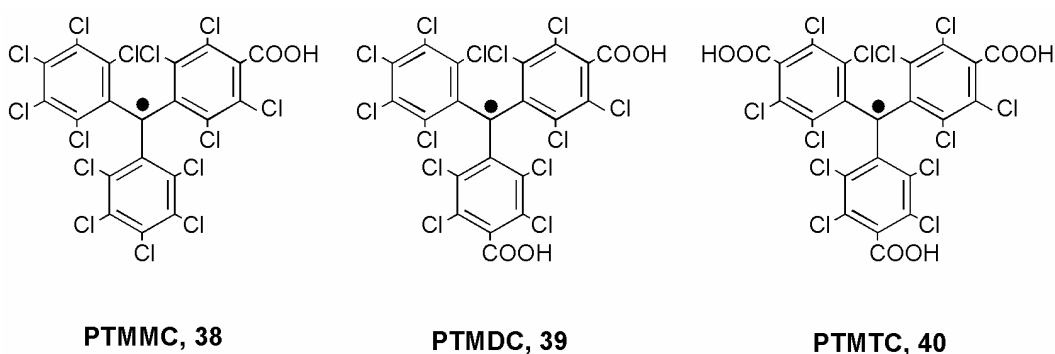


Objectius

L'objectiu de la present Tesi Doctoral és *el disseny i la síntesi de nous materials, ja siguin purament orgànics o híbrids metal·lorgànics basats en radicals PTM funcionalitzats amb grups carboxílics, i que presentin una estructura nanoporosa magnètica*. Per aconseguir-ho, es proposa seguir dues estratègies alternatives, l'aproximació supramolecular per ponts d'hidrogen, la qual permeti la síntesi de materials amb una naturalesa purament orgànica, i l'aproximació metal·lorgànica, la qual possibiliti el disseny de materials amb una naturalesa híbrida, metàl·lica i orgànica. En un pla més específic, els objectius plantejats són:

- € Optimitzar la síntesi dels radicals PTMMC i PTMDC (Esq. 8).
- € Establir una ruta sintètica per obtenir el nou radical PTMTC (Esq. 8).
- € Ús dels radicals PTMMC, PTMDC i PTMTC com a sintons moleculars per l'obtenció d'estructures cristal·lines purament orgàniques nanoporoses i magnètiques.
- € Estudi magnètic dels sistemes formats i determinació de l'efectivitat de les interaccions magnètiques entre els radicals transmeses a través dels grups carboxílics.
- € Ús dels radicals PTMMC, PTMDC i PTMTC com a lligands paramagnètics per l'obtenció de sistemes moleculars híbrids nanoporosos amb propietats magnètiques.
- € Estudi magnètic dels sistemes metal·lorgànics formats i determinació de la naturalesa i magnitud de la interacció magnètica metall-radical.
- € Estudi de les característiques poroses de les diferents estructures obtingudes.
- € Exploració de l'estratègia basada en l'ús dels materials porosos i magnètics per formar materials moleculars magnètics multifuncionals.



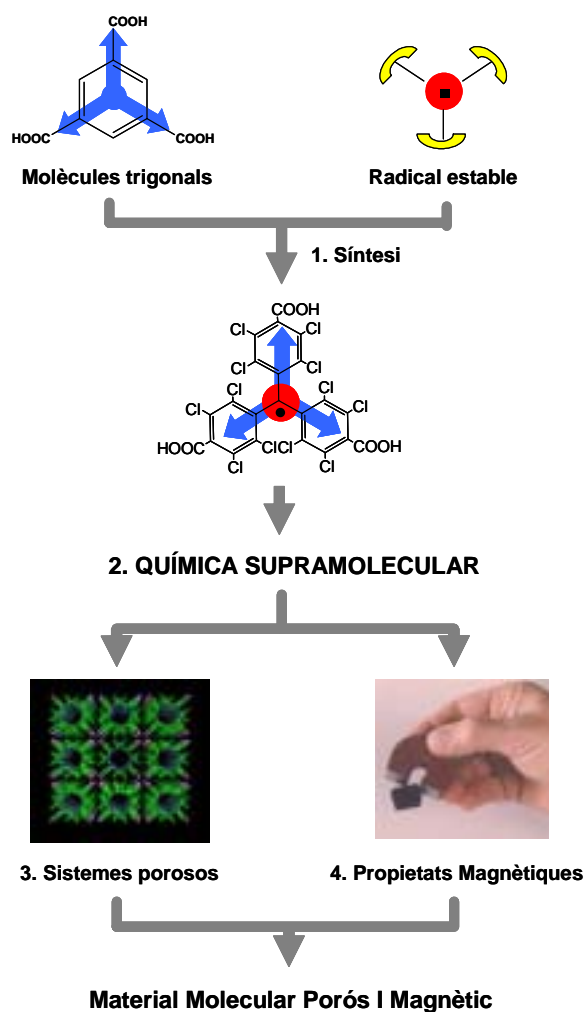
Esq. 8. Radicals PTM funcionalitzats amb grups carboxílics utilitzats en aquesta Tesi Doctoral.

Resultats i discussió

Capítol 1

Aproximació Supramolecular
per ponts d'hidrogen

Un dels mètodes per obtenir materials orgànics supramoleculars estables amb propietats estructurals o físiques determinades en estat sòlid és l'obtenció de cristalls orgànics, on els blocs moleculars s'ordenen de forma periòdica a llarg abast. D'aquesta manera, l'ús de molècules orgàniques paramagnètiques amb una topologia i funcionalització adequada obre la porta al disseny d'uns nous materials, *els materials moleculars purament orgànics porosos i amb propietats magnètiques*; camp que fins ara havia estat restringit als materials de naturalesa inorgànica o metal·lògica (veure Introducció - apartat 2). Així, es planteja la necessitat de dissenyar radicals orgànics estables, capaços d'organitzar-se per formar estructures poroses i transmetre interaccions magnètiques. Els radicals PTM amb grups carboxílics en les posicions *para* en són uns candidats excel·lents, doncs reuneixen ambdues condicions (Esq. 9). En primer lloc, des del punt de vista estructural, els radicals PTM són molècules trigonals, susceptibles de generar estructures amb canals. Destaca la possible comparació entre el radical PTMTC i l'àcid trimèsic **29**,¹ el qual ha estat una de les molècules més utilitzades a l'hora de formar diversos sistemes supramoleculars nanoporosos sostinguts per enllaços per pont d'hidrogen entre els grups carboxílics. I en segon lloc, des del punt de vista magnètic, els mateixos grups carboxílics enllaçats per ponts d'hidrogen són capaços de transmetre interaccions ferromagnètiques, tal i com s'ha comprovat en alguns sistemes supramoleculars magnètics únicament formats per radicals nitròxids o nitronil nitròxids.² A més, l'empaquetament d'aquests radicals orgànics estables a través de diverses interaccions supramoleculares també permet formar materials moleculars amb ordenament ferromagnètic (Esq. 10). El primer ferromagnet purament orgànic



Esq. 9. Esquema il·lustratiu de l'aproximació basada en combinar en una sola molècula la topologia d'una molècula polifuncional (com l'àcid trimèsic **29**) susceptible de generar estructures nanoporoses i el caràcter paramagnètic que presenten els radicals estables orgànics, pel disseny de materials purament orgànics nanoporosos i magnètics.

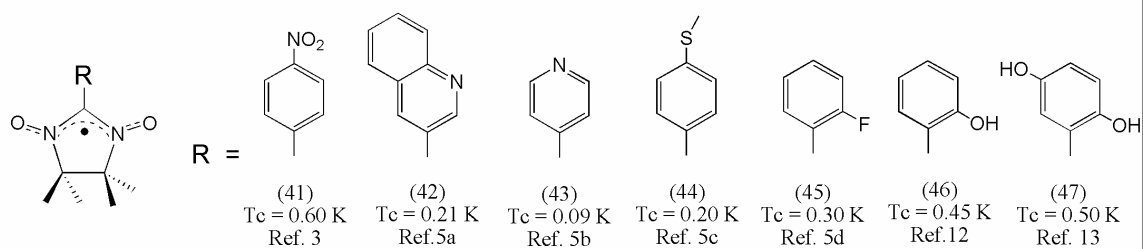
descriu el polimorf η del radical nitronil nitròxid **41** que té com a substituent un anell aromàtic amb un grup nitro a la posició *para*-, que es va descriure per primer cop l'any 1991 per Kinoshita i col.³ A aquest el seguien diversos exemples basats en radicals nitròxids i nitronil nitròxids, tots ells amb substituents aromàtics (**42-45**, **48-53**),^{4,5} el radical polinitròxid **54**⁶ el qual s'ordena a una temperatura de 1.48 K i les dues salts radical-catió [C₆₀][TDAE] (**55**)⁷ i [BBDTA]GaCl₄ (**56**),⁸ que es comporten com un ferromagnet a 16 i 6.7 K, respectivament. Més recentment, Rawson i col.⁹ també ha proposat una aproximació basada en la utilització de radicals tiazil i que ha proporcionat dos nous exemples de ferromagnets orgànics **57** i **58**, els quals s'ordenen a 36 K (com un ferromagnet dèbil) i a 1.32 K. Malgrat la constant aparició d'exemples de ferromagnets orgànics, un dels avanços més importants dins aquest camp fou presentat per Veciana i col.¹⁰ i Sugawara i col.,¹¹ els quals, utilitzant una aproximació basada en l'ús dels enllaços per pont d'hidrogen per controlar l'empaquetament de les molècules radicalàries, obtingueren dos nous ferromagnets orgànics **46**¹² i **47**¹³ formats per enllaços per pont d'hidrogen. D'aquesta manera, amb l'objectiu de formar materials purament orgànics porosos i magnètics (POROF, Pure Organic Radical Open-Framework), en aquest capítol s'exposa l'estudi sistemàtic de com s'autoorganitzen els radicals PTMMC, PTMDC i PTMTC a l'hora de formar sistemes supramoleculars per ponts d'hidrogen cristal·lins, analitzant la formació o no d'estructures poroses i estudiant les seves propietats magnètiques.

1.1. Síntesi.

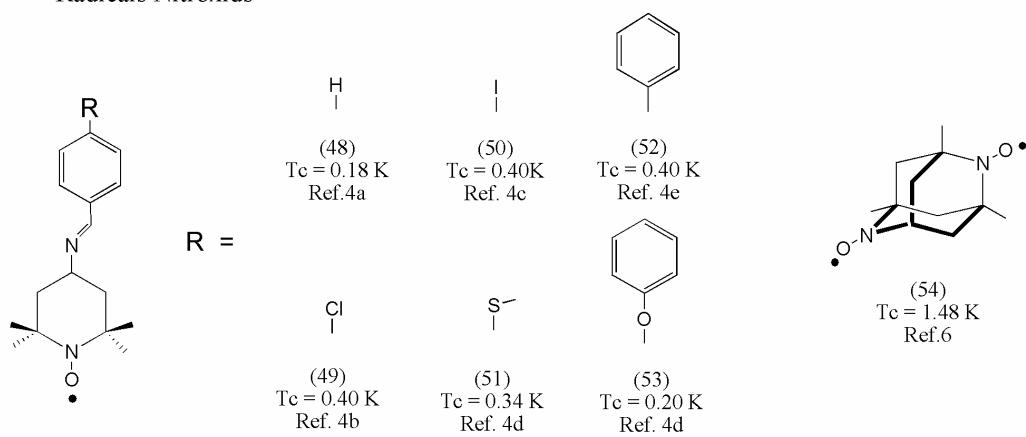
La síntesi dels radicals PTMMC i PTMDC havia estat descrita amb anterioritat.^{14,15} No obstant, així com el radical PTMMC es van obtenir seguint la síntesi prèviament descrita, els radicals PTMDC i PTMTC es van sintetitzar mitjançant una metodologia sintètica nova (Eq. 11).

La preparació del radical PTMMC es va assolir seguint una ruta sintètica de set passos, la qual parteix de la formació i funcionalització de l'esquelet trifenilmetà, seguit de la seva cloració. Tal i com s'ha dit, en una primera etapa es va obtenir l'esquelet de trifenilmetà **61** en tres passos. En primer lloc, a partir del toluè i el magnesi en atmosfera inert es va formar el reactiu de Grignard **59**, que tanmateix va actuar com a nucleòfil atacant el carboni del grup carbonil de la benzofenona. De la reacció, es va obtenir un oli del qual es va aïllar **60** mitjançant una cristal·lització en hexà. Després, l'alcohol terciari **60** es va tractar amb àcid fòrmic en calent per generar el trifenilmetà **61** a través d'una reducció. Novament es va obtenir un oli, del qual es va aïllar el compost **61** pur mitjançant una columna de gel de sílice, utilitzant una mescla de cloroform/hexà en proporció 1:1. Una vegada obtinguda l'estructura trifenilmetílica **61**, el pròxim objectiu fou la cloració del grup metil. Això es va aconseguir amb una cloració fotoquímica de tots els àtoms de carboni no aromàtics irradiant una solució del compost **61** en tetraclorur de carboni amb una bombeta de 500W. i alhora bombollejant clor gas. De la reacció, es va obtenir un oli d'on es va aïllar **62** mitjançant una cristal·lització en hexà. Seguidament, per reducció selectiva de l'àtom de clor del carboni central de l'espècie **62** amb AlCl₃-LiAlH₄ es va obtenir **63**. La percloració de l'esquelet trifenilmetílic es va dur a terme a través d'una reacció de BMC. Amb aquesta reacció, on els reactius són SO₂Cl₂, AlCl₃ i S₂Cl₂, es cloren tots els carbonis aromàtics presents en la molècula, obtenint-se el compost **64**, que es va purificar mitjançant una cristal·lització en tetraclorur de carboni. A continuació, la hidròlisis del grup triclorometil de **64** es va fer per tractament primer amb oleum al 20% en calent i seguidament amb aigua, formant-se el compost carboxílic **65**. Posteriorment, l'àcid **65** es va dissoldre en una

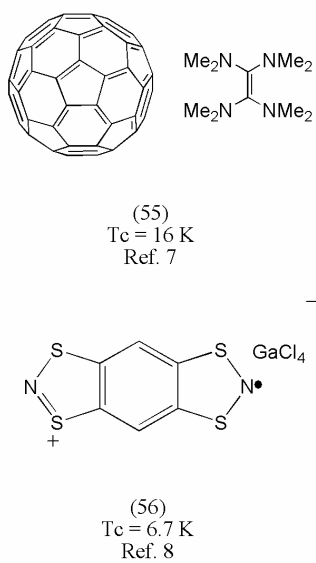
Radicals Nitronil Nitroxids



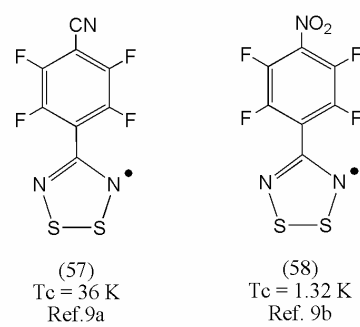
Radicals Nitroxids



Sals Radical-Catió



Radicals Tiazils



mescla d'èter etílic i dimetilsulfòxid i es va tractar amb hidròxid sòdic per generar el corresponent carbanió. Finalment, per oxidació in-situ amb iode es va generar el radical PTMMC.

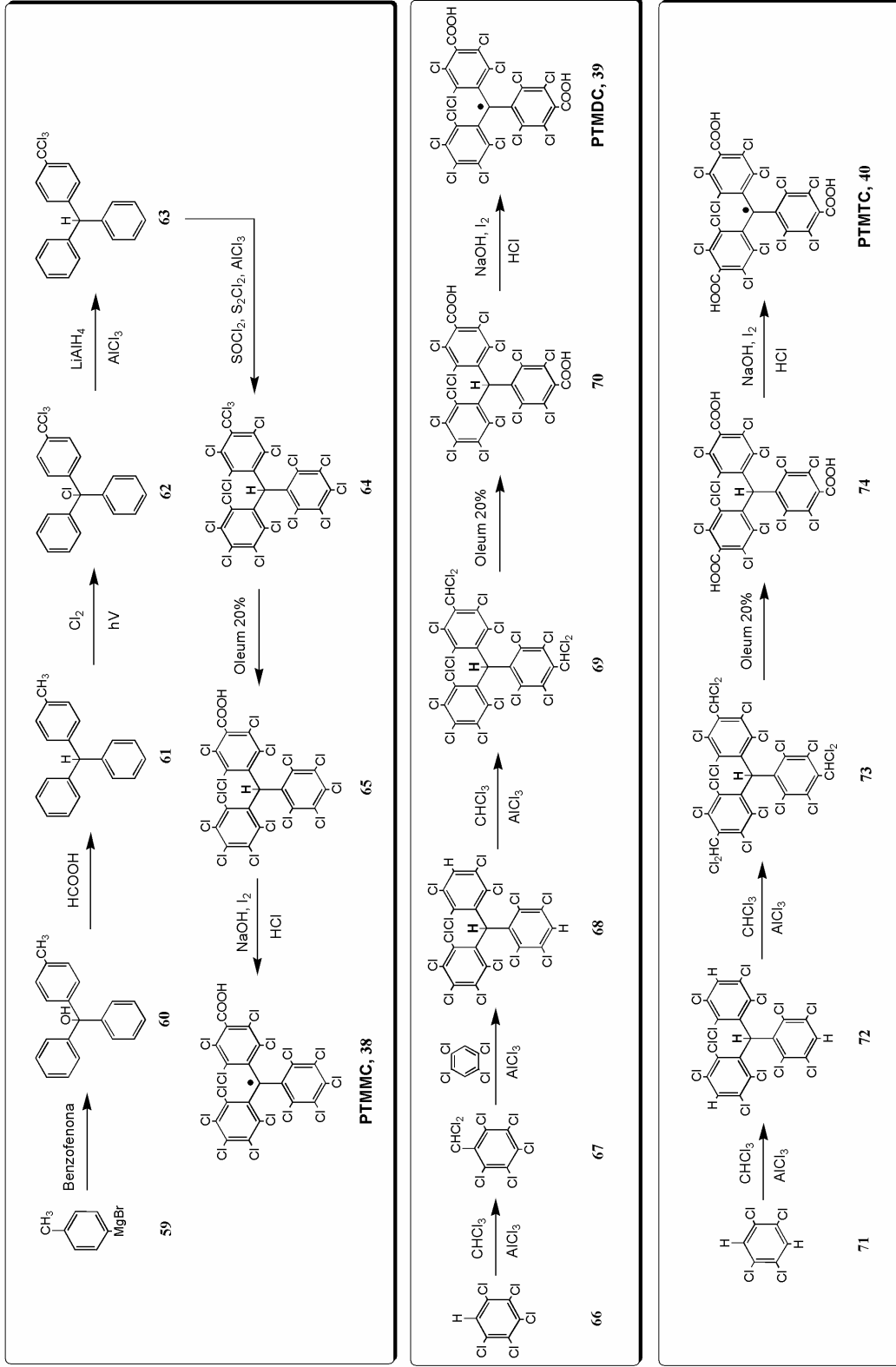
El radical PTMDC havia estat sintetitzat mitjançant la mateixa ruta sintètica que el radical PTMMC, en un procés llarg i amb un rendiment total baix (13 %). Per això es va dissenyar una ruta sintètica nova que representa una millora de l'anterior tant pel que fa al nombre de passos com al rendiment global (30 %). Aquesta nova metodologia consta només de cinc passos i a diferència de l'anterior, es basa en la formació directa de l'esquelet trifenilmetà quasi perclorat, i la funcionalització posterior de les posicions vacants (Esq. 11). Segons havia estat prèviament descrit,¹⁶ els compostos **67** i **68** es van obtenir mitjançant subseqüents reaccions de Friedel-Craft sota condicions dràstiques. El compost **67** es va purificar a través d'una digestió amb pentà, mentre que una columna de gel de sílice utilitzant hexà com a eluent va permetre la purificació de **68**. Una vegada generat l'esquelet trifenilmetà quasi clorat **68**, es va passar a la funcionalització de les dues posicions aromàtiques hidrogenades. La introducció de dos grups diclorometil es va dur a terme a través novament d'una reacció de Friedel-Craft utilitzant un excés de cloroform anhidre a una temperatura de 150°C. De la reacció, es va obtenir una mescla de productes, d'on es va aïllar el compost **69** mitjançant cromatografia en columna de gel de sílice, utilitzant hexà com a eluent. El següent pas fou el tractament de **69** amb oleum 20% a una temperatura de 150°C durant tres hores per obtenir l'àcid carboxílic **70**. Aquest és el primer cop que es realitza una hidròlisi i oxidació concomitant d'un grup diclorometil a grup carboxílic. Finalment, la formació del radical PTMDC es va realitzar tal i com prèviament s'ha descrit pel radical PTMMC.

La preparació del radical PTMTC es va dur a terme seguint una metodologia gairebé idèntica a l'emprada amb el radical PTMDC, amb un rendiment global del 45 %. L'esquelet trifenilmetà quasi perclorat **72** es va obtenir per reacció de Friedel-Craft del 1,2,4,5-tetraclorobenzè amb cloroform sota condicions dràstiques.¹⁶ Les següents etapes foren idèntiques a la metodologia anterior. Així, els grups diclorometil es van introduir novament mitjançant una reacció de Friedel-Craft i es van convertir a grups carboxílics per tractament amb oleum al 20%. De la mateixa manera, l'àcid **74** es va fer reaccionar amb NaOH, I₂ i HCl per a formar el radical PTMTC.

Tots els radicals obtinguts són completament estables a la llum en estat sòlid i es van caracteritzar per les diferents tècniques espectroscòpiques (IR, EPR, UV-Vis, masses...), així com anàlisi elemental. Qualsevol detall sobre la síntesi d'aquests compostos, així com de la seva caracterització, es pot consultar en els diferents articles A, B, C i D que s'adjunten al final d'aquest capítol.

1.2. Estructures supramoleculares per ponts d'hidrogen.

La cristal·lització dels diferents radicals PTM funcionalitzats amb grups carboxílics es va dur a terme seguint la tècnica de difusió, en la qual un dissolvent poc polar, generalment hexà, es difon sobre una solució del radical en qüestió en clorur de metilè o cloroform. Emprant aquest sistema, s'han generat part dels cristalls que conformen els diferents materials supramoleculares estudiats: PTMMC (fase ζ-PTMMC), PTMDC (POROF-1) i PTMTC (POROF-2). La resolució de totes les estructures cristal·lines, exceptuant la del material POROF-2, varen ser realitzades pel Dr. Klaus Wurst del Departament de Química Inorgànica i



Esq. 11. Rutes sintètiques emprades per la síntesi dels radicals PTMMC, PTMDC i PTMTC.

Teòrica de la Universitat d'Innsbruck. Únicament, l'estructura cristal·lina POROF-2 va ser resolta pel Dr. Gavin Vaughan i el Dr. Klaus Wurst a partir de les dades obtingudes en el Síncrotró de Grenoble.¹⁷

1.2.1. Estudi estructural dels sintons moleculars.

Les estructures moleculars dels radicals PTMMC, PTMDC i PTMTC que conformen les estructures cristal·lines esmentades [fase ζ -PTMMC (triclinic, P-1), POROF-1 (trigonal, R-3) i POROF-2 (trigonal, P-3c1)] mostren que aquests adopten la conformació helicoidal típica de la família dels radicals PTM (Fig. 6). Aquesta conformació ve definida pels angles de torsió entre els plans dels tres anells aromàtics policlorats i el que formen els tres àtoms de carboni pont i el metilènic; els valors trobats en els diferents radicals de la família dels PTM estan entre 56 i 44°.¹⁸ Els valors que s'observen en els radicals estudiats en aquesta Tesi Doctoral entren dins aquest interval i es poden consultar en la Taula 2 (pàg. 40). No obstant, cal fer una menció especial pel radical PTMTC que constitueix el material POROF-2, on l'elevada simetria del cristall es reflecteix amb la presència d'un eix C_3 que creua el carboni central C(8) de la molècula i fa que tots els anells aromàtics policlorats siguin idèntics amb un angle de torsió de 49.7°.

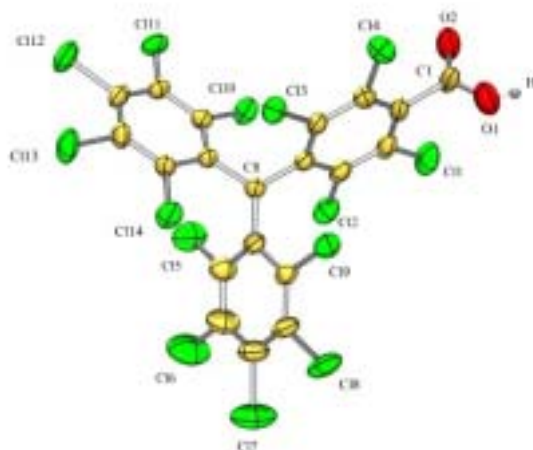
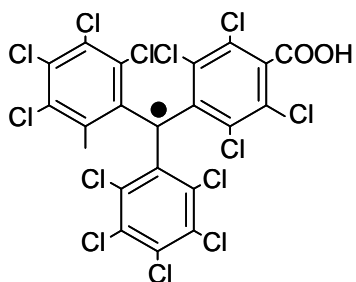
Una altra característica d'aquesta família de radicals PTM amb grups carboxílics és precisament la disposició que adopten aquests grups en relació a l'anell aromàtic policlorat. Degut al gran volum dels àtoms de clor situats en les posicions aromàtiques veïnes, aquests es disposen gairebé perpendiculars al pla que dibuixa l'anell aromàtic.¹⁹ Els valors de tots ells es situen dins un rang de 79 i 90° (Taula 2, pàg. 40).

1.2.2. Sintons supramoleculars.

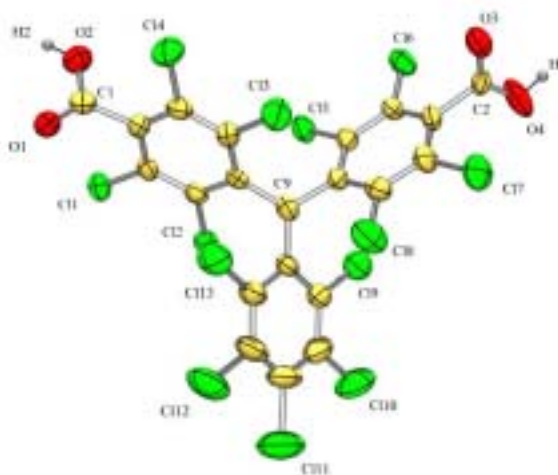
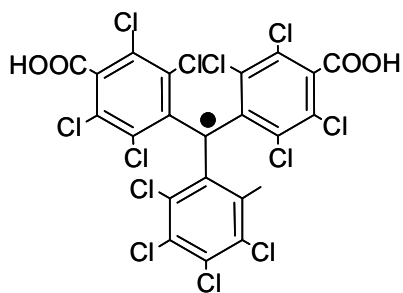
La presència dels grups carboxílics en els radicals PTM possibilita que aquests s'empaquetin seguint unes unitats estructurals definides (sintons supramoleculars) formades per enllaços per ponts d'hidrogen forts a través d'aquests grups funcionals. La diversitat de sintons supramoleculars enllaçats per ponts d'hidrogen que generen els àcids carboxílics fins ara observats no és molt variada. De fet, l'estudi realitzat utilitzant la base de dades del Cambridge Data Base, mostra que únicament s'han descrit els sintons no cíclics lineals, anomenats també catàmers, i els sintons cíclics dímer $R_2^2(8)$ i tetràmer $R_4^4(16)$ (Esq. 12).²⁰ Altres sintons cíclics on intervenen grups hidroxils, sí que han estat descrits, encara que tampoc no són molt abundants. En l'article D es pot consultar un anàlisi detallat d'aquests sistemes cíclics enllaçats per ponts d'hidrogen així com el corresponent esquema.

Un recompte dels sintons supramoleculars trobats en aquest estudi, mostra que majoritàriament els àcids carboxílics en estat sòlid adopten el sintó dímer $R_2^2(8)$ per ponts d'hidrogen.²¹ Aquesta observació es confirma pels radicals PTMMC i PTMDC, els quals adopten aquest sintó dimèric. En l'estructura cristal·lina de la fase ζ -PTMMC, el dímer el constitueixen parells PTMMC...PTMMC amb una distància de 2.676 Å entre O(1)...O(2) i un angle de 144° entre O(1)-H(1)...O(2).

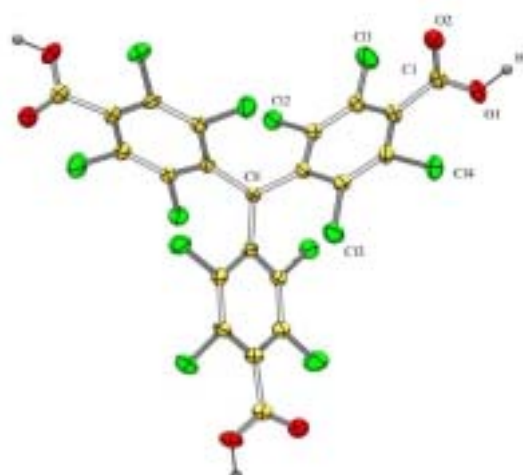
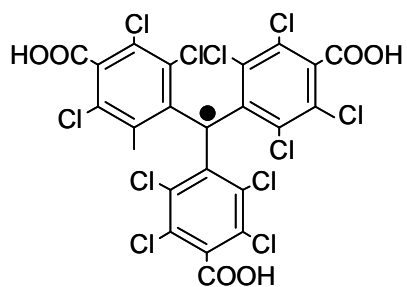
De manera molt semblant, el radical PTMDC forma amb un dels dos grups carboxílics el sintó dímer $R_2^2(8)$ centrosimètric, on els grups carboxílics es troben desordenats. En aquest cas,



PTMMC (Fase ζ)

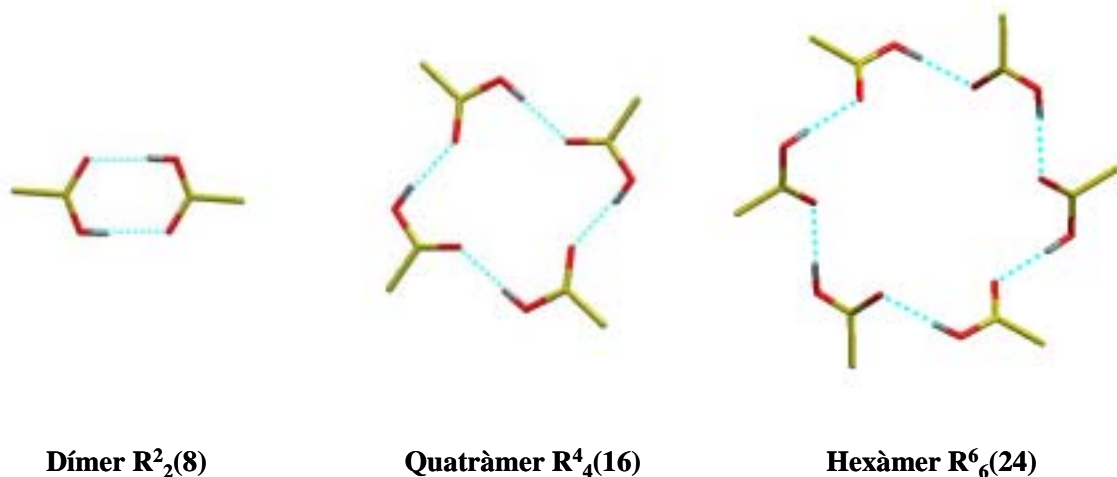


PTMDC (POROF-1)



PTMTC (POROF-2)

Fig. 6. Representació tipus ORTEP al 50 % de probabilitat de l'estructura molecular dels diferents radicals PTMMC, PTMDC i PTMTC que constitueixen els diversos cristalls orgànics fase ζ -PTMMC, POROF-1 i POROF-2, respectivament.



Esq. 12. Sintons enllaçats per ponts d'hidrogen descrits que poden adoptar els grups carboxílics. Segons es tingui constància, el sintó supramolecular hexamèric $R^6_6(24)$ no s'havia descrit per cap altre sistema.

la distància entre $O(3)\cdots O(4)$ és 2.677 \AA i l'angle que dibuixen $O(4)-H(4)\cdots O(3)$ és 164° . No obstant, aquest sintó no és l'únic que adopta aquest radical en l'estructura POROF-1, doncs mitjançant l'altre grup carboxílic s'empaqueta formant un nou sintó cíclic enllaçat per pont d'hidrogen. Aquest sintó es pot definir com un hexàmer $R^6_6(24)$ on, òbviament, intervenen sis grups carboxílics mútuament enllaçats per ponts d'hidrogen (Esq. 12). Així doncs, aquest hexàmer, també amb caràcter centrosimètric, està format per sis enllaços per pont d'hidrogen entre $O(1)\cdots O(2)$ amb una distància de 2.692 \AA i un angle entre $O(2)-H(2)\cdots O(1)$ de 168.9° .

La sorprenent formació d'aquest nou sintó, el qual no s'havia descrit fins ara es pot atribuir a la peculiar forma helicoidal i al gran volum dels radicals PTM. L'habilitat d'aquests radicals PTM per generar aquest sintó hexamèric es va acabar confirmant en l'estructura POROF-2. En ella, s'observa que l'empaquetament del radical PTMTC ve regit únicament per aquest sintó $R^6_6(24)$, on les distàncies i angles són molt semblants al generat pel radical PTMDC. En aquest cas, l'hexàmer $R^6_6(24)$ està format per sis enllaços per pont d'hidrogen entre $O(1)\cdots O(2)$ amb una distància de 2.657 \AA i un angle de 169.3° entre $O(1)-H(1)\cdots O(2)$.

1.2.3. Empaquetament supramolecular.

1.2.3.1. Fase ζ -PTMMC.

L'estructura cristal·lina de la fase ζ -PTMMC està constituïda únicament pels sintons dimèrics $R^2_2(8)$, mútuament enllaçats per ponts d'hidrogen a través d'àtoms de clor $O(2)\cdots Cl(2)$ amb una distància de 3.263 \AA , formant cadenes supramoleculares monodimensionals (Fig. 7). Alhora, aquestes cadenes es troben addicionalment estabilitzades per dos contactes $Cl\cdots Cl$ per molècula. A més, l'estructura cristal·lina global mostra com aquestes cadenes s'empaqueten mitjançant deu contactes $Cl\cdots Cl$ per molècula al llarg dels tres eixos cristal·logràfics (Taula 3).

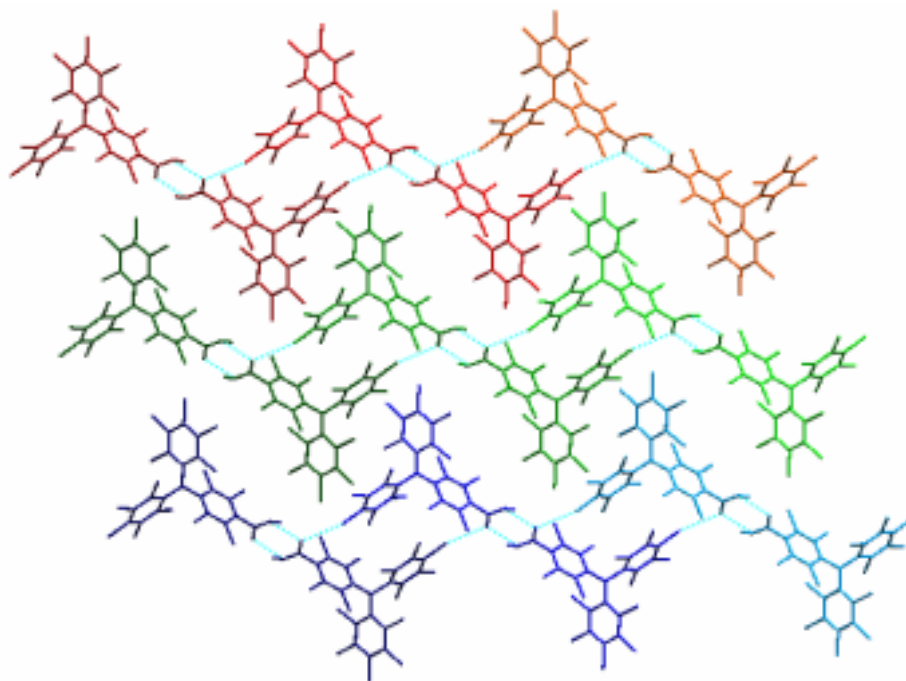


Fig. 7. Visió de l'estructura cristal·lina de la fase ζ -PTMMC, on es mostren les cadenes supramoleculares monodimensionals enllaçades per interaccions per pont d'hidrogen O...O i O...Cl amb els colors vermell, verd i blau. Dins aquestes cadenes, els dímers estan simbolitzats exactament amb el mateix color.

1.2.3.2. POROF-1.

El material POROF-1 està format per xarxes bidimensionals enllaçades per ponts d'hidrogen formant un sistema supramolecular altament porós que conté grans cavitats. La disposició de les molècules del radical PTMDC crea una estructura primària formada per plans enllaçats per ponts d'hidrogen en el pla *ab*, on cada molècula de PTMDC es troba formant ambdós sintons descrits prèviament; el dímer $R^2_2(8)$ i l'hexàmer $R^6_6(24)$. La unitat repetitiva dins el pla és l'hexàmer, que involucra la participació d'un dels dos grups carboxílics del radical PTMDC. El segon grup carboxílic actua com a element connector entre dites unitats a través de la formació de dímers. Així, la generació d'aquest dímer permet connectar cada hexàmer amb sis unitats repetitives idèntiques seguint una topologia hexagonal i estenent la xarxa enllaçada per pont d'hidrogen a través del pla *ab* (Fig. 9).

Al llarg de l'eix *c*, aquests plans s'empaqueten lleugerament desplaçats en el pla *ab*, generant així un ordenament tipus ABCABC (Fig. 8). L'empaquetament apilat d'aquests plans forma una estructura porosa purament orgànica amb canals monodimensionals formats per unes finestres hidrofíliques estretes i unes cavitats hidrofòbiques de gran volum. Així, aquests canals contenen uns contenidors de 10 Å de diàmetre i finestres estretes formades per la unitat hexamèrica d'aproximadament 5 Å de diàmetre. D'aquesta manera, aquesta combinació de cavitats i finestres origina un volum buit accessible pels dissolvents del 31 % (5031 Å³ per unitat de cel·la) del volum total (16158 Å³). Cal destacar la presència de fins a sis molècules d'hexà dins de cada un dels nanocontenidors moleculars, corresponent a una molècula d'hexà per molècula del radical PTMDC.

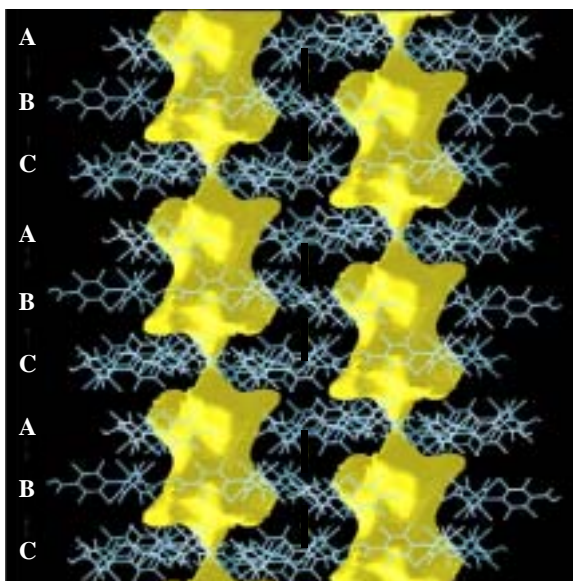


Fig. 8. Representació de l'empaquetament tipus ABCABC formant canals amb unes cavitats de gran volum.

L'estabilització de l'estructura global es completa amb quatre interaccions per pont d'hidrogen entre els àtoms de clor i els grups carboxílics, i diversos contactes Cl...Cl (Taula 3). Entre ells, els enllaços per pont d'hidrogen que involucren els àtoms O(3)...Cl(11) amb una distància de 3.092 Å i sis contactes Cl...Cl per molècula estableixen cada un dels plans que constitueixen l'estructura primària, mentre que els altres dos enllaços per pont d'hidrogen que involucren els àtoms O(4)...Cl(9) amb una distància de 3.231 Å i sis contactes Cl...Cl per molècula connecten aquests plans al llarg de l'eix *c*.

1.2.3.3. POROF-2.

Els cristalls del POROF-2 mostren també una estructura bidimensional enllaçada per ponts d'hidrogen, on cada molècula del radical PTMTC participa en la formació de tres sintons hexamèrics $R_6^6(24)$ idèntics, i que novament és porosa. Curiosament, l'addició d'un tercer grup carboxílic provoca la desaparició del sintó dímer $R_2^2(8)$ i tots els enllaços per pont d'hidrogen que involucrin àtoms de clor de l'estructura cristal·lina. En aquest cas, els plans també creixen d'una forma hexagonal. D'aquesta manera, cada sintó hexamèric es troba enllaçat per ponts d'hidrogen amb sis unitats idèntiques en el pla *ab* (Fig. 9). L'empaquetament d'aquests plans en una disposició ABAB al llarg de l'eix *c* genera la formació de canals tubulars monodimensionals altament hidrofílics (Fig. 10). Aquests canals tenen un diàmetre d'aproximadament 5 Å i creen un volum buit accessible pels dissolvents del 15 % (450 Å^3 per unitat de cel·la) del volum total.

Tal i com succeeix amb el material POROF-1, l'estructura secundària pot ser definida com una estructura tridimensional estabilitzada per diversos contactes supramoleculars dèbils (Taula 3). No obstant, en aquest cas, únicament contactes tipus Cl...Cl són els encarregats de donar una estabilitat addicional. Així, sis contactes Cl...Cl per molècula estableixen cada pla enllaçat per ponts d'hidrogen, mentre que sis contactes Cl...Cl per molècula enllaçen mútuament els plans al llarg de l'eix *c*.

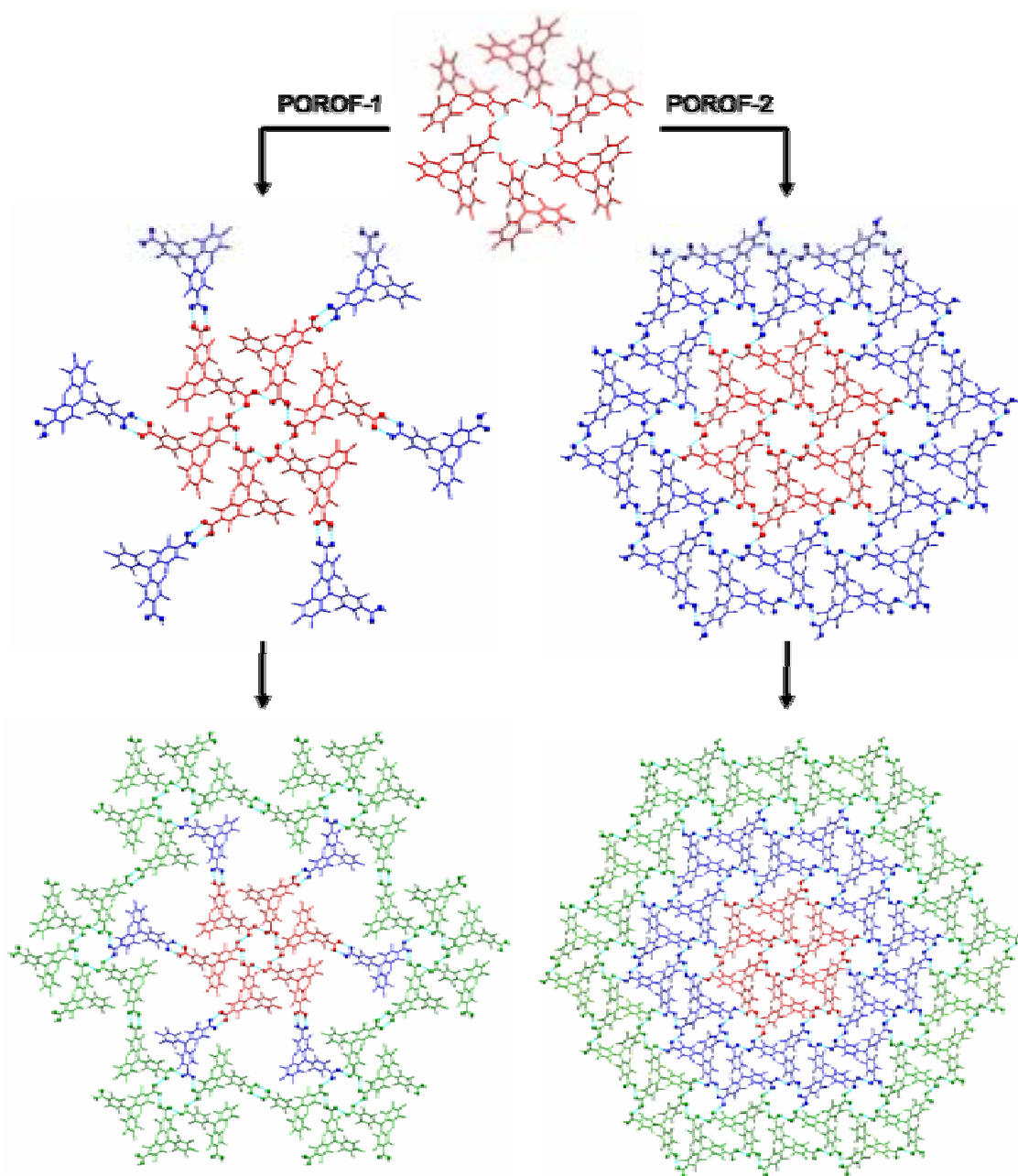


Fig. 9. Estructures cristal·lines dels sistemes supramoleculars POROF-1 i POROF-2, en les quals es mostra com van creixent els plans enllaçats per ponts d'hidrogen a partir del sintó hexamèric $R_6^6(24)$. En aquesta figura, s'observa que en el material POROF-1 es combinen ambdós sintons supramoleculars $R_2^2(8)$ i $R_6^6(24)$, mentre que el sistema POROF-2 únicament es forma a través del sintó $R_6^6(24)$. També es pot comprovar que la densitat en l'empaquetament del radical PTMTC en el sistema POROF-2 és més elevada que la del radical PTMDC en el sistema POROF-1.

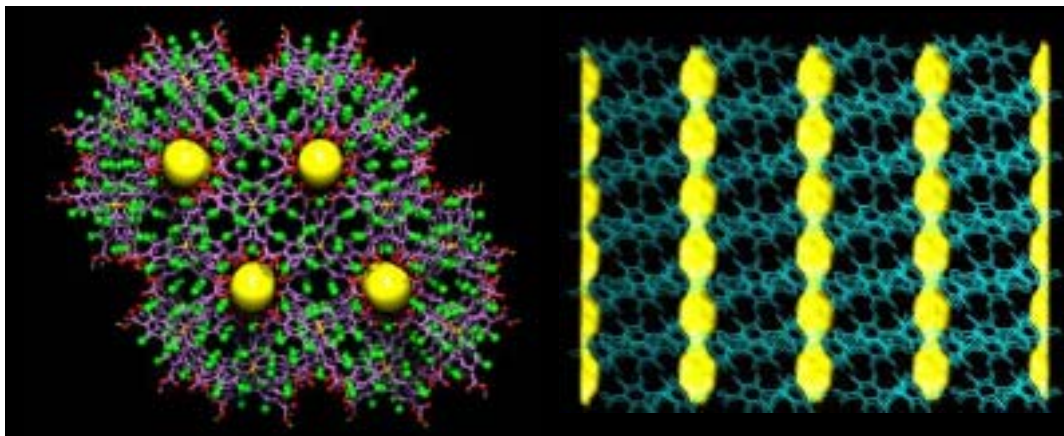


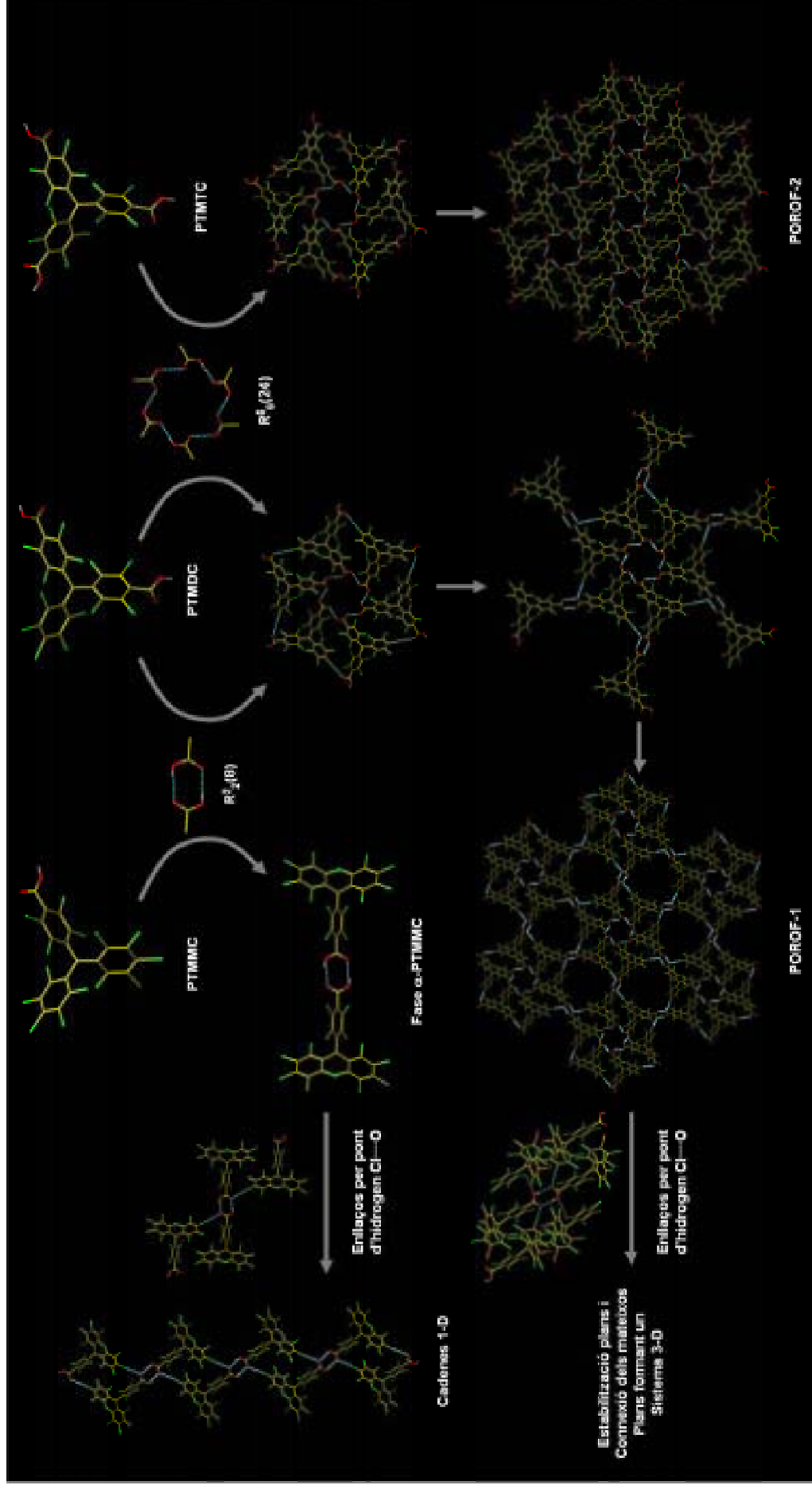
Fig. 10. Representació dels canals tubulars hidrofílics presents en el sistema supramolecular POROF-2.

1.2.4. Modulació dels sintons supramoleculars: la importància dels dissolvents pròtics polars en l'empaquetament supramolecular.

La química supramolecular ofereix múltiples variacions sintètiques per induir modificacions en l'estructura final dels cristalls orgànics i, en conseqüència, de les seves propietats físiques. En els exemples de la bibliografia, s'ha observat que una molècula orgànica amb grups carboxílics i amb diversos grups electrodonadors pot incloure molècules de dissolvent polars pròtics en la seva estructura cristal·lina, de manera que s'interrompen els sintons supramoleculars entre els grups carboxílics, doncs aquests es troben directament enllaçats per ponts d'hidrogen amb les molècules de dissolvent. Seguint aquesta estratègia, s'han cristal·litzat els radicals PTMMC i PTMTC, els quals presenten diversos àtoms de clor (grups electrodonadors), en presència de dissolvents polars pròtics. D'aquesta manera, s'han obtingut dos nous cristalls orgànics, anomenats fase η -PTMMC i fase η -PTMTC, els quals incorporen molècules d'aquests dissolvents dins la seva estructura cristal·lina, interrompent els sintons supramoleculars observats en els darrers sistemes fase ζ -PTMMC i POROF-2.

1.2.4.1. Fase η -PTMMC.

Els cristalls de la fase η -PTMMC es van obtenir per evaporació lenta d'una solució del radical PTMMC en etanol. Mentre que la geometria molecular del radical PTMMC no varia substancialment en aquesta nova fase (Taula 2), el seu empaquetament mostra una estructura on no apareix el sintó dímer $R_2^2(8)$, ja que les molècules polars pròtiques d'etanol són capaces de formar enllaços per pont d'hidrogen amb el grup carboxílic del radical PTMMC. Mitjançant aquests enllaços, tres molècules d'etanol es situen entre les dues molècules del radical PTMTC que formarien un hipotètic dímer, evitant el contacte directa entre elles. Aquesta estructura es troba altament desordenada, doncs el grup carboxílic del radical PTMMC i una molècula d'etanol estan desordenats en dues posicions al 50% de probabilitat. Agafant qualsevol de les quatre possibilitats, s'observa un dímer de radicals PTMMC format per l'enllaç de dos radicals mitjançant cinc enllaços per pont d'hidrogen amb les tres molècules d'etanol (Fig. 11, Taula 3).



Esq. 13. Estructures enllaçades per pont d'hidrogen a través dels grups carboxílics dels sistemes supramoleculares obtinguts en cristal·litzar els radicals PTMMC, PTMDC i PTMTC en dissolvents no polars. Aquestes estructures també es troben estabilitzades per contactes Cl...Cl, les quals es poden consultar en la taula 3.

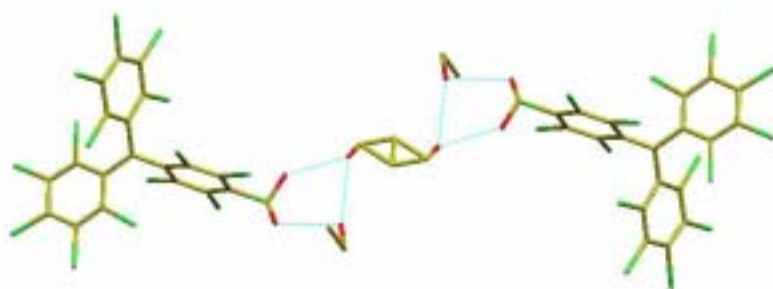


Fig. 11. Esquema del trencament del sintó $R^2_2(8)$ en la fase η -PTMMC.

L'estructura global es troba estabilitzada per dos enllaços per pont d'hidrogen adicional entre el grup carboxílic i un àtom de clor [O(1)⋯Cl(12) i O(2)⋯Cl(3)] amb unes distàncies de 3.026 i 3.296 Å, respectivament. A més, nou contactes Cl⋯Cl per molècula acaben d'estabilitzar l'estructura en les tres dimensions (Taula 3).

Taula 2. Angles de torsió entre els plans dels anells aromàtics i el que formen els tres àtoms de carboni pont i el metilènic i angles dels grups carboxílics en relació al pla de l'anell aromàtic.

Radical PTM	Anell aromàtic	Angle (°)	Grup Carboxílic	Angle (°)
PTMMC (fase ζ)	C(2)-C(7)	55.2	O(1)-C(1)-O(2)	88
	C(9)-C(14)	46.0		
	C(15)-C(20)	51.4		
PTMMC (fase η)	C(2)-C(7)	53.9	O(1)-C(1)-O(2)	89
	C(9)-C(14)	44.8		
	C(15)-C(20)	51.3		
PTMDC (POROF-1)	C3-C8	45.2	O(1)-C(1)-O(2)	81
	C10-C15	49.0	O(3)-C(2)-O(4)	90
	C16-C21	43.7		
PTMTC (POROF-2)	C2-C7	49.7	O(1)-C(1)-O(2)	87
PTMTC (fase η)	C5-C10	51.7	O(1)-C(1)-O(2)	88
	C11-C16	49.4	O(3)-C(2)-O(4)	79
	C17-C22	40.6	O(5)-C(3)-O(6)	81

1.2.4.2. Fase η -PTMTC.

La fase η -PTMMC es va obtenir per difusió d'hexà en una solució del radical PTMTC en clorur de metilè, èter i traces d'aigua. Precisament, la incorporació d'aquestes molècules d'aigua dins aquesta nova fase, provoca que el sintó hexàmer $R^6_6(24)$ quedi trencat en dues parts, formant

dos trímers separats per dues molècules d'aigua, en el qual un dels dos es troba desplaçat al llarg de l'eix *b* (Fig. 12). Cada trímer està constituït per la interacció de tres grups carboxílics a través de dos enllaços per pont d'hidrogen entre O(2)···O(3) i O(4)···O(5) amb distàncies d'enllaç de 1.785 i 1.855 Å i angles de 171 i 174°, respectivament. Dins aquesta organització, ambdós trímers s'uneixen a través de vuit enllaços per pont d'hidrogen amb les dues molècules d'aigua, on cada una participa en dos enllaços per pont d'hidrogen amb dos grups carboxílics [O(1)···O(7) i O(7)···O(6)] amb distàncies de 1.631 i 2.187 Å i angles de 173 i 137°, respectivament. Simultàniament, els àtoms d'hidrogen de les molècules d'aigua també participen en la connexió dels trimers, formant dos nous enllaços per pont d'hidrogen amb dos grups carboxílics de la unitat repetitiva [O(4)···O(7) i O(2)···O(7)] amb distàncies de 2.320 i 2.315 Å i angles de 131 i 134°, respectivament. En conclusió, el patró supramolecular es compon d'un total de 14 interaccions per pont d'hidrogen i es pot descriure com la combinació d'un sintó $R_4^4(12)$ i quatre sintons $R_3^3(8)$ formats per enllaços per pont d'hidrogen entre els 6 grups carboxílics i les dues molècules d'aigua (Fig. 12).

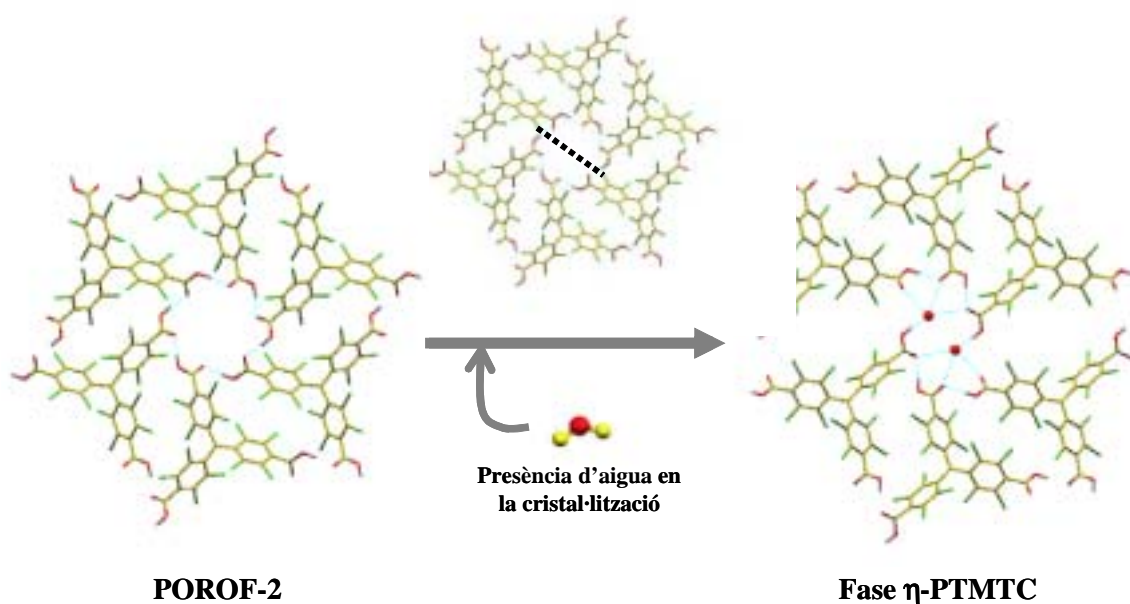


Fig. 12. Esquema del trencament del sintó hexàmer $R_6^6(24)$ en la fase η -PTMTC.

La disposició a llarg abast de les molècules del radical PTMTC pot ser considerada com cadenes monodimensionals enllaçades per ponts d'hidrogen al llarg de l'eix *b* (Fig. 13). Aquestes cadenes estan connectades unes a les altres per les molècules d'aigua que interrompen la formació de la unitat hexamèrica, formant plans bidimensionals enllaçats per pont d'hidrogen. A més, dos contactes Cl···Cl per molècula estableixen aquests plans. Finalment, els diferents plans es troben connectats per dos enllaços per pont d'hidrogen [O(3)···Cl(6)] amb una distància de 3.273 Å i quatre contactes Cl···Cl per molècula al llarg de l'eix *c* (Taula 3).

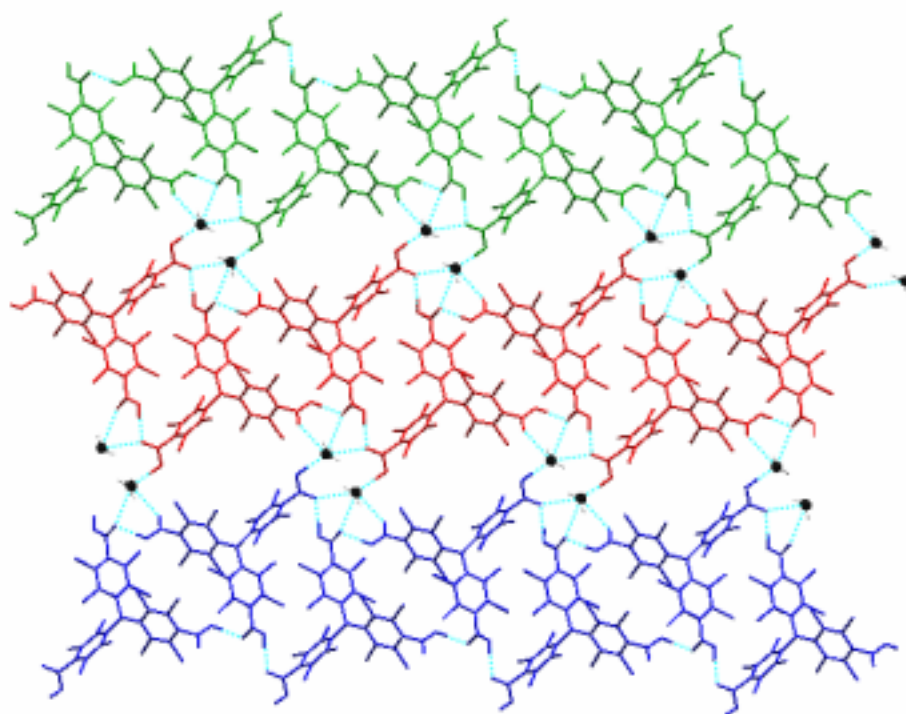


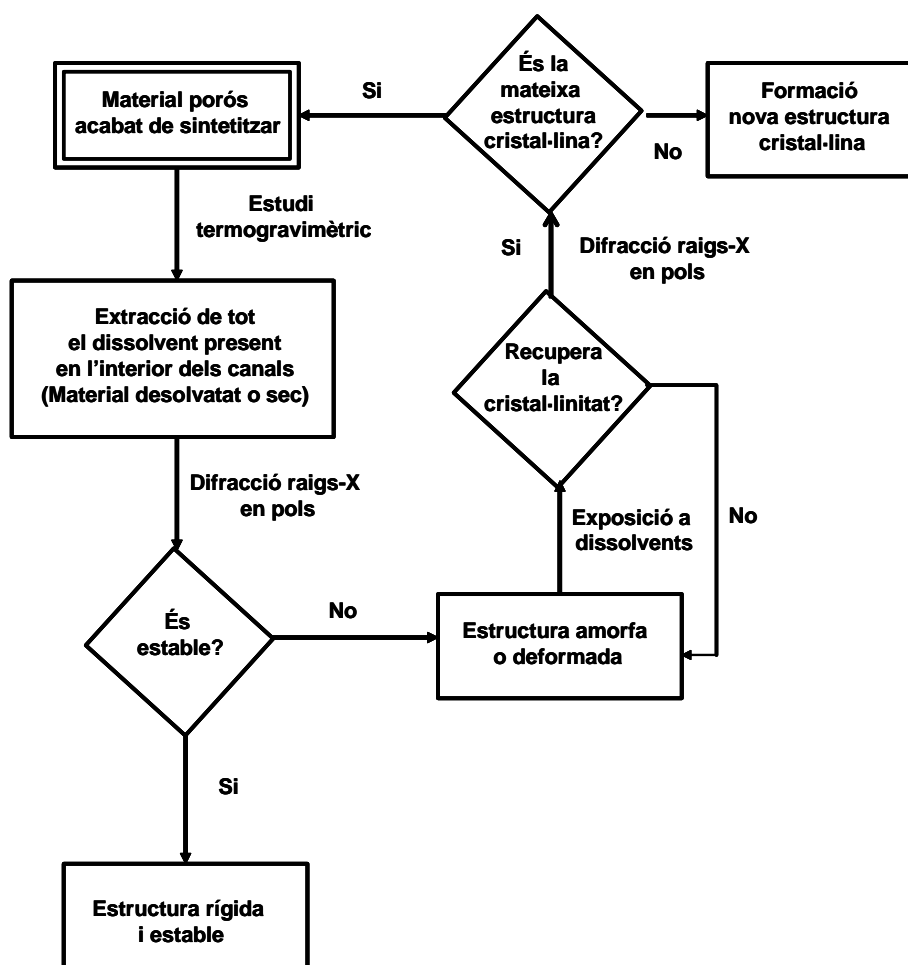
Fig. 13. Visió de l'estructura cristal·lina de la fase η -PTMTC, en la qual s'observen les cadenes formades per radicals PTMTC enllaçats per punts d'hidrogen, les quals alhora estan mútuament enllaçades a través d'enllaços per pont d'hidrogen amb molècules d'aigua.

1.3. Propietats poroses. Estudis d'estabilitat i rigidesa.

Per determinar el grau de rigidesa estructural d'un material porós, s'ha d'estudiar el comportament diferencial en presència o absència de dissolvent dintre dels canals (Esq. 14). Generalment, els materials moleculars porosos sintetitzats cristal·litzen amb molècules de dissolvent dins els seus canals, de manera que per avaluar la seva rigidesa, primer s'haurà d'extreure aquest del seu interior, estudiant el material evacuat (o sec) resultant. L'extracció de les molècules de dissolvent es realitza, normalment, aplicant calor en el sistema utilitzant la tècnica de termogravimetria, amb la qual s'observen les diferents pèrdues de pes que pot sofrir el material en perdre el dissolvent i al descomposar-se. Aquests diferents processos s'estudien mitjançant tècniques paral·leles, entre les quals cal destacar la difracció de raigs-X en pols, anàlisi elemental i espectres d'infraroig. D'aquesta manera, en cada una de les pèrdues de pes observades, s'aïlla el material resultant, analitzant-lo per: 1) anàlisi elemental, per confirmar el grau de desolvatació estudiant la seva composició; 2) espectre infraroig, per confirmar l'absència de les bandes corresponents al dissolvent o la descomposició del material; i 3) difracció de raigs-X en pols, per determinar el grau de rigidesa de l'estructura cristal·lina, comparant el difractograma obtingut amb el simulat a partir de l'estructura cristal·lina original.

Taula 3. Resum de les diverses interaccions supramoleculares que es troben en els diferents cristalls orgànics obtinguts en aquesta Tesi Doctoral.

	Fase ζ -PTMMC		Fase η -PTMMC		POROF-1		POROF-2		Fase η -PTMTC	
Estructura primària	Dímers enllaçats per pont d'hidrogen	Dímers discrets per pont d'hidrogen a molècules d'etanol	Molècules discretes enllaçades per pont d'hidrogen a molècules d'etanol	PTMMC	Plans 2-D enllaçats per ponts d'hidrogen	Plans 2-D enllaçats per ponts d'hidrogen	Plans 2-D enllaçats per ponts d'hidrogen	Cadenes 1-D enllaçades per ponts d'hidrogen a través de molècules d'aigua formant un pla 2-D		
Sintó enllaçat per ponts d'hidrogen	Dímer [R ² (8)]	[R ³ (8)]	[R ³ (8)]	Dímer [R ² (8)] Hexàmer [R ⁶ (24)]	Hexàmer [R ⁶ (24)]	[R ⁴ (12)] i [R ³ (8)]				
Enllaços per pont d'hidrogen entre grups carboxílics, dist (Å)	O(1)····O(2) = 2.676			O(3)····O(4) = 2.677 O(1)····O(2) = 2.692	O(1)····O(2) = 2.657	O(2)····O(3) = 2.655 O(4)····O(5) = 2.749				
Enllaços per pont d'hidrogen entre grups carboxílics i àtoms de clor, dist (Å)				O(3)····Cl(11) _p = 3.092						
Enllaços per pont d'hidrogen on intervien molècules de solvent, dist (Å)			O(2)····O(5) _(Et) = 2.784 O(1)····O(6) _(Et) = 3.070 O(5) _(Et) ····O(6) _(Et) = 2.784						O(1)····O(7) _(aigua) = 2.534 O(2)····O(7) _(aigua) = 3.015 O(4)····O(7) _(aigua) = 2.991 O(6)····O(7) _(aigua) = 2.908 Cl(6) _o ····Cl(12) _m = 3.45	
Contactes Cl····Cl dins el pla, dist (Å)				Cl(1) _m ····Cl(4) _m = 3.48 Cl(2) _o ····Cl(4) _m = 3.32 Cl(5) _o ····Cl(12) _m = 3.45	Cl(2) _o ····Cl(3) _o = 3.44					
Estructura secundària	Cadenes enllaçades per ponts d'hidrogen i contactes Cl····Cl	Dímers enllaçats per ponts d'hidrogen O····Cl, enllaçats 3-D per contactes Cl····Cl		Plans connectats per ponts d'hidrogen O····Cl i contactes Cl····Cl	Plans connectats per contactes Cl····Cl	Plans connectats per contactes Cl····Cl				
Enllaços per pont d'hidrogen entre grups carboxílics i àtoms de clor, dist (Å)	O(2)····Cl(12) _p = 3.263		O(1)····Cl(12) _p = 3.026 O(2)····Cl(3) _o = 3.296	O(4)····Cl(9) _o = 3.23					O(3)····Cl(6) _o = 3.273	
Contactes Cl····Cl, dist (Å)	Cl(1) _m ····Cl(9) _o = 3.35 Cl(2) _o ····Cl(8) _m = 3.33 Cl(3) _o ····Cl(11) _m = 3.22 Cl(4) _m ····Cl(7) _p = 3.46 Cl(5) _o ····Cl(5) _o = 3.22 Cl(10) _o ····Cl(13) _m = 3.40	Cl(2) _o ····Cl(11) _m = 3.46 Cl(4) _m ····Cl(5) _o = 3.43 Cl(5) _o ····Cl(5) _o = 3.22 Cl(8) _m ····Cl(14) _o = 3.39 Cl(10) _o ····Cl(13) _m = 3.42		Cl(1) _m ····Cl(7) _m = 3.32 Cl(2) _o ····Cl(7) _m = 3.39 Cl(3) _o ····Cl(6) _m = 3.49	Cl(2) _o ····Cl(4) _m = 3.33	Cl(4) _m ····Cl(10) _o = 3.38 Cl(5) _m ····Cl(7) _o = 3.33				



Esq. 14. Metodologia emprada habitualment per estudiar la rigidesa i estabilitat estructural d'un material molecular porós.

Seguint aquesta metodologia, es van estudiar les dues estructures supramoleculares purament orgàniques poroses; els materials POROF-1 i POROF-2. Inicialment, es va estudiar el sistema POROF-2, degut a que és més senzill. Aquest material cristal·litza sense oclusió de dissolvent, per la qual cosa ja es pot afirmar que és una estructura porosa altament estable. A més, un estudi termogravimètric va confirmar l'absència de pèrdues de pes dins el rang de temperatures de 25 a 285 °C. L'estudi de difracció en pols del material exposat a una temperatura de 250 °C, en el qual s'observa un espectre idèntic a l'original (Fig. 14a), així com l'anàlisi elemental en el qual no s'observa cap canvi en la seva composició, confirma que aquest material es pot considerar com un potencial anàleg de les zeolites. Un increment en la temperatura superior a 285°C va revelar la descomposició de POROF-2, tal i com es va confirmar per difracció de raigs-X en pols i espectroscòpia d'infraroig.

L'estudi del compost POROF-1 mostra que aquest compost presenta una rigidesa estructural molt similar a l'anterior. No obstant, en l'estudi termogravimètric s'observa una pèrdua de pes del 9% entre 50 i 95°C, que correspon a la pèrdua de totes les molècules d'hexà presents en l'estructura (Fig. 14b), el que es va confirmar per anàlisi elemental. Paral·lelament, la difracció en pols d'una mostra exposada a 265°C mostra un espectre totalment idèntic a l'anterior, confirmant així la rigidesa estructural de POROF-1 en absència de les molècules

d'hexà. Per sobre d'aquesta temperatura, no es va observar cap altra pèrdua de pes fins arribar al voltant de 285°C, on es produeix una pèrdua de pes molt pronunciada assignable a la seva descomposició.

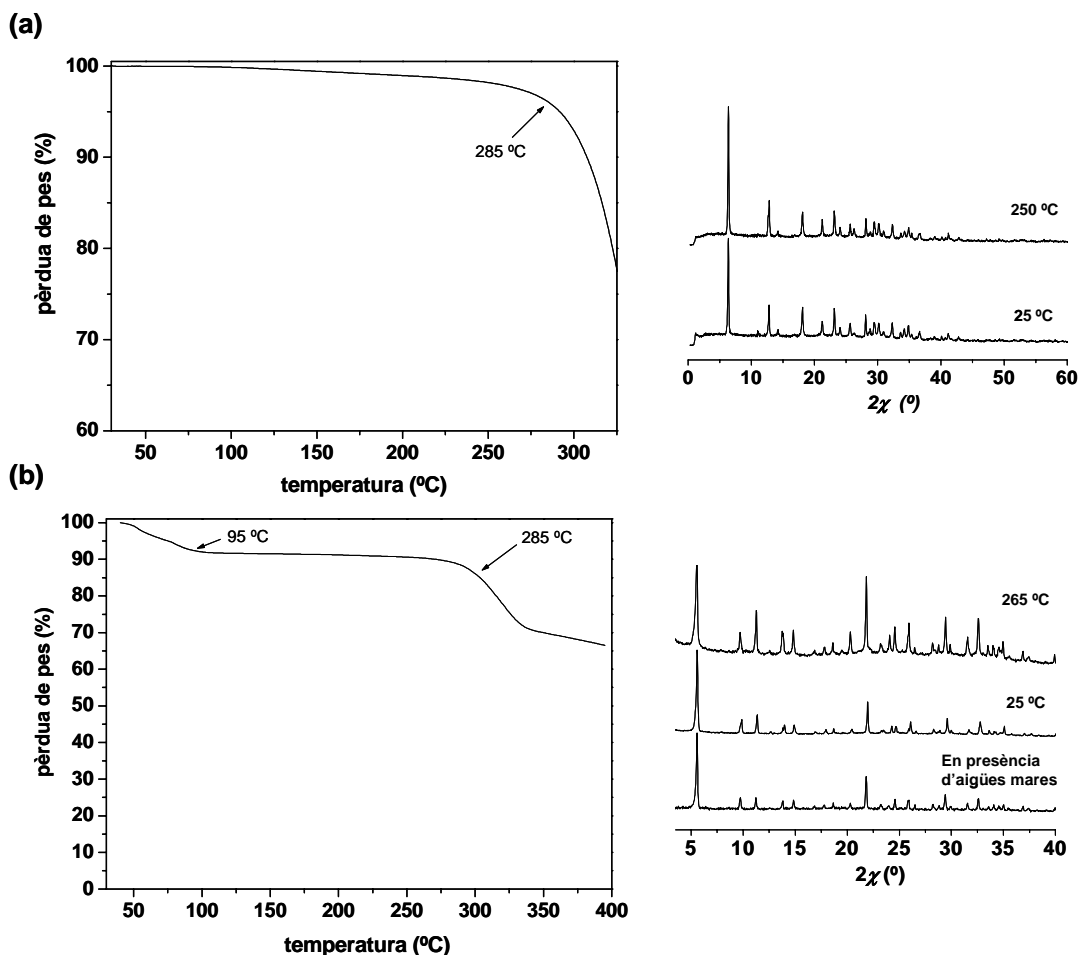


Fig. 14. Termogrames i espectres de difracció de raigs-X en pols dels materials orgànics porosos (a) POROF-2 i (b) POROF-1.

1.4. Propietats magnètiques.

L'estudi de les propietats magnètiques dels sistemes supramoleculars descrits ens permetran respondre a la pregunta de si és possible la transmissió d'interaccions ferromagnètiques entre els radicals PTM a través de grups carboxílics enllaçats per pont d'hidrogen? Tal com s'ha indicat a la introducció, s'havia demostrat prèviament que a través de ponts d'hidrogen era possible la transmissió d'interaccions ferromagnètiques en radicals de naturalesa diferent. Les propietats magnètiques de tots els compostos foren mesurades utilitzant un magnetòmetre SQUID en el grup del Prof. Javier Tejada del Departament de Física de la Universitat de Barcelona i en el grup del Prof. Eugenio Coronado del Departament de Química Inorgànica de la Universitat de València. Tots els resultats es mostren representant el producte de la susceptibilitat (θ) per la

temperatura (T) en front de la temperatura. Tanmateix, en alguns casos també es mostra la variació de la magnetització (M) en front del camp magnètic (H).

1.4.1. Fase ζ i η -PTMMC.

La fase ζ -PTMMC es comporta com un paramagnet en l'interval de 6 a 200 K, mentre que per sota dels 6 K, el valor del producte $\theta \cdot T$ augmenta, indicant la presència d'interaccions febles de tipus ferromagnètic (Fig. 15). Aquest comportament es va confirmar amb l'estudi d'un cristall d'aquesta fase utilitzant la tècnica de ressonància paramagnètica electrònica (RPE), en que s'aprecia el mateix comportament. Les dades magnètiques es van ajustar seguint la llei de Bleaney-Bowers,²² obtenint uns valors de la interacció magnètica $J=0.5$ K per a les mesures de SQUID i valors de $J=1.6$ K per les dades obtingudes en RPE.

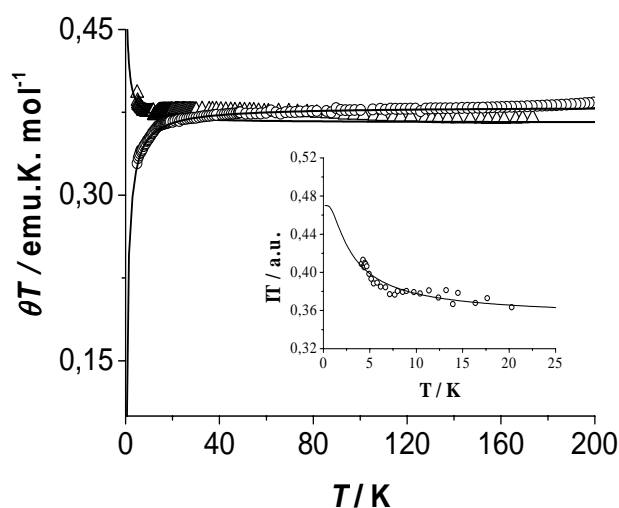


Fig. 15. Propietats magnètiques de la fase ζ (\div) i η -PTMMC (o); producte $\theta \cdot T$ en front de T. La figura insertada mostra els resultats obtinguts en l'estudi d'EPR de la fase ζ -PTMMC. En línia contínua es mostren els ajustos seguint la llei de Bleaney-Bowers i Curie-Weiss.

Aquesta interacció ferromagnètica ha estat atribuïda a la interacció de bescanvi a través dels grups carboxílics. Així, la resta d'interaccions intermoleculares, tipus $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ i $\text{Cl} \cdots \text{O}$, no s'han tingut en compte, doncs és ben conegut que aquestes interaccions en els radicals PTM donen lloc a interaccions de tipus antiferromagnètic. Per obtenir més dades sobre aquesta conclusió, es va estudiar la fase η -PTMMC, on els radicals PTMMC no presentaven cap contacte a través d'interaccions per pont d'hidrogen entre els grups carboxílics i, per tant, podien ser considerats unitats independents model. Les dades magnètiques van mostrar que a mesura que la temperatura disminueix, el valor del producte θT també disminueix, fet que evidencia la presència d'interaccions antiferromagnètiques dèbils (Fig. 15). Aquest comportament es va ajustar seguint el model de Curie-Weiss amb un valor de $\chi=-0.80\text{K}$, degut a les interaccions $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ i $\text{Cl} \cdots \text{O}$ existents en aquesta fase. Semblava, doncs, confirmar-se la hipòtesi de que la propagació d'interaccions ferromagnètiques tenia lloc a través dels grups carboxílics enllaçats per ponts d'hidrogen i, més concretament, a través del sintó $\text{R}^2_2(8)$. De fet, la tendència del sintó supramolecular $\text{R}^2_2(8)$ a transmetre interaccions ferromagnètiques entre els centres radicalaris va quedar plenament confirmada amb l'estudi magnètic d'un radical nitròxid patró (sintetitzat

pel Dr. Philippe Gerbier) utilitzant la tècnica de RPE. Per obtenir més informació sobre aquest estudi, així com de les mesures magnètiques del radical nitròxid en estat sòlid, es pot consultar l'article A del final d'aquest capítol.

1.4.2. POROF-1.

Les propietats magnètiques del material supramolecular POROF-1 van indicar la presència d'interaccions antiferromagnètiques predominants en el cristall (Fig. 16). El material presenta un comportament purament paramagnètic dins l'interval de temperatura entre 50 i 300 K, amb un valor del producte $\theta \cdot T$ de $0.385 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 300 K, valor que concorda amb el valor esperat per una espècie paramagnètica $S=1/2$ aïllada ($0.375 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). Per sota dels 50 K, el valor $\theta \cdot T$ decreix a mesura que disminueix la temperatura, fet atribuïble a la presència d'interaccions antiferromagnètiques. El comportament magnètic d'aquest material no es va poder ajustar a cap model teòric degut a l'absència d'algun model adequat a la topologia d'aquest sistema. Finalment, cal destacar que el comportament magnètic del sistema POROF-1 roman idèntic en absència de dissolvent.

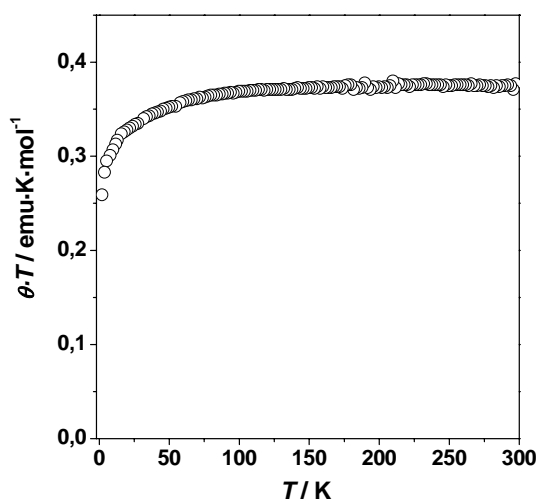


Fig. 16. Propietats magnètiques de POROF-1; producte $\theta \cdot T$ en front de T .

1.4.3. POROF-2 i fase η -PTMTC.

Les propietats magnètiques del material POROF-2 van mostrar la presència d'interaccions ferromagnètiques i ordenament magnètic a temperatures baixes. Ens trobem, doncs, davant un nou exemple d'un magnet purament orgànic (Fig. 17). Efectivament, el producte $\theta \cdot T$ a 300 K és $0.385 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, valor que concorda amb el valor esperat per una espècie paramagnètica $S=1/2$ aïllada. Aquest valor es manté constant fins a una temperatura de 5 K, a partir del qual el valor de $\theta \cdot T$ augmenta en disminuir la temperatura, d'acord amb la presència d'interaccions ferromagnètiques dèbils predominants. Aquest comportament es va ajustar a una llei de Curie-Weiss dins el rang comprès entre 2 i 300 K, obtenint un valor de constant de Weiss (χ) de $+0.2 \text{ K}$. Per tal d'investigar si realment existia ordenament magnètic a temperatures baixes, el

material POROF-2 es va estudiar utilitzant un criostat de dilució d'heli, de manera que en disminuir la temperatura per sota els 2 K, es va observar un fort increment del producte $\theta \cdot T$ amb un màxim a aproximadament 110 mK. Aquest comportament revela una transició a un estat ordenat ferromagnètic a temperatures baixes. A més, la intensitat d'aquest pic decreix al incrementar el camp magnètic aplicat, de manera que $\theta \cdot T$ presenta un valor de $2.2 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ per un camp magnètic aplicat de 200 Oe, mentre que amb un camp de 500 Oe, aquest valor és de $1.4 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les mesures de la magnetització en front del camp magnètic també indiquen clarament la presència d'un ordenament a temperatures baixes (Fig. 17b). Una mesura efectuada a una temperatura de 1.3 K, en la qual el material encara es troba en la zona paramagnètica, mostra un pendent molt suau, mentre que a 80 mK mostra un cicle d'histerèsis característic dels magnets suaus. En aquest cicle s'observa com la magnetització es satura a aproximadament 400 Oe i que la força coercitiva és de l'ordre de 50 Oe.

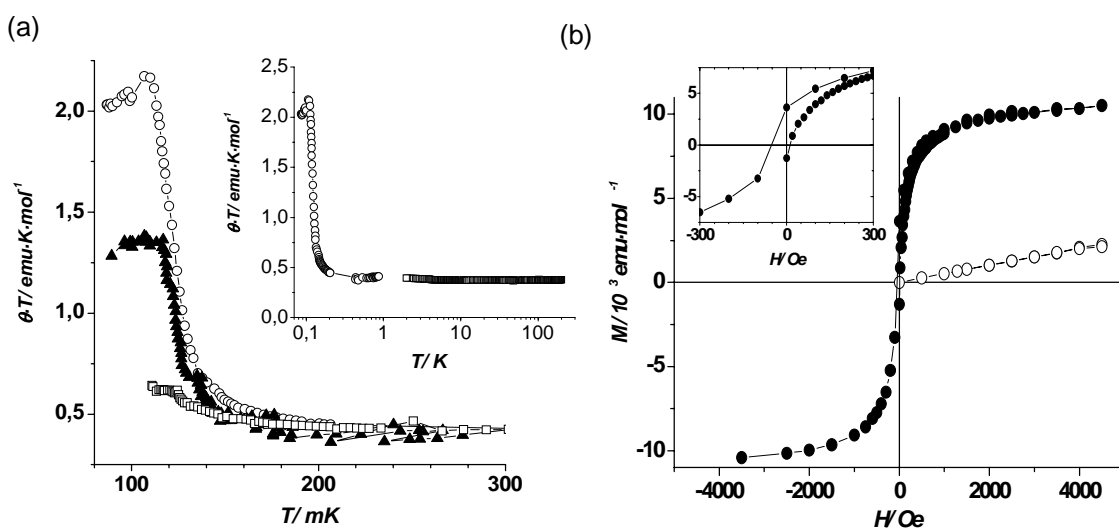


Fig. 17. Propietats magnètiques del material POROF-2. (a) Producte $\theta \cdot T$ en front de T , on els símbols O, i mostren les mesures realitzades aplicant un camp magnètic de 200, 500 i 1000 Oe, respectivament. (b) Corba de magnetització en front del camp magnètic mesurat a la temperatura de 80 mK (●) i 1350 mK (○); la figura insertada mostra en detall la corba d'histerèsis a 80 mK.

El canvi estructural entre el POROF-2 i el seu polimorf, la fase η -PTMTC, motiva un canvi dràstic en les seves propietats magnètiques. Així, aquesta fase presenta un comportament paramagnètic dins un rang de temperatures comprès entre 300 i 5 K amb un valor de $\theta \cdot T$ de $0.36 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, però a temperatures baixes mostra l'aparició d'interaccions antiferromagnètiques dèbils (Fig. 18). Aquestes dades es van ajustar seguint la llei de Curie-Weiss, obtenint una valor de constant de Weiss (χ) de -0.1 K .

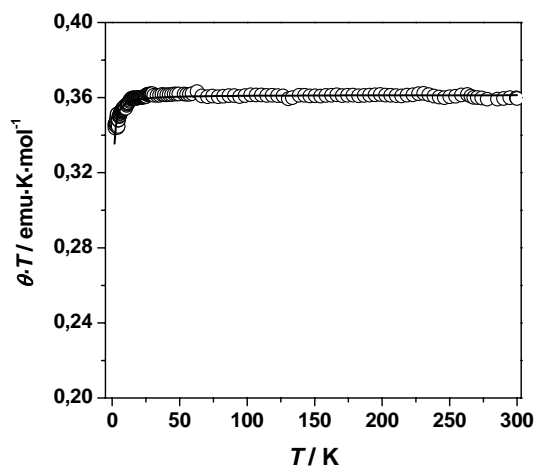


Fig. 18. Propietats magnètiques de la fase η -PTMTC; producte $\theta \cdot T$ en front de T . La línia contínua indica l'ajust efectuat basant-se en la llei de Curie- Weiss.

1.5. Resum i valoració dels resultats.

En aquest capítol, es mostra com l'ús dels radicals PTM adequadament funcionalitzats amb grups carboxílics en la posició *para* ha permès obtenir la primera sèrie de **materials supramoleculars purament orgànics que combinen característiques nanoporosos amb propietats magnètiques**.

Des del punt de vista magnètic, l'estratègia sintètica basada en el disseny de sistemes supramoleculars formats per la unió de radicals orgànics estables amb grups carboxílics a través d'enllaços per pont d'hidrogen, no és nova. Fins ara, l'ús d'aquesta amb radicals nitronil nitròxids, ha permès sintetitzar diversos sistemes supramoleculars que presenten interaccions ferromagnètiques.²³ D'aquesta manera, en aquesta Tesi Doctoral, s'ha volgut aplicar la mateixa estratègia utilitzant els radicals PTM funcionalitzats amb grups carboxílics. Aquesta aproximació s'ha iniciat amb l'obtenció i estudi de les espècies dimèriques enllaçades per ponts d'hidrogen formades pel radical PTMMC en la fase ζ -PTMMC, les quals han permès confirmar la importància dels grups carboxílics a l'hora de transmetre interaccions ferromagnètiques entre aquestes espècies paramagnètiques (veure Article A). Seguidament, utilitzant els radicals PTMDC i PTMTC, s'ha augmentat la dimensionalitat estructural i magnètica d'aquests sistemes, obtenint el primer ferromagnet orgànic basat en els radicals PTM, el material supramolecular POROF-2 (veure Article C), fet que ha acabat de confirmar la viabilitat d'aquesta aproximació per obtenir materials orgànics nanoporosos magnètics. Tot i això, l'obtenció del sistema POROF-1 també confirma que aquesta estratègia no garanteix la formació de sistemes supramoleculars amb interaccions ferromagnètiques predominants (veure Article B). Aquest material, juntament amb els sistemes on el sintó supramolecular característic queda interromput per la presència de molècules de dissolvent polar pròtic (fase η -PTMMC i fase η -PTMTC), presenta un caràcter antiferromagnètic.

Centrant-se en el material POROF-2, s'observa que aquest no només presenta interaccions ferromagnètiques, sinó que també s'ordena magnèticament. És important destacar que aquest és el primer cristall orgànic sustentat per enllaços pont d'hidrogen entre grups carboxílics que es comporta com un magnet, amb una temperatura crítica d'aproximadament 0.1-0.2 K, comparable a la majoria dels ferromagnets orgànics descrits fins ara (Esq. 10).

A més de les seves propietats magnètiques, els materials supramoleculars bidimensionals POROF-1 i POROF-2 també presenten una estructura nanoporosa robusta, estable en absència de dissolvent. Aquesta propietat no és molt comuna en sistemes supramoleculars orgànics, degut a la debilitat que generalment presenten les interaccions supramoleculars que conformen un cristall purament orgànic (els enllaços per pont d'hidrogen i les interaccions ϕ - ϕ tenen unes energies d'enllaç d'entre 4-120 i 0-50 kJ·mol⁻¹, respectivament) en comparació amb els enllaços covalents o de coordinació (100-350 kJ·mol⁻¹). En realitat, només es coneixen quatre exemples purament orgànics amb una estructura porosa robusta, els quals també estan formats per molècules orgàniques enllaçades per ponts d'hidrogen (Esq. 5, Introducció). Per això té una gran importància l'elevada estabilitat que presenten aquests dos nous sistemes supramoleculars, els quals són rígids i robustos fins a temperatures d'aproximadament 275 °C. S'ha de tenir en compte que aquesta temperatura es considera extremadament elevada per a qualsevol sistema supramolecular, essent comparable als sistemes supramoleculars obtinguts pel Prof. Whitesides combinant la melanina i l'àcid cianúric, estables fins a una temperatura de 350°C. A més, si es té en compte que els materials POROF-1 i POROF-2 són estructures poroses, aquesta temperatura encara resulta més sorprenent. Una possible explicació a aquesta estabilitat es pot trobar en el fet de que les corresponents estructures cristal·lines es formen a partir d'un nou sintó supramolecular hexamèric R₆⁶(24). Aquest, format per sis grups carboxílics mútuament enllaçats a través d'enllaços per pont d'hidrogen, podria conferir una elevada estabilitat a aquests sistemes.

D'aquesta manera, les dues propietats conflueixen en un mateix material, podent formar els primers exemples de materials orgànics porosos i magnètics. Així, el sistema supramolecular POROF-1 constitueix el primer exemple d'un *material purament orgànic porós i paramagnètic*. En aquest material, les propietats paramagnètiques es combinen amb unes característiques estructurals excepcionals. A banda de l'elevada estabilitat mencionada anteriorment, l'estructura porosa està formada per unes nanocavitats o contenidors moleculars amb caràcter hidrofòbic, amb unes dimensions nanoscòpiques de 1 nm, unides per unes finestres estretes (5 Å) de caràcter hidrofílic. Estructuralment, aquest material pot ser comparat a qualsevol zeolita de tipus "vaixell en ampolla", pel que es pot pensar en aplicacions com a catalitzadors en certes reaccions, ja que existeixen alguns precedents en sistemes porosos metal·lòrgànics. Per altra banda, també el sistema supramolecular POROF-2 és el primer exemple d'un *ferromagnet purament orgànic porós*, el qual presenta una estructura porosa formada per canals tubulars de caràcter hidrofílic (5 Å).

1.6. Referències.

-
- [1] S. V. Kolotuchin, P. A. Thiessen, E. E. Fenlon, S. R. Wilson, C. J. Loweth, S. C. Zimmerman, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2537.
- [2] (a) T. Akita, K. Kobayashi, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 346; (b) C. Stroh, F. M. Romero, N. Kyritsakas, L. Catala, P. Turek, R. Ziessel, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 875.
- [3] M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 186, 401.
- [4] (a) T. Nogami, K. Tomioka, T. Ishida, H. Yoshikawa, M. Yasui, F. Iwasaki, H. Iwamura, N. Takeda, M. Ishikawa, *Chem. Lett.* **1994**, 29; (b) T. Nogami, T. Ishida, H. Tsuboi, H. Yoshikawa, H. Yamamoto,

-
- M. Yasui, F. Iwasaki, H. Iwamura, N. Takeda, M. Ishikawa, *Chem. Lett.* **1995**, 635; (c) K. Togashi, R. Imachi, K. Tomioka, H. Tsuboi, T. Ishida, T. Nogami, N. Takeda, M. Ishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2821; (d) T. Nogami, T. Ishida, M. Yasui, F. Iwasaki, N. Takeda, M. Ishikawa, T. Kawakami, K. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 1841; (e) T. Ishida, H. Tsuboi, T. Nogami, H. Yoshikawa, M. Yasui, F. Iwasaki, H. Iwamura, N. Takeda, M. Ishikawa, *Chem. Lett.* **1994**, 919.
- [5] (a) T. Sugano, M. Tamura, M. Kinoshita, Y. Sakai, Y. Ohashi, *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, *200*, 235; (b) K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 349; (c) A. Caneschi, F. Ferraro, D. Gatteschi, A. Le Lirzin, M. A. Novak, E. Rentscher, R. Sessoli, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 476; (d) S. Nakatsuji, M. Saiga, N. Haga, A. Naito, T. Hirayama, M. Nakagawa, Y. Oda, H. Anzai, K. Suzuki, T. Enoki, M. Mito, K. Takeda, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 275.
- [6] R. Chiarelli, M. A. Novak, A. Rassat, J. L. Tholance, *Nature* **1993**, *363*, 147.
- [7] M. P. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Grüner, J. D. Thompson, *Science* **1991**, *253*, 301.
- [8] W. Fujita, K. Awaga, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 385.
- [9] (a) A. J. Banister, N. Bricklebank, I. Lavender, J. M. Rawson, C. I. Gregory, B. K. Tanner, W. Clegg, R. J. Elsegood, F. Palacio, F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2533; (b) A. Alberola, R. J. Less, C. M. Pask, J. M. Rawson, F. Palacio, P. Oliete, C. Paulsen, A. Yamaguchi, R. D. Farley, D. M. Murphy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4782.
- [10] (a) J. Cirujeda, C. Hernández-Gasió, C. Rovira, J. L. Stanger, P. Turek, J. Veciana, *J. Mater. Chem.*, **1995**, *5*, 243. (b) J. Veciana, J. Cirujeda, C. Rovira, J. Vidal-Gancedo, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 221.
- [11] M. M. Matsushita, A. Izuoka, T. Sugawara, T. Kobayashi, N. Wada, N. Takeda, M. Ishikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4369.
- [12] J. Cirujeda, M. Mas, E. Molins, F. Lanfranc de Panthou, J. Laugier, J. G. Park, C. Paulsen, P. Rey, C. Rovira, J. Veciana, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 709.
- [13] T. Sugawara, M. M. Matsushita, A. Izuoka, N. Wadam, N. Takeda, M. Ishikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1723.
- [14] M. Ballester, J. Castañer, J. Riera, A. Ibáñez, J. Pujades, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 259.
- [15] V. M. Domingo, J. Castañer, J. Riera, A. Labarta, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2604.
- [16] M. Ballester, J. Riera, J. Castañer, C. Rovira, O. Armet, *Synthesis* **1986**, 64.
- [17] Les dades cristal·logràfiques de totes les estructures cristal·lines es poden consultar detalladament en els articles B, C, D i E del final d'aquest capítol.
- [18] (a) O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Castañer, E. Molins, J. Rius, C. Miravittles, S. Olivella, J. Brichfeus, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5608; (b) J. Sedó, N. Ventosa, M^aA. Molins, M. Pons, C. Rovira, J. Veciana, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1567.
- [19] J. M. Moorthy, R. Natajaran, P. Mal, P. Venugopalan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6530.
- [20] Algun exemple d'estructura cristal·lina que presenti un sintó supramolecular tetràmer R₄⁺(16) es pot consultar a: J. Cannone, G. Nowogrocki, J. C. Boivin, D. Thomas, *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 2664.
- [21] F. H. Allen, J. E. Davies, J. J. Galloy, O. Jonson, O. Kennard, C. F. Macrae, E. M. Mitchell, G. F. Mitchell, J. M. Smith, D. G. Watson, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1991**, *31*, 187.
- [22] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **1952**, *214*, 451.
- [23] (a) C. Stroh, F. M. Romero, N. Kyritsakas, L. Catala, P. Turek, R. Ziessel, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 875; (b) K. Inoue, H. Iwamura, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *207*, 551.