

Article G

Títol: Synthesis, X-ray structure and magnetic properties of a unusual transition Co(II) complex with polychlorotriphenylmethyl radical

Autors: D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, C. Rovira, J. Veciana.

Publicació: Polyhedron 2003, 22, 1929.

(Presentat a la Comissió de Doctorat).



PERGAMON

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Polyhedron 22 (2003) 1929–1934



POLYHEDRON

www.elsevier.com/locate/poly

Synthesis, X-ray structure and magnetic properties of a unusual transition Co(II) complex with polychlorotriphenylmethyl radicals

D. Maspoch^a, D. Ruiz-Molina^a, K. Wurst^b, C. Rovira^{a,*}, J. Veciana^{a,*}

^a Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus Universitari, 08193 Bellaterra, Catalonia, Spain

^b Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie, Universität Innsbruck, Innrain 52a, A-6020, Innsbruck, Austria

Received 6 October 2002; accepted 12 November 2002

Abstract

A new cobalt(II) complex with a polychlorotriphenylmethyl radical ligand properly functionalized with a carboxylate group (PTMMC⁻), [Co(PTMMC)₂(py)₂(H₂O)₂]·[Co(PTMMC)(py)₃(H₂O)(Cl)]₂·2py·2THF (**3**), has been synthesized and characterized including single-crystal X-ray diffraction. The structure of **3** consists of two different Co(II) units, [Co(PTMMC)₂(py)₂(H₂O)₂] (**3A**) and [Co(PTMMC)(py)₃(H₂O)(Cl)] (**3B**), which cocrystallize together with two molecules of pyridine and two molecules of THF. Its magnetic behaviour shows the presence of antiferromagnetic interactions between the PTMMC radicals and the Co(II) ions. The experimental data was fitted to a magnetic model based on the sum of a linear trimer (S_{R1}...S_{Co}...S_{R2}) and a dimer (S_{Co}...S_{R3}) to give a Co(II)-radical exchange coupling of $J/K_B = -16.0$ K for both complexes.

© 2003 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Molecular magnetism; Supramolecular; Carboxylate; Radical; Co(II) complexes; Hydrogen-bond

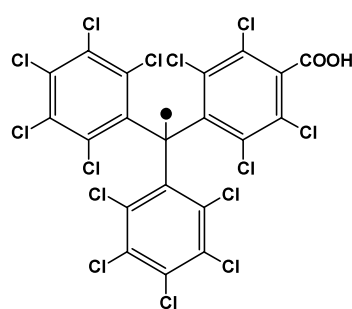
1. Introduction

The design of molecular materials with interesting magnetic properties has been one of the major challenges of the last few decades. More in detail, a great deal of work in molecular magnetism has focused on the so-called metal–radical approach that combines paramagnetic metal ions and pure organic radicals as ligating sites [1]. With this aim, organic free radicals having basic coordinating sites together with magnetic metal ions have been employed to design new complexes containing organic 2p and metal 3d hybrid spins. However, even though a large number of metal–radical systems have been studied, the variety of radical-based ligands used up to now is fairly limited. One of the most extensively used families is that of nitroxide-based radicals, namely nitroxides and α -nitronyl nitroxides radicals. In addition the weakly coordination ability of α -nitronyl nitroxides, new nitroxide radicals bearing different coordinating functionalities or a multi-coordi-

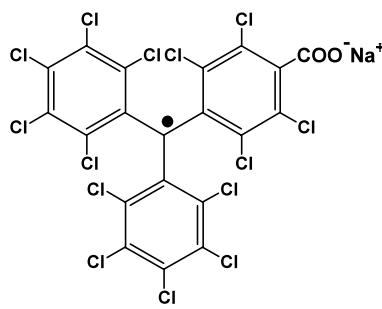
nation ability, have also been reported [2]. Besides nitroxide-based radicals, other examples of open-shell ligands used up to now are: (1) derivatives of the verdazyl radical family [3]; (2) *o*-quinone ligands that can be found in different accessible oxidation states, including the radical semiquinones (SQ⁻) [4], (3) TCNE and TCNQ radical anions [5] and (4) diphenylcarbenes substituted with chemical function able to coordinate with metal ions [6].

Recently, we described, for the first time, the use of polychlorotriphenylmethyl (PTM) radicals as new ligands to obtain metal complexes following the metal–radical approach [7]. Among others, the main advantages of PTM radicals are their astonishing thermal and chemical stability and their rich redox behaviour. In such previous communication, we used a polychlorinated triphenylmethyl radical properly functionalized with a carboxylic group **1** (PTMMC) to obtain new transition metal complexes. Herein, we describe the synthesis and magnetic characterization of the sodium salt **2** and its use as new ligand to obtain a unusual Co(II) complex.

* Corresponding authors. Fax: +34-935-805-729.



PTMMC (1)



(2)

2. Experimental

2.1. Materials

All the reagents were used as received and they were purchased from Aldrich. Solvents were distilled before use. In particular, THF was dried over sodium/benzophenone, and distilled under Argon. Thin-layer chromatography was performed on aluminum plates coated with Merck Silica gel 60 F₂₅₄. α H-4-[bis(2,3,4,5,6-penta-chlorophenyl)methylene]-2,3,5,6-tetra-chlorophenyl-carboxylic acid was prepared according to literature procedures [8]. All reactions were carried out in dark.

2.2. Physical measurements

Microanalyses were performed by the Servei d'Anàlisi of the Universitat Autònoma de Barcelona. The FT-IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer Spectrum One spectrometer using KBr pellet. The UV-Vis spectra were acquired on a VARIAN Cary 5 instrument and the MS spectra on a JEOL JMS-DX 300 instrument. The ESR spectra have been recorded on X-band (9.3 GHz) Bruker spectrometer (ESP-300E). The g values were determined against the DPPH standard ($g = 2.0030$). Magnetic susceptibility measurements were obtained with a Quantum Design SQUID magnetometer.

2.3. Synthesis

2.3.1. $C_{20}Cl_{14}O_2Na$ (2)

A mixture of monoacid **1** (2.0 g, 2.6 mmol), powdered NaOH (5.5 g), ether (1200 ml) and DMSO (200 ml) was stirred for 58 h. The red mixture obtained was filtered through a sintered glass funnel over I_2 (2.4 g, 9.5 mmol), and the resulting solution was left undisturbed under argon for 24 h. The red residue was dissolved in ether and treated with aqueous $NaHSO_3$. Radical **2** was formed and extracted with a saturated solution of

$NaHCO_3$, and the precipitate formed in the aqueous layer was filtered, cleaned with water and ether and dried under vacuum (Fig. 1).

Yield: 1.4 g (65%). M.p.: > 300 °C. *Anal.* Found: C, 30.48. Calc. for $C_{20}Cl_{14}O_2Na$: C, 30.35%. IR (KBr, cm^{-1}) 3656 (w), 1611 (w), 1389 (m), 1335 (w), 1323 (w), 1260 (m), 1037 (w), 916 (w), 815 (w), 733 (w), 767 (w), 673 (w), 638 (w), 616 (w), 577 (w), 519 (w). UV (THF; λ , nm; ϵ , $M^{-1}\cdot cm^{-1}$) 222 (70 580), 282 (sh, 4419), 348 (sh, 6955), 373 (sh, 16 830), 387 (30 960), 432 (1428), 526 (1392), 573 (1710). LDI-TOF/MS (m/z) 689, 663, 619. ESR (toluene/dichloromethane): g , 2.0029; line width, 1.2 G; hyperfine coupling constants: $C^{13}(\alpha)$, 29.5 G; C^{13} (aromatic, bridge), 13.2 G; C^{13} (aromatic, *ortho*), 10.4 G.

2.3.2. $[Co(PTMMC)_2(py)_2(H_2O)_2]$

$[Co(PTMMC)(py)_3(H_2O)(Cl)]_2 \cdot 2py \cdot 2THF$ (3)

An aqueous solution (10 ml) of $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.015 g, 0.063 mmol) was dropwise added to a methanolic solution (30 ml) of **2** (0.100 g, 0.126 mmol) and stirred for 10 min at room temperature. A red microcrystalline solid (0.068 g) was isolated through filtering and dissolved in THF (10 ml). A solution of hexane (10 ml) containing pyridine (3 drops) was layered onto solution of THF. Slow diffusion over 20 days and slow evaporation of the resulting solution yielded red prism crystals of **3**.

Yield: 0.033 g (37%). M.p.: 271–273 °C. *Anal.* Found: C, 37.88; N, 2.94%; H, 1.45%. *Anal.* Calc. for $C_{138}H_{74}Cl_{58}Co_3N_{10}O_{14}$: C, 38.29%; N, 3.23%; H, 1.71%. IR (KBr, cm^{-1}) 1736 (w), 1634 (m), 1603 (m), 1525 (w), 1506 (w), 1488 (w), 1446 (m), 1398 (m), 1335 (s), 1324 (s), 1259 (m), 1219 (w), 1135 (w), 1120 (w), 1070 (w), 1041 (w), 1021 (w), 843 (w), 820 (w), 754 (m), 732 (m), 702 (m), 674 (w), 638 (w), 617 (w), 580 (w), 549 (w), 521 (w).

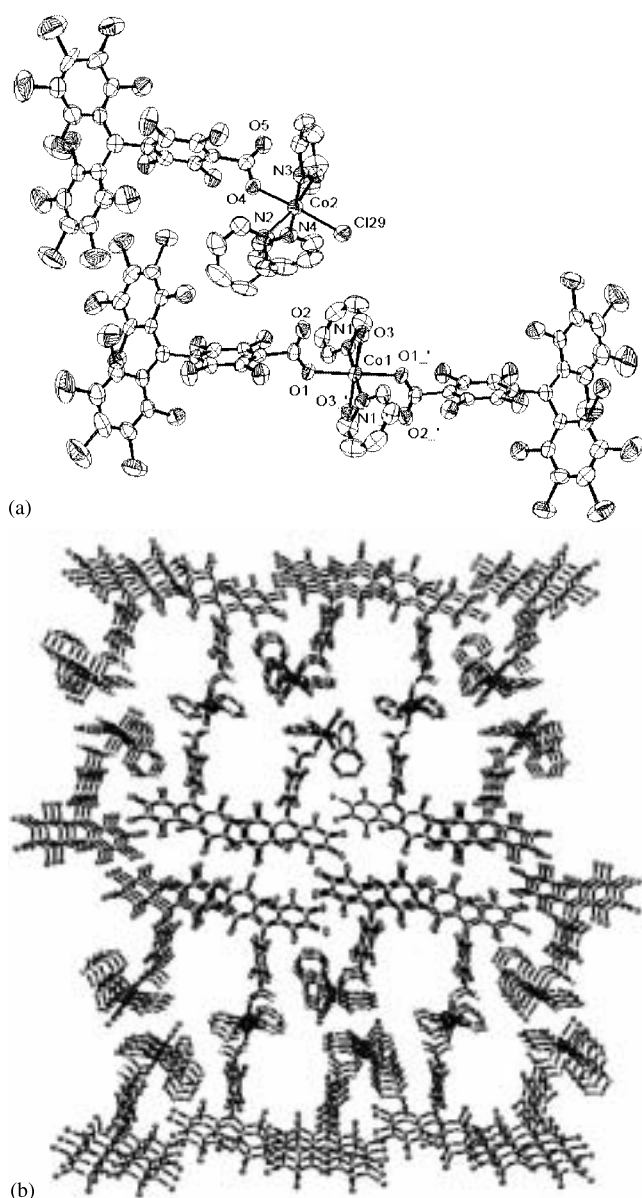


Fig. 1. Crystal structure of $[\text{Co}(\text{PTMMC})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot [\text{Co}(\text{PTMMC})(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]_2$ (**3**). (a) ORTEP drawing of **3** at the 50% probability level; (b) Crystal packing in the direction $[1\ 0\ 0]$. (Hydrogen atoms and THF and pyridine molecules are omitted for clarity.)

2.4. Structure determination

Crystal data of complex **3** were collected on a Nonius KappaCCD diffractometer with an area detector and graphite-monochromized Mo $K\alpha$ radiation. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least squares based on $|F_{\text{obs}}|$ using the program SHELXL-93. The non-hydrogen atoms were refined anisotropically while the hydrogen atoms isotropically on calculated positions. The relevant crystal data are summarised in Table 1.

Table 1
Crystal data and structural refinement parameters for **3**

	$[\text{Co}(\text{PTMMC})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot [\text{Co}(\text{PTMMC})(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]_2 \cdot 2\text{py} \cdot 2\text{THF}$ (3)
Empirical formula	$\text{C}_{138}\text{H}_{74}\text{Cl}_{158}\text{Co}_3\text{N}_{10}\text{O}_{14}$
Formula weight	4328.96
Temperature (K)	223(2)
Wavelength (\AA)	0.71073
Crystal system	triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	
a (\AA)	8.5863(4)
b (\AA)	18.0840(7)
c (\AA)	28.164(1)
α ($^\circ$)	95.962(3)
β ($^\circ$)	95.450(2)
γ ($^\circ$)	101.243(3)
V (\AA^3)	4236.2(3)
Z	1
D_{calc} (M gm^{-3})	1.697
Absorption coefficient (mm^{-1})	1.266
$F(0\ 0\ 0)$	2151
Crystal size (mm)	$0.25 \times 0.15 \times 0.05$
θ Range for data collection ($^\circ$)	1.0–21.0
Index ranges	$0 \leq h \leq 8,$ $-17 \leq k \leq 17,$ $-27 \leq l \leq 26$
Reflections collected	13 718
Independent reflections	7807
Absorption correction	none
Observed reflections	7807
Number of parameters	1023
Number of restraints	4
Goodness-of-fit on F^2	1.016
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0548, wR_2 = 0.1199$

3. Results and discussion

3.1. Crystal structure

Despite recurrent recrystallization experiments, the obtaining of single crystals of salt **2** was not possible. Otherwise, high-quality crystals of **3**, suitable for single crystal X-ray diffraction analysis, were obtained directly from slow evaporation of the reaction liquors.

3.1.1. $[\text{Co}(\text{PTMMC})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot [\text{Co}(\text{PTMMC})(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]_2 \cdot 2\text{py} \cdot 2\text{THF}$ (**3**)

Complex **3** crystallizes in the $P\bar{1}$ triclinic space group with the cell parameters reported in Table 1. The ORTEP plot of **3** including an atom-numbering scheme is shown in Fig. 1(a). The crystal structure analysis showed a cocrystallization of two different units of Co(II), $[\text{Co}(\text{PTMMC})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**3A**) and $[\text{Co}(\text{PTMMC})(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]$ (**3B**) in a proportion of 1:2, respectively. The first complex **3A** consists of a complex of Co(II) ion that adopts a octahedral coordination polyhedron formed by two monodentate carboxylic groups [O(1),

Table 2
Bond distances (Å) and bond angles (°) involving the Co(II) ions

	3A
<i>Bond distances</i>	
Co(1)–O(1), Co(1)–O(1)′	2.118(5)
Co(1)–N(1), Co(1)–N(1)′	2.174(6)
Co(1)–O(3), Co(1)–O(3)′	2.073(5)
<i>Bond angles</i>	
O(1)–Co(1)–O(1)′	180.00(8)
O(3)–Co(1)–O(1), O(3)′–Co(1)–O(1)′	90.1(2)
O(3)–Co(1)–O(1)′, O(3)′–Co(1)–O(1)	89.9(2)
O(3)–Co(1)–O(3)′	180.0(4)
N(1)–Co(1)–O(1), N(1)′–Co(1)–O(1)′	90.7(2)
N(1)–Co(1)–O(1)′, N(1)′–Co(1)–O(1)	89.3(2)
N(1)–Co(1)–O(3), N(1)′–Co(1)–O(3)′	89.2(2)
N(1)–Co(1)–O(3)′, N(1)′–Co(1)–O(3)	90.8(2)
N(1)′–Co(1)–N(1)	180.0(3)
3B	
<i>Bond distances</i>	
Co(2)–O(4)	2.101(5)
Co(2)–O(6)	2.150(5)
Co(2)–N(2)	2.175(7)
Co(2)–N(3)	2.158(6)
Co(2)–N(4)	2.139(6)
Co(2)–Cl(29)	2.403(2)
<i>Bond angles</i>	
O(4)–Co(2)–O(6)	86.6(2)
O(4)–Co(2)–N(2)	82.1(2)
O(4)–Co(2)–N(3)	91.0(2)
O(4)–Co(2)–N(4)	86.9(2)
O(4)–Co(2)–Cl(29)	176.89(16)
O(6)–Co(2)–N(2)	168.4(2)
O(6)–Co(2)–N(3)	90.5(2)
O(6)–Co(2)–N(4)	86.9(2)
O(6)–Co(2)–Cl(29)	96.23(16)
N(2)–Co(2)–N(3)	92.5(2)
N(2)–Co(2)–N(4)	89.7(3)
N(2)–Co(2)–Cl(29)	94.98(19)
N(3)–Co(2)–N(4)	176.7(2)
N(3)–Co(2)–Cl(29)	90.24(17)
N(4)–Co(2)–Cl(29)	92.0(2)

O(1)′], two water ligands [O(3), O(3)′] and two pyridine ligands [N(1), N(1)′]. The second unit **3B** is an octahedral Co(II) complex also formed by a monodentate carboxylic group [O(4)], three pyridine ligands [N(2), N(3), N(4)], a water molecule [O(6)] and a chlorine atom [Cl(29)]. Two molecules of pyridine and two molecules of THF are included in the cell.

The bond distances and angles around the Co(II) atoms of both units are shown in Table 2. It is interesting to note that due to the great steric hindrance of the chlorine atoms in *ortho* positions with respect the carboxylic group of PTMMC ligands, the latter groups are twisted by 73° [3A] and 79° [3B] with respect to the phenyl plane to which it is bonded.

A view down in the [1 0 0] direction (Fig. 1b) shows an alternation of **3A** and two confronted **3B** units along the

Table 3
Details of hydrogen bonding distances (Å) and angles (°)

D–H···A	D–H	D···A	H···A	D–H···A (°)
<i>Complex 3A</i>				
O(3)–H(3A)···O(2)	0.8973	1.7724	2.6521	166.03
O(3)–H(3B)···N(5)	0.8972	1.8693	2.7445	164.54
C(61)–H(61)···O(1)	0.94	2.5675	3.4077	148.98
C(68)–H(68A)···Cl(5)	0.98	2.7770	3.7223	162.22
<i>Complex 3B</i>				
O(6)–H(6A)···O(5)	0.9009	1.8420	2.7086	160.68
O(6)–H(6B)···Cl(29)	0.8983	2.3241	3.1821	159.75
C(46)–H(46)···O(4)	0.94	2.5721	2.9142	101.86
C(52)–H(52)···O(6)	0.94	2.5553	3.3897	148.06
C(60)–H(60)···Cl(29)	0.94	2.7948	3.3338	117.42
C(64)–H(64)···O(5)	0.94	2.4756	3.3148	148.66
C(66)–H(66A)···Cl(15)	0.98	2.681	3.6333	164.04
C(67)–H(67A)···Cl(23)	0.98	2.3818	3.2846	152.89

[0 1 0] direction. This conformation is further stabilized by several intra and intermolecular strong hydrogen bonds and chlorine–chlorine contacts (see Table 3). In complex **3A**, the non-coordinative oxygen atom O(2) of ligand PTMMC is the acceptor in the O–H···O with the oxygen atom O(3) of the water ligand. In complex **3B**, also the non-coordinative oxygen atom O(5) forms a hydrogen bond with the oxygen atom O(6) of the water ligand, while the same oxygen atom O(6), the coordinative oxygen atom O(4) and the chlorine atom Cl(29) are the acceptor in the C–H···O and the C–H···Cl with the C(52), C(46) and C(60) of a pyridine group, respectively. Each confronted **3B** units are connected to each other through an intermolecular hydrogen bond O–H···Cl between coordinated chlorine atom Cl(29) and oxygen atom O(6). This stabilization is completed through other hydrogen bonds, and π – π interactions between pyridine and THF molecules of crystallization (Table 3).

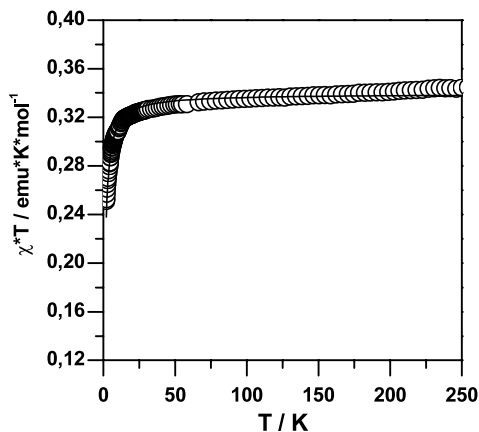


Fig. 2. Plot of $\chi_{\text{mol}}T$ vs. T for PTMMCNa (2). The solid line is theoretical one as described in the text.

3.2. Magnetic properties

Magnetic susceptibility data of a polycrystalline sample of radical **2** was measured in the interval of 2–300 K with an external applied field of 1 kG. The $\chi_{\text{mol}}T$ vs. T curve for radical **2** is shown in Fig. 2. At room temperature the $\chi_{\text{mol}}T$ value is 0.34 emu K mol⁻¹, which is close to the theoretical one ($\chi_{\text{mol}}T = 0.375$ emu K mol⁻¹) calculated for an isolated $S = 1/2$ spin. The $\chi_{\text{mol}}T$ value is constant for the whole range of studied temperatures, decreasing at low temperatures due to the presence of weak intermolecular antiferromagnetic interactions. Experimental data was fitted to a Curie–Weiss model to give a molar Curie constant of 0.34 cm³ K mol⁻¹ and a Weiss constant of -0.9 K. In spite of the absence of its crystal structure, Cl \cdots Cl contacts might be responsible for this weak antiferromagnetic interactions, as seen in other chlorinated triphenylmethyl radicals derivatives [8,9].

Magnetic susceptibility of a microcrystalline sample of complex **3** was performed in a temperature range of 2–300 K with an external magnetic field of 1 kG. The $\chi_{\text{mol}}T$ vs. T curve for complex **1** is shown in Fig. 3. The $\chi_{\text{mol}}T$ value at room temperature is 8.40 emu K mol⁻¹ and it decreases gradually with decreasing the temperature, which suggests the existence of antiferromagnetic interactions between Co(II) ions and radicals.

In octahedral Co(II) complexes the orbital contribution must generally be included in order to interpret the low-temperature magnetic behaviour. Due to the difficulties to make an analysis with the orbital contribution, the higher temperature magnetic susceptibility data was

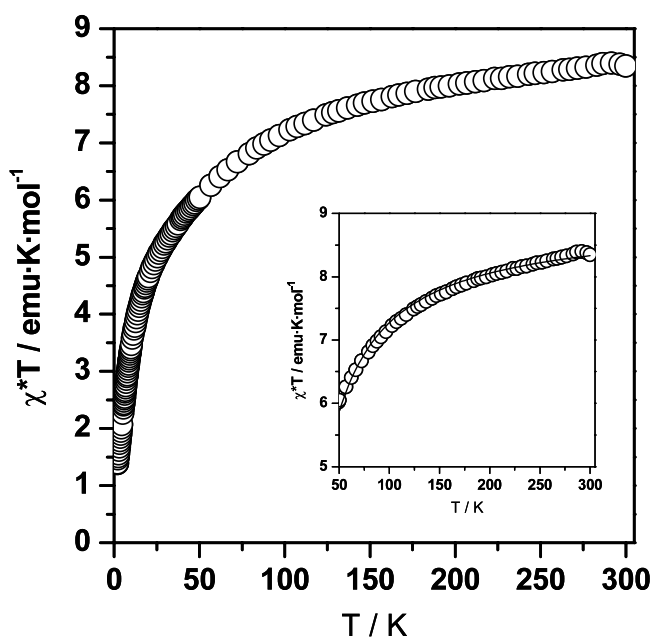


Fig. 3. $\chi_{\text{mol}}T$ vs. T for $[\text{Co}(\text{PTMMC})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot [\text{Co}(\text{PTMMC})(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})_2]$ (**3**). Insert $\chi_{\text{mol}}T$ vs. T in the range of 50–300 K. The solid line represents the best-fit calculated data.

only fitted above 50 on the basis of the sum of two models: a linear three-spin model ($S_{\text{R1}} \dots S_{\text{Co}} \dots S_{\text{R2}}$; $H = -2JS_{\text{Co}}(S_{\text{R1}} + S_{\text{R2}}) - 2J'S_{\text{R1}} \cdot S_{\text{R2}}$) for **3A** [10] and a dimer model ($S_{\text{Co}} \dots S_{\text{R3}}$; $H = -2J''S_{\text{Co}} \cdot S_{\text{R3}}$) for **3B** [11], which were deemed to be appropriate on the basis of the X-ray crystal structure. The least-squares fitting gave $J/K_{\text{B}} = -16.0$ K, $J'/K_{\text{B}} = -2.9$ K and $g_{\text{Co}} = 2.437$ for **3A** and $J''/K_{\text{B}} = -16.0$ K and $g = 2.164$ for **3B** and a $\theta = -0.7$ K. Such exchange coupling constants between Co(II) and PTMMC radicals are similar to those previously reported for Cu(II) complexes [7].

4. Supplementary material

Crystallographic data for the structural analysis have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC No. 194815 for complex **3**. Copies of this information may be obtained free of charge from The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK (fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Acknowledgements

This work was supported by *Programa Nacional de Materiales* of the Dirección General de Investigación (Spain), under project MAGMOL, the 3MD Network of the TMR program of the E.U. (contract ERBFMRX CT980181) and Generalitat de Catalunya (2001SGR00362). D.R.-M. thanks the Programa Ramón y Cajal for his financial support. D.M. is grateful to the Generalitat de Catalunya for a predoctoral grant.

References

- [1] (a) A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, *Prog. Inorg. Chem.* 39 (1991) 331; (b) H. Iwamura, K. Inoue, T. Hayamizu, *Pure Appl. Chem.* 68 (1996) 243.
- [2] (a) A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M.G. Pini, M.A. Novak, *Angew. Chem., Int. Ed.* 40 (2001) 1760; (b) M. Minguet, D. Luneau, E. Lhotel, V. Villar, C. Paulsen, D.B. Amabilino, J. Veciana, *Angew. Chem., Int. Ed.* 41 (2002) 586; (c) H. Oshio, T. Ito, *Coord. Chem. Rev.* 198 (2000) 329; (d) C. Rancurel, J.-P. Sutter, T. Le Hoerff, L. Ouahab, O. Kahn, *New J. Chem.* 23 (1999) 1333; (e) A. Marvilliers, Y. Pei, J. Cano, K.E. Vostrikova, C. Paulsen, E. Rivière, J.-P. Audière, T. Mallah, *Chem. Commun.* (1999) 1951; (f) M.G.F. Vaz, L.M.M. Pinehiro, H.O. Stumpf, A.F.C. Alcantara, S. Goleen, L. Ouahab, O. Cador, C. Mathonière, O. Kahn, *Chem. Eur. J.* 5 (1999) 1486; (g) K. Fey, D. Luneau, T. Ohm, C. Paulsen, P. Rey, *Angew. Chem.* 110 (1998) 1331; (h) L.M. Field, P.M. Lahti, F. Palacio, *Chem. Commun.* (2002)

- 636;
(j) G. Stroh, P. Turek, P. Rabu, R. Ziessel, *Inorg. Chem.* 21 (2001) 5334.
- [3] (a) R.G. Hicks, M.T. Lemaire, L.K. Thompson, T.M. Barclay, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 8077;
(b) D.J.R. Brook, V. Lynch, B. Conklin, M.A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 5155.
- [4] (a) A. Caneschi, A. Dei, H. Lee, D.A. Shultz, L. Sorace, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 408;
(b) D. Ruiz-Molina, J. Veciana, K. Wurst, D.N. Hendrickson, C. Rovira, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 617.
- [5] K.I. Pokhodnya, N. Petersen, J.S. Miller, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 1996.
- [6] S. Karasawa, H. Kumada, N. Koga, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 9685.
- [7] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, C. Rovira, J. Veciana, *Chem. Commun.* (2002) 2958.
- [8] (a) D. Maspoch, P. Gerbier, L. Catala, J. Vidal-Gancedo, K. Wurst, C. Rovira, J. Veciana, *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 3635;
(b) M. Ballester, J. Castañer, J. Riera, A. Ibañez, J. Pujadas, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 259.
- [9] (a) O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Castañer, E. Molins, J. Rius, C. Miravittles, S. Olivella, J. Brichfeus, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 5608;
(b) J. Sedó, N. Ventosa, M^aA. Molins, M. Pons, C. Rovira, J. Veciana, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 1567.
- [10] Y. Yamamoto, T. Suzuki, S. Kaizaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2001) 1566.
- [11] O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* 29 (1982) 203.

Subcapítol 2.2

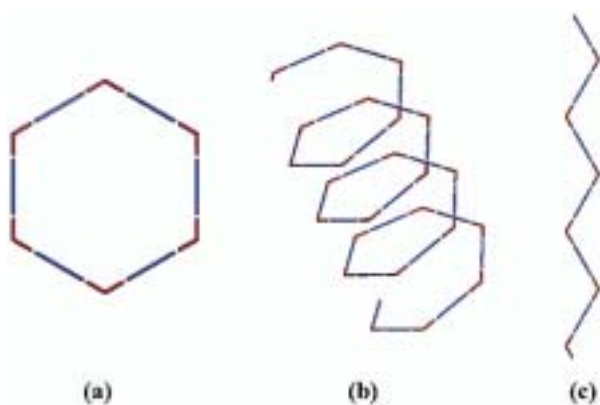
Sistemes Metal·lorgànics

Multi-Dimensionals

En aquest subcapítol, es mostra la síntesi i estudi de tota una sèrie de sistemes metal·lorgànics multidimensionals obtinguts utilitzant el radical PTMDC i, principalment, el radical PTMTC com a elements connectors d'ions metàl·lics a través de l'espai. Aquests sistemes, els quals combinaran característiques estructurals de nanoporositat i propietats magnètiques interessants, es designaran amb les sigles MOROF (Metal-Organic Radical Open-Framework). En resum, dins aquest subcapítol, es presenten un sistema monodimensional format pel radical PTMDC (MOROF-4) i cinc sistemes formats pel radical PTMTC. Entre aquests, es mostraran dos sistemes bidimensionals formats exclusivament per la interacció d'ions metàl·lics a través del radical PTMTC (MOROF-1 i MOROF-3), un sistema on es combinen els lligands bidentats 4,4'-bipiridina i aquest radical (MOROF-2) i dues sals iòniques formades per carboxilats d'aquest radical. Totes aquestes estructures cristal·lines foren resoltes pel Dr. Klaus Wurst de la Universitat de Innsbruck, exceptuant la del complex MOROF-3, que fou resolta en el Sincrotró de Grenoble pel Dr. Klaus Wurst i el Dr. Gavin Vaughan. Paral·lelament, les mesures magnètiques foren realitzades per Neus Domingo en el grup del Prof. Javier Tejada de la Universitat de Barcelona, utilitzant un instrument SQUID. Els detalls sobre la seva síntesi i propietats estructurals i magnètiques es poden consultar en els respectius articles H, I, J, K i L.

2.2.1. Sistemes metal·lorgànics amb el radical PTMDC.

El radical PTMDC és un nou exemple d'un lligand on els grups coordinants es situen en un angle de 120°, podent-se comparar a qualsevol derivat de l'àcid isoftàlic **27**. Bibliogràficament, s'ha comprovat que un lligand angular de 120° combinat amb un espaiador lineal pot generar, principalment, tres isomers diferents: hexàgons zero-dimensionals i hèlices o cadenes en zig-zag monodimensionals (Esq. 18).¹ Per això, és d'esperar que la combinació d'aquest radical amb ions metàl·lics permeti l'obtenció d'alguna d'aquestes tres arquitectures, hipòtesi que s'ha confirmat amb l'obtenció de cadenes en forma de zig-zag en combinar el radical PTMDC amb ions de Cu^{II} (MOROF-4).



Esq. 18. Representació esquemàtica de les tres arquitectures més habituals que resulten de la combinació d'un lligand bidentat angular de 120° i un espaiador lineal.

2.2.1.1. [Cu₂(PTMDC)₂(pi)₅(EtOH)·3EtOH] (MOROF-4).

La difusió d'una solució de piridina en etanol sobre una solució de perclorat de Cu^{II} i PTMDC en etanol i aigua va permetre obtenir un sistema monodimensional (MOROF-4) format per

cadena en forma de zig-zag amb una seqüència PTMDC-Cu^{II}-PTMDC-Cu^{II}. Més específicament, aquestes cadenes es formen per la unió d'unitats mononuclears de Cu^{II} pentacoordinades a través del radical bidentat PTMDC, entre les quals se'n diferencien dues amb una composició lleugerament diferent. Des del punt de vista estructural, ambdues unitats es poden comparar amb els complexos mononuclears de Cu^{II} **77** i **78**, doncs presenten una esfera de coordinació molt semblant. La primera unitat està constituïda per un ió de Cu^{II}, amb una geometria de piràmide de base quadrada lleugerament deformada, on s'hi coordinen dos radicals PTMDC de manera monodentada amb distàncies [Cu(1)-O(1) i Cu(1)-O(2)] de 1.934 i 2.138 Å, i tres molècules de piridina (Fig. 36a). En la segona, on l'ió de Cu^{II} presenta la mateixa conformació, s'hi coordinen també dos radicals PTMDC de manera monodentada amb distàncies [Cu(2)-O(3) i Cu(2)-O(4)] de 1.996 i 1.886 Å, dues molècules de piridina i una d'etanol (Fig. 36b). És, doncs, la geometria intrínseca del radical PTMDC el que origina la formació de cadenes monodimensionals en zig-zag, ja que els ions de Cu^{II} es poden considerar com unitats espaciadores (Fig. 36c). L'angle que formen els carbonis dels grups carboxílics [C(1) i C(2)] i el carboni metílic central [C(9)] és de 116°, a l'igual que l'angle de 117° entre els ions metàl·lics [Cu(1) i Cu(2)] i el mateix àtom C(9), fet que imposa la forma en zig-zag de les cadenes monodimensionals, tal i com s'havia observat en altres sistemes amb derivats de l'àcid isoftàlic.¹

L'empaquetament d'aquestes cadenes forma uns canals monodimensionals al llarg de l'eix *a*, amb dimensions de 17 x 5 Å (distàncies mínimes), considerant els radis de van der Waals. Aquests deixen un volum buit accessible per dissolvents del 43.7 % (1476.7 Å³) del volum de cel·la total (3381.2 Å³). Aquest empaquetament ve dominat per les interaccions Cl...Cl, en concret 6 per unitat de PTMDC, entre els dos anells aromàtics que formen part de les parets d'aquests canals. Precisament, aquest mateix empaquetament ja s'havia observat pels complexos mononuclears de Cu^{II} **77** i **78**, així com els de Ni^{II} **79** i Co^{II} **80**. A més, existeixen dos altres enllaços per pont d'hidrogen entre C_{pi}-H...Cl i C_{EtOH}-H...Cl amb distàncies de 3.43 i 3.18 Å, respectivament.

En el moment d'escriure aquesta Tesi Doctoral, les mesures magnètiques d'aquest sistema no havien estat efectuades. Tot i això, degut a l'existència de models teòrics de sistemes monodimensionals amb espins S=1/2, s'espera que amb aquestes mesures es podrà determinar quin és paper que juguen aquests radicals PTM com a element paramagnètic pont o connector entre ions metàl·lics.

2.2.2. Sistemes metal·lorgànics amb el radical PTMTC.

Tal i com succeeix amb el radical PTMDC, el radical PTMTC també es pot considerar com un nou exemple d'un lligand trigonal, on els seus tres grups coordinants formen un angle de 120° entre ells. D'aquesta manera, es pot considerar com una versió expandida de l'àcid trimèsic **29**, circumstància que, seguint l'aproximació proposada pel Prof. Yaghi, li atorga unes excel·lents característiques per formar estructures poroses amb canals de dimensions grans, superiors a 1 nm. A més, s'espera que aquest nou lligand origini la formació d'estructures bidimensionals amb una topologia hexagonal, típica per aquesta classe de lligands trigonals.²

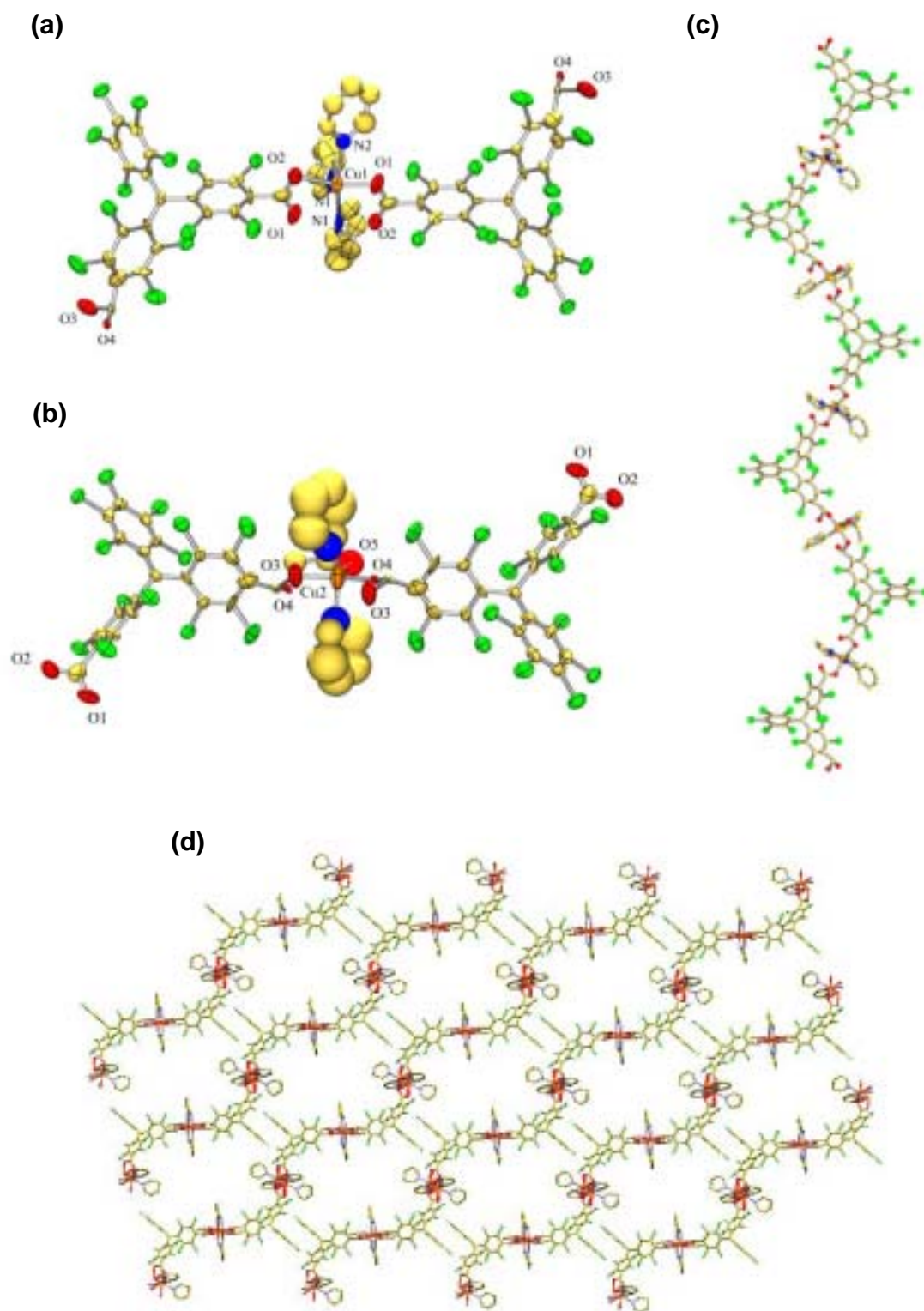


Fig. 36. Estructura cristal·lina del sistema MOROF-4. (a) i (b) Unitats monomèriques de Cu^{II}. (c) Cadena monodimensional en zig-zag. (d) Empaquetament de les cadenes en forma zig-zag en el material MOROF-4, mostrant els canals monodimensionals que es formen al llarg de l'eix *a*.

2.2.2.1. $\text{Cu}_3(\text{PTMTC})_2(\text{pi})_6(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})$ (MOROF-1).

La difusió d'una dissolució de piridina en etanol sobre una dissolució del radical PTMTC i acetat de coure hidratat en etanol i aigua, va permetre obtenir el primer sistema metal·lorgànic utilitzant el radical tricarboxílic PTMTC com a lligand. La connexió del radical PTMTC i els àtoms de Cu^{II} genera un sistema bidimensional, anomenat MOROF-1, amb una topologia $(6,3)^3$ en forma de “rusc d'abelles”, on cada hexàgon està format per sis radicals PTMTC i sis ions Cu^{II} (Fig. 38). De fet, aquest sistema bidimensional es podria definir com la unió de les cadenes en zig-zag del complex MOROF-4 degut a l'addició d'un nou grup carboxílic en el lligand radicalari, estenent la dimensionalitat del sistema. En ell, com ja és característic per aquests complexos basats en radicals PTM, cada ió de Cu^{II} es troba coordinat per dos radicals PTMTC de manera monodentada, per dues molècules de piridina i per una molècula d'aigua o etanol (Fig. 37). D'aquesta manera, cada ió de Cu^{II} adopta una geometria de piràmide de base quadrada deformada, tal i com succeïa amb els complexos monomèrics de Cu^{II} **76-78** i en el sistema monodimensional de Cu^{II} MOROF-4.

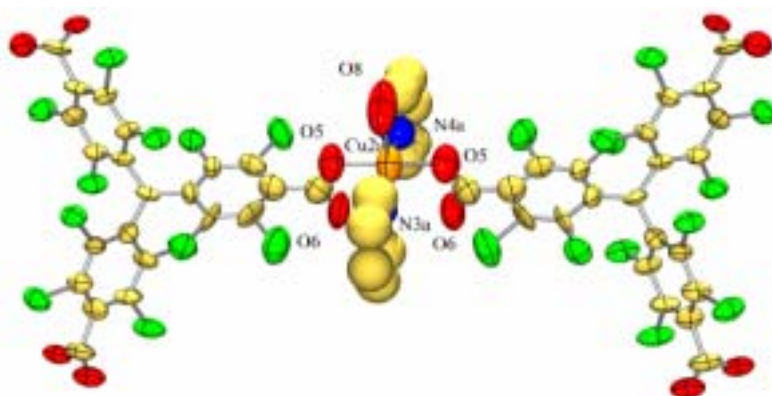


Fig. 37. Representació ORTEP al 30% de probabilitat de la unitat elemental del sistema MOROF-1. Notar la semblança que existeix amb els complexos mononuclears de Cu^{II} amb el radical PTMMC, així com amb la unitat elemental del sistema monodimensional MOROF-4.

La topologia que dibuixa aquest complex mostra la presència de canals monodimensionals al llarg de l'eix *c*. Aquests canals, que es creen pel correcte empaquetament dels hexàgons que conformen cada pla, tenen unes dimensions de 31 x 28 Å, tenint en compte els radis de van der Waals. Són, doncs, un canals extraordinàriament grans, comparables als més grans obtinguts per sistemes metal·lorgànics.⁴ A més, la presència de canals, de dimensions 5 x 5 Å i 7 x 3 Å, al llarg de l'eix *a* origina que el complex MOROF-1 presenti un sistema porós bidimensional. La combinació d'ambdós tipus de canals genera un volum buit accessible per dissolvents del 65% del volum total de cel·la,⁵ superior al de la majoria de zeolites.

L'estabilitat d'aquest sistema cristal·lí, MOROF-1, es caracteritza perquè quan una mostra cristal·lina s'exposa a l'ambient (en absència de les aigües mares) perd la seva cristal·linitat, convertint-se en un material completament amorf. Sorprenentment, però, aquest material torna a recuperar la mateixa cristal·linitat en contacte amb etanol. Per estudiar aquest fenomen, el material amorf (prèviament exposat a l'ambient) es va analitzar mitjançant la tècnica combinada

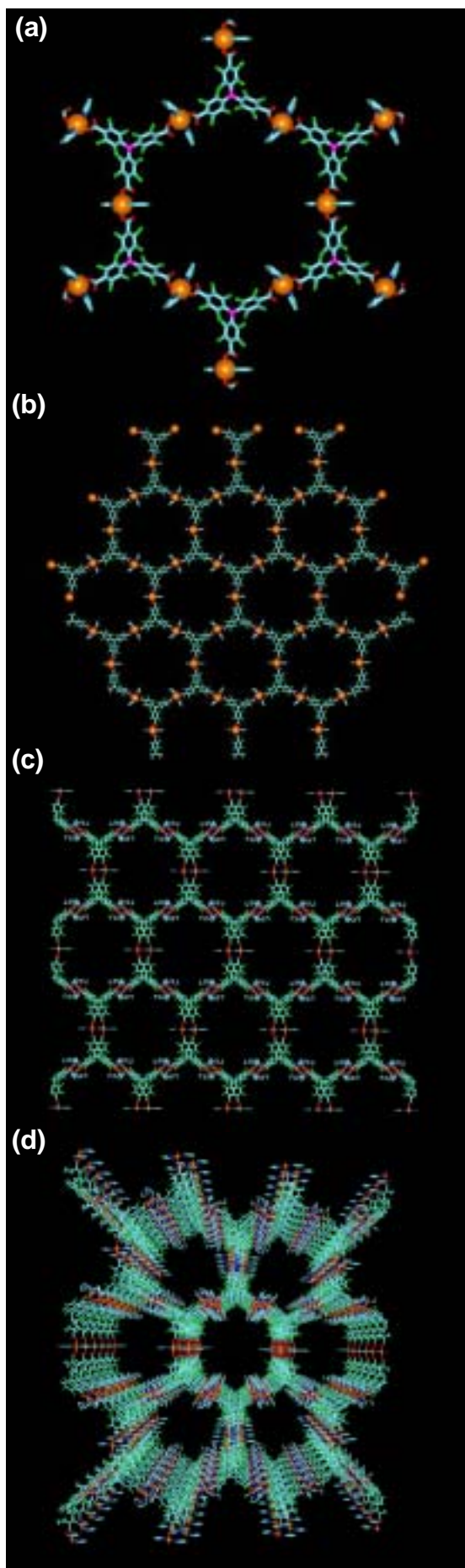


Fig. 38. Estructura cristal·lina del sistema MOROF-1. Les molècules de dissolvent s'han omès per claredat.

(a) Canal hexagonal format per sis radicals PTMTC i sis ions de Cu^{II}. Els ions de Cu^{II} es simbolitzen amb boles de color taronja, mentre que l'àtom de carboni metílic del radical PTMTC, el qual presenta la major densitat d'espí, és de color rosa.

(b) Pla en forma de "rusc d'abella" que es forma per la geometria trigonal que presenta el radical PTMTC. Igualment els ions de Cu^{II} es simbolitzen amb boles de color taronja.

(c) Empaquetament tipus ABAB dels diferents plans al llarg de l'eix *c*.

(d) Estructura porosa formada per canals monodimensionals.

de termogravimetria i espectroscòpia de masses, on no es va observar cap pèrdua de pes fins a 180°C, la qual es va assignar a la descarboxilació del radical PTMTC i, en conseqüència, a la descomposició del material. Tampoc no es va observar altre pèrdua de pes en la termogravimetria ni cap pic en l'espectre de masses en un rang de temperatures de 180 a 350°C, fet que va suggerir la possibilitat de que totes les molècules de dissolvent, incloses les molècules d'aigua i etanol coordinants, fossin expulsades un cop el complex MOROF-1 s'exposa a l'ambient. Un anàlisi elemental d'una mostra del complex escalfada a 130°C va corroborar aquesta hipòtesis. A més, l'observació del comportament d'un monocristall amb un microscopi òptic, va mostrar que un cop aquest queda exposat a l'aire, experimenta una contracció immediata, la qual s'estabilitza en aproximadament un minut, amb una pèrdua del volum que s'estima al voltant d'un 25 a 35% (Fig. 40). I encara, potser més sorprenent, és l'expansió d'aquest mateix cristall un cop aquest ha estat posat novament en contacte amb etanol, recuperant aproximadament el 90% del seu volum inicial. En aquest procés, també s'observa l'aparició de nombroses fractures sobre la superfície del cristall, degudes a aquests canvis de volum en un material aparentment rígid. Alternativament, aquest comportament també es va observar amb el mateix microscopi òptic utilitzant llum polaritzada (Fig 40), experiment que va mostrar que el fenomen de contracció-expansió del material MOROF-1 venia acompanyat d'una pèrdua i recuperació gradual de la cristal·linitat.

Aquest sorprenent procés de regeneració també es va estudiar exposant una mostra totalment amorfa a vapors d'etanol i recollint les dades de la corresponent difracció de raigs-X en pols en diferents intervals de temps. En aquest estudi, el qual es mostra en la figura 39, es va observar una clara recuperació de les diferents línies de difracció fins a obtenir un espectre idèntic al simulat a partir de l'estructura cristal·lina original, fet que indica que es recupera la mateixa fase cristal·lina i corrobora el fenomen prèviament observat en el microscopi òptic. A més, aquest estudi es va dur a terme emprant diferents dissolvents, entre els quals hi havia l'hexà, clorur de metilè, benzè, clorobenzè, toluè, tetrahidrofurà, acetonitril i diferents alcohols, tal com metanol, isopropanol, 1-propanol, 1,2-etandiol, 1,2-propandiol, 2-propè-1-ol, 1-octanol i 1-decanol. Per sorpresa, el complex MOROF-1 només va presentar aquest fenomen amb etanol i metanol, mostrant una elevada selectivitat cap ambdós dissolvents.

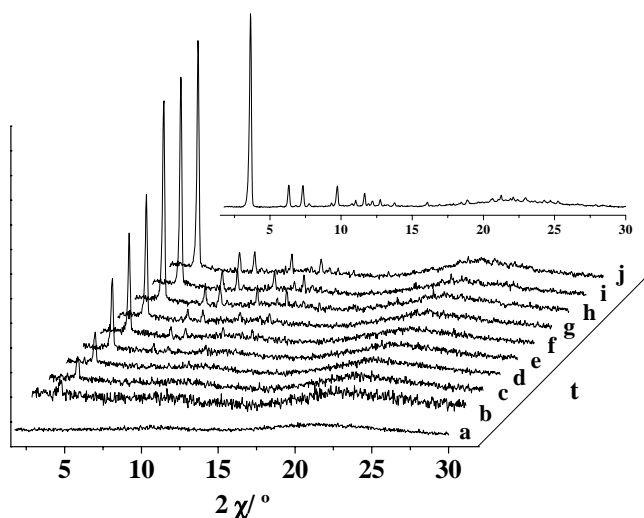


Fig. 39. Evolució de la difracció en pols un cop el complex MOROF-1 s'exposa a vapors d'etanol en funció del temps (a, fase amorfa; b, 0; c, 4.5, d, 5; e, 6; f, 8; g, 10; h, 26; i, 28; j, 52 hores). La figura inserida correspon a la difracció de raigs-X simulada a partir de l'estructura cristal·lina resolta.

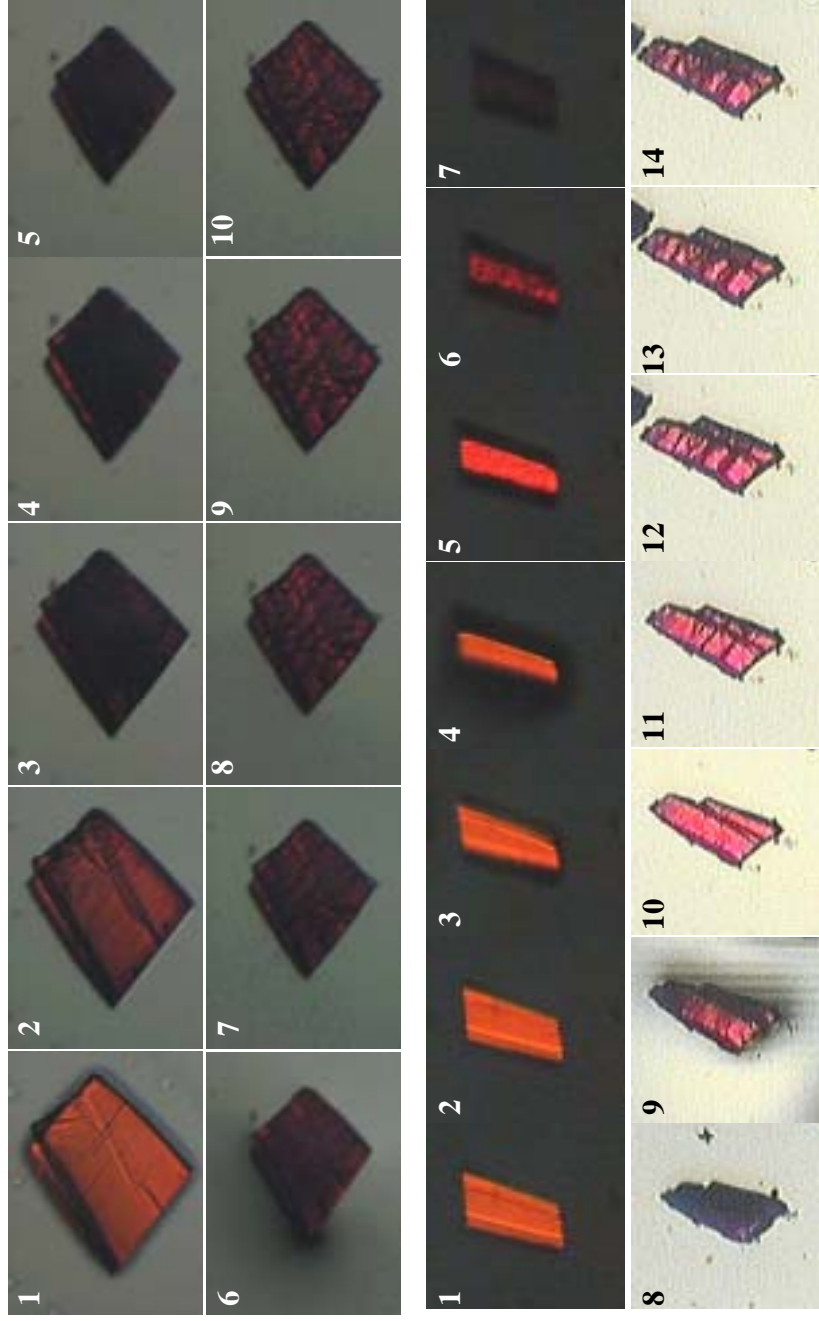
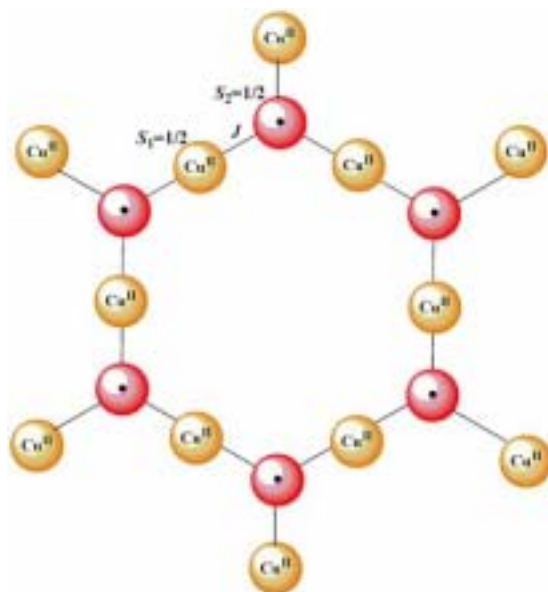


Fig. 40. Imatges del material MOROF-1 realitzades en un microscopi òptic. (Dalt) Inicialment el cristall està en contacte amb etanol. Les imatges (1-5) mostren la contracció del cristall després d'exposar el cristall a l'aire a un temps de 0, 2, 8, 15 i 40 segons. En (1), l'etanol que mulla el cristall es comença a evaporar; en (2), aquest dissolvent que mulla el cristall s'ha evaporat del tot i el cristall comença a experimentar una ràpida reducció del seu volum, tornant-se més fosc. Posteriorment, una gota d'etanol es deixa caure sobre el cristall i es van agafar tot un seguit d'imatges 6-10 a 0, 2, 6, 14 i 25 segons, respectivament. Es va observar una progressiva dilatació del cristall. (Baix) Canvis del cristalls observats sota llum polaritzada. Les imatges (1-7) es van agafar a 0, 1, 3, 5, 8, 14 i 20 segons després de que l'etanol exterior que mulla el cristall estigués completament evaporat. Els cristall comença a contraure's i es torna fosc en qüestió de segons. En l'última sèrie, la imatge (8) mostra un cristall amorf fosc en contacte amb l'aire. En la imatge (9), a 0 segons, una gota d'etanol es va fer caure sobre el cristall. Immediatament, es comença a recobrir la brillantor. Les imatges (10-14) es van agafar en un temps de 2, 10, 20, 40 i 60 segons.

Òbviamment, les mesures magnètiques d'aquest sistema es van realitzar en els dos estats, el cristal·lí, en contacte amb etanol, i l'amorf, observant-se comportaments magnètics diferents. Al principi, es va mesurar el complex MOROF-1 sintetitzat en contacte amb etanol (Fig 41). El valor del producte $\theta \cdot T$ a temperatura ambient és $1.8 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, valor que concorda amb cinc espècies $S=1/2$ aïllades, tres ions de Cu^{II} i dos radicals PTMTC. A mesura que la temperatura disminueix, el valor de $\theta \cdot T$ també decreix gradualment fins arribar a un mínim a 31 K. Llavors, en baixar més la temperatura, el producte $\theta \cdot T$ experimenta un increment molt pronunciat fins a assolir un màxim aproximadament a 2 K. Aquest comportament és típic d'un ferrimagnet. A elevades temperatures, aproximadament a 250 K, el valor de $\theta \cdot T$ comença a disminuir per la despoblació dels estats excitats d'alt espí, és a dir, per la presència d'interaccions antiferromagnètiques entre ions Cu^{II} i radicals PTMTC veïns dins les capes en forma de "rusc d'abella". Aquestes interaccions provoquen una alineació antiparal·lela dels espins adjacents, originant un ordenament a curt abast degut a la falta de compensació dels tres ions Cu^{II} i els dos radicals PTMTC. Aquest ordenament es manifesta amb la presència del mínim a 31 K. En definitiva, el complex MOROF-1 es pot considerar com un sistema magnètic bidimensional amb dos espins de naturalesa diferent i amb una topologia hexagonal desconeguda fins aquests moments. Així, no es va trobar cap model teòric per estudiar el valor de la interacció d'intercanvi magnètica entre l'ió Cu^{II} i el radical PTMTC. No obstant, degut a la semblança de la unitat elemental formada per l'ió de Cu^{II} amb el complex monomèric de Cu^{II} **76-78**, es poden extrapolar valors d'intercanvi magnètic de l'ordre de -15 a -30 K.



Les dades magnètiques a més baixa temperatura insinuen un ordenament magnètic a llarg abast. Així, l'increment del valor del producte $\theta \cdot T$ indicaria un augment en la correlació entre les unitats Cu^{II} -PTMTC acoblades antiferromagnèticament dins el mateix pla i entre els diferents plans. Les últimes, segurament es troben originades per interaccions magnètiques dipolars entre els moments magnètics grans originats dins els plans, tal i com succeeix en altres sistemes moleculars de baixa dimensionalitat.⁶ A més, a aquestes temperatures, el valor de $\theta \cdot T$ també depèn fortament del camp magnètic extern aplicat (Fig. 41b). L'estudi a baixes temperatures també es va completar amb mesures magnètiques de tipus a.c., efectuades dins un

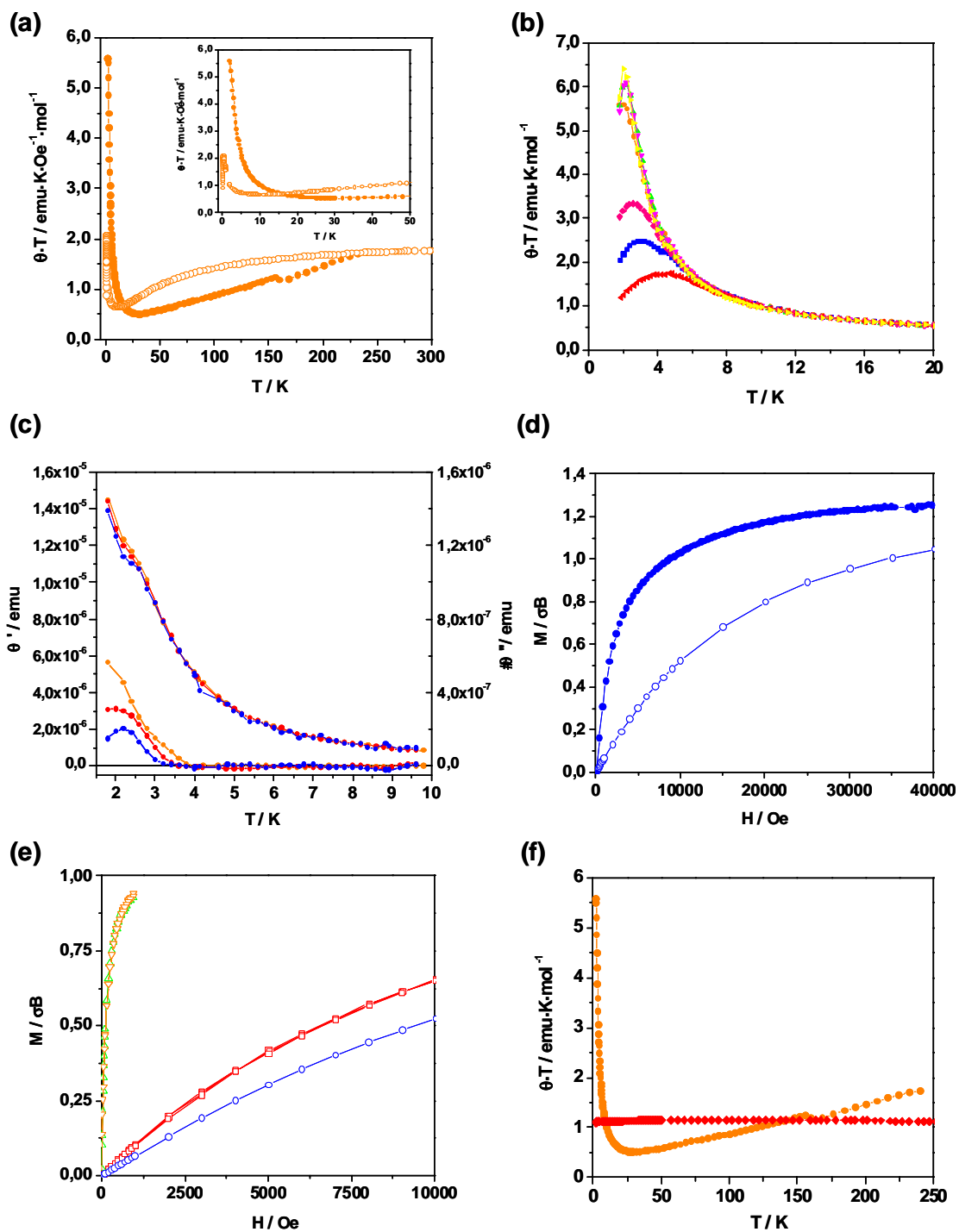


Fig. 41. Propietats magnètiques del sistema MOROF-1. (a) Producte $\theta \cdot T$ vers T pel material MOROF-1 a $H=1000$ Oe (, MOROF-1 cristal·lí en contacte amb dissolvent; , MOROF-1 evacuat). (b) Valor del producte $\theta \cdot T$ vers T pel material MOROF-1 cristal·lí en contacte amb dissolvent a diferents camps magnètics (, 10000; , 5000; , 3000; , 1000; , 500 ; , 300; , 100 Oe). (c) Mesures magnètiques A.C., mostrant les senyals en fase (θ') i fora de fase (θ'') a diferents freqüències (, 3; , 10; , 100 Hz) a un $H=1000$ Oe. (d) Magnetització (M) vers el camp magnètic aplicat (H) a 2.5 K (, MOROF-1 en contacte amb dissolvent; , MOROF-1 evacuat). (e) M vers H pel material MOROF-1 evacuat a diferents temperatures (, 2.5; , 1.8; +, 0.125; □, 0.09 K). (f) Producte $\theta \cdot T$ vers T pel material MOROF-1 a $H=1000$ Oe (, MOROF-1 en contacte amb dissolvent; , MOROF-1 en contacte amb dissolvent).

rang de temperatures de 10 a 1.8 K, a diferents freqüències compreses entre 3 i 100 Hz (Fig. 41c). Aquestes mesures varen mostrar la presència d'un màxim, tant en la senyal en fase com en fora de fase, les quals tenen una dependència quasi imperceptible vers la freqüència aplicada. Paral·lelament, també es varen efectuar mesures de la magnetització en funció del camp magnètic aplicat a 2.5 i 1.8 K, en les quals s'observa una saturació ràpida a camps magnètics aplicats baixos, característic de la presència d'un ordenament magnètic. El valor de saturació és $1.2 \sigma_B$, valor que concorda amb l'esperat per un estat fonamental magnètic $S = \frac{1}{2}$. A més, aquestes mesures evidencien l'absència d'un cicle d'histerèsis, fet que caracteritza al material MOROF-1 com un ferromagnet tou (Fig 41d).

Les mesures magnètiques del material en estat amorf (en absència de les aigües mares o etanol) van mostrar un comportament molt semblant al del material cristal·lí en contacte amb etanol, confirmant que la naturalesa de les interaccions antiferromagnètiques no varien, tot i patir una contracció del 25-30 % del seu volum (Fig 41a). Tot i això, sí que es va observar un desplaçament del mínim a temperatures més baixes, indicant una disminució de la fortalesa d'aquestes interaccions. Concretament, el mínim apareix a 11 K, fet que, a falta de dades estructurals concloents, sembla indicar que aquestes diferències en la intensitat de les interaccions magnètiques podrien ser degudes a canvis en l'esfera de coordinació de l'ió Cu^{II} . A més, aquest desplaçament també afecta a la regió de baixes temperatures, doncs el màxim abans observat a 2K, es desplaça a 400 mK amb uns valors del moment magnètic que disminueixen fins a un ordre de magnitud. El desplaçament de la temperatura crítica d'ordenament també es va confirmar amb mesures de la magnetització en funció del camp magnètic aplicat. Una mesura efectuada a 1.8 K va mostrar un augment de la magnetització amb un pendent constant, sense arribar al valor de saturació a camps alts, superiors a 4 T. Aquesta diferència, en relació al complex MOROF-1 cristal·lí en contacte amb etanol, ve donada perquè, si bé aquesta presenta un ordenament magnètic pròxim a 2 K, la mostra evacuada o amorfa encara es comporta com un paramagnet a aquesta regió (Fig 41d). Idèntiques mesures a temperatures baixes, concretament a 125 i 90 mK, mostren un ràpid increment del valor de la magnetització, arribant a un valor de saturació de $1 \sigma_B$ a camps magnètics baixos (Fig 41e). D'aquesta manera, es confirma el desplaçament de la temperatura crítica a temperatures inferiors, tal i com també es va corroborar amb estudis utilitzant la tècnica de ressonància paramagnètica electrònica. L'anàlisi detallat d'aquest estudi es pot consultar en l'article I del final d'aquest subcapítol.

Aquests canvis en les propietats magnètiques encara són més sorprenent si es té en compte que, a l'igual que els canvis estructurals, aquests són reversibles (Fig. 42). D'aquesta manera, les mesures magnètiques del material amorf en contacte amb etanol van evidenciar una recuperació en 15 dies d'aproximadament el 100% de les propietats magnètiques del complex cristal·lí en contacte amb etanol. Així doncs, l'experiment, dut a terme en diferents intervals de temps, va mostrar una ràpida recuperació de les propietats magnètiques en 30 minuts, les quals es van reinstaurar completament en 15 dies.

Per altra banda, també es va fer un estudi paral·lel per demostrar la importància d'utilitzar lligands paramagnètics en les propietats magnètiques finals d'aquesta classe de materials híbrids. D'aquesta manera, tal com s'havia realitzat pels complexos mononuclears, es va sintetitzar un complex anàleg al MOROF-1 utilitzant com a lligand el compost PTM hidrogenat **74** (veure capítol 1, apartat 1.1). Les dades de difracció en pols d'aquest nou material, anomenat MOOF-1 (Metal-Organic Open-Framework), van confirmar que es tractava d'un sistema isoestructural al material MOROF-1. No obstant, les propietats magnètiques són completament diferents presentant un comportament paramagnètic en el rang de temperatures comprès entre 2

i 300 K (Fig. 41f). Així, el producte $\theta \cdot T$ roman constant a un valor de $1.2 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, valor que concorda amb l'esperat per tres espècies paramagnètiques Cu^{II} amb $S=1/2$ aïllades. Aquest resultat confirma la importància d'incloure lligands de capa electrònica oberta per incrementar la fortalesa de les interaccions magnètiques dins aquesta classe d'estructures nanoporoses, doncs la interacció entre els metalls a través dels lligands diamagnètics mitjançant el mecanisme de superintercanvi és gairebé negligible.

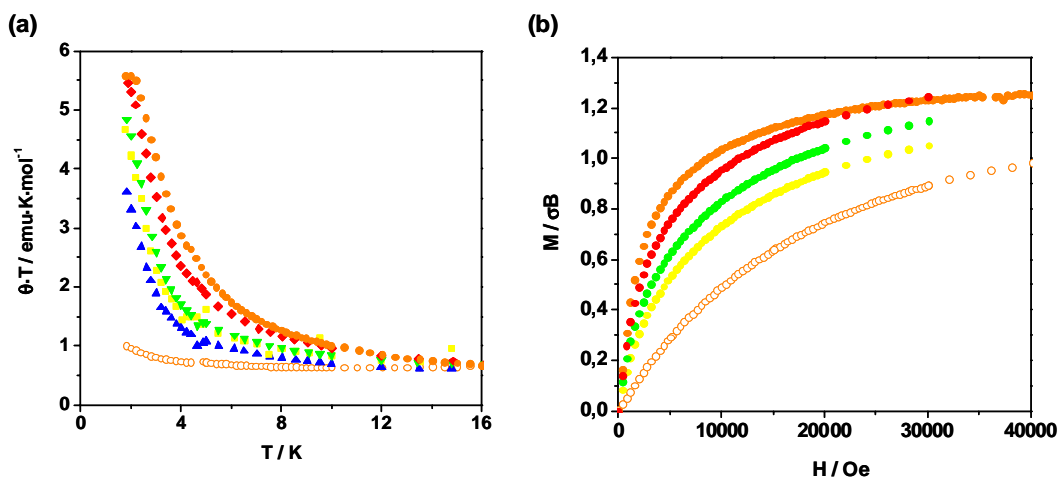


Fig. 42. Evolució de les mesures magnètiques en funció del temps un cop el material MOROF-1 evacuat es posa en contacte amb etanol líquid. (a) Producte $\theta \cdot T$ vers T a un $H = 1000 \text{ Oe}$ (, MOROF-1 evacuat; , 0 min.; , 5 min.; , 30 min.; , 15 dies; , MOROF-1 cristal·lí en contacte amb dissolvent). (b) M vers H a 2.5 K (, MOROF-1 evacuat; , 5 min.; , 30 min.; , 15 dies; , MOROF-1 cristal·lí en contacte amb dissolvent).

2.2.2.2. $\text{Co}(\text{PTMTC})(4,4'\text{-bipiridina})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{EtOH}$ (MOROF-2).

La difusió d'una solució de 4,4'-bipiridina en etanol sobre una solució del radical PTMTC i $\text{Co}(\text{MeCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en etanol i aigua, va permetre obtenir un segon sistema metal·lorgànic designat com a MOROF-2. El complex MOROF-2 és un sistema tridimensional porós sostingut per enllaços de coordinació i per enllaços per pont d'hidrogen. Els ions de Co^{II} octaèdrics es troben units a través de l'espai per espaiadors 4,4'-bipiridina, generant cadenes coordinades monodimensionals al llarg dels eixos $[011]$ i $[0-11]$, on cada ió està també coordinat per un radical PTMTC i tres molècules d'aigua (Fig. 43). Els grups carboxílic i carboxilat restants (cristal·logràficament no es poden distingir) enllacen aquestes cadenes al llarg del pla *ac*. Cada grup $\text{COO}(\text{H})$ forma dos enllaços per pont d'hidrogen amb dues molècules d'aigua d'una unitat de Co^{II} d'una cadena adjacent, amb distàncies de 2.74 i 2.79 \AA entre àtoms d'oxigen. D'aquesta manera, aquest sistema presenta una topologia $(6^3) \cdot (6^9 \cdot 8^1)$,⁷ la qual es pot descriure com plans $(6,3)$ en forma de "rusc d'abelles", similars als que constitueixen el sistema MOROF-1, units per lligands 4,4'-bipiridina. Per a més informació sobre aquesta topologia es pot consultar l'article J del final d'aquest subcapítol.

La connexió d'aquests plans $(6,3)$ a través de dos eixos *quasi* perpendiculars origina la formació d'uns canals nanoscòpics helicoidals, els quals presenten unes dimensions de $13 \times 9 \text{ \AA}$, considerant els radis de van der Waals (Fig. 44). Aquest sistema porós genera un volum

accessible pels dissolvents del 54.5% del volum total de cel·la.⁵ En aquest cas, els canals es troben plens de sis molècules d'etanol i dos molècules d'aigua per unitat asimètrica.

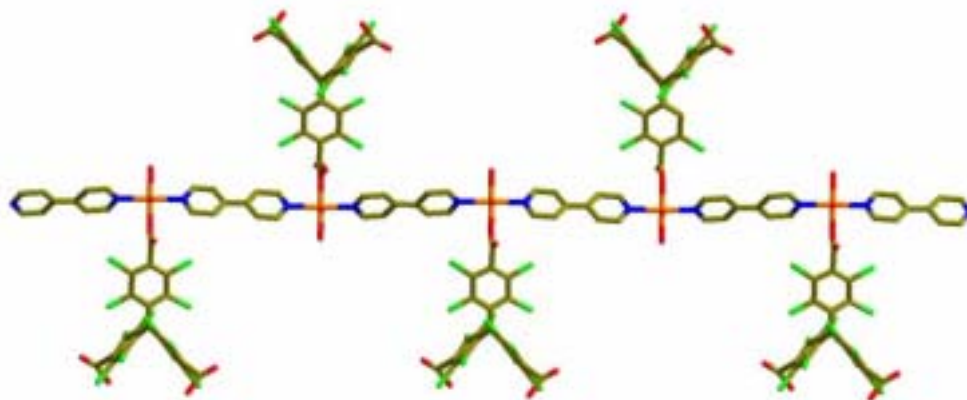


Fig. 43. Estructura cristal·lina del sistema metal·lorgànic MOROF-2, on es mostra la cadena monodimensional formada per la connexió d'ions de Co^{II} mitjançant lligands bidentats 4,4'-bipiridina.

L'estabilitat del MOROF-2 es va estudiar combinant les tècniques de termogravimetria i difracció de raigs-X en pols. Una isoterma a 25 °C va mostrar una pèrdua de pes del 20% en 150 minuts, la qual es pot assignar a la pèrdua de totes les molècules de dissolvent present a l'interior dels seus canals (el valor teòric és del 23%), tal i com també es va corroborar per anàlisi elemental. La difracció en pols d'aquesta mostra exposada a l'ambient va mostrar que les principals línies de difracció es mantenen constants, encara que es pot apreciar un lleuger desplaçament d'aquestes, així com l'aparició d'algunes línies addicionals petites. Aquestes variacions són típiques de petites deformacions en l'estructura global, conseqüència d'una baixa estabilitat del sistema. Un augment de la temperatura va revelar una nova pèrdua de pes del 5% entre 80 i 110°C, la qual es va atribuir a la pèrdua de les molècules d'aigua coordinades, tal i com també es va confirmar per anàlisi elemental. A aquesta temperatura, el sistema MOROF-2 ja és completament amorf, confirmant la baixa estabilitat estructural d'aquest complex.

Les mesures magnètiques d'aquest sistema van mostrar la presència d'interaccions antiferromagnètiques predominants (Fig. 45). El producte $\theta \cdot T$ presenta un valor de 3.69 $\text{emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, valor que és més elevat que l'esperat per un ió de Co^{II} ($S=3/2$) i un radical PTMTC ($S=1/2$) aïllats. Aquest fet és característic de la contribució orbital dels ions octaèdrics de Co^{II} . A mesura que la temperatura disminueix, el producte $\theta \cdot T$ també decreix de forma gradual fins arribar a la temperatura de 50 K, on el valor de $\theta \cdot T$ disminueix de manera molt pronunciada fins assolir un valor de 1.22 $\text{emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 1.8 K. Les corbes obtingudes es van ajustar a un model dimèric amb espècies $S=3/2$ - $S=1/2$ amb una interacció J entre ells, utilitzant el Hamiltonià $H=-2JS_1S_2$, ja que la interacció dels ions metàl·lics a través del lligand bipiridina és molt dèbil.⁸ Aquest model va ser corregit per un factor zJ' , per tenir en compte precisament les interaccions magnètiques entre els ions metàl·lics a través de l'espaiador 4,4'-bipiridina i

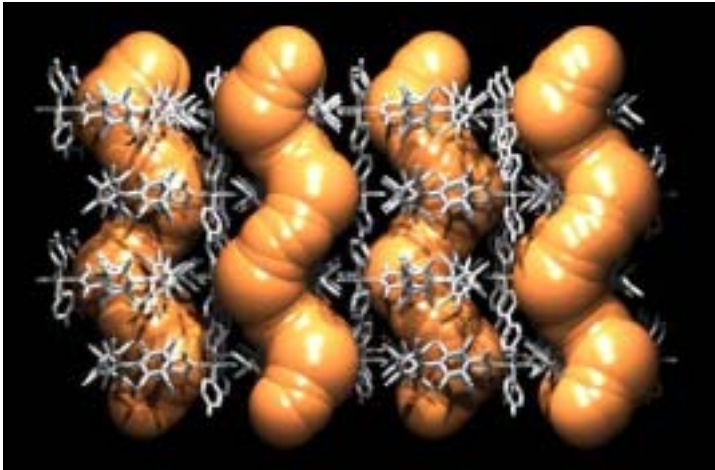


Fig. 44. Representació dels canals helicoidals monodimensionals del MOROF-2.

altres tipus d'interaccions entre cadenes. L'ajust, efectuat únicament dins el rang de temperatures de 50 a 300 K, degut a la dificultat de fer una valoració del desdoblament a camp zero, va proporcionar uns valors de $J = -44\text{K}$, $zJ' = -6\text{K}$ i $g = 2.9$. Aquest valor de l'acoblament entre l'ió metàl·lic i el radical PTMTC és del mateix ordre de magnitud als valors obtinguts en els complexos mononuclears.

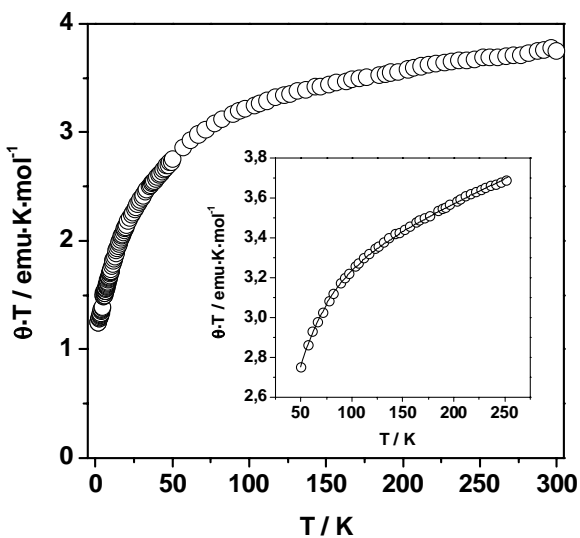
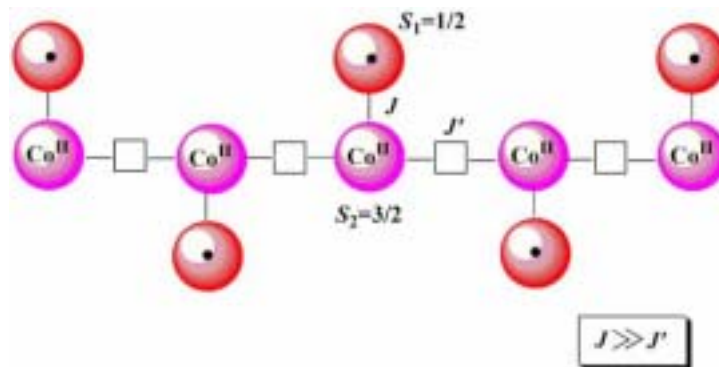


Fig. 45. Propietats magnètiques del sistema MOROF-2 a $H=1000$ Oe; producte $\theta \cdot T$ en front de T . El gràfic incrustat mostra l'ajust efectuat basant-se en l'equació teòrica segons el model explicat.

2.2.2.3. $\text{Co}_6(\text{PTMTC})_4(\text{pi})_{17}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{EtOH})$ (MOROF-3).

La substitució del lligand bidentat 4,4'-bipiridina per un lligand monodentat com és la piridina, va originar un canvi substancial en el sistema metal·lorgànic obtingut en combinar una sal de Co^{II} amb el radical PTMTC. El material MOROF-3 és una estructura coordinada tridimensional nanoporosa, i a diferència del sistema MOROF-2, tots els grups carboxílics del radical PTMTC es troben coordinats a ions de Co^{II} , tal i com succeeix amb el complex de Cu^{II} MOROF-1. La difracció de raigs-X en monocristall del complex MOROF-3 va revelar que aquest presenta una estructura molt més complexa que la dels seus antecessors, formada per una unitat asimètrica composta de set ions de Co^{II} octaèdrics, cristal·logràficament diferents, però amb una esfera de coordinació semblant. A cada un dels set ions de Co^{II} , els radicals PTMTC es coordinen de manera monodentada, exceptuant dues de les posicions, en les quals aquests radicals es coordinen de manera bidentada en el mateix ió [Co(2) i Co(7)]. Les posicions coordinants restants les ocupen principalment molècules de piridina i una o cap molècula d'aigua o etanol per ió metàl·lic (Fig. 46).

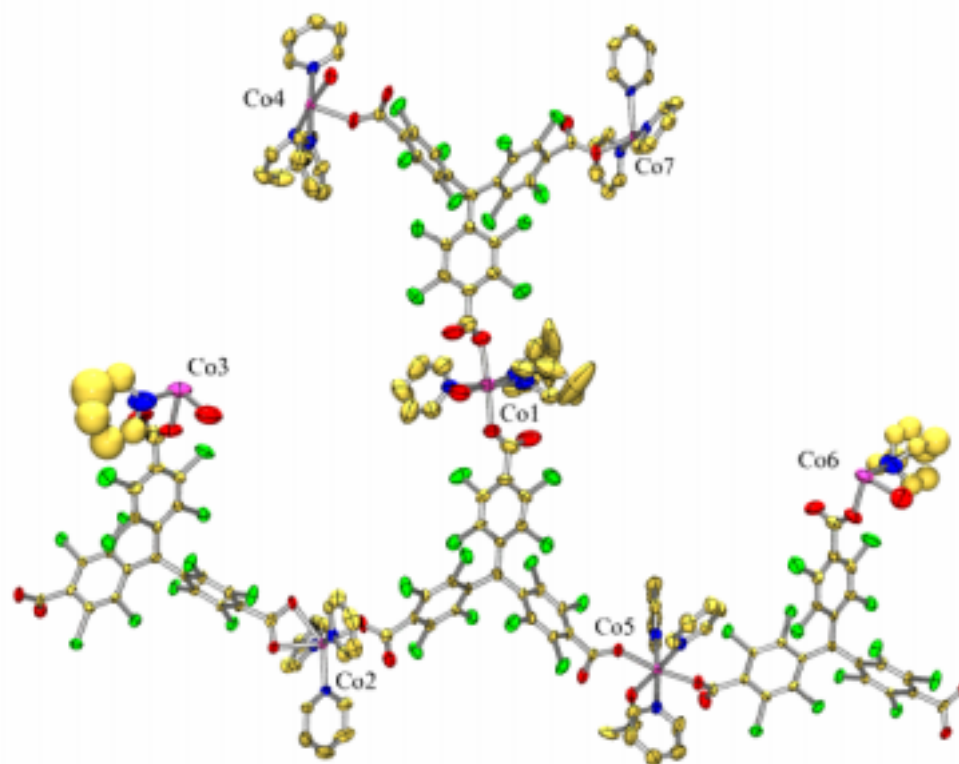


Fig. 46. Representació ORTEP al 30% de probabilitat de la unitat asimètrica del sistema MOROF-3.

Aquest sistema també presenta una topologia $(6,3)_3$ però a diferència de la mostrada en el complex MOROF-1, aquesta és helicoidal. D'aquesta manera, el sistema metal·lorgànic MOROF-3 està constituït per l'empaquetament de les que es poden qualificar de subestructures tridimensionals, amb una de les seves dimensions finita. En cada una d'aquestes subestructures, els radicals PTMTC connecten els ions de Co^{II} formant cadenes helicoidals al llarg de l'eix *a*

(Fig. 47a), les quals creixen d'una manera *pseudo*-hexagonal i es fusionen en el pla *bc* (Fig. 47b i c). Cada volta en la hèlix està formada per quatre unitats de Co^{II} , on la distància entre aquestes unitats idèntiques dins l'hèlix és de 9 Å. No obstant, aquesta estructura no és quiral, doncs cada hèlix creix en sentit contrari a la veïna.

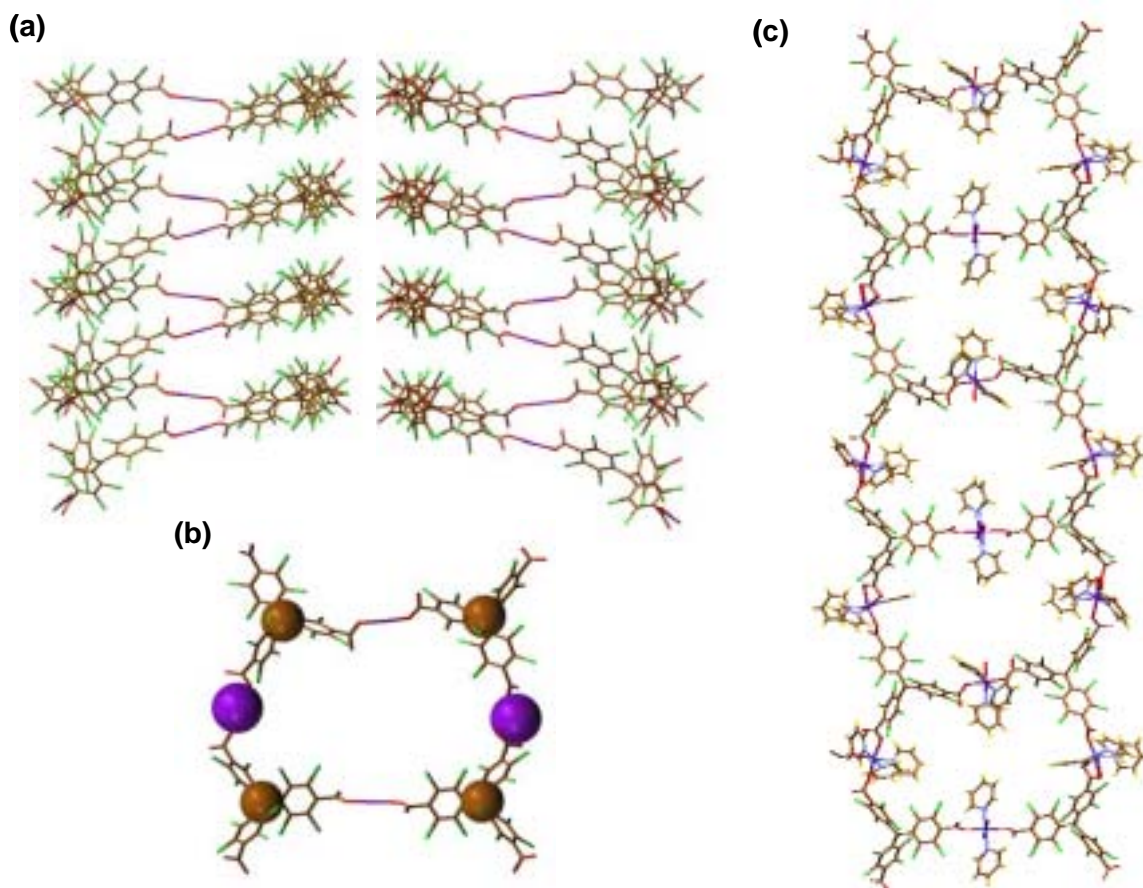


Fig. 47. Estructura cristal·lina del sistema metal·lorgànic MOROF-3. (a) Hèlixes veïnes, on s'observa que creixen en sentit contrari. (b) Canal hexagonal. Els ions de Co^{II} s'han simbolitzat amb boles violetes i els àtoms de carboni dels radicals PTMTC, que presenten la major densitat d'espí, amb boles ocre. (c) Cintes que formen la connexió (6,3) helicoïdal, al llarg del pla *bc*.

L'estructura global d'aquest sistema consisteix en l'empaquetament de les diferents subestructures (6,3) en la direcció [011], amb una analogia semblant a parets de maons situades una al costat de l'altre. Aquestes xarxes infinites s'empaqueten amb un lleu desplaçament d'ordre $(0, b/4, c/4)$, i es troben connectades a través d'enllaços per pont d'hidrogen no clàssics $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$, interaccions tipus ϕ - ϕ i contactes $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$.

A més, tal i com s'ha comentat anteriorment, aquesta estructura és també altament porosa. És precisament aquest creixement helicoïdal hexagonal, que no presenta interpenetració, el que genera uns nanocanals monodimensionals. Aquests canals donen un volum accessible pels dissolvents del 38.1 % del total del volum de cel·la.⁵ Aquest volum és ocupat per molècules de dissolvent utilitzats en la reacció, encara que per difracció de raigs-X en monocristall no es van poder determinar en la seva totalitat degut a l'elevat desordre que presenten. Únicament, es van

determinar les molècules d'etanol i aigua properes a les parets dels canals, observant-se que aquestes molècules es troben connectades a través d'enllaços per pont d'hidrogen als grups carboxilats dels radicals PTMTC. Per obtenir més informació sobre l'empaquetament i la porositat d'aquest complex, així com algun gràfic dels canals, es pot consultar l'article K del final d'aquest subcapítol.

Les propietats magnètiques d'aquest sistema magnètic estudiades tant en el material cristal·lí en presència de dissolvent com en el material amorf (en ser exposat a l'ambient) van evidenciar que, tot i que aquest complex es torna irreversiblement amorf un cop es posa en contacte amb l'atmosfera, aquesta circumstància no afecta a les seves propietats magnètiques. El valor del producte $\theta \cdot T$ a temperatura ambient és $23.9 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, valor que és molt superior a l'esperat per sis espècies $S=3/2$ i quatre espècies $S=1/2$ aïllades, tal i com s'esperaria degut a la contribució orbital dels ions octaèdrics de Co^{II} . A mesura que la temperatura disminueix, el valor de $\theta \cdot T$ també decreix fins arribar a un mínim a 14 K. Llavors, en baixar més la temperatura, el producte $\theta \cdot T$ experimenta un increment molt pronunciat fins a arribar a un valor de $\theta \cdot T$ de $34.6 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 1.8 K. Així, aquest comportament és molt semblant al presentat pel sistema MOROF-1, el qual és típic per sistemes que presenten ferrimagnetisme.

A més, les mesures magnètiques tipus a.c., efectuades a baixa temperatura, van mostrar la presència d'un pic en fase i fora de fase, característic d'un ordenament magnètic a llarg abast. Paral·lelament, també es varen efectuar mesures de la magnetització en funció del camp magnètic aplicat a 1.8 K, en les quals s'observa un increment ràpid del valor de la magnetització a camps magnètics aplicats baixos. Aquest valor és de $12 \sigma_B$, valor que, tot i que no es troba saturat a 5 T, és pròxim a l'esperat per un estat fonamental ferrimagnètic $S = 7$. No obstant, actualment encara s'estan realitzant estudis per entendre millor les propietats magnètiques d'aquest sistema metal·lorgànic.

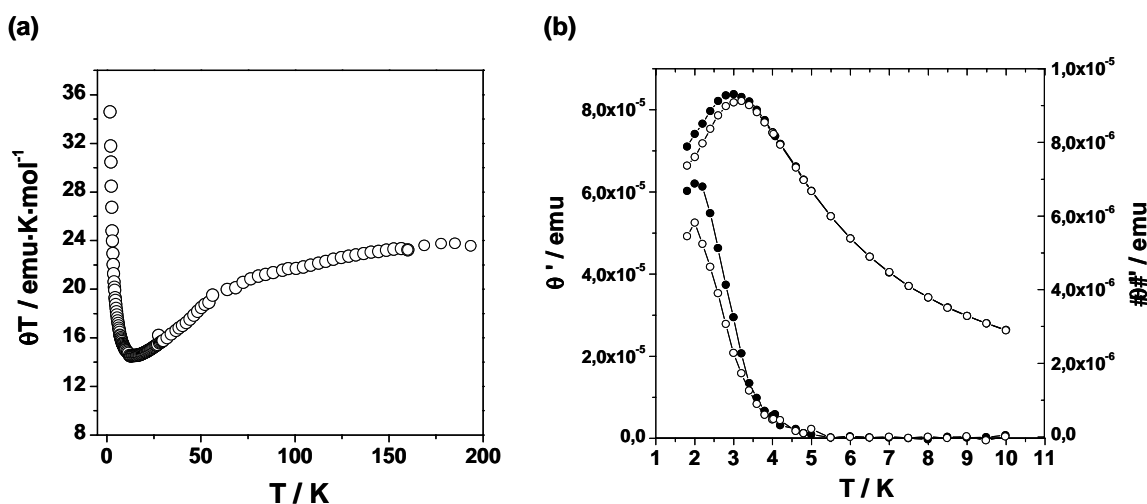


Fig. 48. Propietats magnètiques del sistema MOROF-3. (a) Producte $\theta \cdot T$ vers T amb $H=1000 \text{ Oe}$ (b) Mesures magnètiques a.c., mostrant les senyals en fase (θ') i fora de fase (θ'') a diferents freqüències (ω , 3; \circ , 5 Hz) a un $H=3000 \text{ Oe}$.

2.2.2.4. $[\text{Co}(\text{bpy})_3]_3[\text{PTMTC}]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**84**) i $[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{PTMTC}] \cdot 29.5\text{H}_2\text{O}$ (**85**), dues sals iòniques formades per l'empaquetament supramolecular dels carboxilats del PTMTC.

L'intent de generar una xarxa coordinada utilitzant el lligand 2,2'-bipiridina va permetre obtenir, de manera totalment ocasional, dues sals iòniques **84** i **85**, les quals estan formades per l'empaquetament, a través de múltiples interaccions supramoleculares, del catió $[\text{Co}(2,2'\text{-bipi})_3]^{2+}$ i l'anió trivalent PTMTC^{3-} en la sal **84** o l'anió divalent PTMTC^{2-} en la sal **85**. Aquestes diferències en les càrregues donen lloc a una estequiometria totalment diferent en ambdues sals, essent la sal **84** formada per dos anions PTMTC^{3-} i tres cations $[\text{Co}(2,2'\text{-bipi})_3]^{2+}$, mentre la sal **85** es compon únicament d'un anió PTMTC^{2-} i un catió $[\text{Co}(2,2'\text{-bipi})_3]^{2+}$ (Fig. 49).

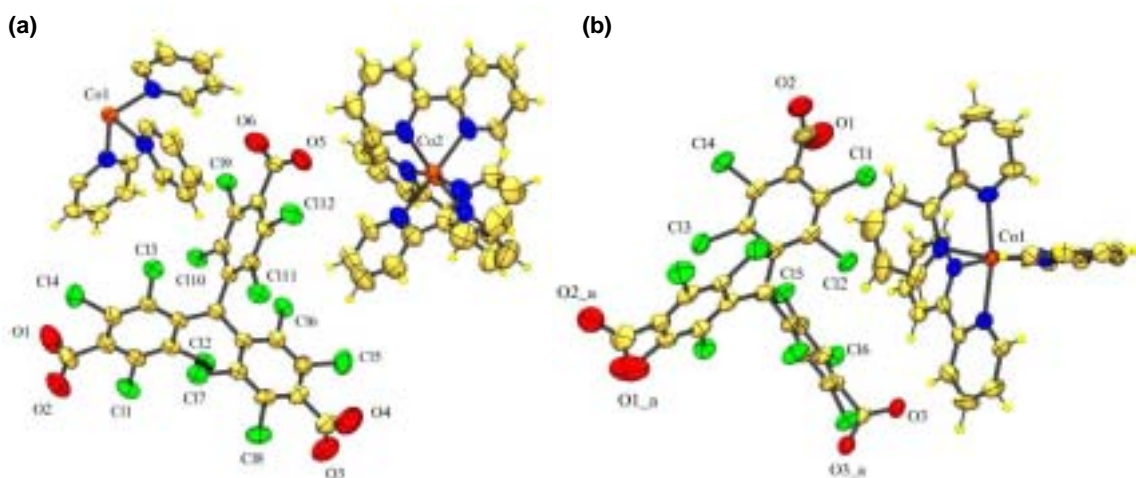


Fig. 49. Representacions ORTEP al 30% de probabilitat de les unitats asimètriques de les dues sals (a) **84** i (b) **85**.

A més, aquestes diferències en l'estequiometria també provoquen que les dues sals s'empaquetin de manera diferent, originant en ambdós casos estructures poroses amb topologies diferents (Fig. 50). Així, en la sal **84**, es generen uns canals monodimensionals extremadament grans, amb dimensions de $11 \times 23 \text{ \AA}$, els quals es formen per la interacció supramolecular de quatre unitats de **84**, a través de 64 enllaços per pont d'hidrogen entre grups $\text{C-H}_{(2,2'\text{-bipi})}\text{-O}_{(\text{PTMTC}^{3-})}$ i $\text{C-H}_{(2,2'\text{-bipi})}\text{-Cl}_{(\text{PTMTC}^{3-})}$ i de 8 interaccions $\phi\text{-}\phi$ entre lligands 2,2'-bipiridina. Per altra banda, en la sal **85**, es forma un sistema constituït per dos canals monodimensionals perpendiculars amb dimensions d'aproximadament la meitat dels de la sal **84**. Aquests dos canals, que transcorren al llarg dels eixos a i b , estan formats també per la interacció supramolecular de cinc unitats de **85**, a través de 20 enllaços per pont d'hidrogen entre grups $\text{C-H}_{(2,2'\text{-bipi})}\text{-O}_{(\text{PTMTC}^{2-})}$. El volum buit accessible per dissolvents que generen aquestes dues estructures poroses són 35 i 47 % del volum total de cel·la per les sals **84** i **85**, respectivament.⁵ No obstant, en ambdós casos, aquests canals estan plens de molècules d'aigua, les quals es troben formant enllaços per pont d'hidrogen molt forts amb els grups situats en les parets dels respectius canals. Aquesta circumstància fa entreveure que aquests enllaços per pont d'hidrogen, amb una energia d'enllaç igual o superior al de les interaccions supramoleculares entre les diferents unitats aniòniques i catiòniques, juguen un paper molt important en

l'estabilitat d'ambdues estructures. Aquesta hipòtesi es va confirmar amb l'estudi termogravimètric, a temperatura ambient dels dos compostos, en les quals es va observar una pèrdua de pes considerable i molt abrupte, confirmant la pèrdua de molècules d'aigua ja a temperatura ambient. A més, aquestes pèrdues venien acompanyades del col·lapse de les estructures, tal i com es va confirmar per difracció de raigs-X en pols de les dues mostres parcialment desolvatades. Un anàlisi supramolecular detallat de les dues estructures, així com de l'estudi de la seva estabilitat, es pot consultar en l'article L del final del subcapítol.

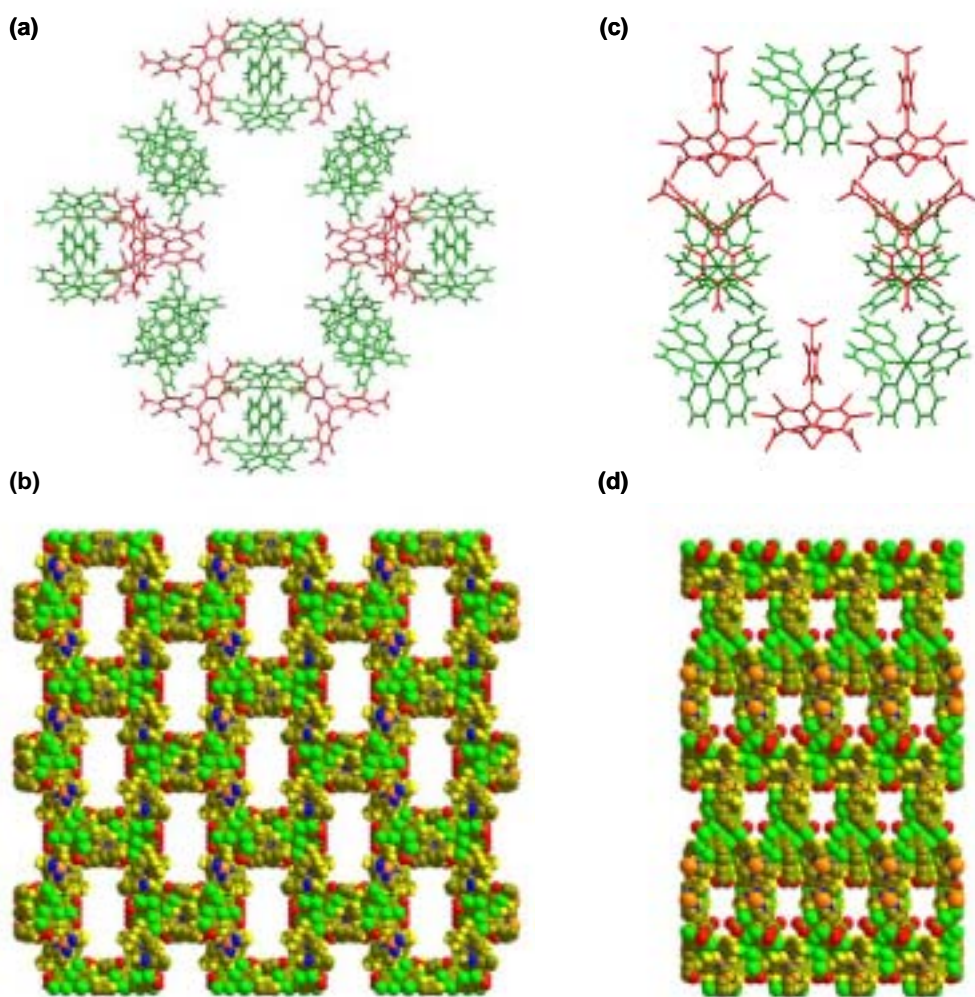


Fig. 50. Comparació dels dos sistemes porosos generats en les estructures de les sals **84** i **85**. A l'esquerra es mostra el canals monodimensional i l'empaquetament de la sal **84**, mentre que les figures de la dreta corresponen a un dels canals idèntics i l'empaquetament de la sal **85**. En les figures (a) i (c), les unitats PTMTC³⁻ i PTMTC²⁻ es representen en vermell, mentre que les unitats de [Co(2,2'-bipi)₃]²⁺ es mostren en verd.

També les propietats magnètiques d'ambdues sals es varen mesurar en presència de les aigües mares i en sec, observant el mateix comportament magnètic pel material cristal·lí i l'amorf. A més, totes dues sals presenten unes propietats magnètiques molt semblants (Fig. 51). Concretament, en la sal **84**, el valor del producte $\theta \cdot T$ disminueix gradualment de 9.3

emu·K·mol⁻¹ a 300 K a un valor de 7.0 emu·K·mol⁻¹ a 50 K, on el valor de $\theta \cdot T$ comença a decreixer més ràpid, fins assolir un valor de 4.5 emu·K·mol⁻¹ a 1.8 K. Tal i com també s'aprecia en els sistemes metal·lorgànics formats per Co^{II} i radical PTMMC, MOROF-2 i MOROF-3, el valor del producte $\theta \cdot T$ a temperatura ambient és més elevat que el que s'espera teòricament per tres espècies $S = 3/2$ i dues $S = 1/2$ aïllades, en concordància amb els efectes d'espí-orbitals de segon ordre característics dels ions de Co^{II}. La disminució del valor de $\theta \cdot T$ en disminuir la temperatura és pot atribuir a la presència d'interaccions antiferromagnètiques dèbils entre els parells d'ions de Co^{II} i els radicals PTMTC²⁻, així com als efectes d'acoblament d'espí-òrbita. Aquestes mateixes conclusions també es poden aplicar a la sal **85**, on el valor de $\theta \cdot T$ és 3.0 emu·K·mol⁻¹ a 300 K, valor també superior a l'esperat per unes espècies $S = 3/2$ i $S = 1/2$ aïllades. A més, el producte $\theta \cdot T$ també decreix en disminuir la temperatura.

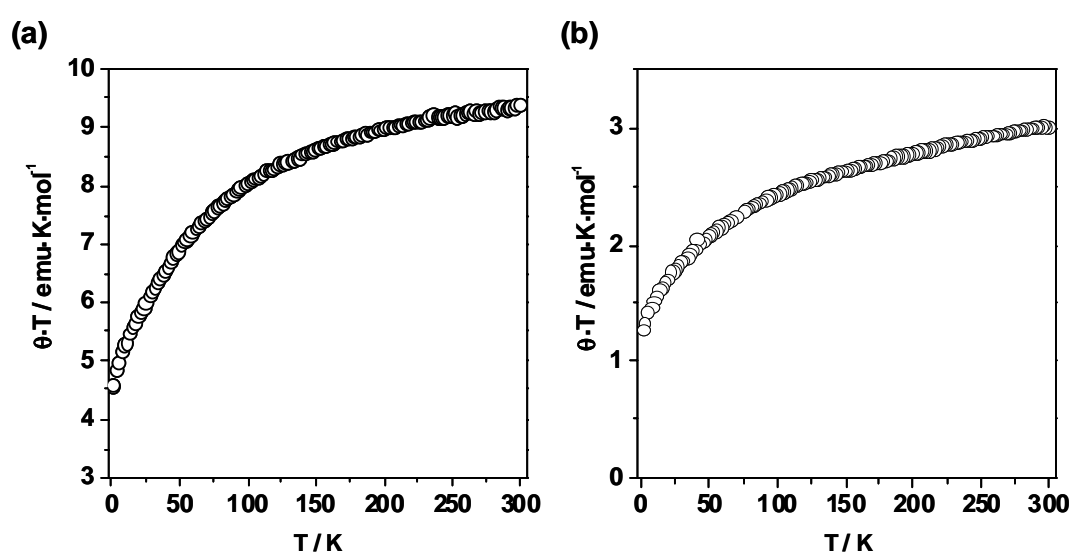


Fig. 51. Propietats magnètiques de (a) la sal **84** a $H = 1000$ Oe i (b) la sal **85** a $H = 5000$ Oe; producte $\theta \cdot T$ en front de T .

2.2.3. Resum i valoració dels resultats.

Els resultats presentats en aquest subcapítol certifiquen les excel·lents característiques dels radicals PTM funcionalitzats amb grups carboxílics com a elements connectors paramagnètics per obtenir materials moleculars que combinin característiques nanoporoses (amb canals de dimensions superiors a 1 nm) i interessants propietats magnètiques. En primer lloc, la funcionalització en les posicions *para* permet que aquests lligands es comportin com uns derivats expandits de l'àcid isoftàlic **27** i trimèsic **29**, circumstància que permet preveure, en la majoria dels casos, les arquitectures que es poden formar, les quals solen ser a més poroses. En aquest sentit, l'ús del radical PTMDC ha originat una cadena en forma de zig-zag, típica per un lligand angular de 120°, i el radical PTMTC un sistema bidimensional en forma de “rusc d'abelles”, típic per un lligand trigonal amb els tres grups carboxílics separats per un angle de 120°. En segon lloc, la voluminositat d'aquests radicals permet evitar el fenomen d'interpenetració,⁹ el que és molt important per obtenir canals de dimensions grans. I en tercer

lloc, el seu caràcter paramagnètic incrementa la dimensionalitat magnètica del material, evitant la interrupció de les interaccions magnètiques en l'estructura porosa. A més, el caràcter antiferromagnètic de les interaccions amb els ions metàl·lics (veure subcapítol 2.1) permet la síntesi de sistemes ferrimagnètics seguint l'aproximació metall-radical,¹⁰ tal i com ja s'ha efectuat pels radicals nitronil-nitròxids o nitròxids. D'aquesta manera, tot i estar en un estat inicial del seu desenvolupament, l'ús d'aquests nous radicals ja ha permès obtenir sistemes mono- i bidimensionals amb temperatures crítiques d'ordenament, que en alguns casos, són comparables a les obtingudes en sistemes amb nitròxids o nitronil nitròxids.^{11,12,13}

Així, amb l'obtenció del sistema MOROF-1, s'ha aconseguit el primer exemple d'un material molecular amb una porositat extremadament elevada (canals de 30 Å i 65 % de porositat), el qual es comporta com un ferrimagnet amb ordenament magnètic a baixes temperatures. Aquest resultat és excel·lent si es compara amb la resta dels sistemes moleculars porosos i magnètics fins ara descrits (veure Introducció, apartat 2), els quals no presenten canals de dimensions superiors a 1 nm. També des del punt de vista magnètic, aquest sistema és important, essent el primer exemple d'un ferromagnet molecular híbrid porós amb una component orgànica molt elevada obtingut seguint l'aproximació metal-lorgànica (veure Introducció, apartat 2). Recentment, s'ha publicat un segon exemple d'un complex porós, també amb elevat caràcter orgànic, de ions de Ni^{II} connectats a través de l'àcid glutàric,¹⁴ el qual es comporta com un ferromagnet a 2-3 K. Així doncs, aquestes propietats són semblants a les del sistema MOROF-1, però presenta uns canals de dimensions molt inferiors. D'aquesta manera, es confirma la validesa de l'aproximació iniciada en aquest treball per obtenir materials moleculars porosos i magnètics, en els quals s'incrementa les dimensions dels canals sense interrompre les interaccions magnètiques.

A més, la formació d'una estructura com la que presenta el sistema MOROF-1, amb una porositat molt elevada, pot conferir als nous materials propietats estructurals realment sorprenents. En aquest sentit, el material MOROF-1 pateix canvis estructurals dràstics reversibles en ser exposat a etanol o metanol, donant lloc a una contracció-expansió del seu volum de fins al 30%. Aquesta característica influeix notablement en les seves propietats físiques, en aquest cas magnètiques, circumstància que el converteix en un possible candidat per actuar com a sensor selectiu per aquesta classe de solvents. Així doncs, només l'obtenció de materials que combinin aquests nanocanals de grans dimensions amb altres propietats ja pot resultar molt interessant, doncs pot permetre descobrir noves propietats estructurals per aquesta classe de materials.

L'ús del radical PTMTC també ha originat la síntesi d'altres sistemes realment interessants. Des del punt de vista estructural, el sistema MOROF-2 presenta una topologia insòlita, la qual origina uns canals helicoidals monodimensionals. De la mateixa manera, el complex MOROF-3 presenta una topologia (6,3) helicoidal poc habitual, a més de propietats magnètiques molt semblants a les del sistema MOROF-1. Aquest segon exemple novament confirma la validesa d'aquesta aproximació, que es preveu que en un futur pugui donar nous exemples d'aquests materials, amb noves característiques estructurals i magnètiques.

En conclusió, es pot afirmar que s'ha dissenyat una nova estratègia basada, en primer lloc, en l'avantatge que ofereixen els lligands amb diversos grups carboxílics per formar estructures poroses i, en segon lloc, en l'avantatge que proporciona l'ús de radicals orgànics per formar sistemes magnètics, on les interaccions magnètiques, així com la seva dimensionalitat, s'incrementen. Així, el disseny del radical PTMTC, en el qual convergeixen per primer cop

aquestes dues propietats en una mateixa molècula, ha permès iniciar el disseny de nous *sistemes metal·lorgànics amb dimensions de canals superiors a 1.5 nm i amb ordenament magnètic*.

2.5. Referències.

-
- [1] H. Abourahma, B. Moulton, V. Kravtsov, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9990.
- [2] (a) J. Dai, X. Wu, Z. Fu, S. Hu, W. Du, C. Cui, L. Wu, H. Zhang, R. Sun, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1391; (b) C. J. Kepert, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *J. Sol. State Chem.* **2000**, *152*, 261.
- [3] La topologia d'aquests sistemes metal·lorgànics s'ha estudiat segons la nomenclatura esposada en: A. F. Weels, *Three-dimensional nets and polyhedra* **1977**, John Wiley & Sons, New York.
- [4] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469.
- [5] A.M.C.T. PLATON, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, Spek, A.L. **1998**.
- [6] (a) O. Kahn, *Molecular Magnetism*. **1993**, VCH Publishers. (b) A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3907. (c) J. S. Miller, M. Drillon, *Magnetism : Molecules to Materials*, Vols. I, II, and III. **2001**, Wiley-VCH Publishers.
- [7] A. F. Weels, *Three-dimensional nets and polyhedra* **1977**, John Wiley & Sons, New Cork.
- [8] C. Y. Shu, J. M. Shi, L. D. Liu, S. C. Shang, H. P. Zhang, *Polish J. Chem.* **2000**, *74*, 733.
- [9] K. Kobayashi, T. Shirasaka, A. Sato, E. Horn, N. Furukawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3483.
- [10] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 392.
- [11] Per consultar sistemes metal·lorgànics monodimensionals sintetitzats seguint l'aproximació metall-radical: (a) C. T. Cazianis, E. R. Eaton, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 2454; (b) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 392; (c) C. I. Cabello, A. Caneschi, R. K. Carlin, D. Gatteschi, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2582; (d) D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, C. Zanchini, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 938; (e) A. Caneschi, F. Ferraro, D. Gatteschi, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3162; (f) C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, P. Delhaes, M. Drillon, *Organic and Inorganic Low Dimensional Crystalline Materials*, Plenum New York, **1987**; (g) A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1756; (h) A. Caneschi, D. Gatteschi, J. P. Renard, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3314; (i) A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3936; (j) M. Minguet, D. Luneau, E. Lhotel, V. Villar, C. Paulsen, D. B. Amabilino, J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 586; (k) A. Caneschi, D. Gatteschi, J. P. Renard, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2940; (l) A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Ventura, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1760; (m) C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, L. Pardi, P. Rey, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 275; (n) C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, L. Pardi, P. Rey, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4223; (p) F. Bartolome, J. Bartolome, C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, C. Paulsen, M. G. Pini, A. Rettori, R. Sessoli, Y. Voloktin, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 382.
- [12] Per consultar sistemes metal·lorgànics bidimensionals sintetitzats seguint l'aproximació metall-radical: (a) A. Caneschi, D. Gatteschi, J. P. Renard, P. Rey, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 785; (b) V. I. Ocharenko, V. N. Ikorsii, K. E. Vostrikova, A. B. Burdukov, G. V. Romanenko, N. V. Pervukhina, N. V. Podberezhskaya, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. S. S. S. R., Ser. Khim. Nauk.* **1990**, *5*, 100; (c) N. V. Pervukhina, V. N. Ikorskii, N. V. Podberezhskaya, P. S. Nikitin, A. B. Gelman, V. I. Ovcharenko, S. V. Larionov, V. V. Bakakin, *Zh. Strukt. Khim.* **1986**, *27*, 61; (d) K. Fegy, D. Luneau, T. Ohm, C. Paulsen, P. Rey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1270; (e) K. Inoue, H. Iwamura, *J. Am. Chem.*

Soc. **1994**, *116*, 3137; (f) K. Inoue, H. Iwamura, *Synth. Met.* **1995**, *71*, 1791; (c) K. Inoue, T. Hayamizu, H. Iwamura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, *273*, 67; (g) K. Inoue, H. Iwamura, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 73.

[13] Per consultar sistemes metal·lorgànics tridimensionals sintetitzats seguint l'aproximació metall-radical: (a) K. Inoue, T. Hayamizu, H. Iwamura, D. Hashizume, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1803; (b) F. Mathevet, D. Luneau, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7465.

[14] N. Guillou, C. Livage, M. Drillon, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5314.