 2.4 y 2.1 K, para los compuestos con los ligandos $(C_6O_4Cl_2)^{2-}$ y $(C_6O_4Br_2)^{2-}$, respectivamente. Estos compuestos presentan la ventaja adicional de ser semiconductores eléctricos bidimensionales, debido a la deslocalización de los electrones entre los átomos de Fe a través del puente anilato.

Por otra parte, si nos centramos en algunos de los estudios acerca de la dependencia de las propiedades magnéticas con el estado de oxidación del ligando anilato (Figura 5.3), podemos encontrar ejemplos ilustrativos que muestran este comportamiento. Uno de ellos lo encontramos en el estudio llevado a cabo por Harris y colaboradores.¹² En este trabajo, se presenta un compuesto homometálico con fórmula $(Me_2NH_2)_2[Fe_2(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot 2H_2O \cdot 6DMF$. En este compuesto, los centros metálicos presentan el estado de oxidación +3 como consecuencia de la transferencia de un electrón a los ligandos anilato, de los cuales dos tercios se encuentran reducidos con un estado de oxidación de -3, originando una temperatura de ordenamiento de 80 K. En un estudio posterior,⁷ los autores llevaron a cabo una reducción superior en el mismo compuesto mediante tratamiento con cobaltoceno (Cp_2Co) como sustancia reductora, consiguiendo incrementar su temperatura de ordenamiento hasta 105 K.

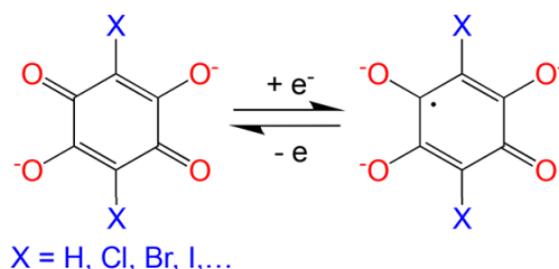


Figura 5.3. Esquema de la reducción del ligando anilato.

Cabe decir que el origen de estas elevadas temperaturas de ordenamiento reside en un solapamiento orbital más efectivo gracias a la presencia de los electrones desapareados en la red. Este solapamiento da lugar a acoplamientos magnéticos más intensos entre los metales, cosa que a su vez conduce a mayores temperaturas de ordenamiento. En cuanto a la naturaleza del acoplamiento magnético, es ferrimagnético en el caso de los metales y el electrón desapareado y ferromagnético al considerar los metales entre sí.¹²

2. Objetivos

Así pues, teniendo en cuenta los antecedentes expuestos, nos planteamos la ampliación de la familia de compuestos con fenacina mediante nuevas combinaciones de metales. Para ello, usaremos el método de difusión lenta ya explicado en capítulos anteriores y caracterizaremos tanto estructural como magnéticamente los diferentes compuestos obtenidos con el fin de establecer correlaciones entre la pareja de metales utilizada y las propiedades del material.

Con este objetivo, hemos preparado un total de diez compuestos con fenacina, cloranilato y bromanilato y distintas combinaciones de metales di- y trivalentes: $[(\text{H}_3\text{O})(\text{phz})_3][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3] \cdot x\text{G}$ con $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}/\text{X} = \text{Fe}/\text{Cr}/\text{Cl}$ (**29**), $\text{Fe}/\text{Cr}/\text{Br}$ (**30**), $\text{Cu}/\text{Cr}/\text{Cl}$ (**31**), $\text{Cu}/\text{Cr}/\text{Br}$ (**32**), $\text{Co}/\text{Fe}/\text{Cl}$ (**33**), $\text{Co}/\text{Fe}/\text{Br}$ (**34**), $\text{Cu}/\text{Fe}/\text{Cl}$ (**35**) y $\text{Cu}/\text{Fe}/\text{Br}$ (**36**); $\text{G} = \text{H}_2\text{O}$. El objetivo final es variar las propiedades magnéticas de estas redes 2D ferrimagnéticas y obtener temperaturas de ordenamiento más elevadas. Para ello, analizaremos cómo la T_C depende de la combinación de metales ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe, Cu y Co}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr y Fe}$). Además, estudiaremos el efecto de los centros metálicos en los parámetros estructurales.

Por otro lado, con el fin de aumentar de forma significativa la temperatura de orden, nos planteamos la reducción post-sintética de los ligandos anilato en los compuestos $[(\text{H}_3\text{O})(\text{phz})_3][\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (**C**), $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\text{phz})_3][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**E**) y $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\text{phz})_3][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**F**), con el fin de obtener las respectivas fases reducidas (**C_{red}**, **E_{red}** y **F_{red}**) y observar cómo el proceso de reducción de los ligandos anilato afecta a las propiedades magnéticas de tales compuestos.

3. Resultados y discusión

3.1 Síntesis

La preparación de los diferentes compuestos presentados en este capítulo se llevó a cabo mediante el método de difusión lenta o *layering*. Para ello, se introdujo en el fondo del tubo una disolución del cloruro del metal divalente, seguida por otra con fenacina y, finalmente, una tercera con el precursor del metal trivalente: $[M^{III}(C_6O_4X_2)_3]^{3-}$. El objetivo de emplear esta técnica es el de proporcionar unas condiciones de cristalización lo suficientemente lentas como para que se favorezca la formación de monocristales con una calidad suficiente para la resolución estructural. Esto fue posible para los compuestos **29**, **30**, **32** y **35**. Por otro lado, en el caso de los compuestos **31**, **33**, **34** y **36** no fue posible la obtención de monocristales y la confirmación de la fase se llevó a cabo por difracción de rayos X de polvo.

3.2 Descripción estructural

Dada la similitud estructural entre los diferentes compuestos de este capítulo (Tablas 5.1 y 5.2), centraremos la descripción estructural en el compuesto **29** y comentaremos las diferencias con el resto de compuestos.

Los compuestos presentados en este capítulo muestran una estructura basada en capas aniónicas y catiónicas alternadas a lo largo del eje *c* (Figura 5.4). Podemos observar que la distancia entre capas aniónicas (o catiónicas) consecutivas viene dada por el parámetro *c* en todos los casos (9.2471(4) Å para **29**, 9.3778(7) Å para **30**, 9.4825(3) Å para **32**, 9.1732(4) Å para **35**).

Las capas aniónicas se formulan como $[M^{II}M^{III}(C_6O_4X_2)_3]^-$ ($M^{II}/M^{III}/X = Fe/Cr/Cl$ para **29**, $Fe/Cr/Br$ para **30**, $Cu/Cr/Br$ para **32** y $Cu/Fe/Cl$ para **35**). Estas capas presentan la clásica topología hexagonal (6,3) de panal de abeja formada por hexágonos en los que los centros metálicos se sitúan en los vértices del polígono y los ligandos anilato ocupan los lados conectando los metales entre sí (Figura 5.5). Las seis distancias metal-metal en el hexágono son iguales y los ángulos M-M-M son de 120° en todos los casos, lo que indica que tenemos hexágonos regulares y planos en todos los compuestos. Estas distancias metal-metal son de 7.863, 7.846, 7.837 y 7.863 Å, en los compuestos **29**, **30**, **32** y **35** respectivamente. Por otro lado, las diagonales del hexágono (distancia entre metales opuestos) son de 15.574, 15.692, 15.674, 15.725 Å para **29**, **30**, **32** y **35**, respectivamente.

Tabla 5.1. Datos cristalográficos para los compuestos $[(\text{H}_2\text{O})(\text{phzH})^+(\text{phz})_2][\text{FeCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**29**), $[(\text{H}_2\text{O})(\text{phzH})^+(\text{phz})_2][\text{FeCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**30**) y $[(\text{H}_2\text{O})(\text{phzH})^+(\text{phz})_2][\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**32**).

Compuesto	29	30	32
Formula	$\text{C}_{54}\text{H}_{30}\text{Cl}_6\text{CrFeN}_6\text{O}_{13}$	$\text{C}_{54}\text{H}_{30}\text{Br}_6\text{CrFeN}_6\text{O}_{13}$	$\text{C}_{54}\text{H}_{30}\text{Br}_6\text{CrCuN}_6\text{O}_{13}$
Peso molecular	1291.44	1558.21	1565.84
$\rho_{\text{calc.}}$ (g cm^{-3})	1.453	1.725	1.718
Sistema cristalino	Trigonal	Trigonal	Trigonal
Z	0.99996	0.99996	1
Grupo Espacial	$P\text{-}31m$	$P\text{-}31m$	$P\text{-}31m$
Color	Violeta	Negro	Marrón
Forma del cristal	Plaqueta	Bloque	Prisma
a (Å)	13.5741(4)	13.5899(9)	13.5742(4)
b (Å)	13.5741(4)	13.5899(9)	13.5742(4)
c (Å)	9.2471(4)	9.3778(7)	9.4825(3)
α ($^\circ$)	90	90	90
β ($^\circ$)	90	90	90
γ ($^\circ$)	120	120	120
V (Å ³)	1475.56(11)	1499.9(2)	1513.15(10)
T (K)	120(1)	119(1)	120.00(10)
R_{int}	0.0536	0.0329	0.0298
μ (mm^{-1})	0.767	4.484	4.556
intervalo de ϑ ($^\circ$)	3.466-25.038	3.462-25.041	3.466-25.010
reflexiones totales	10297	2903	3046
reflexiones únicas.	942	965	969
datos con $I > 2\sigma(I)$	829	811	799
N_{var}	67	67	67
R_1^a con $I > 2\sigma$	0.0696	0.0631	0.0429
wR_2^b (todos)	0.1906	0.1314	0.0940
wR_2	0.1860	0.1268	0.0901
Goof	1.118	1.158	1.099
$\Delta\rho_{\text{max}}$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	1.273	0.628	1.329
$\Delta\rho_{\text{min}}$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	-0.611	-0.486	-0.628

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

Tabla 5.2. Datos cristalográficos para el compuesto
 $[(\text{H}_2\text{O})(\text{phzH})^+(\text{phz})_2][\text{CuFe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. (**35**).

Compuesto	35
Formula	$\text{C}_{54}\text{H}_{24}\text{Cl}_6\text{CuFeN}_6\text{O}_{13}$
Peso molecular	1296.88
$\rho_{\text{calc.}}$ (g cm^{-3})	1.462
Sistema cristalino	Trigonal
Z	1
Grupo Espacial	$P\text{-}31m$
Color	Rojo
Forma del cristal	Hexagonal
a (Å)	13.6183(4)
b (Å)	13.6183(4)
c (Å)	9.1732(4)
α ($^\circ$)	90
β ($^\circ$)	90
γ ($^\circ$)	120
V (Å^3)	1473.32(11)
T (K)	120.00(10)
R_{int}	0.0344
μ (mm^{-1})	0.944
intervalo de ϑ ($^\circ$)	3.455-25.011
reflexiones totales	5338
reflexiones únicas.	941
datos con $I > 2\sigma(I)$	791
N_{var}	67
R_1^a con $I > 2\sigma$	0.0537
wR_2^b (todos)	0.1579
wR_2	0.1489
GooF	1.105
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (eÅ^{-3})	1.375
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ^{-3})	-0.441

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

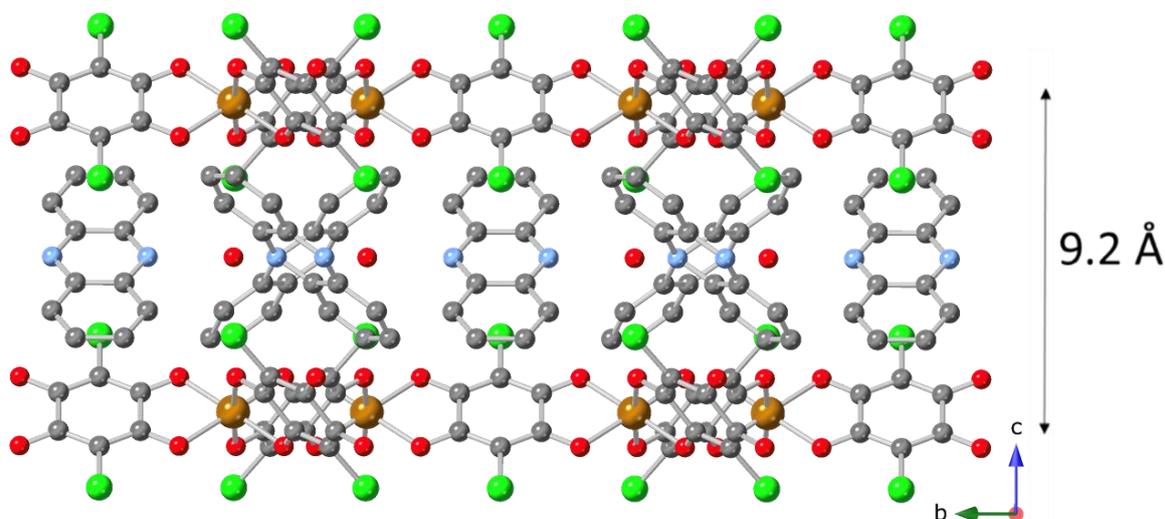


Figura 5.4. Vista lateral de las capas alternadas en el compuesto **29**. Código de colores: C = gris, N = azul, Cl = verde, O = rojo, M = marrón.

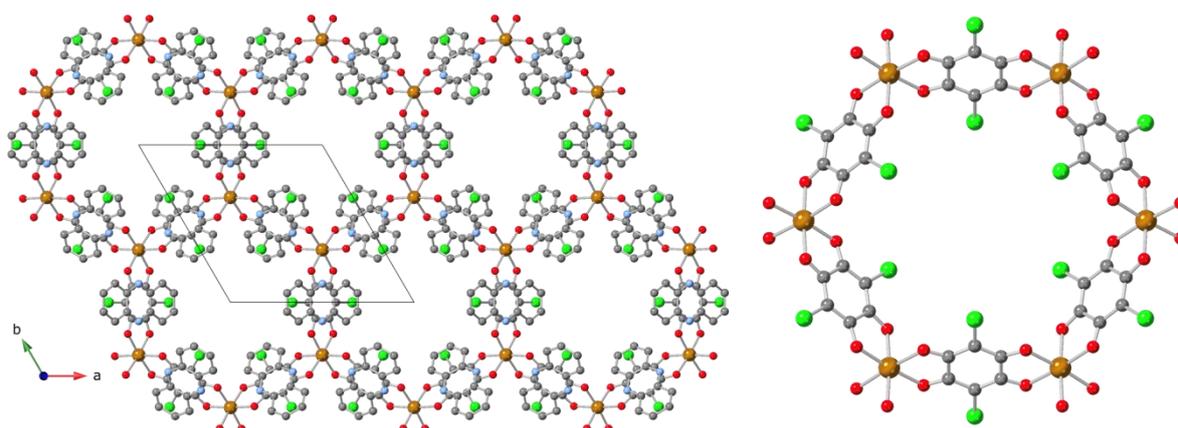


Figura 5.5. (Izquierda) Vista de dos capas consecutivas (aniónica y catiónica) mostrando la tipología de panal de abeja. (Derecha) vista frontal de un hexágono individual.

Un análisis del entorno de coordinación de los diferentes metales en cada uno de los compuestos muestra que cada centro metálico está hexacoordinado por tres ligandos anilato. Estos ligandos anilatos actúan de modo bis-bidentado y conectan los iones metálicos consecutivos entre sí (Figura 5.6) lo que conduce a una geometría de coordinación de octaedro distorsionado en los compuestos de esta serie. Las distancias $M-O_{\text{anilato}}$ tienen los valores 2.036(3), 2.052(5), 2.038(3) y 2.055(3) Å para **29**, **30**, **32** y **35** respectivamente. Obtenemos en todos los casos una única distancia M-O dada la presencia de un centro de inversión que provoca que los centros metálicos sean indistinguibles en la estructura. Esto implica que la distancia M-O observada en estos compuestos es el valor medio de los que corresponderían en el caso de que los metales di y trivalentes pudieran diferenciarse y localizarse en la estructura.

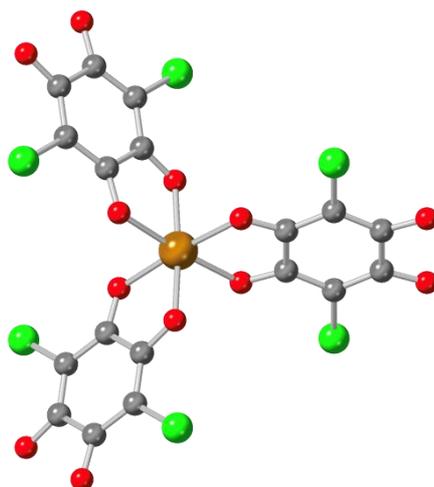


Figura 5.6. Entorno de coordinación del ion metálico en **29**.

Si comparamos los valores en las distancias $M-O_{\text{anilato}}$ para los compuestos **30** y **32** 2.052(5) y 2.038(3) Å, respectivamente, compuestos basados en el ligando bromanilato y metal trivalente Cr(III), observamos que el efecto de sustituir el Fe(II) por el Cu(II), situado más a la derecha en la tabla periódica, conduce a la esperada disminución en las distancias de enlace teniendo en cuenta los radios iónicos de cada una de las especies (0.92 Å para el Fe(II) y 0.87 Å para el Cu(II)).¹³

Las capas catiónicas reproducen la disposición hexagonal encontrada en las capas aniónicas, si bien ahora son iones oxonio y/o moléculas de agua las que ocupan los vértices de los hexágonos. Los lados de los hexágonos están formados por moléculas de fenacina que conectan los cationes H_3O^+ y las moléculas de H_2O mediante enlaces de hidrógeno $O-H\cdots N$ o bien $O\cdots H-N$ (Figura 5.7).

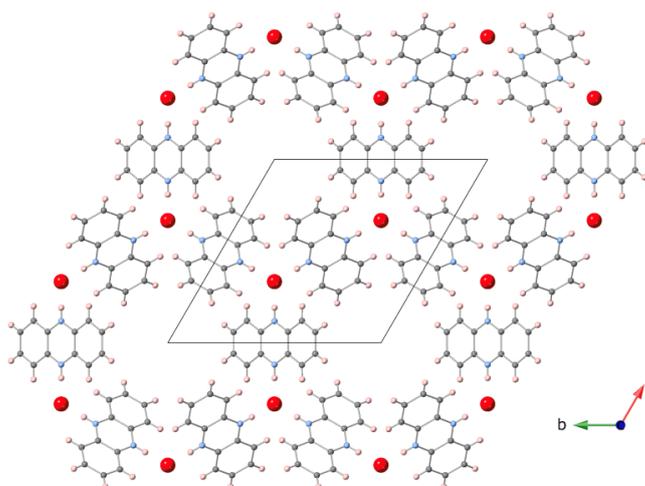


Figura 5.7. Vista de la capa catiónica en el plano ab en el compuesto $[(H_2O)(phzH)^+(phz)_2][FeCr(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot 6H_2O$ (**29**).

Las capas catiónicas se componen de unidades con fórmula $[(\text{H}_2\text{O})(\text{Hphz})(\text{phz})_2]^+$ en el caso de **29**, **30** y **32**. Es decir, el H^+ se encuentra localizado más cerca del átomo N de la fenacina que del átomo O del agua. En el caso del compuesto **35**, no es posible localizar el protón en la estructura. Por tanto, no podemos asegurar si las unidades que componen la red catiónica en estas muestras tienen la fórmula $[(\text{H}_3\text{O})(\text{phz})_3]^+$ o bien $[(\text{H}_2\text{O})(\text{HPhz})(\text{Phz})_2]^+$. A pesar de ello, suponemos que en **35** las unidades catiónicas tienen también la fórmula $[(\text{H}_2\text{O})(\text{HPhz})(\text{Phz})_2]^+$ a causa de las distancias en el enlace de hidrógeno entre el oxonio (o molécula de agua) y la fenacina, como veremos a continuación (Tabla 5.3).

Estos datos indican que en los compuestos **29**, **30**, **32** y **35** hay una transferencia del protón entre el agua y la fenacina que depende, como comentaremos a continuación, tanto del tamaño de los metales que forman la red como de la temperatura. Como era de esperar, cuanto menor es el radio iónico de los metales que forman la red, menor es la distancia metal-metal en la capa aniónica, lo que conlleva un acercamiento entre las unidades que forman la capa catiónica y un incremento en la intensidad del enlace de hidrógeno entre la fenacina y el oxonio. Cuando el enlace de hidrógeno es lo suficientemente corto, se produce la transferencia del protón del agua, menos básica, a la fenacina, más básica (Figura 5.8).

Los parámetros del enlace de H se pueden ver en la Tabla 5.3 y en la Figura 5.9. Con el objetivo de obtener conclusiones más exactas, hemos incluido los datos de los compuestos $[(\text{H}_3\text{O})(\text{phz})_3][\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (**C**), $[(\text{H}_3\text{O})(\text{phz})_3][\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**D**), $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\text{phz})_3][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**E**), $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\text{phz})_3][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**F**) y $[(\text{H}_3\text{O})(\text{phz})_3][\text{MnFe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (**G**).^{11,14} Podemos observar que hay una clara correlación entre las distancias en la red aniónica y el acortamiento del enlace de H. Estos enlaces de hidrógeno, conocidos como *Strong Hydrogen Bonds* debido a la corta distancia entre el aceptor y el dador, han sido ampliamente estudiados en otros sistemas.^{15,16}

Tabla 5.3. Distancias O-H, N-H y O...N entre la fenacina y el H_2O (Å), distancias metal-metal (Å), radios iónicos (Å) y diámetro de los canales (Å) en **29**, **30**, **32** y **35** y **C-G**.

Compuesto	O-H	N-H	N...O	M-M'	r (M ^{II})	r (M ^{III})	D _{canal}
$[(\text{H}_2\text{O})(\text{Hphz})(\text{phz})_2][\text{FeCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot \text{G}$ (29)	1.668	0.860	2.528	7.837	0.92	0.755	8.232
$[(\text{H}_2\text{O})(\text{Hphz})(\text{phz})_2][\text{FeCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot \text{G}$ (30)	1.663	0.859	2.523	7.846	0.92	0.755	7.725
$[(\text{H}_2\text{O})(\text{HPhz})(\text{Phz})_2][\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot \text{G}$ (32)	1.649	0.880	2.529	7.837	0.87	0.755	7.788
$[(\text{H}_2\text{O})(\text{HPhz})(\text{Phz})_2][\text{CuFe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot \text{G}$ (35)	-	-	2.530	7.863	0.87	0.785	8.209
$[(\text{H}_3\text{O})(\text{phz})_3][\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (C)	0.970	1.730	2.663	7.990	0.97	0.755	8.799*
$[(\text{H}_3\text{O})(\text{phz})_3][\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot \text{G}$ (D)	0.850	1.721	2.571	7.967	0.97	0.755	7.766
$[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\text{phz})_3][\text{FeFe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot \text{G}$ (E)	-	-	2.546	7.904	0.92	0.785	8.253
$[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\text{phz})_3][\text{FeFe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot \text{G}$ (F)	-	-	2.592 2.605	7.957	0.92	0.785	7.840
$[(\text{H}_3\text{O})(\text{phz})_3][\text{MnFe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot \text{G}$ (G)	0.858	1.742	2.600	8.033	0.97	0.785	7.873

* En este compuesto el Mn(II) está heptacoordinado.

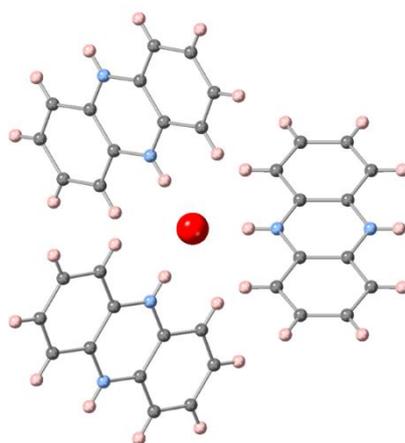


Figura 5.8. Vista del catión $[(H_2O)(Hphz)(phz)_2]^+$ en el compuesto **29**. Los H unidos a los N de las moléculas de fenacina tienen 1/3 de ocupación.

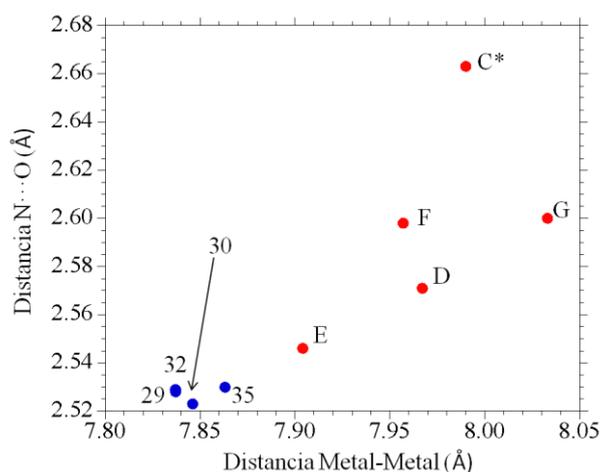


Figura 5.9. Distancias N...O frente a la distancia metal-metal en la capa aniónica. Se muestran en azul los compuestos en los que se observa el fenómeno de transferencia de protón a la fenacina. En rojo los compuestos en los que el protón se encuentra en la molécula de agua. *El valor aparentemente anómalo de **C** se debe a la heptacoordinación de uno de sus centros metálicos por una molécula de agua adicional.

Como ocurre en el resto de estructuras publicadas con fenacina,^{11,14} la superposición de las capas aniónicas y catiónicas es eclipsada. Este hecho conduce a la formación de canales hexagonales a lo largo del eje *c* (Figura 5.10.izquierda). El diámetro de estos canales hexagonales (D_{canal}), medido con el programa crystalmaker,¹⁷ es de 8.232, 7.725, 7.788 y 8.209 Å para **29**, **30**, **32** y **35**, respectivamente (Figura 5.10.derecha y Tabla 5.3).

Como era de esperar, el diámetro de los canales hexagonales (7.725-8.799 Å) es mayor en los derivados con cloranilato (**29**, **35**, **C** y **E**) que en los derivados de bromanilato (7.725-7.873 Å en **30**, **32**, **D**, **F** y **G**) (Tabla 5.3).

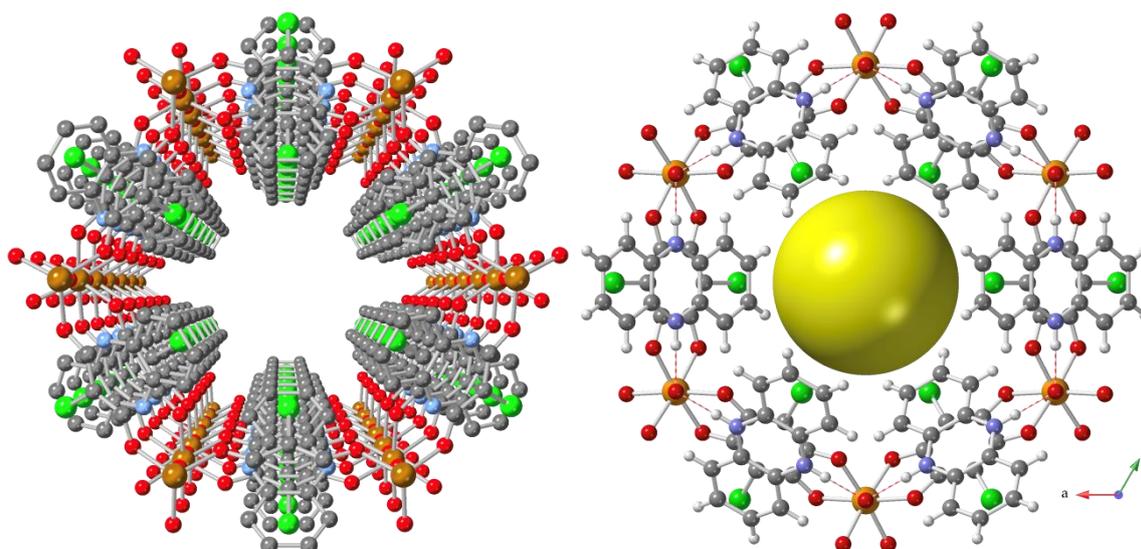


Figura 5.10. (Izquierda) Vista en perspectiva de un canal hexagonal a lo largo del eje *c* en **29**. (Derecha). Canal hexagonal mostrando el diámetro del mismo.

3.3 Difracción de rayos X de polvo (xrpd)

Como era de esperar, los compuestos obtenidos en este capítulo muestran patrones de difracción de rayos X de polvo muy similares entre sí. Esto indica que las modificaciones causadas por los centros metálicos no originan cambios estructurales importantes. Por tanto, podemos confirmar que los diferentes miembros de esta serie son isoestructurales. Además, si comparamos el patrón de difracción de rayos X experimental con el simulado a partir de las estructuras resueltas, podemos observar que las muestras policristalinas presentan la misma estructura que las resueltas por difracción de rayos X de monocristal (Figuras 5.11-5.14).

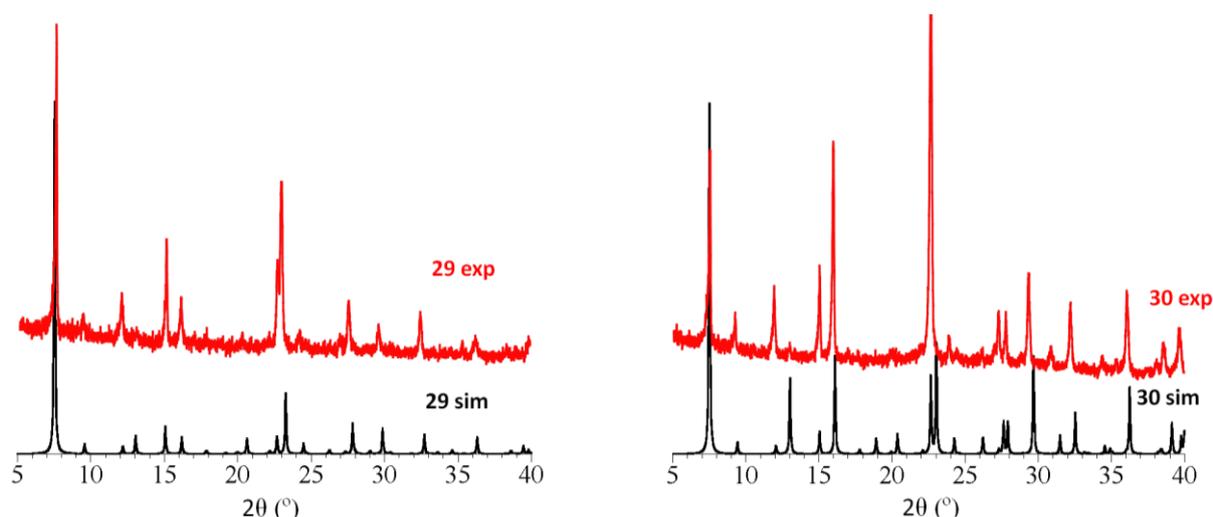


Figura 5.11. Difractogramas de rayos X de polvo de los compuestos **29** (simulado) y **29** (izquierda) y de **30** (simulado) y **30** (derecha).

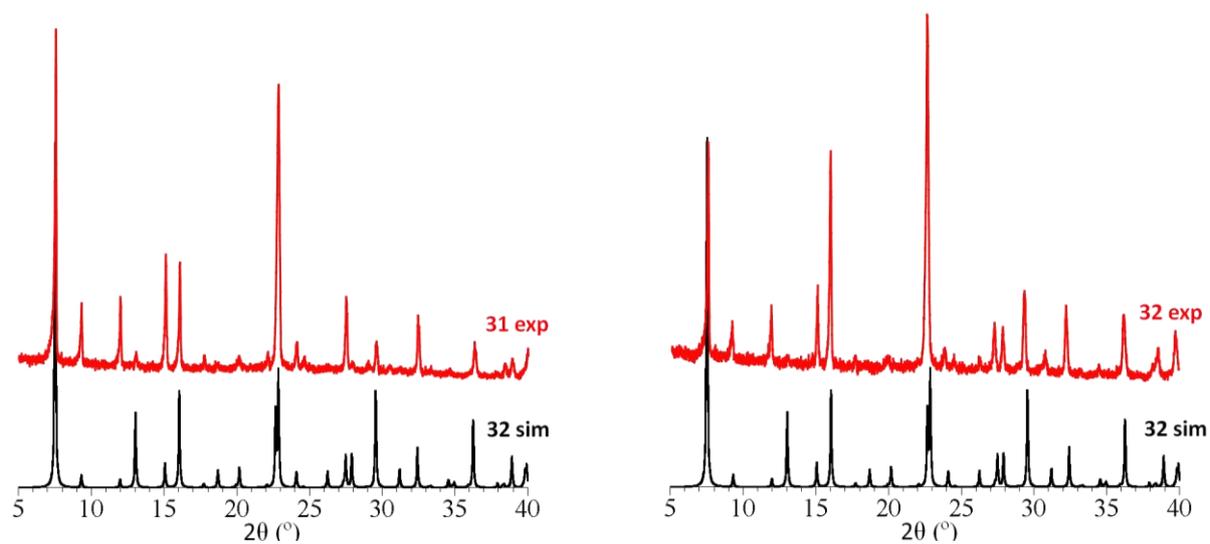


Figura 5.12. Difractogramas de rayos X de polvo de los compuestos **32** (simulado) y **31** (izquierda) y de **32** (simulado) y **32** (derecha).

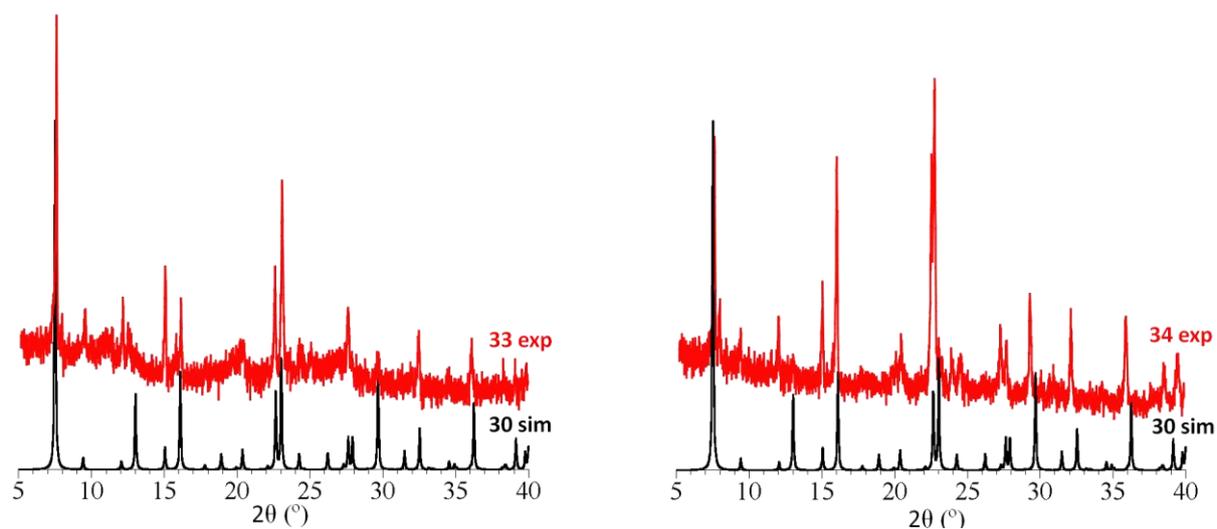


Figura 5.13. Difractogramas de rayos X de polvo de los compuestos **30** (simulado) y **33** (izquierda) y de **30** (simulado) y **34** (derecha).

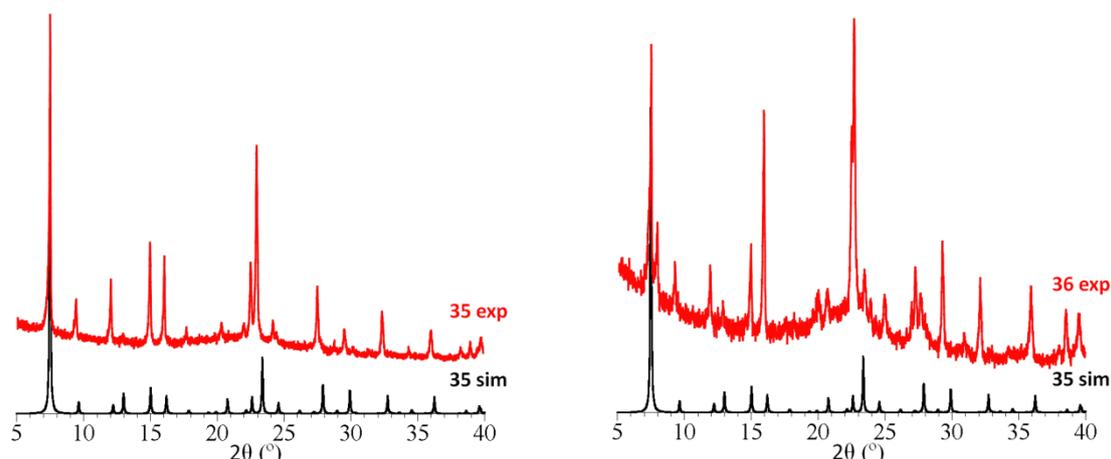


Figura 5.14. Difractogramas de rayos X de polvo de los compuestos **35** (simulado) y **35** (izquierda) y de **35** (simulado) y **36** (derecha).

3.4 Espectroscopia infrarroja (IR)

Los espectros IR de los diferentes compuestos muestran, como era de esperar, muy pocas diferencias entre ellos (Figuras 5.15 y 5.16 y Tablas 5.4 y 5.5). Podemos observar en la asignación de las diferentes bandas (Tablas 5.4 y 5.5) que las principales diferencias entre los espectros de cada compuesto se deben a la variación del sustituyente -X del ligando anilato. La sustitución de Cl por Br en dicho grupo funcional causa una disminución en el número de onda al cual aparecen las bandas asociadas al enlace C-X.

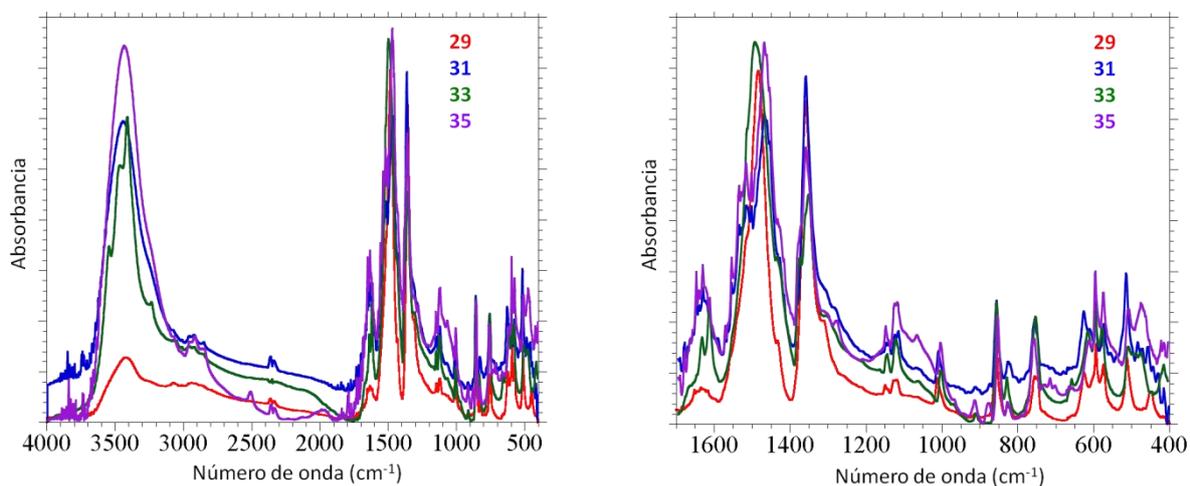


Figura 5.15. Espectros IR de los compuestos **29**, **31**, **33** y **35** en el intervalo $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (izquierda) y $1700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (derecha).

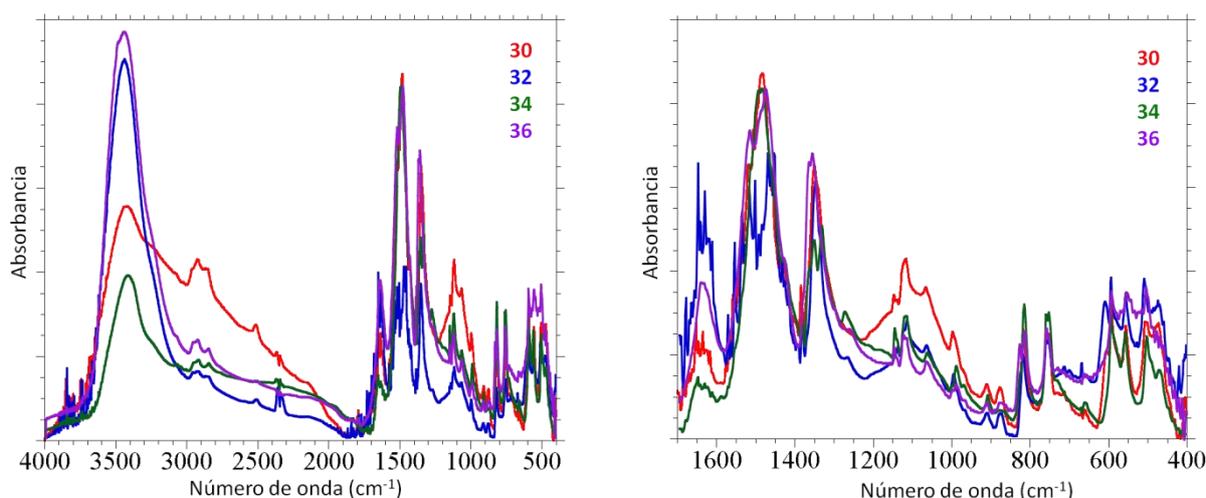


Figura 5.16. Espectros IR de los compuestos **30**, **32**, **34** y **36** en el intervalo 4000-400 cm^{-1} (izquierda) y 1700-400 cm^{-1} (derecha).

Tabla 5.4. Principales bandas IR (cm^{-1}) y su asignación para los compuestos **29**, **31**, **33** y **35**.

Banda	29	31	33	35
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1635	1635	1616	1635
$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{O})$	1483	1472	1497	1472
$\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{O})$	1356	1360	1353	1360
$\delta(\text{C}-\text{Cl})$	855	858	855	851
$\rho(\text{C}-\text{Cl})$	573	571	573	569

Tabla 5.5. Principales bandas IR (cm^{-1}) y su asignación para los compuestos **30**, **32**, **34** y **36**.

Banda	30	32	34	36
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1635	1635	1653	1642
$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{O})$	1483	1472	1490	1477
$\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{O})$	1349	1353	1356	1360
$\delta(\text{C}-\text{Br})$	818	818	815	815
$\rho(\text{C}-\text{Br})$	555	555	557	551

3.5 Propiedades magnéticas

Los compuestos de este capítulo constituyen una familia de materiales isoestructurales en los que las propiedades magnéticas presentan diferencias importantes debido a las variaciones en las parejas de metales, así como en el sustituyente X del ligando anilato.

Las medidas de susceptibilidad magnética (χ_m) en función de la temperatura con campo continuo (DC) muestran que los valores del producto de la susceptibilidad por la temperatura ($\chi_m T$) a temperatura ambiente se encuentran en el intervalo esperado para todos los compuestos salvo el derivado de Fe/Cr/Cl (**29**) (Figura 5.17 y Tabla 5.6). La

anomalía en este compuesto se debe a la posible oxidación de Fe(II) a Fe(III) que entraría en la red ocupando algunas de las posiciones que debería ocupar el Cr(III). Las medidas de ICP-MS realizadas en el compuesto **29** muestran, en efecto, que la relación molar Cr:Fe es 1:1.34, apoyando esta idea. Esta sustitución de Cr(III) por Fe(III) lleva asociada un incremento importante en el valor de $\chi_m T$ a temperatura ambiente, ya que el valor esperado para un ion Cr(III) es $1.875 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, pero para un ion Fe(III) es de $4.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$.

Podemos observar también que para los compuestos **29** (Fe/Cr), **30** (Fe/Cr), **35** (Cu//Fe) y **36** (Cu/Fe) se observa una disminución de $\chi_m T$ con la temperatura, pero dicha disminución no alcanza mínimo alguno, como correspondería para un compuesto que exhibiera un ordenamiento ferrimagnético. Esto sugiere que el acoplamiento entre los metales es muy débil en estos casos y el mínimo se situaría a temperaturas inferiores a 2 K. Si analizamos con detalle las medidas de los compuestos **33** (Co/Fe), **34** (Co/Fe) y **35** (Cu/Fe), vemos que se produce una ligera variación en el valor de $\chi_m T$ a temperaturas comprendidas entre 140 y 200 K aproximadamente. Esta pequeña variación de la señal podría deberse a una reestructuración de los compuestos a causa del fenómeno de transferencia protónica comentado anteriormente y que conduce a una ligera variación de las distancias M-O.

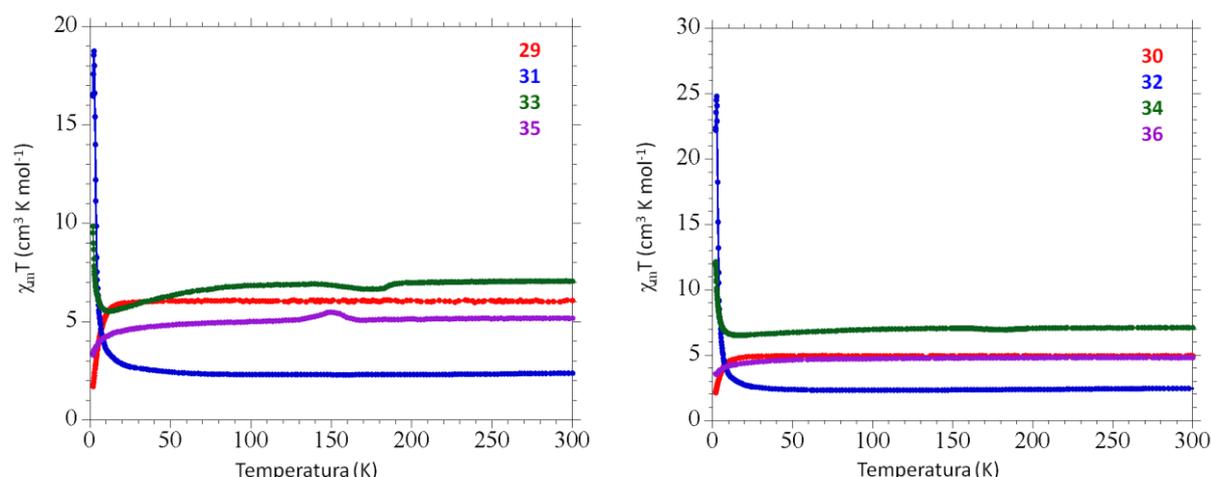


Figura 5.17. Variación de $\chi_m T$ con la temperatura para la serie con cloranilato (izquierda) y con bromanilato (derecha).

Las medidas de magnetización isoterma a 2 K proporcionan una prueba adicional del ordenamiento a largo alcance en algunos de estos compuestos (Figura 5.18). En primer lugar, podemos observar que la saturación para cada muestra presenta un valor que es en todos los casos inferior al valor teórico esperado (Tabla 5.6), lo que indica que hay un acoplamiento ferrimagnético y que son necesarios campos superiores a 5 T para alcanzar la saturación. Por otra parte, vemos que, excepto los compuestos **35** y **36**, todas las muestras presentan ciclos de histéresis aunque con valores pequeños de campo coercitivo, lo que confirma la presencia de un ordenamiento ferrimagnético a largo alcance a 2 K debido al acoplamiento entre los centros metálicos. En el caso de los compuestos **35** y **36** la histéresis

a 2 K no muestra ningún campo coercitivo, lo que sugiere, como hemos mencionado anteriormente, que el acoplamiento entre la pareja de metales Cu(II)-Fe(III) debe ser muy débil y por ello no se observa ordenamiento por encima de 2 K.

Tabla 5.6. Propiedades magnéticas de los compuestos 29-36.

Compuesto	M ^{II} /M ^{III}	$\chi_m T_{300K}$ exp (cm ³ K mol ⁻¹)	$\chi_m T_{300K}$ calc (cm ³ K mol ⁻¹)	T _c (K)	M _S exp (μ _B)	M _S calc (μ _B)	H _c (mT) @ 2 K
29	Fe/Cr	6.0	5.7*	3.5-3.7	4.2	7.0	5.0
30	Fe/Cr	5.0	5.2*	3.5-4.0	4.5	7.0	1.5
31	Cu/Cr	2.4	2.3	3.1	3.8	4.0	1.0
32	Cu/Cr	2.5	2.3	2.9	3.7	4.0	1.0
33	Co/Fe	7.1	7.0-7.6	2.1	6.4	7.0	1.5
34	Co/Fe	7.1	7.0-7.6	2.3	5.4	7.0	1.5
35	Cu/Fe	5.0	4.8	< 2	5.1	6.0	-
36	Cu/Fe	4.8	4.8	< 2	4.6	6.0	-

* Valor calculado suponiendo una sustitución parcial de Cr(III) por Fe(III) de un 34 % en el compuesto 29 y un 12 % en el compuesto 30, de acuerdo con los valores de ICP-MS.

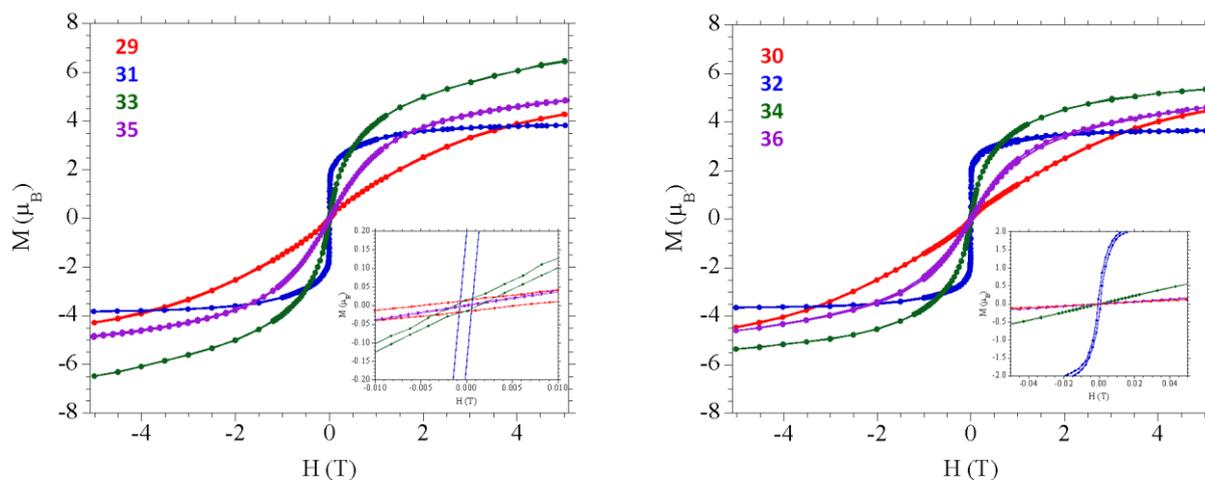


Figura 5.18. Magnetización isoterma a 2 K en los compuestos 29, 31, 33 y 35 (izquierda) y 30, 32, 34 y 36 (derecha).

Con el objetivo de obtener valores precisos de la temperatura de ordenamiento de los diferentes compuestos, se llevaron a cabo medidas de susceptibilidad magnética a baja temperatura con campo oscilante (AC) con frecuencias comprendidas entre 10 y 1000 Hz. Los valores de temperaturas de ordenamiento se obtuvieron como la temperatura a la cual la señal de la susceptibilidad fuera de fase (χ_m'') se hace distinta de cero (Figuras 5.19-5.24 y Tabla 5.6). Estas medidas confirman que los compuestos con la pareja de metales Cu(II)-Fe(III) no presentan un ordenamiento magnético a temperaturas superiores a 2 K. Para el resto de compuestos observamos valores de T_c comprendidos entre 2.1-4.0 K (Tabla 5.6).

Estos resultados demuestran que el valor de la temperatura de ordenamiento se puede modificar cambiando los centros metálicos, algo parecido a lo observado en las redes 2D con oxalato y distintas parejas metálicas.⁸ Además, tanto en la serie de compuestos con cloranilato como en los compuestos con bromanilato, la secuencia en los valores de T_C es, en términos generales, la misma: Fe(II)/Cr(III) > Cu(II)/Cr(III) > Co(II)/Fe(III) > Cu(II)/Fe(III). Esta secuencia nos indica, por tanto, que la intensidad del acoplamiento magnético es principalmente función de la combinación de metales empleada.

El análisis detallado de las medidas de los compuestos **29** y **30** muestra que las señales varían ligeramente con la frecuencia (Figura 5.21). Este hecho indica que hay un cierto desorden en la capa aniónica debido a la presencia de centros de Fe(III) sustituyendo parcialmente a los centros Cr(III), tal y como se observó en ICP-MS y en el resto de medidas magnéticas. Recordemos que las medidas de ICP-MS muestran una relación molar Cr:Fe de 1:1.34 para **29** y 1:1.12 para **30**. Este desorden provoca un ligero cambio de la señal AC con la frecuencia, como ya ha sido observado en otros casos similares con la misma pareja de metales Fe(II)/Cr(III) y el ligando oxalato.¹⁸⁻²²

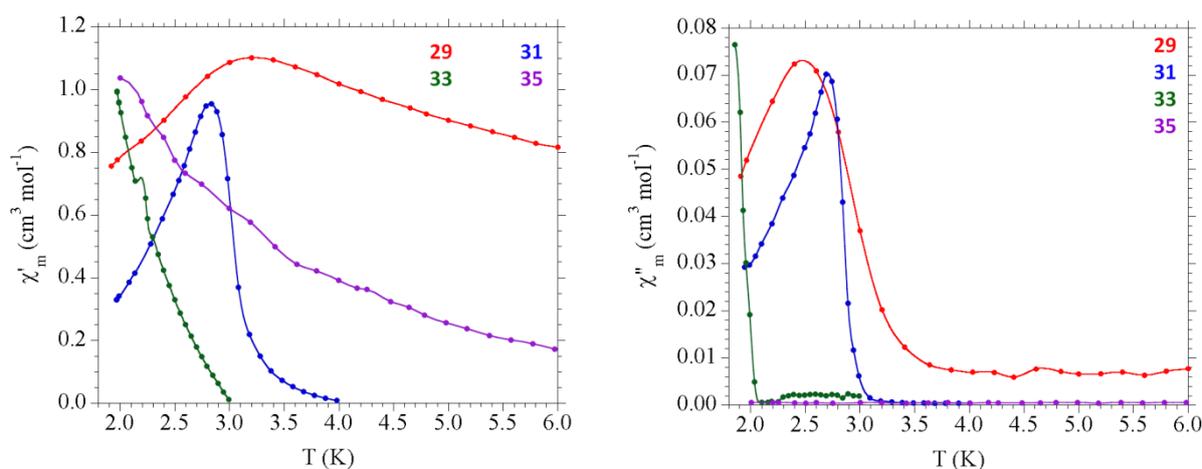


Figura 5.19. Variación térmica de la susceptibilidad en fase (χ'_m) (izquierda) y fuera de fase (χ''_m) (derecha) a 110 Hz para los compuestos **29**, **31**, **33** y **35**.

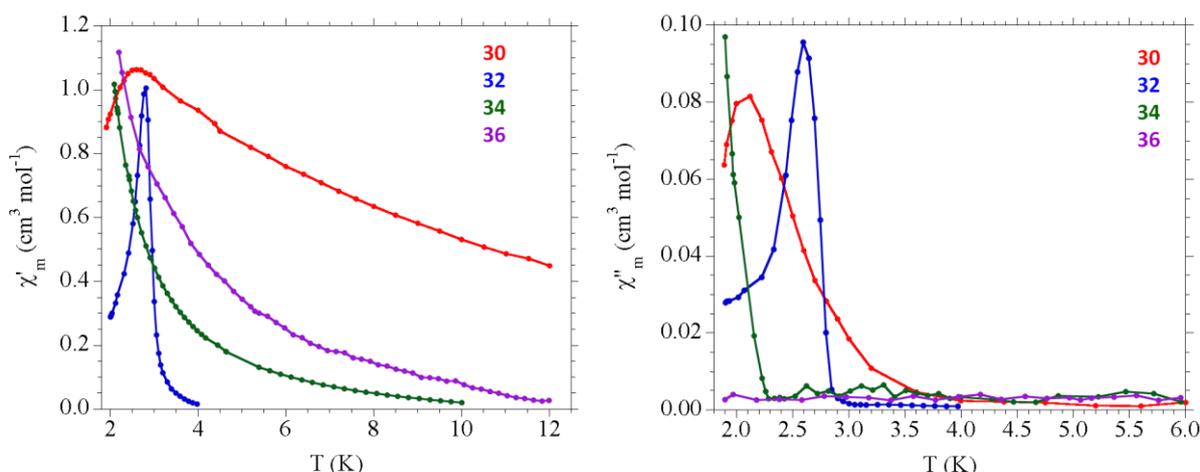


Figura 5.20. Variación térmica de la susceptibilidad en fase (χ'_m) (izquierda) y fuera de fase (χ''_m) (derecha) a 110 Hz para los compuestos **30**, **32**, **34** y **36**.

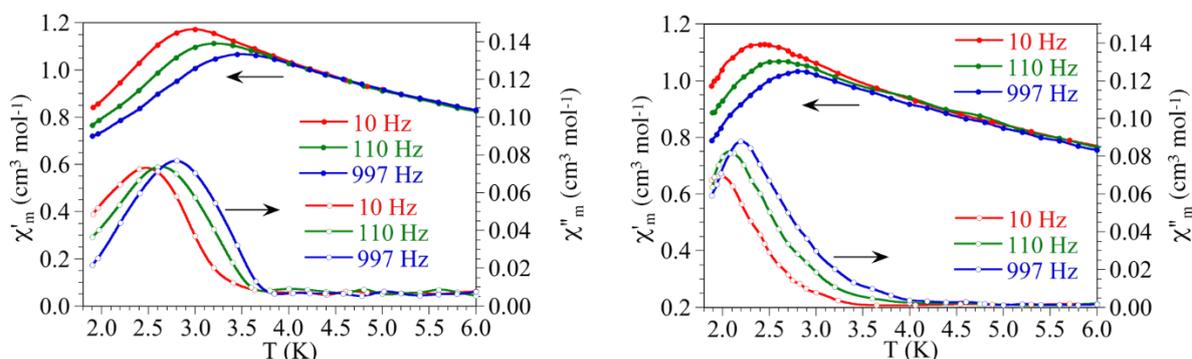


Figura 5.21. Variación con la temperatura de la susceptibilidad en fase (χ'_m , círculos rellenos, escala izquierda) y fuera de fase (χ''_m , círculos huecos, escala derecha) a diferentes frecuencias de los compuestos **29** (izquierda) y **30** (derecha).

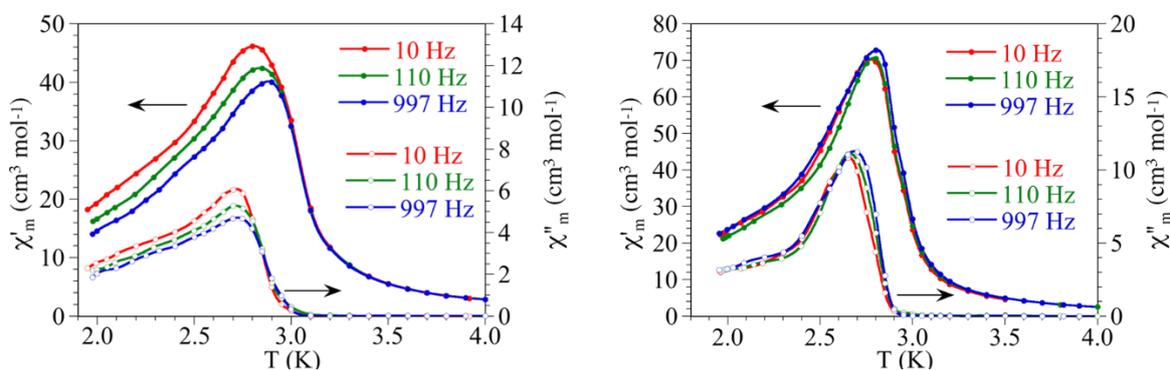


Figura 5.22. Variación con la temperatura de la susceptibilidad en fase (χ'_m , círculos rellenos, escala izquierda) y fuera de fase (χ''_m , círculos huecos, escala derecha) a diferentes frecuencias de los compuestos **31** (izquierda) y **32** (derecha).

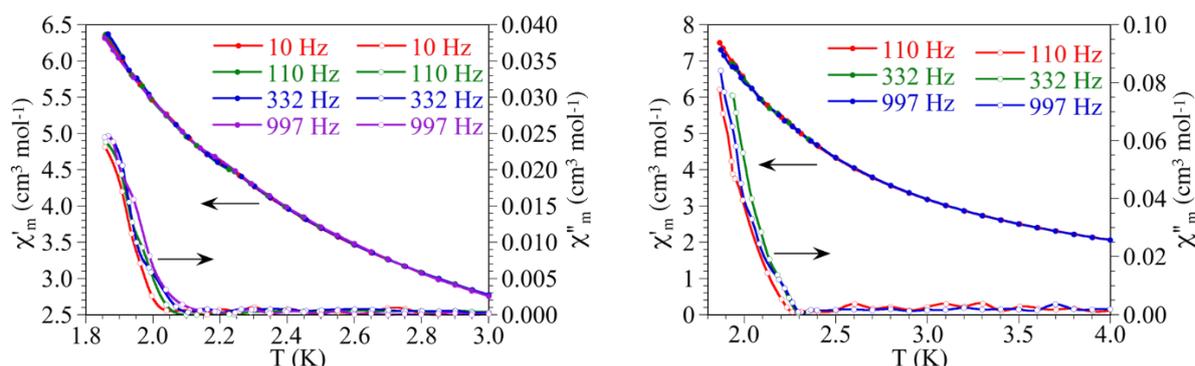


Figura 5.23. Variación con la temperatura de la susceptibilidad en fase (χ'_m , círculos rellenos, escala izquierda) y fuera de fase (χ''_m , círculos huecos, escala derecha) a diferentes frecuencias de los compuestos **33** (izquierda) y **34** (derecha).

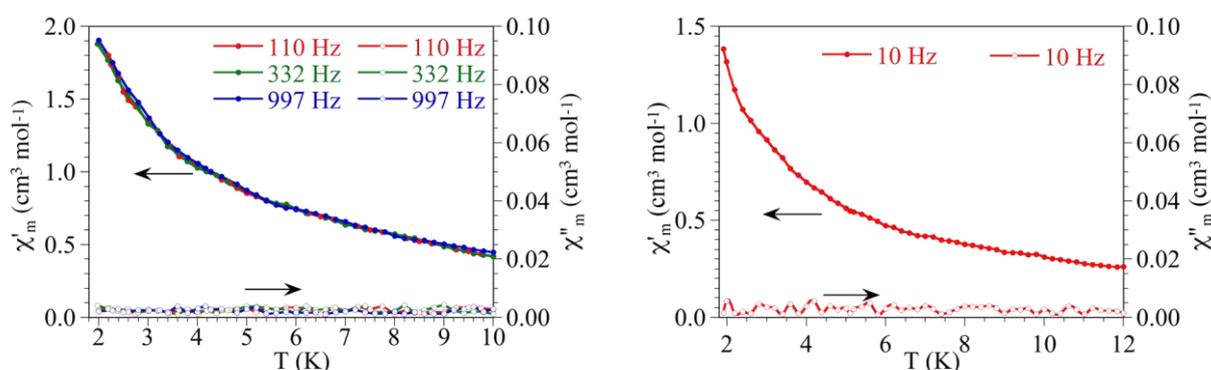


Figura 5.24. Variación con la temperatura de la susceptibilidad en fase (χ'_m , círculos rellenos, escala izquierda) y fuera de fase (χ''_m , círculos huecos, escala derecha) a diferentes frecuencias de los compuestos **35** (izquierda) y a 10 Hz de **36** (derecha).

Si comparamos los valores de T_c obtenidos en los diferentes compuestos de este capítulo con los publicados en la bibliografía para los compuestos $[(H_3O)(phz)_3][MnCr(C_6O_4Cl_2)_3(H_2O)]$ (**C**), $[(H_3O)(phz)_3][MnCr(C_6O_4Br_2)_3] \cdot 2CH_3COCH_3 \cdot 2H_2O$ (**D**), $[(H_3O)(H_2O)(phz)_3][Fe^{II}Fe^{III}(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot 12H_2O$ (**E**) y $[(H_3O)(H_2O)(phz)_3][Fe^{II}Fe^{III}(C_6O_4Br_2)_3] \cdot 12H_2O$ (**F**) (5.5, 6.3, 2.4 y 2.1 K, respectivamente),^{11,14} podemos ampliar la secuencia y establecer el orden de intensidad en el acoplamiento entre los distintos metales (Tabla 5.7 y Figura 5.25). Si consideramos la serie en su conjunto, vemos que los compuestos con Cr(III) presentan todos mayores temperaturas de ordenamiento que los que contienen Fe(III), sugiriendo este hecho que el Cr(III) presenta acoplamientos más intensos que el Fe(III), posiblemente debido a un solapamiento orbital más efectivo.

Al comparar el efecto del metal divalente, observamos que la tendencia es la misma con independencia del metal trivalente. Los valores de temperatura de ordenamiento muestran que el Mn(II) da lugar a las más elevadas, seguido por el Fe(II) y el Co(II) (que

originan valores similares) y, finalmente, los acoplamientos más débiles se obtienen con el Cu(II).

Por último, si comparamos la T_c de las distintas parejas de metales a cambiar los ligandos cloranilato por bromanilato, vemos que la tendencia general es que T_c aumente al pasar de cloranilato a bromanilato, lo que está de acuerdo con una mayor densidad electrónica en el anillo de bromanilato, lo que lleva a un acoplamiento magnético más fuerte y mayor T_c .¹⁴ Las únicas excepciones a este hecho se producen en las parejas Cu/Cr (**31** y **32**) y Fe/Fe (**E** y **F**). En el caso de la pareja Fe/Fe este hecho se explica por la presencia de un canje magnético doble producido por la deslocalización de un electrón entre los centros metálicos.¹¹ En el caso de la pareja Cu/Cr podemos pensar que el Cu(II) debe presentar una distorsión Jahn-Teller importante (tal y como se observa en las estructuras con el ligando oxalato),²³⁻²⁴ lo que hace variar el solapamiento de los orbitales del ion Cu(II) con los del ligando anilato. En este caso, el mayor acoplamiento a través del ligando bromanilato se podría ver anulado por una mayor distorsión en el entorno de coordinación del Cu(II) en el compuesto con bromanilato.

Tabla 5.7. Temperaturas de ordenamiento a 110 Hz para los compuestos **29-36, C, D, E y F**.

Compuesto	M ^{II} /M ^{III}	X	T _c (K)
29	Fe/Cr	Cl	3.7(1)
30	Fe/Cr	Br	4.0(1)
31	Cu/Cr	Cl	3.1(1)
32	Cu/Cr	Br	2.9(1)
33	Co/Fe	Cl	2.1(1)
34	Co/Fe	Br	2.3(1)
35	Cu/Fe	Cl	< 2
36	Cu/Fe	Br	< 2
C	Mn/Cr	Cl	5.5(1)
D	Mn/Cr	Br	6.3(1)
E	Fe/Fe	Cl	2.4(1)
F	Fe/Fe	Br	2.1(1)

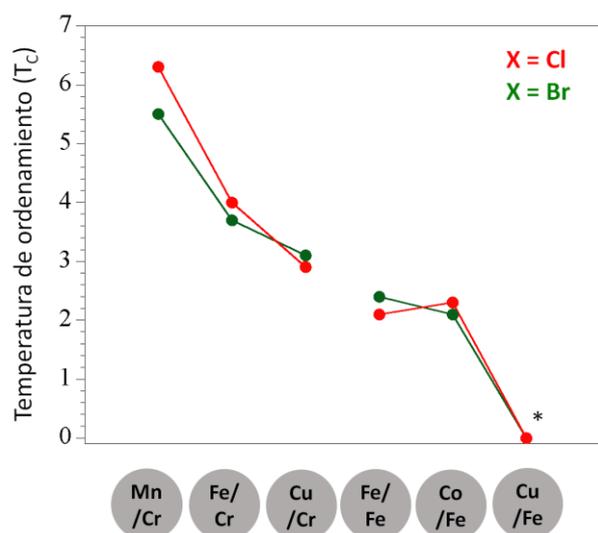


Figura 5.25. Comparación de los valores de temperatura de orden (T_c) de los compuestos **29-36** y **C-F**. *En los compuestos de **Cu/Fe (35 y 36)**, la temperatura de orden se sitúa por debajo de 2 K.

4. Reducción de las redes bidimensionales Mn/Cr y Fe/Fe

4.1 Reducción de las redes Mn(II)/Cr(III)

Como se mencionó en la introducción de este capítulo, la reducción de los ligandos anilato conlleva la formación de radicales que aumentan considerablemente el acoplamiento magnético entre los metales y el ligando y lleva a temperaturas de orden mucho mayores.^{7,12}

Por ello es de esperar que el tratamiento de redes de tipo Mn/Cr y Fe/Fe con naftalenuro de litio produzca cambios significativos en las propiedades magnéticas en comparación con las fases iniciales (oxidadas). La reducción del compuesto $[(H_3O)(phz)_3][MnCr(C_6O_4Cl_2)_3(H_2O)]$ (**C**), para obtener C_{red} , se llevó a cabo por etapas. En una primera etapa, al cabo de unas 48 h, vemos que se ha conseguido una reducción parcial de los ligandos en la red (Figuras 5.26-5.29), lo que hace que coexistan una fase con los ligandos reducidos y otra con los ligandos oxidados, tal y como demuestra la presencia de: (i) dos máximos en la curva de $\chi_m T$ (Figura 5.26), (ii) dos puntos de cancelación en la magnetización remanente (Figura 5.28) y (iii) dos picos en las medidas AC (Figura 5.29). Esta fase inicialmente reducida muestra un valor de $\chi_m T$ a temperatura ambiente de unos $7.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (Figura 5.26), que es el que cabría esperar para la pareja Mn(II)/Cr(III) y dos radicales ($S = \frac{1}{2}$) por fórmula. Al bajar la temperatura aparecen dos máximos, a unos 50 y 6 K, que, como hemos mencionado, nos indican la presencia de dos ordenamientos magnéticos, razón por la cual suponemos que tenemos una mezcla de fases con diferentes grados de reducción.

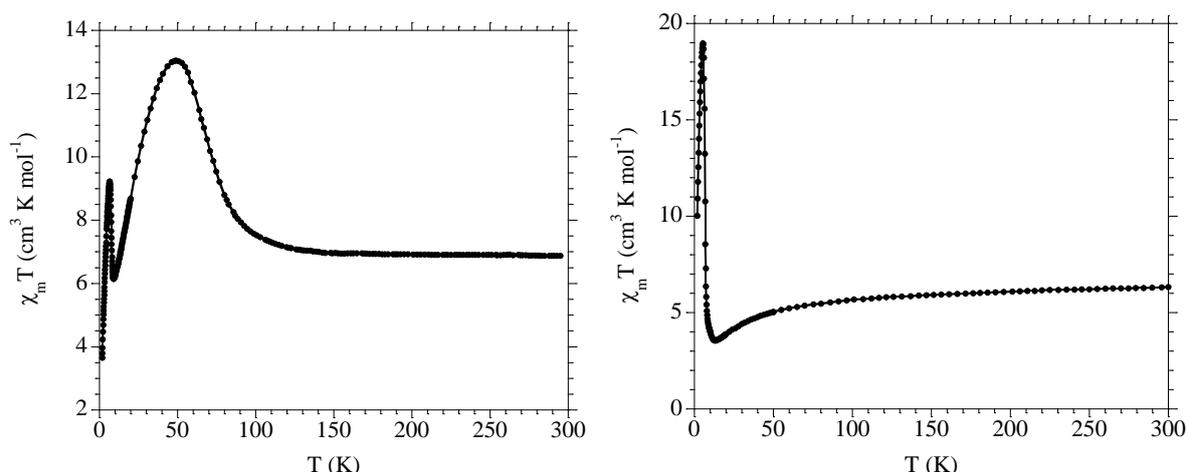


Figura 5.26. Variación de $\chi_m T$ con la temperatura de los compuestos C_{red} (izquierda) y C (derecha).

Las medidas de magnetización isoterma de C_{red} muestran la existencia de campos coercitivos a temperaturas de hasta 45 K, indicando la presencia de un ordenamiento ferrimagnético por debajo de dicha temperatura (Figura 5.27).

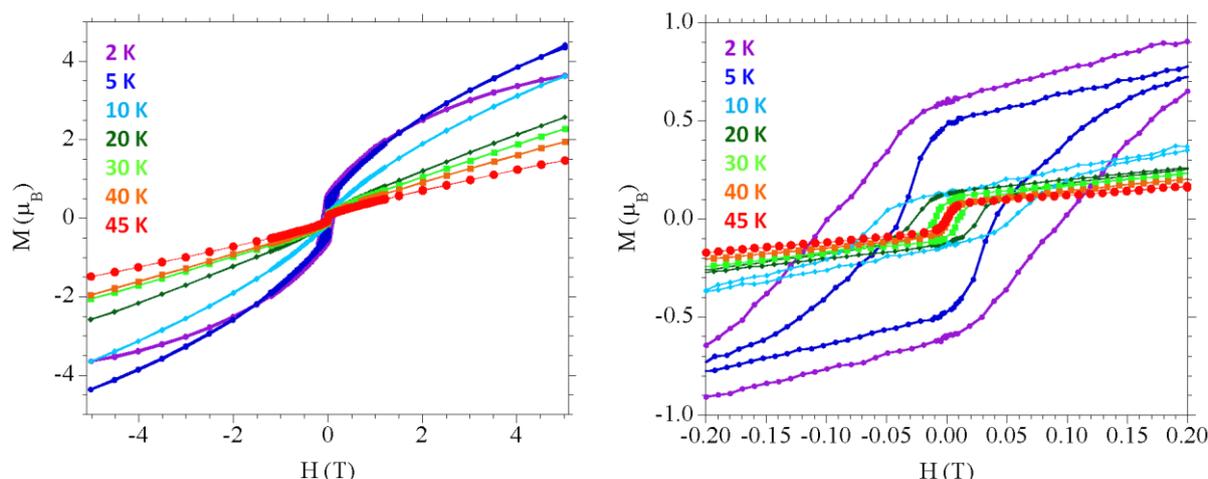


Figura 5.27. Ciclos de histéresis a distintas temperaturas del compuesto C_{red} .

Las medidas de magnetización remanente (RM) en función de la temperatura nos permiten determinar la temperatura a la cual el ciclo de histéresis se cierra y por lo tanto la magnetización remanente se anula. Para ello, se somete la muestra a un campo máximo de 5 T a 2 K y, una vez magnetizada la muestra, se anula el campo y se sube la temperatura midiendo la magnetización remanente. En el compuesto C_{red} observamos una bajada brusca al subir la temperatura (Figura 5.28), anulándose en torno a 8 K, temperatura cercana a la del ordenamiento de la fase oxidada. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura, se puede ver un nuevo incremento en el valor de la magnetización remanente, que alcanza un máximo a 40 K y se anula de nuevo a unos 60 K, temperatura a la que se ordenaría la fase en la que los ligandos anilato se encuentran reducidos.

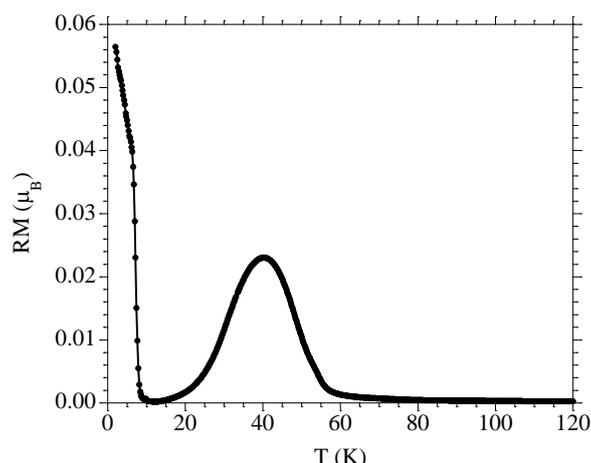


Figura 5.28. Magnetización remanente en función de la temperatura del compuesto C_{red} .

Con el fin de obtener valores más precisos de la temperatura de ordenamiento, llevamos a cabo medidas de susceptibilidad magnética con campo oscilante (AC). La muestra C_{red} presenta dos picos independientes de la frecuencia, uno a baja temperatura y otro a temperaturas mayores (Figura 5.29). En el pico a baja temperatura la susceptibilidad fuera de fase (χ''_m) deja de ser cero a 8 K, cercano a la temperatura de ordenamiento de la fase oxidada (Figura 5.29). La señal a altas temperaturas deja de ser nula a unos 55 K, que representa la temperatura de ordenamiento de la fase reducida. Estos valores son similares a los observados en las medidas de magnetización remanente (Figura 5.28) y confirman que tenemos una mezcla de la fase oxidada y de la fase reducida.

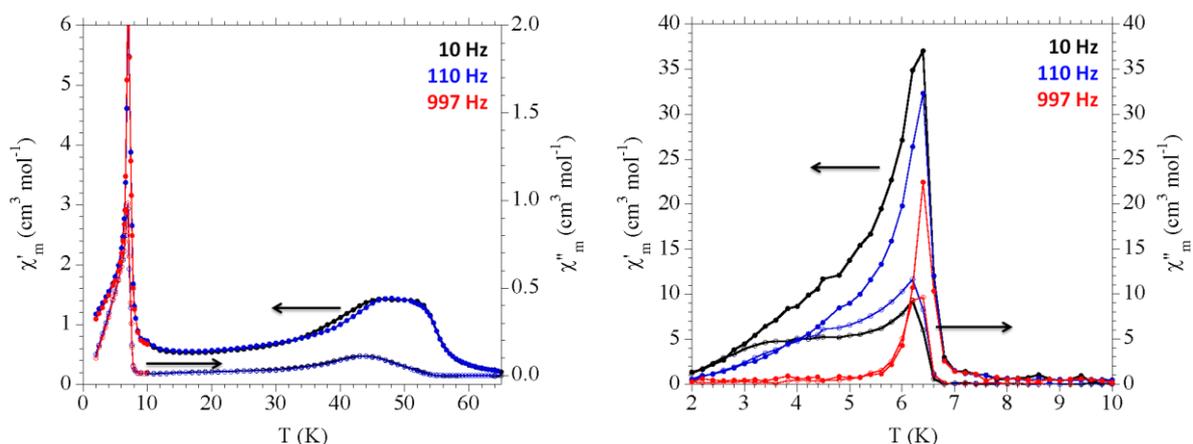


Figura 5.29. Variación con la temperatura de la susceptibilidad en fase (χ'_m , círculos rellenos, escala izquierda) y fuera de fase (χ''_m , círculos huecos, escala derecha) a diferentes frecuencias de los compuestos C_{red} (izquierda) y C (derecha).

Una vez caracterizadas las propiedades magnéticas del compuesto parcialmente reducido, C_{red} , dejamos que este se oxidase en contacto con el aire para generar de nuevo la forma oxidada, C_{ox} . Para verificar que la oxidación tuvo lugar, medimos únicamente con campo magnético oscilante a una frecuencia de 110 Hz (Figura 5.30).

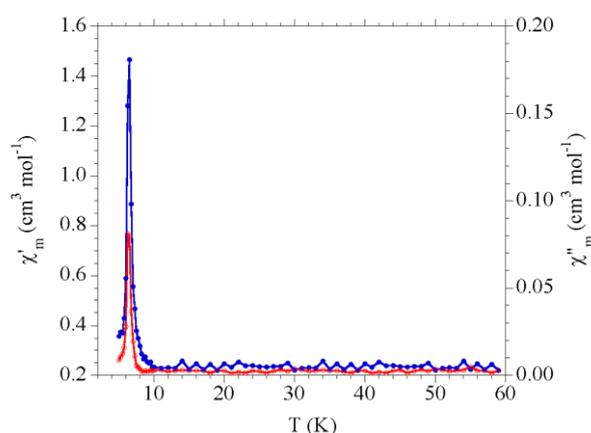


Figura 5.30. Variación térmica de la susceptibilidad en fase (χ'_m , azul, escala izquierda) y fuera de fase (χ''_m , rojo, escala derecha) a 10 Hz del compuesto C_{ox} .

A continuación, añadimos de nuevo una cantidad de disolución de naftaleno de litio y mantuvimos el conjunto en atmósfera inerte durante un tiempo superior al primero (14 días) para que el proceso de reducción tuviera lugar de forma completa, C_{red-2} . La curva de $\chi_m T$ frente a la temperatura (Figura 5.31) muestra un comportamiento similar al encontrado para la muestra parcialmente reducida, C_{red} . En esta ocasión, sin embargo, sólo se observa una subida brusca en $\chi_m T$ con una pendiente máxima a unos 50 K. Esta curva sugiere que hemos conseguido reducir totalmente la muestra y que hemos eliminado la fracción de muestra oxidada que se ordenaba a temperaturas en torno a 8 K.

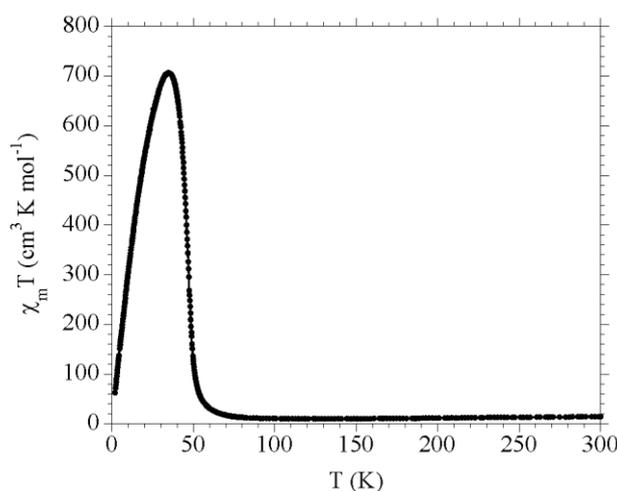


Figura 5.31. Variación de $\chi_m T$ con la temperatura del compuesto C_{red-2} .

Las magnetización isoterma a 2 K muestra que el compuesto presenta un ordenamiento magnético a largo alcance con un campo coercitivo de alrededor de 150 mT a 2 K (Figura 5.32).

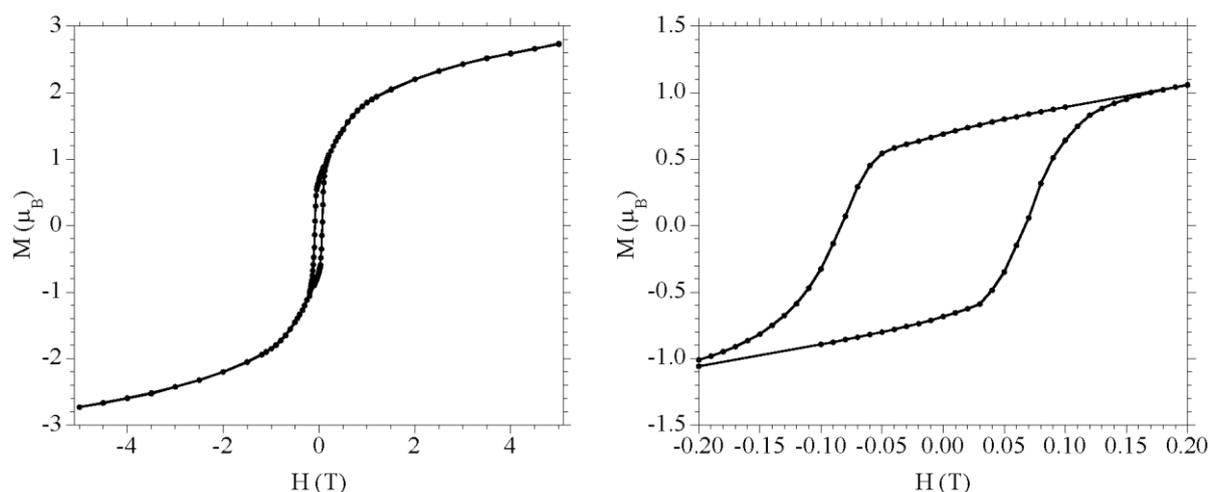


Figura 5.32. Ciclo de histéresis a 2 K del compuesto C_{red-2} .

La magnetización remanente de C_{red-2} muestra una señal que disminuye al aumentar la temperatura y que se anula a unos 50 K (Figura 5.33). En esta muestra sólo observamos una única bajada, lo que nos confirma que tenemos una única fase reducida y que no hay fase oxidada, tal y como sugieren las medidas de $\chi_m T$ en función de la temperatura (Figura 5.31).

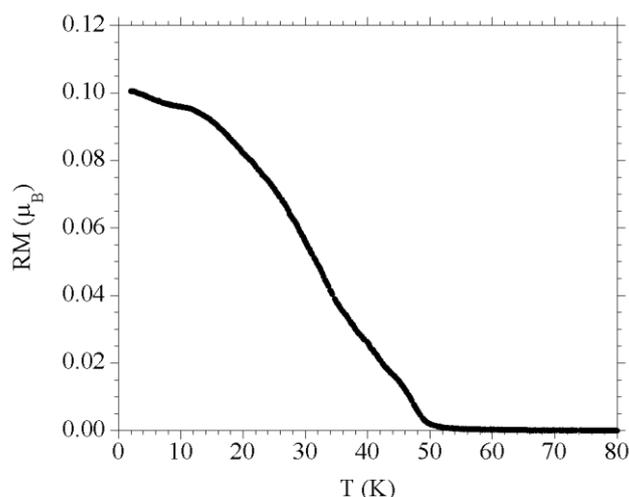


Figura 5.33. Magnetización remanente en función de la temperatura del compuesto C_{red-2} .

Las medidas de susceptibilidad con campo oscilante (AC) muestran la aparición de una única señal ancha tanto en la susceptibilidad en fase como fuera de fase. Además, podemos ver que la señal fuera de fase deja de ser nula por debajo de unos 50 K (Figura 5.34). Esta medida confirma de nuevo que tenemos únicamente la fase reducida, ya que no se observa ningún pico a bajas temperaturas. Podemos confirmar, por tanto, que la fase totalmente reducida, C_{red-2} , tiene una temperatura de ordenamiento de 50 K, muy superior a la de la fase oxidada inicial (6.4 K).¹⁴

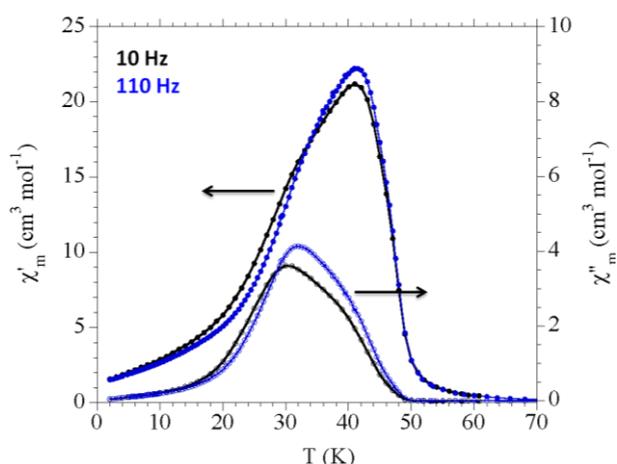


Figura 5.34. Variación térmica de la susceptibilidad en fase (χ'_m , círculos rellenos, escala izquierda) y fuera de fase (χ''_m , círculos huecos, escala derecha) a diferentes frecuencias del compuesto C_{red-2} .

4.2 Reducción de las redes Fe(II)/Fe(III)

Además de reducir la muestra $[(H_3O)(phz)_3][MnCr(C_6O_4Cl_2)_3(H_2O)]$ (C), también realizamos la reducción de la muestra $[(H_3O)(H_2O)(phz)_3][Fe^{II}Fe^{III}(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot 12H_2O$ (E) para obtener la muestra E_{red} . La variación térmica del producto $\chi_m T$ de E_{red} muestra un incremento abrupto de la señal por debajo de unos 100 K y alcanza un máximo a unos 70 K (Figura 5.35.izquierda). Este comportamiento indica la presencia de un ordenamiento ferromagnético a largo alcance a una temperatura muy superior a la de la muestra original oxidada (Figura 5.35.derecha).

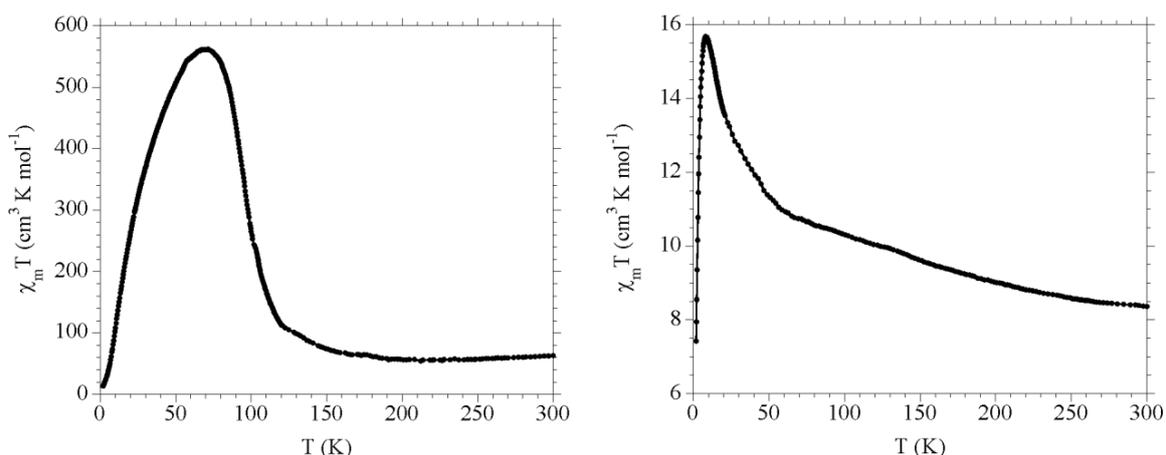


Figura 5.35. Variación de $\chi_m T$ con la temperatura del compuesto E_{red} (izquierda) y E (derecha).

La magnetización remanente de E_{red} muestra una señal que disminuye al aumentar la temperatura y se anula a unos 110 K (Figura 5.36). Podemos ver varios cambios de pendiente en esta bajada, lo que sugiere que podría haber varias fases con distinto grado de

reducción de los ligandos anilato, algo que veremos más adelante de forma más evidente con las medidas AC.

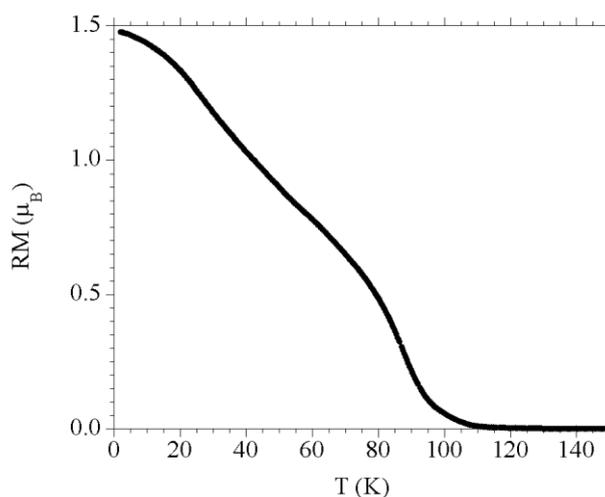


Figura 5.36. Magnetización remanente en función de la temperatura para E_{red} .

Finalmente, con el objetivo de obtener un valor más preciso de la temperatura de ordenamiento del compuesto reducido, llevamos a cabo medidas de susceptibilidad magnética con campo oscilante (AC) a una frecuencia de 10 Hz y las comparamos con las pertenecientes al compuesto oxidado **E** (Figura 5.37).¹¹ Estas medidas muestran que en el compuesto reducido la susceptibilidad fuera de fase deja de ser nula por debajo de 110 K, valor que podemos tomar como temperatura de ordenamiento de E_{red} , muy por encima del valor de T_C de la fase oxidada (2.7 K).¹¹ La presencia de esta señal a altas temperaturas indica que la muestra **E** ha sido reducida y que el proceso de reducción ha multiplicado la T_C en un factor de casi 40. No obstante, las medidas de E_{red} muestran también la presencia de otras señales (con máximos en torno a 80 y 20 K, Figura 5.37) que podemos atribuir a la presencia de fases en las que el proceso de reducción hubiera avanzado en menor grado. De hecho, el compuesto $(Me_2NH_2)_2[Fe_2(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot 2H_2O \cdot 6DMF$, publicado por Harris *et al*,¹² presenta una temperatura de ordenamiento de 80 K, muy cercana a la de uno de los máximos de nuestra muestra. El compuesto de Harris y colaboradores presenta dos tercios de los ligandos anilato reducidos. Por tanto, es de suponer que en nuestro caso el máximo que aparece a 80 K se deba a la presencia de una fase similar y que la señal a 110 K correspondería a la fase totalmente reducida. De hecho, en un estudio posterior, Harris y su equipo consiguieron elevar la T_C de su compuesto hasta los 105 K.⁷ En este caso, los autores aseguran que todos los ligandos presentes en su estructura han sido reducidos, lo que confirma nuestra suposición de que la fase totalmente reducida tiene una T_C ligeramente por encima de 100 K. Finalmente, la señal cuyo máximo aparece a unos 20 K, debe corresponder a la fase en la que uno de cada tres ligandos estaría reducido.

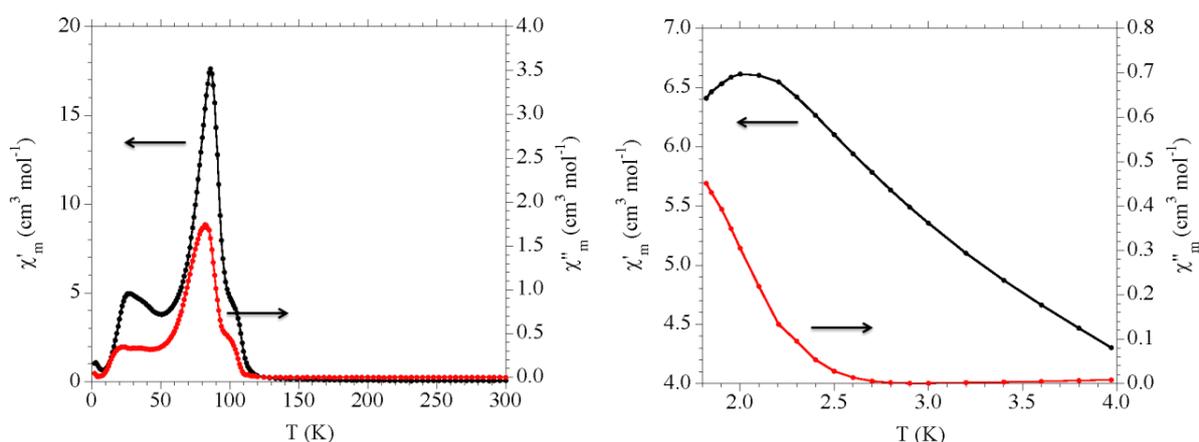


Figura 5.37. Variación térmica de la susceptibilidad en fase (χ'_m , negro, escala izquierda) y fuera de fase (χ''_m , rojo, escala derecha) a 10 Hz de los compuestos E_{red} (izquierda) y E (derecha).

Además de reducir la muestra **E**, que contiene el ligando cloranilato, también realizamos la reducción de la muestra $[(H_3O)(H_2O)(phz)_3][Fe^{II}Fe^{III}(C_6O_4Br_2)_3] \cdot 12H_2O$ (**F**), preparada con el ligando bromanilato. De esta forma obtuvimos la muestra F_{red} . Las medidas de $\chi_m T$ frente a la temperatura de F_{red} muestran una subida abrupta al bajar la temperatura por debajo de 100 K, seguido por un máximo a unos 60 K y un posterior descenso (Figura 5.38). Este comportamiento es muy similar al de la muestra E_{red} e indica que F_{red} también presenta un ordenamiento ferromagnético a largo alcance por debajo de unos 100 K. En el caso de la fase oxidada, **F**, observamos un comportamiento similar, si bien el ascenso de la curva tiene lugar a temperaturas menores y el máximo se alcanza a unos 10 K (Figura 5.38), tal y como ocurría con el compuesto **E**.

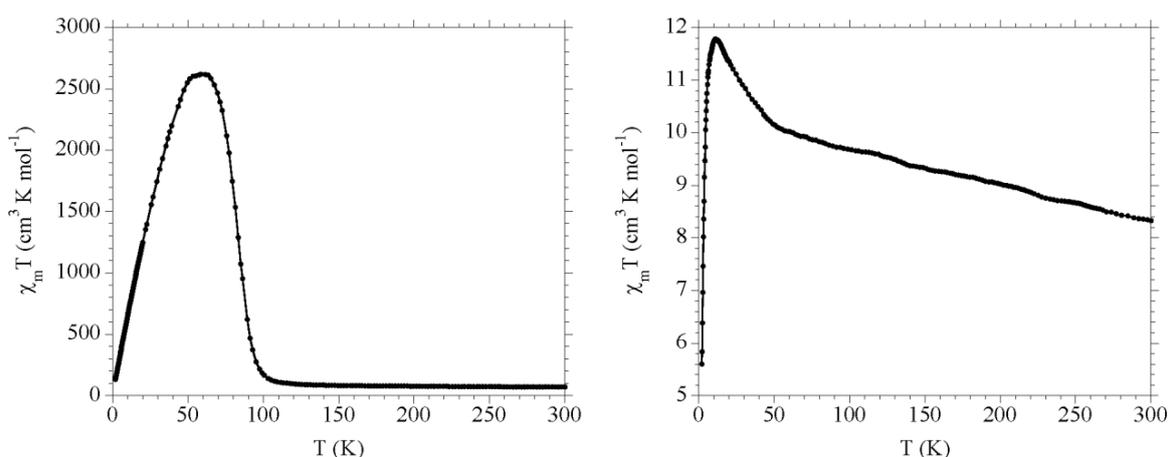


Figura 5.38. Variación de $\chi_m T$ con la temperatura del compuesto F_{red} (izquierda) y F (derecha).

Las medidas de magnetización isoterma a diferentes temperaturas de F_{red} muestran la presencia de un campo coercitivo a bajas temperaturas, lo que confirma el ordenamiento magnético de esta muestra (Figura 5.39).

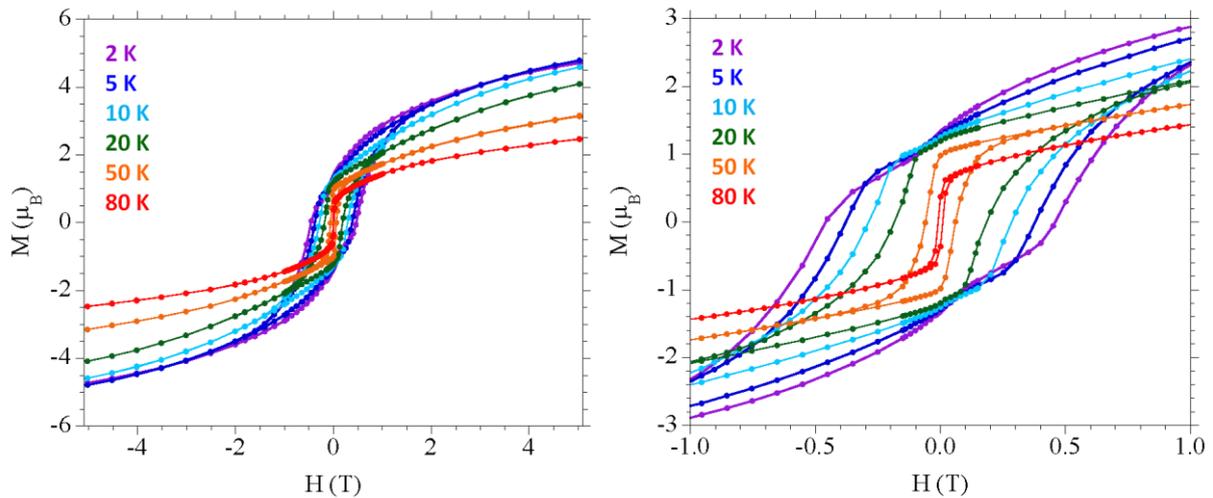


Figura 5.39. Ciclos de histéresis a distintas temperaturas del compuesto F_{red} .

Las medidas de magnetización remanente de F_{red} (Figura 5.40) muestran una bajada a medida que aumenta la temperatura, anulándose a una temperatura aproximada de 100 K, cercana al valor obtenido en la variación de $\chi_m T$ con la temperatura, y que puede ser tomada como la T_C de la muestra F_{red} .

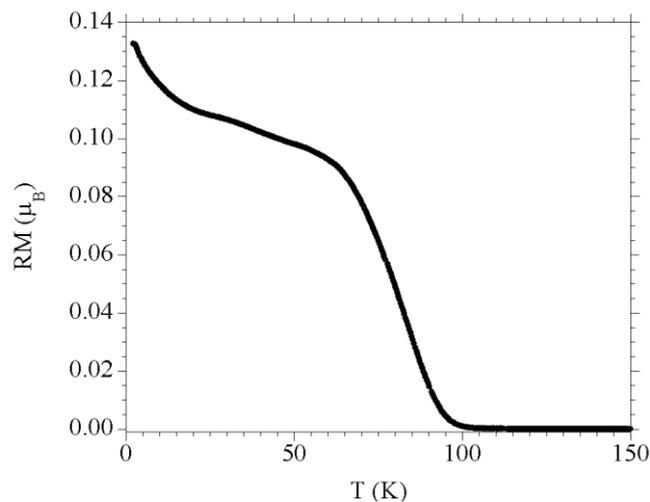


Figura 5.40. Magnetización remanente en función de la temperatura para F_{red} .

Finalmente, con el fin de obtener un valor más preciso de la temperatura de ordenamiento de F_{red} , realizamos medidas de susceptibilidad magnética con campo oscilante (AC). Estas medidas (Figura 5.41) muestran picos en la señal en fase y fuera de fase a unos 80-90 K con un hombro a unos 60 K. Este hombro podría atribuirse a una pequeña fracción de compuesto en el que la reducción no ha sido total. Por otro lado, la señal fuera de fase se

hace distinta de cero a unos 106 K, que es el valor de T_C para F_{red} . Este valor es unas 50 veces superior a la temperatura de ordenamiento de la muestra oxidada (F).¹¹

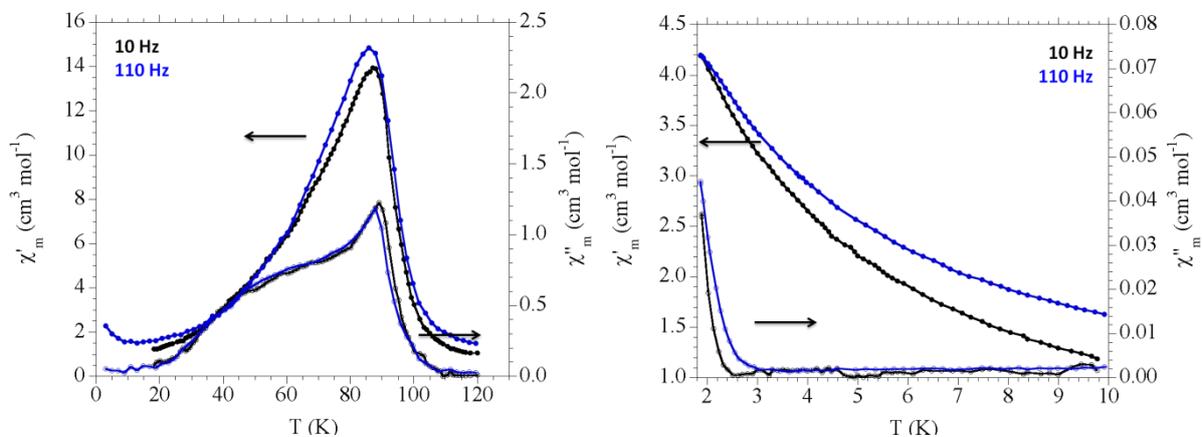


Figura 5.41. Variación térmica de la susceptibilidad en fase (χ'_m , círculos rellenos, escala izquierda) y fuera de fase (χ''_m , círculos huecos, escala derecha) a distintas frecuencias de los compuestos F_{red} (izquierda) y F (derecha).

5. Conclusiones y perspectivas

En este capítulo hemos sintetizado y caracterizado nuevas redes heterometálicas con distintos metales de transición basadas en el ligando anilato y utilizando la fenacina como plantilla para favorecer la formación de las estructuras. Estos compuestos son isoestructurales y se formulan todos como $A[M^{II}M^{III}(C_6O_4X_2)_3] \cdot G$, donde A es el catión $[(H_3O)(phz)_3]^+$ o bien $[(H_2O)(Hphz)(phz)_2]^+$, $M^{II} = Mn, Fe, Co$ y Cu ; $M^{III} = Cr$ y Fe y G son distintos disolventes como H_2O y/o acetona. Todos ellos presentan una estructura formada por capas aniónicas y catiónicas que se alternan y se empaquetan de forma eclipsada, con canales hexagonales a lo largo del eje c con diámetros de unos 8 Å.

Un aspecto interesante de algunas de estas redes es la transferencia protónica que se produce entre el catión oxonio y la molécula de fenacina en la capa catiónica ya que pueden formar enlaces de hidrógeno de tipo $O-H \cdots N$ o bien $O \cdots H-N$. Esta transferencia depende del tamaño de la red catiónica, que viene determinado por el tamaño de los metales de transición (M^{II} y M^{III}) que forma la red aniónica. A menor radio iónico de los metales, menor es la separación entre estos en la red y, por tanto, menor es también la distancia entre el oxonio y la fenacina, favoreciendo que se produzca la transferencia del protón del oxonio a la fenacina. Las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura presentan en algunos casos un pequeño cambio de pendiente en la variación térmica de $\chi_m T$ a temperaturas comprendidas entre 140 y 200 K aproximadamente. Esta señal es posiblemente debida a la transferencia del átomo de hidrógeno entre las unidades de fenacina y las del agua que forman el enlace de hidrógeno. Desafortunadamente, los intentos para poder localizar el protón a temperaturas altas en estos compuestos han sido infructuosos, ya que el aumento de la temperatura aumenta la deslocalización de los protones y estos se hacen prácticamente indetectables por difracción de rayos X.

Estos compuestos, además, muestran ordenamientos ferrimagnéticos a largo alcance como resultado del acoplamiento ferrimagnético entre los distintos centros metálicos de cada una de las redes. Hemos observado que las temperaturas a las cuales se da este fenómeno son función de la combinación de metales en particular. Hemos estudiado, por un lado, la influencia del metal trivalente en el valor de esta propiedad y, por otro lado, la del metal divalente. En ambos casos hemos sido capaces de establecer correlaciones que explican el comportamiento observado.

La reducción de tres de estas redes, una con $Mn^{II}Cr^{III}$ y dos con $Fe^{II}Fe^{III}$, con una disolución de naftalenuro de litio nos ha permitido preparar materiales con campos coercitivos y temperaturas de ordenamiento muy superiores a los de los compuestos en su estado oxidado, con valores de T_c incluso por encima de los 100 K en los dos compuestos con $Fe^{II}Fe^{III}$. Estas temperaturas son las más altas observadas hasta la fecha en polímeros de coordinación basados en el ligando anilato. A falta de medidas adicionales que confirmen la

estructura de los productos obtenidos, podemos suponer que el proceso llevado a cabo ha dado lugar a la reducción de los ligandos anilato presentes en la estructura de los compuestos, provocando a su vez un acoplamiento mucho más intenso entre los centros metálicos de la red, lo que genera temperaturas de ordenamiento y campos coercitivos mucho mayores.

Una posible línea de trabajo futura en este campo, sería la realización de estudios adicionales que permitan la caracterización estructural de los compuestos reducidos mediante difracción de rayos X (bien en polvo o bien en monocristal). Estamos intentando llevar a cabo la reducción de monocristales en atmósfera inerte, sin que estos pierdan cristalinidad con el fin de determinar la estructura de las fases reducidas.

Otra línea de trabajo sería la reducción de otras redes cuyas temperaturas de orden son superiores en la fase oxidada (como las de tipo $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3]\cdot\text{G}$, presentados en el capítulo 1, que muestran temperaturas de orden por encima de los 11 K. La reducción de estas redes podría dar lugar a temperaturas de ordenamiento aun más altas que las encontradas en las fases con fenacina.

Una tercera línea de trabajo sería la posible delaminación de estas redes 2D para películas delgadas nanométricas, como ya se ha hecho con los dos compuestos de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$.¹¹

6. Procedimiento experimental

Consideraciones generales

El ácido cloranílico ($\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$), el ácido bromanílico ($\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2$), la fenacina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), el bromuro de tetrabutilamonio (NBu_4Br), el bromuro de etiltrifenilfosfonio (EtPh_3PBr) y las sales de los diferentes metales de transición ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) son comerciales y fueron utilizadas tal y como se recibieron. Los compuestos $(\text{NBu}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (**P2**) y $(\text{NBu}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]$ (**P1**) fueron preparados mediante el método descrito previamente en el capítulo 1 de esta Tesis.

El naftaleno y el litio metálico utilizados para la preparación del naftalenuro de litio están comercialmente disponibles y se utilizaron como se recibieron. Para la preparación de la disolución reductora y el posterior proceso de reducción de las redes, se hizo uso de montajes que garantizaran la presencia de una atmósfera de argón (Figura 5.42). Los compuestos **C**, **E** y **F** se prepararon siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía.^{11,14}



Figura 5.42. Montajes empleados para la preparación de la disolución reductora de naftalenuro de litio (*izquierda*) y para la reducción de las redes metal-orgánicas (*derecha*).

Síntesis del precursor $(\text{NBu}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (**P3**)

El precursor **P3** se preparó mediante el método descrito en la bibliografía.²⁵ Para ello, se prepara una disolución acuosa (5 mL) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (130 mg, 0.8 mmol) y se añade, gota a gota, sobre otra disolución acuosa (50 mL) que contiene $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$ (502 mg, 2.4 mmol), NaOH (200 mg, 5 mmol) y NBu_4Br (768 mg, 2.4 mmol). Observamos que el conjunto cambia de un aspecto rosáceo a un color granate oscuro (Figura 5.43). Se mantiene 1 hora en agitación a 60 °C. Pasado este tiempo, se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se extrae con diclorometano (3 x 50 mL). La fracción orgánica se lleva al rotavapor para

evaporar el diclorometano. A continuación, el residuo seco de color rojo oscuro, que queda depositado, se disuelve en DMF, se filtra y se deja evaporar hasta la cristalización de **P3**. Aparece un sólido cristalino de color granate en forma de polvo brillante. Rendimiento: 74 %. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3455 (s), 2965 (w), 2930 (w), 2875 (w), 1646 (s), 1520 (m), 1351 (w), 1310 (m), 995 (m), 824 (w), 735 (w), 600 (w), 576 (m).



Figura 5.43. Síntesis del precursor **P3** (izquierda) y compuesto finalmente obtenido (derecha).

Síntesis del precursor $(\text{NBu}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]$ (**P4**)

El precursor **P4** se preparó mediante el método descrito en la bibliografía.²⁵ Se prepara de idéntico modo a **P3**, pero usando $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2$ (714 mg, 2.4 mmol) en lugar de $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$. Obtenemos un sólido en forma de polvo cristalino de color rojo oscuro. Rendimiento: 71 %. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3445 (s), 2965 (w), 2931 (w), 2874 (w), 1666 (s), 1526 (m), 1342 (w), 1280 (m), 982 (m), 885 (w), 800 (w), 740 (w), 583 (m).

Síntesis del precursor $(\text{EtPh}_3\text{P})_3[\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (**P5**)

El precursor **P5** se preparó mediante el método descrito en la bibliografía.²⁶ La preparación de **P5** se lleva a cabo de modo similar a **P3**, pero usando $(\text{EtPh}_3\text{P})\text{Br}$ (891 mg, 2.4 mmol) en lugar de $(\text{NBu}_4)\text{Br}$. Obtenemos un sólido en forma de polvo cristalino de color rojo oscuro. Rendimiento: 75 %. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3448 (m), 2940 (w), 1678 (m), 1641 (m), 1525 (s), 1438 (m), 1348 (s), 1303 (m), 1114 (m), 997 (m), 838 (m), 734 (m), 691 (m), 605 (m), 573 (m), 529 (m), 504 (m), 438 (w).

Síntesis de $[(\text{H}_2\text{O})(\text{Hphz})(\text{phz})_2][\text{FeCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**29**)

Este compuesto se obtuvo en forma de monocristales usando el método de difusión lenta en un tubo fino (*layering*) (Figura 5.44). Para ello, se deposita cuidadosamente una disolución del precursor **P2** (35 mg, 0.03 mmol) en acetona (5 mL) (fase superior) sobre una disolución intermedia de fenacina (135 mg, 0.75 mmol) en tetrahidrofurano (5 mL) (fase intermedia). Esta, a su vez, fue cuidadosamente depositada sobre otra disolución de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (94 mg, 0.28 mmol) en agua (5 mL) (fase inferior). El tubo se mantuvo en reposo durante tres meses hasta obtener cristales de color violeta oscuro en forma de placas en la zona intermedia del tubo, que se filtraron y secaron al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3422 (s), 3073 (w), 1635 (m), 1483 (vs), 1356 (vs), 1150 (w), 1120 (m), 1011 (m), 855 (s), 826 (w), 755 (m), 625 (m), 594 (m), 573 (m), 512 (m), 450 (w). Composición calculada (%) para $\text{C}_{54}\text{H}_{39}\text{Cl}_6\text{FeCrN}_6\text{O}_{19}$: C, 46.44; H, 2.81; N, 6.01. Experimental (%): C, 46.39; H, 2.94; N, 4.61.



Figura 5.44. Tubo de difusión lenta en el que se observa la disolución con el precursor en la parte superior (rojo), con la fenacina en la zona intermedia (amarillo) y con el metal en el tercio inferior (incolore).

Síntesis de $[(\text{H}_2\text{O})(\text{Hphz})(\text{phz})_2][\text{FeCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**30**)

Este compuesto fue preparado como **29** pero con una disolución del precursor **P1** (34 mg, 0.02 mmol) en acetonitrilo (4 mL) en lugar del precursor **P2**. La disolución se mantuvo en reposo durante un mes hasta obtener monocristales en forma de bloques negros que se filtraron y dejaron secar al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3425 (s), 3076 (w), 2923 (m), 1635 (m), 1483 (vs), 1383 (m), 1349 (vs), 1148 (w), 1116 (m), 1066 (w), 997 (w),

911 (w), 876 (w), 818 (s), 751 (m), 604 (w), 591 (m), 555 (m), 504 (m), 472 (m), 405 (w). Composición calculada (%) para $C_{54}H_{39}Br_6FeCrN_6O_{19}$: C, 39.00; H, 2.36; N, 5.05. Experimental (%): C, 41.11; H, 2.27; N, 4.68.

Síntesis de $[(H_2O)(Hphz)(phz)_2][CuCr(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot H_2O$ (31)

Este compuesto fue preparado como **29**, pero empleando $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (48 mg, 0.28 mmol) en agua (5 mL) en lugar de $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$. La disolución se mantuvo en reposo durante dos meses hasta obtener un polvo negro cristalino que se filtró y se dejó secar al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3445 (vs), 3077 (w), 1635 (m), 1472 (vs), 1360 (vs), 1142 (w), 1115 (m), 1010 (m), 858 (s), 825 (w), 755 (m), 623 (m), 593 (m), 571 (m), 513 (s). Composición calculada (%) para $C_{54}H_{43}Cl_6CuCrN_6O_{21}$: C, 49.35; H, 2.22; N, 6.40. Experimental (%): C, 49.72; H, 2.61; N, 5.91.

Síntesis de $[(H_2O)(Hphz)(phz)_2][CuCr(C_6O_4Br_2)_3] \cdot 8H_2O$ (32)

Este compuesto se preparó como **30** pero utilizando $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (48 mg, 0.28 mmol) en agua (5 mL) en lugar de $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$. La disolución se mantuvo en reposo durante dos meses hasta obtener prismas marrones que se filtraron y secaron al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3446 (vs), 3076 (w), 1635 (s), 1521 (m), 1472 (s), 1385 (m), 1353 (s), 1139 (w), 1116 (m), 997 (w), 818 (m), 752 (m), 608 (w), 591 (m), 555 (m), 506 (m). Composición calculada (%) para $C_{54}H_{43}Br_6CuCrN_6O_{21}$: C, 38.00; H, 2.54; N, 4.92. Experimental (%): C, 37.50; H, 2.69; N, 3.57.

Síntesis de $[(H_2O)(Hphz)(phz)_2][CoFe(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot 4H_2O$ (33)

Este compuesto se preparó como **29** pero utilizando $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (65 mg, 0.28 mmol) en agua (5 mL) en lugar de $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ y utilizando el precursor **P3** (35 mg, 0.03 mmol) en acetonitrilo (5 mL) en lugar de **P2**. La disolución se mantuvo en reposo durante dos meses hasta obtener un polvo cristalino oscuro que se filtró y dejó secar al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3415 (vs), 3073 (w), 1616 (m), 1497 (vs), 1353 (vs), 1146 (w), 1123 (m), 1002 (m), 855 (s), 827 (w), 751 (s), 613 (m), 593 (s), 573 (m), 506 (m), 410 (w). Composición calculada (%) para $C_{54}H_{35}Cl_6CoFeN_6O_{17}$: C, 47.43; H, 2.58; N, 6.15. Experimental (%): C, 46.78; H, 2.56; N, 5.62.

Síntesis de $[(H_2O)(Hphz)(phz)_2][CoFe(C_6O_4Br_2)_3] \cdot 3H_2O$ (34)

Este compuesto se preparó como **29** pero utilizando $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (65 mg, 0.28 mmol) en agua (5 mL) en lugar de $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ y utilizando el precursor **P4** (41 mg, 0.03 mmol) en acetonitrilo (5 mL) en lugar de **P2**. La disolución se mantuvo en reposo durante dos meses hasta obtener un polvo oscuro cristalino que fue filtrado y secado al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3420 (s), 3076 (w), 1653 (m), 1490 (vs), 1356 (m), 1336 (s), 1147 (w), 1118 (m),

1064 (w), 988 (m), 815 (s), 753 (s), 591 (s), 557 (m), 501 (m), 469 (w). Composición calculada (%) para $C_{54}H_{33}Br_6CoFeN_6O_{16}$: C, 40.13; H, 2.06; N, 5.20. Experimental (%): C, 41.31; H, 2.36; N, 4.83.

Síntesis de $[(H_2O)(Hphz)(phz)_2][CuFe(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot 4H_2O$ (35)

Este compuesto se preparó como **29** pero utilizando el precursor **P5** (16 mg, 0.01 mmol) en acetonitrilo (4.5 mL) en lugar de **P2** y $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (24 mg, 0.14 mmol) en agua (2.5 mL) en lugar de $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$. La disolución se mantuvo en reposo durante un mes hasta obtener cristales hexagonales de color rojo oscuro que se filtraron y secaron al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3444 (vs), 3079 (w), 1635 (m), 1521 (m), 1472 (vs), 1360 (vs), 1148 (w), 1120 (m), 1002 (m), 851 (s), 755 (m), 611 (w), 593 (m), 569 (m), 506 (w), 471 (m). Composición calculada (%) para $C_{54}H_{35}Cl_6CuFeN_6O_{17}$: C, 47.28; H, 2.57; N, 6.13. Experimental (%): C, 49.23; H, 2.96; N, 5.29.

Síntesis de $[(H_2O)(Hphz)(phz)_2][CuFe(C_6O_4Br_2)_3] \cdot H_2O$ (36)

Este compuesto se preparó como **29** pero utilizando el precursor **P4** (41 mg, 0.03 mmol) en acetonitrilo (5 mL) en lugar de **P2** y $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (48 mg, 0.28 mmol) en agua (5 mL) en lugar de $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$. La disolución se mantuvo en reposo durante dos meses hasta obtener un polvo oscuro cristalino que se filtró y dejó secar al aire. FT-IR (v/cm^{-1} , pastilla KBr): 3450 (vs), 3077 (w), 1642 (m), 1518 (m), 1477 (vs), 1360 (vs), 1148 (w), 1124 (m), 1066 (w), 988 (w), 815 (s), 760 (s), 591 (s), 551 (m), 504 (m). Composición calculada (%) para $C_{54}H_{29}Br_6CuFeN_6O_{14}$: C, 40.93; H, 1.84; N, 5.30. Experimental (%): C, 42.91; H, 2.47; N, 4.95.

Preparación de la disolución de naftalenuro de litio

Para la preparación de la disolución de naftalenuro de litio pesamos 384 mg de naftaleno (3 mmol) y lo disolvemos en 5 mL de tetrahidrofurano al que previamente hemos burbujado argón. A continuación, pesamos 210 mg de litio metálico (30 mmol) y los añadimos a la disolución anterior. Mantenemos en atmósfera inerte y con agitación continua durante tres horas (Figura 5.42). Durante este tiempo, observamos la aparición de un color verde oscuro característico de la formación del naftalenuro de litio.

Preparación de $[(H_3O)(phz)_3][MnCr(C_6O_4Cl_2)_3(H_2O)]$ reducido (**C_{red}**)

Pesamos 7.500 mg de una muestra de $[(H_3O)(phz)_3][MnCr(C_6O_4Cl_2)_3(H_2O)]$ (**C**) y los introducimos en el fondo de un tubo de *layering*. A continuación, añadimos cantidad suficiente de la disolución de naftalenuro de litio como para llenar una longitud de entre 1 y 2 cm del tubo. Tapamos con un tapón de goma e introducimos en el montaje previamente preparado en el que hacemos tres purgas (Figura 5.42). Mantenemos en atmósfera de argón durante 2 días. Una vez llevadas a cabo las medidas de magnetismo, abrimos el tubo con el

fin de permitir el contacto con el aire para generar de nuevo la fase en su forma oxidada, C_{ox} , y analizar la reversibilidad del proceso. Una vez medido el compuesto reoxidado, añadimos más cantidad de disolución reductora al tubo de *layering* y mantuvimos durante 14 días con el fin de obtener de nuevo el compuesto reducido (C_{red-2}).

Preparación de $[(H_3O)(H_2O)(phz)_3][Fe^{II}Fe^{III}(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot 12H_2O$ reducido (E_{red})

La preparación de E_{red} se llevó a cabo de idéntico modo a C_{red-2} , pero empleando 14.970 mg de una muestra molturada de $[(H_3O)(H_2O)(phz)_3][Fe^{II}Fe^{III}(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot 12H_2O$ (E) en lugar de C .

Preparación de $[(H_3O)(H_2O)(phz)_3][Fe^{II}Fe^{III}(C_6O_4Br_2)_3] \cdot 12H_2O$ reducido (F_{red})

La preparación de F_{red} se efectuó de idéntica manera a C_{red-2} , pero usando 5.220 mg de una muestra molturada de $[(H_3O)(H_2O)(phz)_3][Fe^{II}Fe^{III}(C_6O_4Br_2)_3] \cdot 12H_2O$ (F) en lugar de C .

Caracterización estructural

Se cogieron cuidadosamente los monocristales de los compuestos y se montaron manualmente en un lazo de mylar usando aceite de parafina. Los cristales montados se transfirieron directamente a la corriente de nitrógeno para su medida. Los datos de difracción de rayos X de monocristal se generaron a 120 K en un difractómetro Supernova equipado con una fuente de rayos X monocromática (Mo) ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). La determinación de la celda unidad, así como la reducción de datos, se llevó a cabo con el programa CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd.²⁷ Por otro lado, la corrección de absorción empírica se realizó mediante armónicos esféricos, implementados en el algoritmo de escalado SCALE3 ABSPACK. La estructura cristalina se resolvió y refinó con el programa SHELXL-2014²⁸ mediante los valores de F^2 usando la interfaz gráfica de usuario WinGX2014.1.²⁹

Difracción de rayos X de polvo (XRPD)

Los difractogramas de rayos X de polvo se midieron en muestras policristalinas de todos los compuestos presentados. Para ello se utilizaron capilares de vidrio de 0.7 mm de diámetro que se montaron y alinearon en un difractómetro de polvo EmpyreanPANalytical. La medida se llevó a cabo con radiación $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.54177 \text{ \AA}$). Se efectuaron un total de seis scans a temperatura ambiente en el intervalo de 2θ entre $5-40^\circ$ que se promediaron en un único difractograma para cada muestra.

Espectroscopia infrarroja (IR)

Los espectros FT-IR se midieron en pastillas de KBr en un espectrofotómetro Bruker Equinox 55 en el intervalo de número de onda $400-4000 \text{ cm}^{-1}$.

Medidas de análisis elemental

Las medidas de C, H, N se realizaron en un analizador ThermoElectron CHNS Flash 2000 y con un analizador Carlo Erba mod. EA1108 CHNS en el Servicio Central de Soporte a la Investigación Experimental (SCSIE) de la Universidad de Valencia.

Medidas de las propiedades magnéticas

Las medidas de las propiedades magnéticas se hicieron en un magnetómetro de tipo SQUID modelo Quantum Design MPMS-XL-5 en el intervalo de temperatura 2-300 K con un campo magnético aplicado de 0.5 T para **29, 35** y C_{red} ; 0.1 T para **31, 32, 34**, E_{red} y F_{red} ; y 0.01 T para **30, 33** y **36**. Las medidas de histéresis se hicieron con campos de -5 a 5 Tesla a 2 K después de enfriar las muestras en campo cero. Las medidas de susceptibilidad AC se llevaron a cabo en las mismas muestras con un campo magnético de 0.395 mT que oscila a distintas frecuencias entre 1 y 1000 Hz, en el intervalo de temperatura 2-6 K para **29** y **30**; 2-4 K para **31, 32** y **34**; 2-3 K para **33**; 2-10 K para **35**; 2-12 K para **36**; 2-65 K para C_{red} ; 2-120 K para E_{red} ; y 2-130 K para F_{red} . Los datos se corrigieron teniendo en cuenta la contribución de las bolsas utilizadas para poner las muestras y la contribución diamagnética de las sales calculadas usando las constantes de las tablas de Pascal.³⁰

7. Referencias

1. Sato, O.; Einaga, Y.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. Photoinduced Long-Range Magnetic Ordering of a Cobalt–Iron Cyanide. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4405-4412.
2. Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. Photoinduced Magnetization of a Cobalt–Iron Cyanide. *Science* **1996**, *272*, 704-705.
3. Martínez-Hernández, C.; Benmansour, S.; García, C. J. G. Modulation of the ordering temperature in anilato-based magnets. *Polyhedron* **2019**, *170*, 122.
4. Martínez-Hernández, C.; Benmansour, S.; Gómez-García, C. J. Chloranilato-Based Layered Ferrimagnets with Solvent-Dependent Ordering Temperatures. *Magnetochemistry* **2019**, *5*.
5. Martínez-Hernández, C.; Gómez-Claramunt, P.; Benmansour, S.; Gómez-García, C. J. Pre- and post-synthetic modulation of the ordering temperatures in a family of anilato-based magnets. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 13212-13223.
6. Benmansour, S.; Pérez-Herráez, I.; Cerezo-Navarrete, C.; López-Martínez, G.; Martínez Hernández, C.; Gómez-García, C. J. Solvent-modulation of the structure and dimensionality in lanthanoid–anilato coordination polymers. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 6729-6741.
7. DeGayner, J. A.; Jeon, I.; Sun, L.; Dincă, M.; Harris, T. D. 2D Conductive Iron-Quinoid Magnets Ordering up to $T_c = 105$ K via Heterogenous Redox Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4175-4184.
8. Tamaki, H.; Zhong, Z. J.; Matsumoto, N.; Kida, S.; Koikawa, M.; Achiwa, N.; Hashimoto, Y.; Okawa, H. Design of metal-complex magnets. Syntheses and magnetic properties of mixed-metal assemblies $\text{NBu}_4[\text{M}(\text{ox})_3]_x$ (NBu_4^+ = tetra(n-butyl)ammonium ion; ox^{2-} = oxalate ion; $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$). *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6974-6979.
9. Tzuoo-Tsair, L.; Yen-Hsiang, L.; Hui-Lien, T.; Chan-Cheng, S.; Chuen-Her, U.; Kuang-Lieh, L. A Novel Hybrid Supramolecular Network Assembled from Perfect π – π Stacking of an Anionic Inorganic Layer and a Cationic Hydronium-Ion-Mediated Organic Layer. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 4253-4258.
10. Benmansour, S.; Vallés-García, C.; Gómez-Claramunt, P.; Mínguez Espallargas, G.; Gómez-García, C. J. 2D and 3D Anilato-Based Heterometallic M(I)M(III) Lattices: The Missing Link. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5410-5418.
11. Benmansour, S.; Abhervé, A.; Gómez-Claramunt, P.; Vallés-García, C.; Gómez-García, C. J. Nanosheets of Two-Dimensional Magnetic and Conducting Fe(II)/Fe(III) Mixed-Valence Metal–Organic Frameworks. *ACS App. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 26210-26218.
12. Jeon, I.; Negru, B.; Van Duyne, R. P.; Harris, T. D. A 2D Semiquinone Radical-Containing Microporous Magnet with Solvent-Induced Switching from $T_c = 26$ to 80 K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15699-15702.
13. R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides *Acta Cryst.*, 1976, **A32**, 751-767.
14. Atzori, M.; Benmansour, S.; Mínguez Espallargas, G.; Clemente-Leon, M.; Abherve, A.; Gomez-Claramunt, P.; Coronado, E.; Artizzu, F.; Sessini, E.; Deplano, P.; Serpe, A.; Mercuri,

- M. L.; Gomez Garcia, C. J. A family of layered chiral porous magnets exhibiting tunable ordering temperatures. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10031-10040.
15. Perrin, C. L.; Nielson, J. B. "STRONG" HYDROGEN BONDS IN CHEMISTRY AND BIOLOGY. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1997**, *48*, 511-544.
16. Steiner, T. Lengthening of the Covalent X-H Bond in Heteronuclear Hydrogen Bonds Quantified from Organic and Organometallic Neutron Crystal Structures. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7041-7052.
17. CrystalMaker Software v.10.7.0, Oxfordshire, OX5 1PF, UK.
18. Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Martínez-Agudo, J. M. Molecule-Based Magnets Formed by Bimetallic Three-Dimensional Oxalate Networks and Chiral Tris(bipyridyl) Complex Cations. The Series $[Z^{II}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][M^{II}Cr^{III}(\text{ox})_3]$ ($Z^{II} = \text{Ru, Fe, Co, and Ni}$; $M^{II} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn}$; $\text{ox} = \text{Oxalate Dianion}$). *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 113-120.
19. Clemente-León, M.; Coronado, E.; Galán-Mascarós, J.; J. Gómez-García, C. Intercalation of decamethylferrocenium cations in bimetallic oxalate-bridged two-dimensional magnets. *Chem. Commun.* **1997**, 1727-1728.
20. Coronado, E.; Galán-Mascarós, J.; Gómez-García, C.; Ensling, J.; Gütlich, P. Hybrid Molecular Magnets Obtained by Insertion of Decamethylmetallocenium Cations into Layered, Bimetallic Oxalate Complexes: $[Z^{III}Cp^*_2][M^{II}M^{III}(\text{ox})_3]$ ($Z^{III} = \text{Co, Fe}$; $M^{III} = \text{Cr, Fe}$; $M^{II} = \text{Mn, Fe, Co, Cu, Zn}$; $\text{ox} = \text{oxalate}$; $Cp^* = \text{pentamethylcyclopentadienyl}$). *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 552-563.
21. Coronado, E.; Clemente-León, M.; Galán-Mascarós, J. R.; Giménez-Saiz, C.; Gómez-García, C. J.; Martínez-Ferrero, E. Design of molecular materials combining magnetic, electrical and optical properties. *Dalton Trans.* **2000**, 3955-3961.
22. Clemente-León, M.; Coronado, E.; Gómez-García, C. J.; Soriano-Portillo, A. Increasing the Ordering Temperatures in Oxalate-Based 3D Chiral Magnets: the Series $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][M^{II}M^{III}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($M^{II}M^{III} = \text{MnCr, FeCr, CoCr, NiCr, ZnCr, MnFe, FeFe}$); $\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridine; $\text{ppy} = 2$ -Phenylpyridine; $\text{ox} = \text{Oxalate Dianion}$). *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5653-5660.
23. Zhang, B.; Zhang, Y.; Zhu, D. (BEDT-TTF) $_3\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{CH}_3\text{OH})_2$: An Organic-Inorganic Hybrid Antiferromagnetic Semiconductor. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 197-199
24. Zhang, B.; Zhang, Y.; Wang, Z.; Gao, S.; Guo, Y.; Liu, F.; Zhu, D. BETS $_3[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3](\text{CH}_3\text{OH})_2$: An Organic-Inorganic Hybrid Antiferromagnetic Metal (BETS = Bisethylene-(Tetraselenfulvalene)). *CrystEngComm* **2013**, *15*, 3529-3535.
25. Atzori, M.; Artizzu, F.; Sessini, E.; Marchiò, L.; Loche, D.; Serpe, A.; Deplano, P.; Concas, G.; Pop, F.; Avarvari, N.; Laura Mercuri, M. Halogen-bonding in a new family of tris(haloanilato)metallate(III) magnetic molecular building blocks. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 7006-7019.
26. Benmansour, S.; Gómez-Claramunt, P.; Vallés-García, C.; Mínguez Espallargas, G.; Gómez García, C. J. Key Role of the Cation in the Crystallization of Chiral Tris(Anilato)Metalate Magnetic Anions. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 518-526.

27. Rigaku Oxford Diffraction, V1.171.38.41q, 2015
28. Sheldrick, G. M. SHELXT-Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3-8.
29. Farrugia, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: An Update. *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849-854.
30. Bain, G. A.; Berry, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532.

CONCLUSIONES GENERALES

En esta Tesis hemos trabajado en el desarrollo de materiales moleculares basados en el ligando anilato con propiedades magnéticas. En concreto, nuestro objetivo ha sido la búsqueda de diferentes maneras de modular el comportamiento magnético de polímeros de coordinación con metales de transición y moléculas de disolventes alojadas en el interior de las estructuras.

En el **Capítulo 1** hemos presentado una interesante familia como $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3] \cdot n\text{C}_6\text{H}_5\text{Y}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CH}_3, \text{CN}, \text{NO}_2$) en la que ligeros cambios en las moléculas de disolvente (todos ellos derivados del benceno) producen variaciones en las propiedades magnéticas de los mismos. Esto se debe a que se produce una interacción de tipo π - π entre el anillo aromático del disolvente con el ligando anilato que origina efectos importantes tanto a nivel electrónico como estructural.

Las temperaturas de ordenamiento de los diferentes materiales son superiores a las que presentan algunas muestras semejantes sin disolvente en su estructura. Además, el análisis estructural detallado revela diferencias como la morfología de las capas y el empaquetamiento de las mismas. Tanto el efecto electrónico como los cambios estructurales explican las variaciones en las propiedades magnéticas observadas.

Por otro lado, al comparar los compuestos con derivados del benceno entre sí, vemos que cuanto más intensa es la interacción π - π con el ligando anilato, mayor es la temperatura de ordenamiento. Así pues, los compuestos con mayor número de moléculas de disolvente por cavidad, así como aquellos con los grupos menos electronegativos, presentan interacciones más intensas o en mayor cantidad y, por tanto, valores de T_c más elevados.

En el **Capítulo 2** hemos demostrado que es posible preparar redes heterometálicas basadas en el ligando anilato con ordenamiento ferrimagnético con fórmula $(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Y}$ (con $\text{X}/\text{Y} = \text{Cl}/\text{H}, \text{Br}/\text{H}, \text{Cl}/\text{CHO}$ y Br/CHO), donde el mayor tamaño del ión $\text{Mn}(\text{II})$ ha permitido la coordinación de una molécula de disolvente (benzaldehído en este caso). Las medidas de las propiedades magnéticas efectuadas en los compuestos permiten ver que la coordinación del benzaldehído produce cambios adicionales a los asociados a las moléculas de solvatación. Por tanto, los cuatro compuestos presentados en este capítulo (**13-16**) constituyen un ejemplo de modulación de las propiedades magnéticas mediante (i) las moléculas de benzaldehído coordinadas y (ii) las moléculas aromáticas de cristalización.

En el **Capítulo 3**, hemos sido capaces de sintetizar y caracterizar una nueva serie de imanes moleculares basados en el ligando anilato, con la pareja de metales $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cr}(\text{III})$ y con disolventes derivados del benceno como plantilla.

El análisis termogravimétrico ha permitido confirmar que el número de moléculas de disolvente por fórmula unidad depende de la polaridad o capacidad de separación de cargas de los derivados bencénicos. De modo que, a mayor polaridad (caso del C_6H_5OH y C_6H_5CHO), encontramos un mayor número de moléculas de disolvente en el interior de los canales hexagonales.

En lo que respecta a las propiedades magnéticas, hemos visto, en primer lugar, que los campos coercitivos de los diferentes materiales son sensibles al disolvente en particular. En lo referente a la T_C , vemos que la presencia de derivados del benceno en el interior de los canales conduce a un incremento en la temperatura de ordenamiento de las redes, seguramente a causa de la cesión electrónica que se produce del disolvente al ligando anilato, si bien no es descartable que el origen de esta modificación sea estructural.

Además, hemos visto, al igual que para la familia de Mn(II)/Cr(III), que la densidad electrónica del anillo bencénico influye en el valor de T_C que exhibe cada compuesto en particular. Cuanto más rico en electrones es el anillo del benceno (cuanto menos electronegativo es su sustituyente -X) mayor es la T_C , pues mayor es la cesión electrónica que se produce del disolvente al ligando.

Finalmente, hemos observado que el proceso de evacuación de los compuestos se lleva a cabo con éxito, si bien los espectros IR muestran que en algunos casos la evacuación no es del todo completa. Esta eliminación, sea total o parcial, conduce a cambios en las propiedades magnéticas de los materiales (campos coercitivos y temperaturas de ordenamiento) que han sido también discutidos con detalle.

En el **Capítulo 4**, hemos demostrado que es posible llevar a cabo procesos de intercambio de disolvente de manera post-sintética en las redes heterometálicas con ordenamiento magnético sintetizadas y caracterizadas en capítulos anteriores de esta Tesis. Estos intercambios conducen a modificaciones de las propiedades magnéticas de los materiales como se observa en el caso de los campos coercitivos y de las temperaturas de ordenamiento. Por tanto, podemos afirmar que hemos sido capaces de desarrollar un método post-sintético de modulación de las propiedades magnéticas de una familia de imanes moleculares basados en el ligando anilato.

También hemos comprobado, por el análisis termogravimétrico, que el número de moléculas de disolvente presentes en el interior de los canales del material depende de las características, como polaridad y/o formas resonantes, del derivado de benceno.

Por otra parte, los tratamientos de evacuación llevados a cabo con posterioridad en las fases intercambiadas han demostrado ser relativamente eficientes. Así pues, mientras que en algunos compuestos los espectros IR muestran que el disolvente prácticamente ha

desaparecido, en otros casos los espectros IR muestran bandas que evidencian que una fracción importante del derivado del benceno continúa presente en el material.

En relación con la caracterización magnética de las redes evacuadas, hemos comprobado que, en la gran mayoría de los casos, el efecto del derivado del benceno en estos imanes moleculares consiste en el incremento de la temperatura de ordenamiento mediante la cesión de densidad electrónica al ligando anilato a través del cual se produce el acoplamiento. Únicamente en algunos casos observamos temperaturas de ordenamiento superiores a las que correspondería. Suponemos que en estos casos puede haber afectado, además del factor electrónico, una reordenación estructural que favorezca un acoplamiento más intenso entre los iones metálicos.

Finalmente, los estudios de reversibilidad llevados a cabo en algunas de las redes han demostrado que es posible reintroducir el disolvente de partida, desplazando por completo a aquel que se insertó en el proceso de intercambio inicial. En cuanto al efecto del proceso de restitución del disolvente original en el magnetismo, vemos que se produce de nuevo una modulación tanto en el campo coercitivo como en la T_C , confirmando de este modo el papel de este tipo de moléculas en las propiedades de estos imanes moleculares.

Finalmente, en el **Capítulo 5**, hemos sintetizado y caracterizado nuevas redes heterometálicas con distintos metales de transición basadas en el ligando anilato y utilizando la fenacina como plantilla para favorecer la formación de las estructuras.

Un aspecto interesante de algunas de estas redes es la transferencia protónica que se produce entre el catión oxonio y la molécula de fenacina en la capa catiónica. Esta transferencia depende del tamaño de la red catiónica, que viene determinado por el tamaño de los metales de transición (M^{II} y M^{III}) que forman la red aniónica.

Estos compuestos, además, muestran ordenamientos ferrimagnéticos a largo alcance como resultado del acoplamiento ferrimagnético entre los distintos centros metálicos de cada una de las redes. Hemos observado que las temperaturas a las cuales se da este fenómeno son función de la combinación de metales en particular. Hemos estudiado, por un lado, la influencia del metal trivalente en el valor de esta propiedad y, por otro lado, la del metal divalente. En ambos casos hemos sido capaces de establecer correlaciones que explican el comportamiento observado.

La reducción de tres de estas redes, una con $Mn^{II}Cr^{III}$ y dos con $Fe^{II}Fe^{III}$, con una disolución de naftalenuro de litio nos ha permitido preparar materiales con campos coercitivos y temperaturas de ordenamiento muy superiores a los de los compuestos en su estado oxidado, con valores de T_C incluso por encima de los 100 K en los dos compuestos con $Fe^{II}Fe^{III}$. Estas temperaturas son las más altas observadas hasta la fecha en polímeros de coordinación basados en el ligando anilato. A falta de medidas adicionales que confirmen la

estructura de los productos obtenidos, podemos suponer que el proceso llevado a cabo ha dado lugar a la reducción de los ligandos anilato presentes en la estructura de los compuestos, provocando a su vez un acoplamiento mucho más intenso entre los centros metálicos de la red, lo que genera temperaturas de ordenamiento y campos coercitivos mucho mayores.

LISTADO DE COMPUESTOS**Tabla 1.** Compuestos preparados en el Capítulo 1.

Referencia en el texto	Fórmula
1	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 1.75\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$
2	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
3	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{I}$
4	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
5	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$
6	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
7	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
8	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$
9	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{I}$
10	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
11	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$
12	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
P1	$(\text{NBu}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]$
P2	$(\text{NBu}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$

Tabla 2. Compuestos preparados en el Capítulo 2.

Referencia en el texto	Fórmula
13	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$
14	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$
15	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$
16	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$

Tabla 3. Compuestos preparados en el Capítulo 3.

Referencia en el texto	Fórmula
17	$(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
18	$(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$
19	$(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
20	$(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 1.75\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
21	$(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$
22	$(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{F}$
23	$(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
24	$(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 1.75\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$
25	$(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$
26	$(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

27	$(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 1.75\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
28	$(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$

Tabla 4. Compuestos preparados en el Capítulo 4.

Referencia en el texto	Fórmula
PhCHO@1	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3(\text{PhCHO})] \cdot \text{PhCHO}$
PhNO₂@2	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 2\text{PhNO}_2$
PhCHO@2	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3(\text{PhCHO})] \cdot \text{PhCHO}$
PhCl@2(r)	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 1.75\text{PhCl}$
Phi@4	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 1.5\text{Phi}$
PhCl@5	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 1.5\text{PhCl}$
PhCN@6	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 0.5\text{PhCN}$
PhCHO@7	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{PhCHO})] \cdot (\text{PhCHO})$
PhCl@7(r)	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 1.75\text{PhCl}$
PhCN@8	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 2\text{PhCN}$
PhCHO@8	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{PhCHO})] \cdot \text{PhCHO}$
PhBr@8(r)	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 1.75\text{PhBr}$
PhNO₂@9	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 2\text{PhNO}_2$
PhBr@11	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 1.5\text{PhBr}$
PhCl@12	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 1.75\text{PhCl}$

Tabla 5. Compuestos preparados en el Capítulo 5.

Referencia en el texto	Fórmula
29	$[(\text{H}_2\text{O})(\text{phzH})^+(\text{phz})_2][\text{FeCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
30	$[(\text{H}_2\text{O})(\text{phzH})^+(\text{phz})_2][\text{FeCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
31	$[(\text{H}_2\text{O})(\text{phzH})^+(\text{phz})_2][\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$
32	$[(\text{H}_2\text{O})(\text{phzH})^+(\text{phz})_2][\text{CuCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
33	$[(\text{H}_2\text{O})(\text{phzH})^+(\text{phz})_2][\text{CoFe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
34	$[(\text{H}_2\text{O})(\text{phzH})^+(\text{phz})_2][\text{CoFe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
35	$[(\text{H}_2\text{O})(\text{phzH})^+(\text{phz})_2][\text{CuFe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
36	$[(\text{H}_2\text{O})(\text{phzH})^+(\text{phz})_2][\text{CuFe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$
P3	$(\text{NBu}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$
P4	$(\text{NBu}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]$
P5	$(\text{EtPh}_3\text{P})_3[\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$

Tabla 6. Compuestos de la bibliografía.

Referencia en el texto	Fórmula	Bibliografía
A	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$	<i>Inorg. Chem.</i> 2013, 52, 17, 10031–10040
B	$(\text{NBu}_4)[\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]$	<i>Inorg. Chem.</i> 2013, 52, 17, 10031–10040
C	$[(\text{H}_3\text{O})(\text{phz})_3][\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]$	<i>Inorg. Chem.</i> 2013, 52, 17, 10031–10040
D	$[(\text{H}_3\text{O})(\text{phz})_3][\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>Inorg. Chem.</i> 2013, 52, 17, 10031–10040
E	$[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\text{phz})_3][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	<i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> 2017, 9, 31, 26210–26218
F	$[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\text{phz})_3][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	<i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> 2017, 9, 31, 26210–26218
G	$[(\text{H}_3\text{O})(\text{phz})_3][\text{MnFe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$	<i>Inorg. Chem.</i> 2013, 52, 17, 10031–10040
H	$(\text{EtPh}_3\text{P})_3[\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2)_3]$	<i>Cryst. Growth Des.</i> 2016, 16, 518–526