

Article L

Títol: Open-shell nanoporous salts formed by the supramolecular assembly of a polycarboxylate perchlorinated triphenylmethyl radical and a $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ cation.

Autors: D. MasPOCH, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, G. Vaughan, N. Domingo, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana.

Publicació: CrystEngCommun., en viat.

(No presentat a la Comissió de Doctorat)

Open-shell nanoporous salts formed by the supramolecular assembly of a polycarboxylate perchlorinated triphenylmethyl radical and a $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ cation.

Daniel Maspoch,^a Daniel Ruiz-Molina,^a Klaus Wurst,^b Gavin Vaughan,^c Neus Domingo,^d Javier Tejada,^d Concepció Rovira^a and Jaume Veciana^{a,*}

^a Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus Universitari UAB, 08193 Bellaterra, Catalonia, Spain. Fax: 34 93 5805729; Tel: 34 93 580 1853; E-mail: vecianaj@icmab.es

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

^c European Synchrotron Radiation Facility (E.S.R.F.), B. P. 220, F - 38043 Grenoble cedex, France.

^d Facultat de Física, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, 08028-Barcelona, Spain.

**This submission was created using the RSC Article Template (DO NOT DELETE THIS TEXT)
(LINE INCLUDED FOR SPACING ONLY - DO NOT DELETE THIS TEXT)**

The crystal structure of two nanoporous ionic salts, namely $[\text{Co}(\text{bpy})_3]_3[\text{PTMTC}]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{PTMTC}] \cdot 29.5\text{H}_2\text{O}$ (**2**), formed by the supramolecular arrangement of a polycarboxylate perchlorinated triphenylmethyl radical and a $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ cation have been determined. The absence of interpenetration in both frameworks shows large nanochannels with different shapes and sizes. The dimensions of these channels are 11 x 23 and 7 x 12 Å in **1** and **2**, respectively. Furthermore, since both building blocks have a paramagnetic character, salts **1** and **2** present magnetic properties reflected with the presence of weak antiferromagnetic interactions.

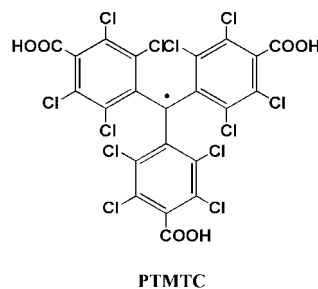
Introduction

The design of crystalline molecular porous materials has become an attractive prospect because their potential technological applications as molecular sieves, sensors, ion-exchangers and catalysts.¹⁻⁵ For this reason, in the last few years, different supramolecular approaches to the design of channel-like structures have been used. Among them, coordination of transition metal ions by different polyfunctional ligands has yielded a large variety of extended open-framework structures.⁶⁻¹¹ However, no less important is the considerable interest in obtaining pure organic nanoporous solids through non-coordinated supramolecular interactions such as hydrogen-bonds and/or π - π interactions.¹² In such a context, in the last few years, the use of polyfunctional organic tectons has generated a whole variety of structural open-frameworks.¹³

In our laboratory we have recently described a new strategy consisting in the use of persistent organic radicals as purely organic paramagnetic tectons^{14,15} or "spacer" paramagnetic ligands linked to transition metal ions to design new nanoporous magnetic materials.¹⁶ Perchlorinated triphenylmethyl (PTM) radicals functionalized with carboxylic groups can be considered excellent candidates for the preparation magnetic nanoporous materials, since they present the following advantages: 1) PTM radicals exhibit high thermal and chemical stability,¹⁷ which could contribute to increase the thermal stability of future open-framework structures; 2) the trigonal symmetry of PTM radicals provides a typical template for getting channels held together by hydrogen bonds through the carboxylic groups. In concrete, PTMTC radical can be considered an expanded version of trimesic acid,¹⁸ where the benzene-1,3,5-triyl unit has been replaced by an sp^2 hybridised carbon atom decorated with three 4-substituted 2,3,5,6-tetrachlorophenyl rings. Therefore, according with their related trigonal symmetries and functionalities, PTMTC is also expected to yield open-framework structures; and 3) the molecular bulkiness and rigidity of PTM radicals are expected to prevent close packing of molecular units. Indeed, the use of PTMTC as a trifunctional ligand has been reflected in a non-interpenetrated coordinated molecular material (MOROF-1) with very large hexagonal pores (2.8 nm) and magnetic ordering.¹⁶ Furthermore, supramolecular

arrangement of PTMTC has yielded a pure organic tubular nanoporous magnet (POROF-2).¹⁴

To explore new supramolecular routes toward the construction of new paramagnetic porous molecular materials using PTMTC radical, we report herein two supramolecular ionic salts $[\text{Co}(\text{bpy})_3]_3[\text{PTMTC}]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{PTMTC}] \cdot 29.5\text{H}_2\text{O}$ (**2**), both exhibiting nanoporous structures with very large pores. The open-framework structures thus formed are stabilized by different supramolecular interactions such as ionic, hydrogen-bonds, π - π interactions and Cl...Cl contacts between a deprotonated perchlorinated triphenylmethyl tricarboxylic radical (PTMTC)¹⁴ and a tris-chelated cobalt(II) cation $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ cation.



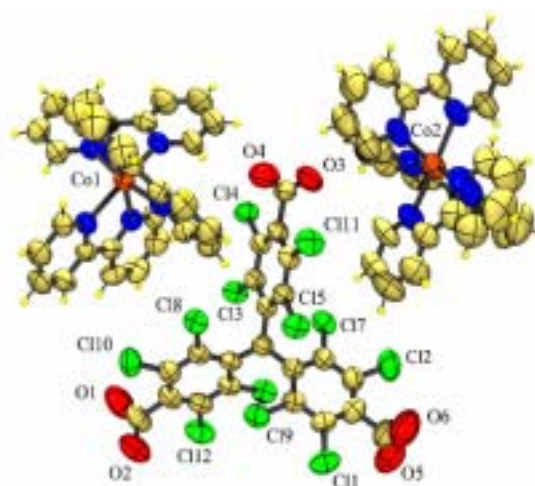
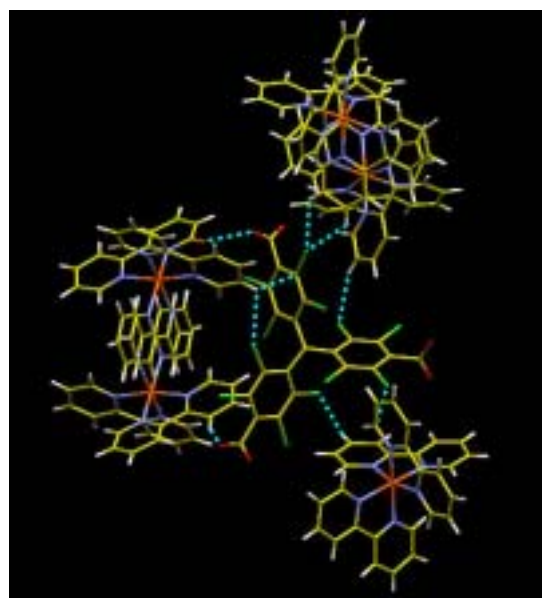
Results and discussion

Slow evaporation of a mixture of $\text{Co}(\text{MeCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, 2,2'-bipyridine and PTMTC in ethanol and water at room temperature for 14 days gives serendipitously majority red needle crystals of salt **1** and minority red prism crystals of salt **2**. X-ray crystal analysis indicates that both salts are formed by the supramolecular assembly of a tris-chelated $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ cation and a completed deprotonated PTMTC^{3-} anion in **1** and a partially deprotonated PTMTC^{2-} anion in **2**. As a consequence, a different stoichiometric composition is found. Thus, each supramolecule of **1** is composed of three cationic and two

Table 1 Crystal data and structure refinement for **1** and **2**

	1	2
Empirical formula	Co ₃ C ₁₃₄ H ₈₆ Cl ₂₄ N ₁₈ O ₁₉	CoC ₅₂ H ₈₃ Cl ₁₂ N ₆ O _{35.5}
Formula weight	3279.8	1844.57
T/K	293(2)	293(2)
$\lambda/\text{\AA}$	0.53378	0.53378
Crystal system	Orthorhombic	Tetragonal
Space group	Pbcn	I-4
$a/\text{\AA}$	40.295(3)	14.4927(16)
$b/\text{\AA}$	37.219(3)	14.4927(16)
$c/\text{\AA}$	14.2002(5)	41.836(3)
α°	90.00	90.00
β°	90.00	90.00
γ°	90.00	90.00
$V/\text{\AA}^3$	21296(2)	8787.2(15)
Z	4	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1.023	1.394
μ/mm^{-1}	0.301	0.333
F(000)	6628	3808
Crystal size/mm	0.02 x 0.02 x 0.10	0.3x0.3x0.1
θ range/ $^\circ$	8.53-16.31	1.12-18.49
hkl range	-42/42, -39/36, -14/14	-8/15, -17/17, -46/46
Refl. collected	50123	17303
Independent refl.	10806	6756
Parameters	893	420
GOF	1.048	1.100
$R^{\text{[a]}}$, $I > 2\sigma(I)$	0.0557	0.0870
$R_w^{\text{[b]}}$, $I > 2\sigma(I)$	0.1583	0.2430
Largest diff. Peak/e	0.485 / -0.224	0.583 / -0.520

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


Fig. 1 ORTEP drawing of the asymmetric unit of **1**, with thermal ellipsoids at 30% probability.

Fig 2 Hydrogen bonds between a PTMTC³⁻ and five [Co(bpy)₃]²⁺ units in **1**, which forms the hydrogen-bonded framework along the *ab* plane.

anionic units (Fig. 1), whereas each supramolecule of **2** is formed only by one cationic and anionic unit (Fig. 5).

Salt **1** crystallizes on a orthorhombic system (Pbcn), with four supramolecules of **1** in the unit cell (Table 1). An ORTEP plot of **1** is shown in Figure 1. Arrangement of **1** shows a hydrogen-bonded framework of alternated PTMTC³⁻ anions and Co(bpy)₃²⁺ cations along the *ab* plane. The discrete PTMTC³⁻ anions repeatedly bridge adjacent Co(bpy)₃²⁺ cations through two C-H...O and six C-H...Cl hydrogen bonds, with distances of 2.49-2.51 Å and 2.84-2.95 Å, respectively (Fig 2, Table 2). Furthermore, an edge-to-face π - π interaction between C_{bipy}-H...PTMTC with a distance of 2.81 Å enhances such organization. Additional supramolecular interactions originates a stable nanoporous 3-D network, where PTMTC³⁻ anions stack along the *c*-axis stabilized by short chlorine-chlorine contacts ranging from 3.37 to 3.41 Å. Similarly, Co(bpy)₃²⁺ cations stack along the *c*-axis stabilized through one face-of-face π - π interaction and four edge-of-face interactions, with distances of 3.37 to 3.41 Å (Fig. 3). As a result, the 3-D supramolecular structure of **1** reveals the formation of an open-framework structure with large one-dimensional nanochannels along the *c* axis (Fig. 7).

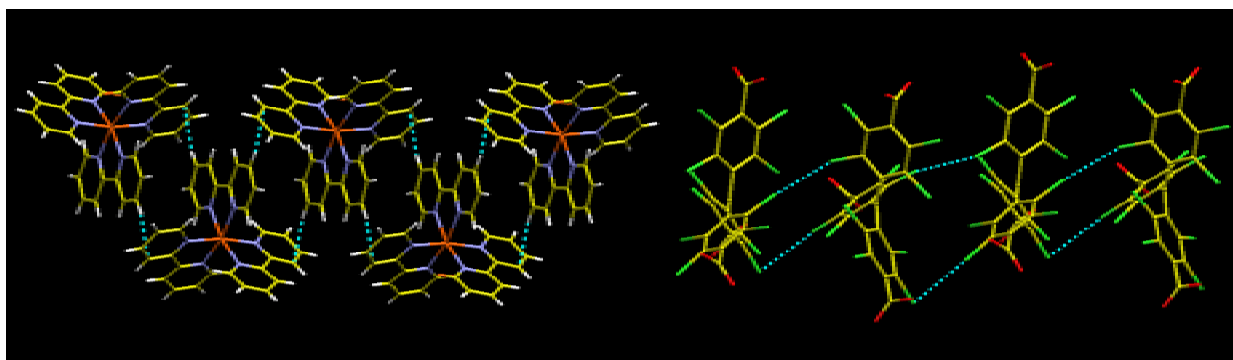

Fig 3 Edge-to-face π - π interactions between [Co(bpy)₃]²⁺ cations along the *c* axis (left). Cl...Cl contacts between PTMTC³⁻ anions also along the *c* axis (right).

Table 2 Hydrogen-bondings between anionic and cationic units in salt **1** and **2**, distances (Å) and angles (°)

D-H...A	H...A	D-H...A
Salt 1		
C(32)-H(32A)...O(6)	2.49	132
C(24)-H(24A)...O(1)	2.51	155
C(26)-H(26A)...Cl(13)	2.92	115
C(39)-H(39A)...Cl(12)	2.90	126
C(40)-H(40A)...Cl(12)	2.94	125
C(50)-H(50A)...Cl(2)	2.95	154
C(66)-H(66A)...Cl(6)	2.84	163
C(67)-H(67A)...Cl(8)	3.04	104
Salt 2		
C(20)-H(20)...O(3)	2.49	172
C(17)-H(17)...O(3)	2.55	170
C(26)-H(26)...O(2)	2.49	175

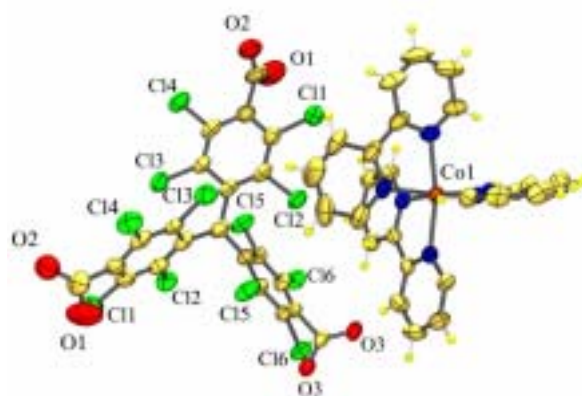


Fig. 4. ORTEP drawing of the supramolecule **2** formed by one PTMTC²⁻ anion and one Co(2,2'-bipy)₃²⁺ with thermal ellipsoids at 30% probability.

The internal diameter for the one-dimensional channels is 13.4 x 25.5 Å, with an effective size of 11.4 x 23.1 Å when van der Waals radii are considered. Therefore, the total void volume represents the 35% of the total volume (7479 Å³ of the total volume cell 21297 Å³). X-ray studies showed that seven water molecules are located close to the inner wall of the nanochannels, forming strong hydrogen-bonds with the carboxylate groups of the PTMTC³⁻ radicals and Co(bpy)₃²⁺ units. Further additional guest solvent molecules could not be directly localised by X-ray diffraction analysis.

The formation of a partially carboxylated PTMTC²⁻ gives a different stoichiometry in **2** (PTMTC²⁻ / [Co(bpy)₃]²⁺ 1:1), which produces huge changes in the supramolecular arrangement of both units in the solid state. Salt **2** crystallizes in the tetragonal system (I-4), with four supramolecules in the unit cell (Table 1). An ORTEP plot of **2** is shown in Figure 4. Arrangement of **2** also shows a hydrogen-bonded framework between the anionic PTMTC²⁻ and the cationic [Co(bpy)₃]²⁺ units. The discrete PTMTC²⁻ anions bridge adjacent Co(bpy)₃²⁺ cations through four C-H...O forming H-bonded chains along the *b* axis, with distances of 2.49 and 2.55 Å, and two other C-H...O hydrogen bonds with distances of 2.49 Å along the *c* axis (Fig 5 and 6, Table 2). Furthermore, four Cl...Cl contacts form linked PTMTC²⁻ dimers, which additionally contribute to stabilize this arrangement.

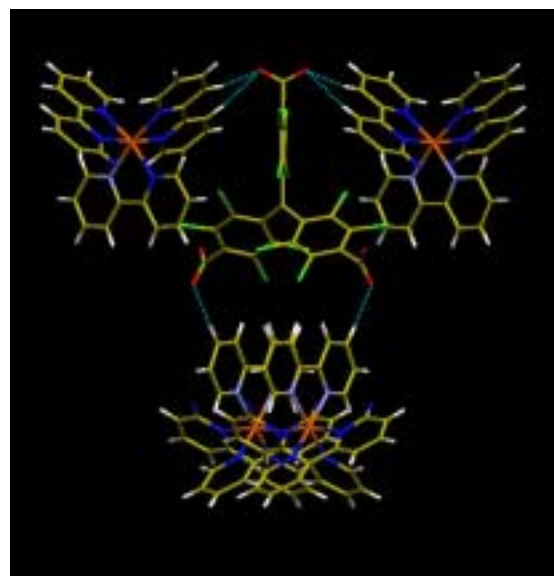


Fig. 5. Hydrogen bonds between a PTMTC²⁻ and four [Co(bpy)₃]²⁺ units in **2**, which forms the hydrogen-bonded framework along the *b* axes.

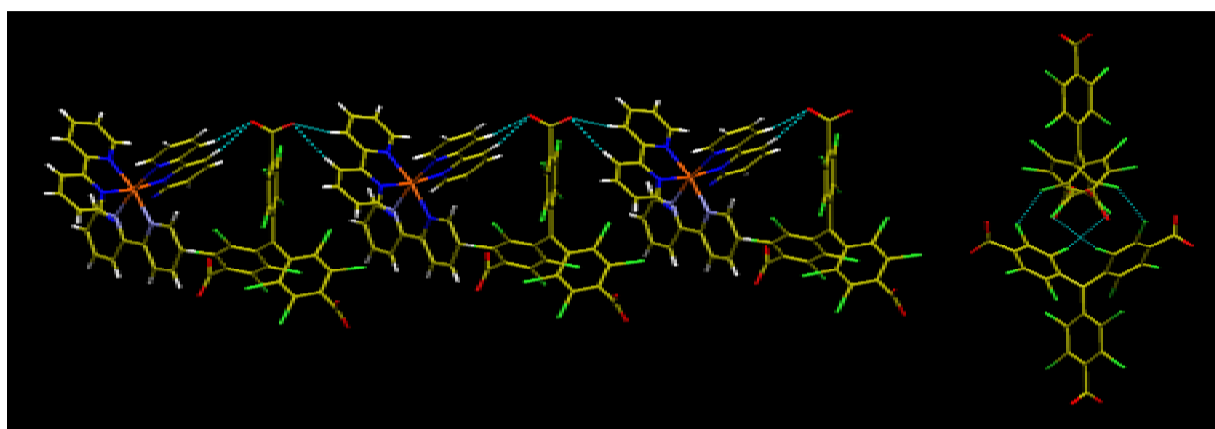


Fig 6 Hydrogen-bonded chain between PTMTC²⁻ anions and [Co(bpy)₃]²⁺ cations along the *b* axis (left). Cl...Cl contacts between two PTMTC²⁻ anions (right).

This arrangement shows a highly porous structure with a two-dimensional channel-like system. Indeed, this system is formed by identical nanochannels running along the a and b axes, with an internal diameter of $14.4 \times 9.2 \text{ \AA}$, and an effective size of $6.8 \times 11.6 \text{ \AA}$ when van der Waals radii are considered (Fig. 7). The combination of both originates a solvent-accessible voids in the crystal structure that amount up to 47 % (4115.4 \AA^3 per unit cell) of the total volume (8787.2 \AA^3). These nanochannels are also filled with water molecules, as was confirmed by X-ray diffraction studies. 29 water molecules per supramolecule are located into these pores, forming a complex H-bonded network, which also involves twelve O...O and four O...Cl hydrogen-bonds with the PTMTC²⁻ anions and four C-H...O hydrogen-bonds with the Co(bpy)₃²⁺ cations.

Thus, the differences in the stoichiometry of both salts produces changes in their crystal packing, which induce different channel-like systems (Fig. 7). Indeed, while **1** presents large monodimensional rectangular nanochannels, salt **2** shows a two-dimensional pore system formed by two identical perpendicular nanochannels, with half pore sizes with respect to **1**. However, both structures are highly stabilized by water molecules located close to the inner wall of the nanochannels, forming strong hydrogen bonds. Such hydrogen bonds play a critical role in the stabilization of the 3-D supramolecular porous structures. To

evaluate the robustness of these supramolecular open-framework structures, we have studied samples of the as-synthesized crystals of **1** and **2** by thermal gravimetric analysis at room temperature, and the resulting compounds obtained, have been examined by powder X-ray diffraction techniques (XRPD). A sharp weight loss in both cases indicated a rapid partial desorption of the H-bonded water molecules at room temperature. At this stage, the XRPD pattern of **1** shows very broad peaks, indicating a highly decrease of the crystallinity and deformation of the network. Furthermore, the XRPD of the resulting solid in **2** shows a completely amorphous material. These results confirm that water molecules are necessary to the stabilization of such highly porous structures.

Variable-temperature magnetic susceptibility data over the range of 1.8-320 K, under an applied magnetic field of 1000 and 5000 Oe, were obtained. The effective magnetic moment in **1** decreases gradually from $9.3 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ at 300 K to $7.0 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ at 50 K whereupon decreases more abruptly to $4.5 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ at 1.8 K. The effective magnetic moment found at 300 K diverges from the spin only value of $6.4 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ ($g=2$) expected for three uncoupled high-spin Co(II) and two non interacting PTMTC³⁻ radicals, on account of second-order spin-orbit coupling effects. Such effects most likely arise from spin-orbit coupling and low-symmetry crystal field effects

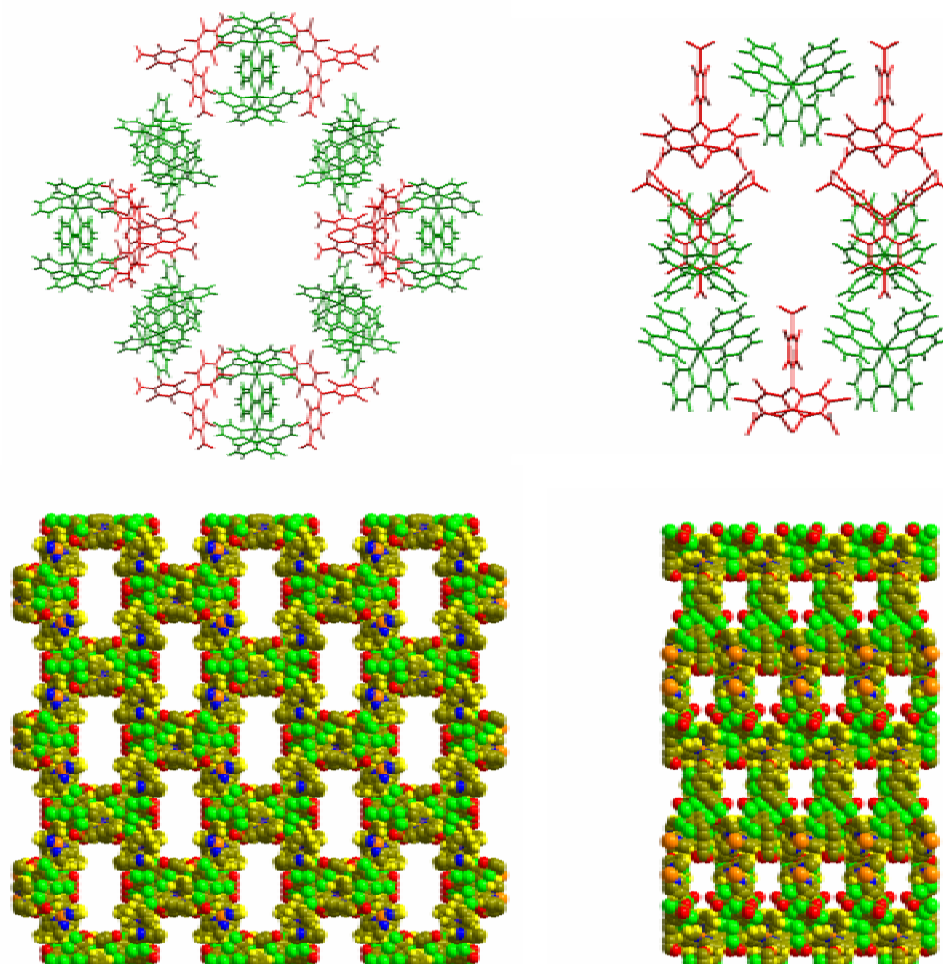


Fig 7. Pseudo-rectangular nanochannels formed by four molecular units of **1** connected through 64 hydrogen bonds and 8 edge-of-face π - π interactions, and space-filling view of the pore system in **1** (left). Nanochannels formed by five molecular units of **2** connected through 20 hydrogen bonds, and space-filling view of the nanochannels in the a axes (right). In the top figures, the PTMTC anions are red and the Co(bpy)₃²⁺ cations are green.

characteristics of Co(II) ions. On the other side, the decrease of the effective magnetic moment with a decrease of the temperature, is consistent with the presence of weak antiferromagnetic interactions between pairs of Co(II) ions and/or PTMTC³⁻ radicals as well as to spin-orbit coupling effects.

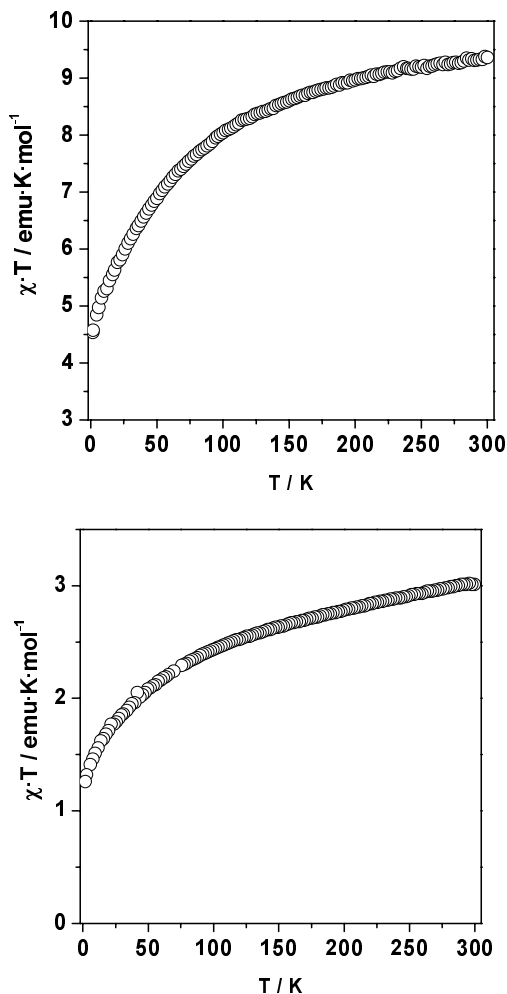


Fig. 8. Temperature dependence of the product of the magnetic susceptibility and temperature for salt **1** at a $H = 1000$ Oe (top) and salt **2** at a $H = 5000$ Oe (bottom).

Similar magnetic properties were obtained for salt **2**. The effective magnetic moment at 300 K is $3.0 \text{ emu.K.mol}^{-1}$, which diverges from the spin only value of $2.25 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ ($g=2$) expected for one uncoupled high-spin Co(II) and one non interacting PTMTC³⁻ radical. Furthermore, as in **1**, the effective moment decreases as the temperature decreases, which is also consistent with the presence of weak antiferromagnetic interactions as well as to spin-orbit coupling effects.

In summary, the supramolecular structures of ionic salts containing a polycarboxylate perchlorotriphenylmethyl radical PTMTC have been determined and found to present large nanochannels and magnetic properties. In this context, it has been demonstrated the success of this supramolecular approach to obtain paramagnetic open-framework structures. Some experiments focalized on the possibility to modulate the size and shape of these channels with the substitution on the cation are in progress.

Experimental

Crystals of **1** and **2** suitable of single X-ray diffraction were obtained directly from a slow evaporation of a solution of $\text{Co}(\text{MeCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (0.034 g., 0.143 mmol), 2,2'-bipyridine (0.055 mg., 0.352 mmol) and PTMTC (0.075 g. 0.095 mmol) in ethanol and water at room temperature. Single crystals of both salts were mechanically separated from the solution.

Crystallography

Data for both salts **1** and **2** (Table 1) were collected on a Kuma KM-8 diffractometer with a CCD area detector and silicon monochromatic synchrotron radiation ($\lambda = 0.53378 \text{ \AA}$). Crystals of **1** and **2** were measured at room temperature in a glass-capillarity, which was partially filled with mother liquors. All structures were solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares methods on F^2 using the SHELXTL software.¹⁹

All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters for **1**.

In compound **2**, the non-hydrogen atoms of the supramolecule were refined with anisotropic parameters, and the oxygen atoms of solvent water were refined isotropically. The hydrogen bond network between the solvent water molecules is slightly disordered by a high mobility of the water molecules. Therefore, the isotropic temperature factors are around 3-8 times higher than for the supramolecule. Hydrogen atoms were calculated and refined isotropically by using a riding model for the bipyridine ligands in both structures. They were omitted at the water molecules.

Further crystallographic data have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication n°. CCDC reference numbers CCDC-..... for **1** and CCDC-.... for **2**. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [fax: (+44) 1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk].

See also <http://www.rsc.org/suppdata/...> for the crystallographic data files in cif formats.

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. M. is grateful to the Generalitat de Catalunya for a predoctoral grant. D.M. is enrolled in the PhD program of the Universitat Autònoma de Barcelona.

References

- 1 B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 1629; M. Zaworotko, *Chem. Commun.*, 2001, 1; M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3052..
- 2 O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.*, 1998, **31**, 474.
- 3 R. Robson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3735.
- 4 A. Nangia, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2001, **5**, 115..
- 5 P. J. Langlely, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.*, 1999, **28**, 279.
- 6 B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science*, 2001, **291**, 1021; B. Chen, M. Eddaoudi, T. M. Reineke, J. W. Kampf, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11559; O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature*, 1995, **378**, 703.
- 7 B. Rather, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, 2003, 830; S. A. Bourne, J. Lu, B. Molton, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, 2001, 861; P. Losier, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1996, **35**, 2779;
- 8 N. Guillou, C. Livage, W. van Beek, M. Nogués, G. Férey, *Angew. Chem.*, 2003, **42**, 644; K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey,

- Angew. Chem Int. Ed.*, 2002, **41**, 281; K. Barthelet, D. Riou, G. Férey, *Chem. Commun.*, 2002, 1492.
- 9 R. Kitaura, K. Senji, G. Akiyama, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 428; S. Noro, R. Kitaura, M. Kondo, S. Kitagawa, T. Ishi, H. Matsuzaka, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 2568; K. Uemura, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Fukui, R. Kitaura, H. Chang, T. Mizutani, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 3587.
 - 10 G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science*, 2002, **298**, 1762
 - 11 B. F. Abrahams, M. Maylan, S. D. Orchald, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 1848.
 - 12 P. J. Langley, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* 1999, **28**, 279; M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, **39**, 3052; A. Nangia, *Curr. Opin. Solid State Mater Sci.* 2001, **5**, 115; G. R. Desiraju, *Curr. Opin. Solid State Mater Sci.* 1997, **2**, 451.
 - 13 V. C. Russel, C. C. Evans, W. Li, M. D. Ward, *Science* 1997, **276**, 575; K. Kobayashi, T. Shirasaka, A. Sato, E. Horst, N. Furukawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, **38**, 3483; K. Biradha, D. Dennis, V. A. MacKinnon, C. V. K. Sharma, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 11894; Y. H. Kiang, S. Lee, Z. Xu, W. Choe, G. B. Gardner, *Adv. Mater.* 2000, **12**, 767.
 - 14 D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, N. Domingo, K. Wurst, G. Vaughan, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed.* Submitted.
 - 15 D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, N. Domingo, K. Wurst, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.* Pending of publication.
 - 16 D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, N. Domingo, K. Wurst, M. Cavallini, F. Biscarini, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana, *Nature Mat.* 2003, **2**, 195.
 - 17 M. Ballester, *Acc. Chem. Res.* 1985, **12**, 380.
 - 18 S. V. Kolotuchin, P. A. Thiessen, E. E. Fenlon, S. R. Wilson, C. J. Loweth, S. C. Zimmerman, *Chem. Eur. J.* 1999, **5**, 2537, and references therein.
 - 19 G. M. Sheldrick: SHELXL-97, Program for Crystal Structure refinement, University of Göttingen, Germany 1997.

Capítol 3

Materials Magnètics

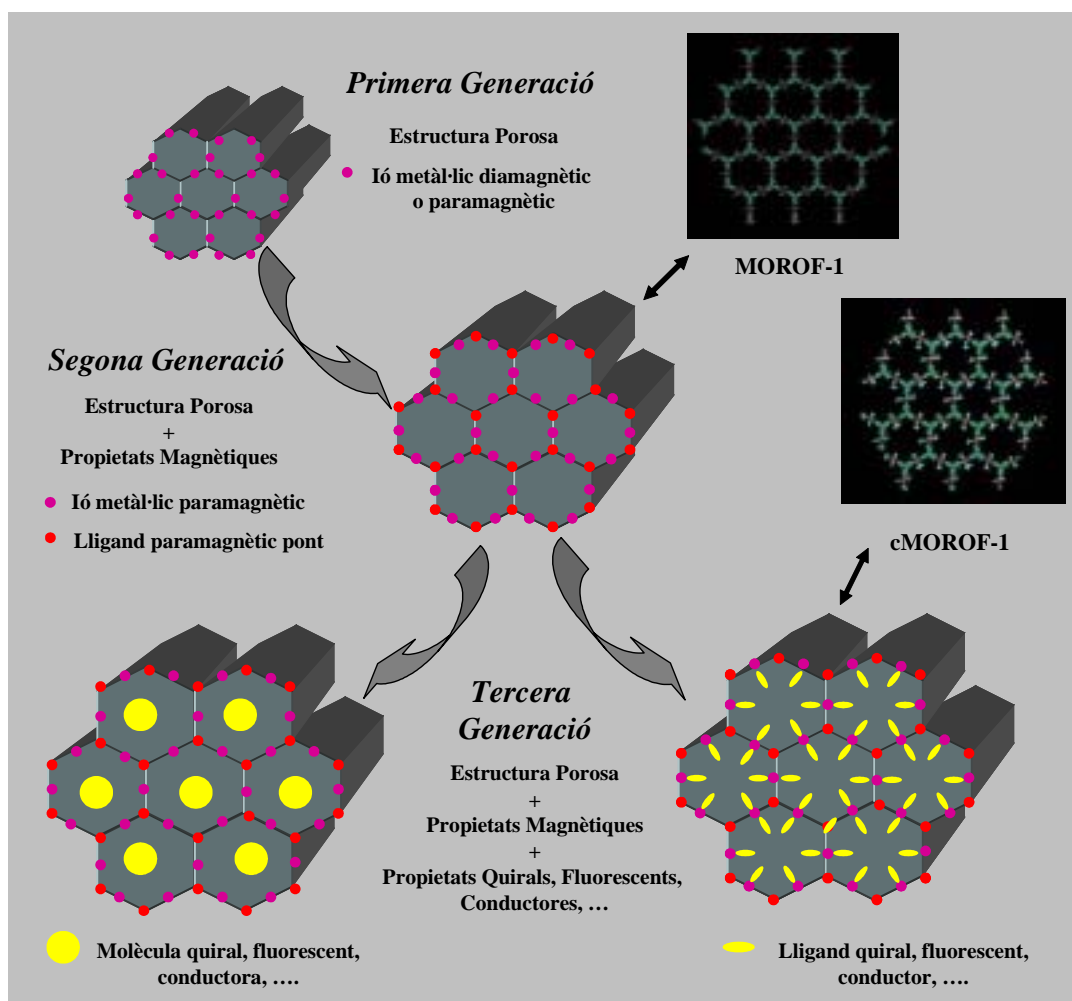
Multifuncionals

Una de les aplicacions més innovadores i actuals dels materials porosos és la introducció de substàncies amb propietats específiques, com conductivitat o magnetisme, en el seu interior, originant uns nous materials híbrids, els quals no tan sols mantenen les propietats físiques de les substàncies absorbides, sinó que, a més, presenten un increment espectacular de la seva estabilitat i rigidesa. En definitiva, aquests materials porosos s'utilitzen com a matrius protectores, evitant que les substàncies absorbides quedin exposades a l'ambient. Adoptant aquesta mateixa idea, també es pot plantejar la possibilitat d'utilitzar els materials moleculars porosos sintetitzats en aquest treball, els quals ja compartien característiques zeolítiques i magnètiques, com a matrius per incorporar noves espècies en el seu interior. Es tractaria, doncs, d'introduir espècies que aportin propietats diferents, i així generar una tercera generació de materials moleculars porosos, els quals poden ser catalogats com a una nova família de **Materials Moleculars Magnètics Multifuncionals**.

Fins aquests moments, les aproximacions per obtenir materials multifuncionals s'han basat en la construcció de sòlids híbrids formats per dues xarxes moleculars, que interaccionen dèbilment a través d'interaccions intermoleculars, de manera que cadascuna d'aquestes xarxes introdueixi una propietat diferent en el material final. Una altra aproximació, derivada de la primera, ha consistit en intentar aproximar el màxim possible aquestes xarxes perquè interaccionin fortament entre sí, o fins i tot, perquè s'uneixin de tal manera que acabin formant una sola xarxa. Ambdues aproximacions han aportat notables innovacions dins el món dels materials moleculars multifuncionals. Entre elles, cal destacar l'obtenció de sals radicals del donador BEDT-TTF i derivats amb diversos anions moleculars, els quals combinen les propietats de conductivitat i magnetisme. Alguns dels exemples que se n'han derivat són els conductors metàl·lics paramagnètics i els superconductors paramagnètics (P. Day i col.¹, Kobayashi i col.²) o els conductors metàl·lics ferromagnètics (Coronado i col.³). Dins la categoria de materials multifuncionals, també cal ressaltar els materials magneto-quirals (Rikken i col.⁴, Veciana i col.⁵).

Així doncs, la introducció d'espècies noves amb una certa propietat interessant (òptica, conductivitat, quiral, ...) dins d'un sistema porós magnètic pot ser considerada com una aproximació alternativa cap al disseny d'una nova generació de **Materials Moleculars Magnètics Multifuncionals**. Dues són les possibles estratègies a seguir per a la seva formació (Esq. 19). En primer lloc, l'absorció o inclusió de noves molècules dins l'estructura porosa magnètica. I en segon lloc, la interacció directa a través d'enllaços de coordinació de noves molècules en l'estructura metal·lògica. En definitiva, la principal diferència entre ambdues propostes és el diferent grau d'interacció d'aquestes noves espècies introduïdes amb l'estructura molecular porosa. Així doncs, la primera proposta es basa en intentar introduir les noves substàncies via absorció dins l'estructura molecular porosa prèviament formada. No obstant, un resultat similar també s'obtingria en incorporar dita substància en el procés de formació d'aquesta estructura porosa, formant una espècie de complex d'inclusió. Per altra banda, la segona proposta, molt més complexa sintèticament, es fonamenta en la integració de la nova substància en l'estructura molecular porosa. Per a dur-ho a terme, existeix la possibilitat de substituir els lligands secundaris, és a dir, els lligands que no participen directament en la formació de l'estructura porosa, per lligands similars que aportin una nova propietat al sistema. Es tracta, doncs, de modificar lleugerament la composició del sistema porós escollit, sense produir grans canvis estructurals i, així, introduir noves propietats sense modificar en excés les propietats ja existents. Aquesta interacció directa amb l'estructura porosa s'espera que, en un

futur, pugui donar bons resultats fins i tot a l'hora de buscar el sinergisme entre el magnetisme existent en l'estructura porosa i les noves propietats introduïdes.



Esq. 19. Resum esquemàtic de l'aproximació seguida en aquesta Tesi Doctoral fins arribar a la síntesi de materials moleculars magnètics multifuncionals, seguint, en aquest cas, la segona estratègia proposada.

En aquesta Tesi Doctoral, s'ha volgut realitzar una primera incursió en la síntesi d'aquests **Materials Moleculars Magnètics Multifuncionals**, aplicant aquestes noves idees esmentades anteriorment. Per aconseguir aquest propòsit, es va seguir la segona proposta. Seguint les premisses exposades, es va intentar modificar la composició del material MOROF-1, substituint sintèticament un dels lligands considerats secundaris, en concret la molècula de piridina, per una altra molècula de piridina, que conté un grup quiral i, així, obtenir un material molecular porós magnètic i quiral. La síntesi d'aquest nou material es va dur a terme tal i com s'havia efectuat pel sistema MOROF-1, canviant únicament la piridina per la corresponent piridina quiral (Esq. 20). D'aquesta reacció, es va obtenir un nou sistema metal·lorgànic, el qual es va anomenar cMOROF-1 (*Chiral Metal-Organic Radical Open-Framework*), isoestructural al material patró MOROF-1 (veure Capítol 2, apartat 2.2.2.1). Així, aquest nou sistema presenta una estructura

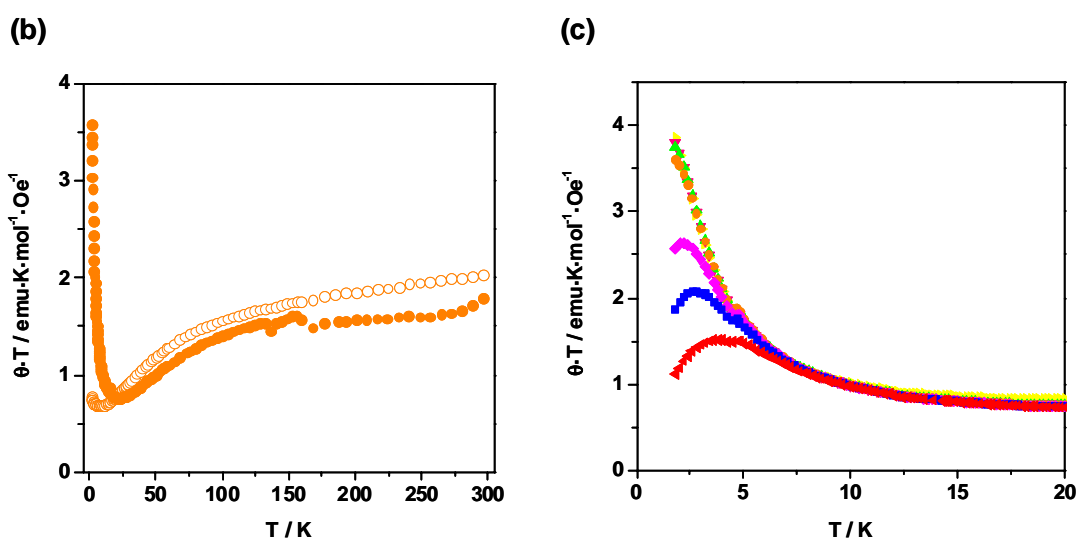
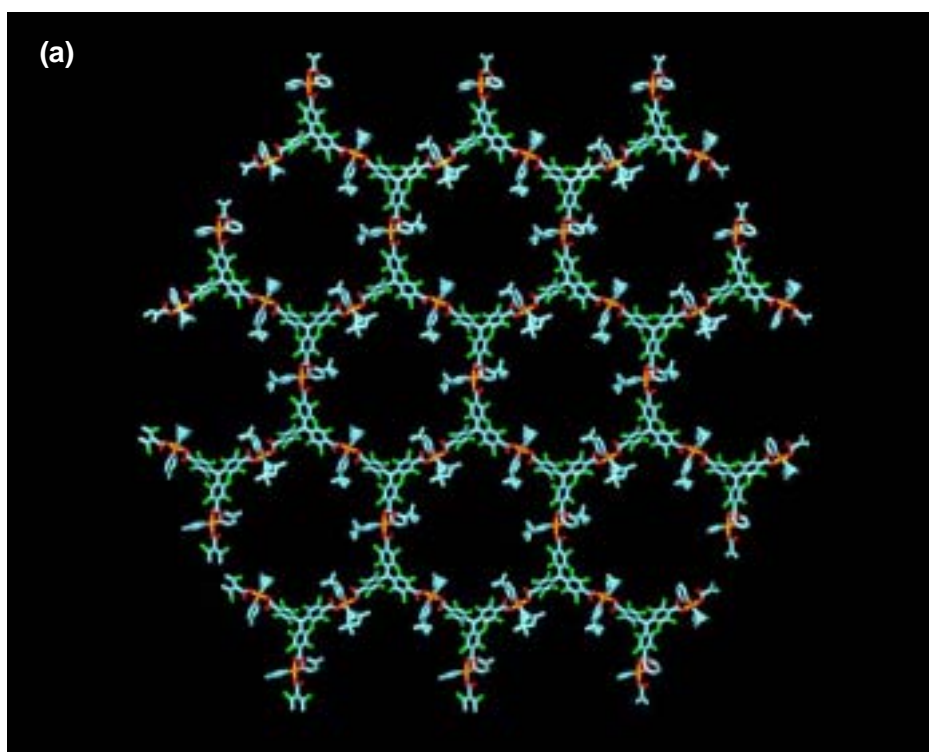
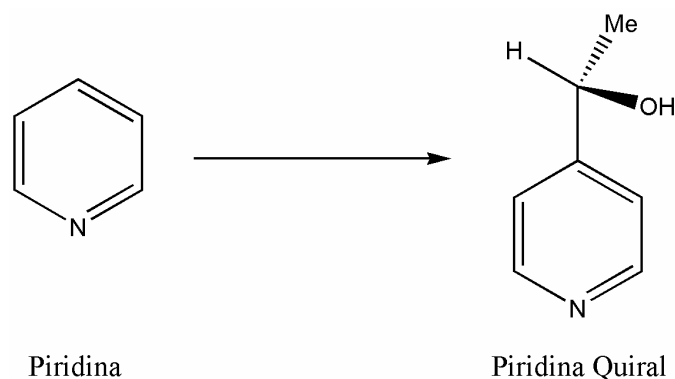


Fig. 52. (a) Estructura porosa del sistema CMOROF-1, on s'aprecia que, malgrat que l'estructura és idèntica a la del sistema MOROF-1, aquesta presenta tota una sèrie de grups quirals delimitant els canals monodimensionals. Degut a la voluminositat d'aquests grups, les dimensions dels canals disminueixen fins assolir uns valors de $16 \times 12 \text{ \AA}$, en front dels $31 \times 28 \text{ \AA}$ que presentava el material MOROF-1. (b) i (c) Mostra de les mesures magnètiques efectuades del sistema CMOROF-1, demostrant que es mantenen les excel·lents propietats magnètiques. En concret, es mostra (b) el producte $\theta \cdot T$ vers T pel material CMOROF-1 a $H=1000 \text{ Oe}$ (●, CMOROF-1 cristal·lí en contacte amb dissolvent; ○, CMOROF-1 evacuat), i (c) valor del producte $\theta \cdot T$ vers T pel material CMOROF-1 cristal·lí en contacte amb dissolvent a diferents camps magnètics (●, 10000; ○, 5000; ▲, 3000; ▼, 1000; ◆, 500; ◆, 300; ◆, 100 Oe).



Esq. 20. Piridina quiral utilitzada en la síntesi del sistema CMOROF-1.

idèntica a la del seu homòleg, on la introducció d'una molècula de piridina més voluminosa no afecta la seva estructura global. Aquest fenomen s'atribueix, principalment, al volum buit dels canals, els quals faciliten la introducció d'espècies voluminoses sense necessitat de produir canvis en l'estructura. Únicament, es disminueixen les dimensions dels canals resultants, obtenint-se, en aquest cas, canals monodimensionals de 15.6 x 12.1 Å (Fig. 52a). D'aquesta manera, s'obté un material que presenta les mateixes propietats que el compost inicial patró, però que a més incorpora la quiralitat com una segona propietat.

Així, en mesurar les propietats estructurals, tal com la transformació estructural reversible en contacte amb metanol i etanol, i les propietats magnètiques (Fig. 52a i b), es van obtenir uns resultats gairebé idèntics als observats en el sistema MOROF-1. A més, tal i com s'havia efectuat per aquest sistema, també es va sintetitzar un complex mononuclear de Cu^{II} anàleg a **75**, pentacoordinat amb dos radicals PTMMC, dues molècules de piridina quiral i una molècula d'etanol. Amb ell, es va comprovar que la naturalesa i magnitud de la interacció magnètica entre el metall i el radical no variava. La interacció magnètica calculada a partir de l'ajust amb l'equació A (veure Capítol 2, apartat 2.1.1.3) va donar un valor de la interacció de -24.7 K.

Queda demostrat, per tant, que el sistema cMOROF-1 manté totes les propietats intrínseques del sistema MOROF-1, però, a més, incorpora la quiralitat en la seva estructura. En efecte, la substitució de les molècules de piridina per les molècules de piridina quiral, provoca que els grups quirals quedin encarats cap a l'interior dels canals monodimensionals. D'aquesta manera, es generen uns canals que es poden qualificar com a quirals, doncs sis grups quirals dibuixen els seus límits (Fig 52a). Aquest resultat obre la possibilitat de que aquest material es pugui utilitzar per separar espècies enantiopures. En aquest sentit, pròximament es pretén avaluar la potencialitat d'aquest nou material per absorbir selectivament molècules enantiomèriques. De totes maneres, tot i estar en un estat molt inicial, queda explícit la validesa d'aquesta nova aproximació per obtenir nous *Materials Moleculars Magnètics Multifuncionals* que, com en aquest cas, presentin propietats molt interessants.

Referències

- [1] M. Kurmoo, A. W. Graham, P. Day, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, J. M. Caulfield, J. Singleton, L. Ducasse, P. Guionneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12209.
- [2] (a) H. Kobayashi, H. Tomita, T. Naito, A. Kobayashi, F. Sakai, T. Wanabe, P. Cassoux, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 368; (b) S. Uji, H. Shinagawa, T. Terashima, T. Yakabe, Y. Terai, M. Takumoto, A. Kobayashi, H. Tanaka, H. Kobayashi, *Nature* **2001**, *410*, 908.
- [3] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, V. Laukhin, *Nature* **2000**, *408*, 447.
- [4] G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature* **1997**, *390*, 493.
- [5] M. Minguet, D. Luneau, E. Lhotel, V. Villar, C. Paulsen, D. B. Amabilino, J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 586.

Conclusions

En aquest treball s'ha assolit satisfactòriament el principal objectiu proposat inicialment sobre l'obtenció de materials moleculars que combinin una estructura porosa amb propietats magnètiques d'interès. D'aquesta manera, com a conclusions globals de la Tesi Doctoral presentada en aquesta memòria, podem dir que:

- 1) S'ha desenvolupat una nova metodologia sintètica per l'obtenció dels radicals PTMDC i PTMTC, que són, juntament amb el radical PTMMC, els radicals de partida escollits per obtenir els materials proposats, i els quals estan funcionalitzats amb un, dos i tres grups carboxílics.
- 2) L'ús d'aquests radicals com a blocs moleculars paramagnètics enllaçats per ponts d'hidrogen ha permès l'obtenció dels primers materials moleculars purament orgànics porosos i magnètics, els quals són estables en absència de dissolvent i presenten una elevada estabilitat tèrmica (275 °C). Així, l'empaquetament del radical PTMDC forma un material molecular paramagnètic (POROF-1) amb una estructura composta per nanocontenidors moleculars hidrofòbics de fins a 1 nm de diàmetre connectats a través de finestres hidrofíliques de 5 Å. D'altra banda, el radical PTMTC forma un segon material purament orgànic porós (POROF-2), el qual s'ordena ferromagnèticament.
- 3) Aquests radicals PTM funcionalitzats amb grups carboxílics també actuen com a lligands paramagnètics pont, permetent l'obtenció de materials moleculars metal·lorgànics amb una estructura porosa amb canals de grans dimensions (≈ 1.5 nm) i propietats magnètiques d'interès. En especial, el material MOROF-1 presenta uns canals extraordinàriament grans, de l'ordre de 3 nm, ordenament magnètic i un comportament semblant al d'una esponja molecular; conferint-li unes bones característiques per poder actuar com a sensor de dissolvents com el metanol o l'etanol.
- 4) S'ha demostrat la viabilitat de l'ús d'aquests nous materials moleculars porosos i magnètics com a materials de partida per la formació de materials moleculars multifuncionals. Aplicant aquesta aproximació, s'ha aconseguit sintetitzar un material molecular porós que combina canals formats per parets amb diversos grups quirals i propietats magnètiques d'interès.

En definitiva, els resultats obtinguts en el transcurs d'aquesta Tesi Doctoral han obert la porta al *disseny d'uns nous materials moleculars purament orgànics porosos i magnètics, a l'igual que a materials moleculars metal·lorgànics amb estructures poroses que combinin canals de grans dimensions amb propietats magnètiques.*