



---

# Instituto Politécnico Nacional

Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y  
Tecnología Avanzada Unidad Legaria.

---

## “Estudio de materiales magnéticos de baja dimensionalidad ”

Tesis que para obtener el grado de Doctorado en Tecnología  
Avanzada Presenta:

**Marlene González Montiel**

Directores de Tesis: **Prof. Dr. Edilso Reguera Ruíz**  
**Prof. Dr. Marcelo Knobel**

Fecha: **2014**

A decorative graphic in the bottom right corner of the page, featuring a large, stylized gear with a white outline and a dark red fill, set against a circular background with a gradient from light to dark red.



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 12:00 horas del día 3 del mes de Diciembre del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis titulada:

"ESTUDIO DE MATERIALES MAGNÉTICOS DE BAJA DIMENSIONALIDAD"

Presentada por el alumno:

GONZALEZ  
Apellido paterno

MONTIEL  
Apellido materno

MARLENE  
Nombre (s)

Con registro: 

A	1	0	0	0	5	7
---	---	---	---	---	---	---

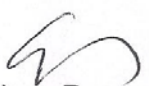
aspirante de:

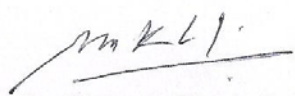
DOCTORADO EN TECNOLOGÍA AVANZADA

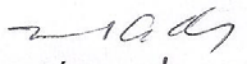
Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

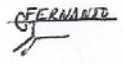
### LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

  
Dr. Edilso Francisco Reguera Ruiz

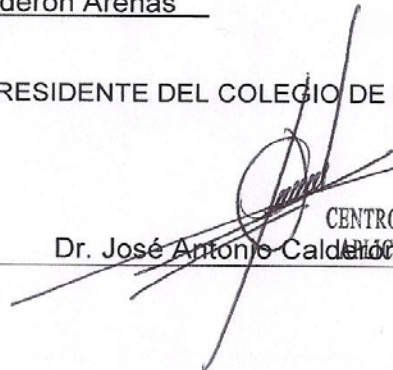
  
Dr. Marcelo Knobel

  
Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

  
Dr. Fernando Trejo Zarraga

  
Dr. José Antonio Calderón Arenas

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

  
Dr. José Antonio Calderón Arenas  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA  
Y TECNOLOGÍA AVANZADA  
DEL I.P.N.






**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México, D.F. el día 3 del mes de DICIEMBRE del año 2013, el (la) que suscribe MARLENE GONZALEZ MONTIEL alumno(a) del Programa de DOCTORADO EN TECNOLOGÍA AVANZADA, con número de registro A100057, adscrito(a) al CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA (CICATA-LEGARIA), manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) Dr. Edilso Francisco Reguera Ruíz y el Dr. Marcelo Knobel cede los derechos del trabajo titulado ESTUDIO DE MATERIALES MAGNÉTICOS DE BAJA DIMENSIONALIDAD, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones: maglerne@gmail.com . Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

  
\_\_\_\_\_  
Marlene González Montiel

*A todos los héroes desconocidos de todas  
las áreas del conocimiento que no fueron  
corrompidos por intereses individuales.*

# Índice

Agradecimientos	I
Resumen	III
Abstract	IV
Introducción	1
Capítulo 1. Estado del Arte	4
1.1. Conceptos básicos de magnetismo	4
1.1.1 Relaciones relevantes y unidades	4
1.1.2 Comportamiento magnético	5
1.1.3 Comportamiento magnético de los materiales	6
1.1.4 Clasificación de los materiales magnéticos	10
1.2. Magnetos inorgánicos y orgánicos	11
1.3. Magnetos ensamblados vía moléculas. Naturaleza del orden magnético en materiales moleculares	12
1.4. Comportamiento magnético en materiales moleculares. Particularidades	13
1.4.1 Origen del comportamiento cooperativo magnético en materiales ensamblados vía moléculas	18
1.4.1.1 Intercambio ferromagnético intramolecular por orbitales ortogonales - Regla de Hund	20
1.4.1.2. Interacción de configuración para determinar el canje dominante Ferro o antiferromagnético	21
1.4.1.2.1 Excitaciones intramoleculares (Polarización de espín)	21
1.4.1.2.2 Excitaciones de especies intermoleculares	22
1.4.1.2.3 Intercambio a través del espacio (Dipolo-Dipolo)	22

## 1.5. Progresos en los materiales magnéticos ensamblados vía moléculas \_23

Capítulo 2. Parte experimental _____	24
2.1. Los bloques inorgánicos y orgánicos utilizados. Propiedades de estos_25	
2.1.1 Metales de Transición _____	25
2.1.2. Cianometalatos _____	27
2.1.3 Ligantes orgánicos _____	30
2.1.3.1 Piridinas _____	32
2.1.3.1.1 Derivados de piridina _____	33
2.1.3.1.2 Diazinas (Piridazina, Pirimidina y Pirazina) _____	34
2.1.3.2 Imidazol y derivados _____	34
2.1.3.3 1M2P (1-metil-2-Pirrolidona) _____	35
2.2. Acerca de la síntesis de los materiales híbridos onorgánico-orgánicos estudiar _____	36
2.2.1. Aspectos generales considerados para todas las síntesis _____	36
2.2.2. Síntesis de $T(L)_2[Ni(CN)_4]$ , donde T=Co, Ni y Mn y L=Piridina (Py) y Piridazina (Pyz) _____	36
2.2.3. Síntesis de $T(L)_2[Ni(CN)_4]$ , donde T=Co, Ni y Mn y L= Pym, Pdz y derivados de Piridina _____	36
2.2.4. Síntesis de $T(Im)_2[Ni(CN)_4]$ y $T(ImD)_2[Ni(CN)_4]$ , donde T= Fe, Co y Ni, Im= Imidazol y ImD=2-etil-imidazol(EtIm), 2-metil-imidazol (Melm) y benzimidazol (BzIm) _____	37
2.2.5. Síntesis de $T(1m2p)_2[Ni(CN)_4]$ , donde T=Co, Ni y Mn, 1m2p=1-metil-2-pirrolidona _____	37
2.3. Técnicas de caracterización. Condiciones experimentales _____	37
2.3.1 Espectroscopía IR _____	38
2.3.2 Espectroscopía UV-Vis _____	38
2.3.3 Difracción de Rayos X (D-RX) _____	38

2.3.4	Termogravimetría (TG)	39
2.3.5	Medidas de magnetización	39
2.3.5.1	Magnetometría SQUID (Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica)	40
2.4.	Medidas magnéticas	40
2.4.1	Curvas de Magnetización Vs Temperatura (ZFC-FC)	40
2.4.2	Lazos de Histerésis, curvas de Magnetización Vs Campo aplicado	41
Capítulo 3. Resultados y discusión		42
3.1.	Generalidades comunes en todas las familias de sólidos sintetizados	43
3.1.1	Naturaleza de todos los sólidos sintetizados	43
3.1.2	Aspectos comunes en la difracción de Rayos X de todos los sólidos sintetizados	44
3.1.3	Propiedades magnéticas comunes en todos los sólidos sintetizados	45
3.2.	Materiales híbridos $T(\text{Im})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ y $T(\text{ImD})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , donde T= Fe, Co y Ni, Im= Imidazol y ImD=2-etil-imidazol(EtIm), 2-metil-imidazol (MeIm) y benzimidazol (BzIm)	45
3.2.1	Materiales híbridos $T(\text{Im})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , donde T= Fe, Co y Ni	45
3.2.1.1	Naturaleza de los sólidos híbridos formados	45
3.2.1.2	Difracción de Rayos-X	48
3.2.1.3	Propiedades magnéticas	51
3.2.1.4	Conclusiones parciales	56
3.2.2	Materiales híbridos $T(\text{ImD})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , donde T= Fe, Co y Ni, Im= Imidazol y ImD=2-etil-imidazol(EtIm), 2-metil-imidazol (MeIm) y benzimidazol (BzIm)	57
3.2.2.1	Naturaleza de los sólidos híbridos formados	57
3.2.2.2	Cálculo de los momentos dipolares y cuadrupolares de los derivados de imidazol	61

3.2.2.3. Difracción de Rayos-X _____	62
3.2.2.4 Propiedades magnéticas _____	66
3.2.2.4.1 Acoplamiento $\pi$ - $\pi$ y enlace de coordinación ligante-metal _____	68
3.2.2.5 Conclusiones parciales _____	70
3.3. Materiales híbridos $T(1m2p)_2[Ni(CN)_4]$ , donde T= Mn, Co y Ni y 1m2p= 1-metil-2-pirrolidona _____	71
3.3.1 Naturaleza de los sólidos híbridos formados _____	71
3.3.2 Difracción de Rayos-X _____	75
3.3.2.1 Cambios inducidos por coordinación en 1-metil-2-pirrolidona _____	77
3.3.3 Medidas magnéticas _____	79
3.3.4 Conclusiones parciales _____	82
3.4. Materiales híbridos $Mn(PyD)_2[Ni(CN)_4]$ , donde PyD = Piridina (Py), Iodo-Piridina (I-Py), Bromo-Piridina (Br-Py), Pirimidina (Pym), Piridazina (Pdz) y Pirazina (Pz) _____	83
3.4.1 Naturaleza de los sólidos híbridos formados _____	83
3.4.2 Estructura Cristalina _____	87
3.4.3 Medidas magnéticas _____	90
3.4.3.1 Estado Paramagnético _____	90
3.4.3.2 Reversión de espín _____	90
3.4.3.3 Lazos de Histerésis _____	93
3.4.5 Conclusiones parciales _____	95
Conclusiones _____	96
Perspectivas _____	97
Bibliografía _____	98



## Agradecimientos

Mi reconocimiento y gratitud a mis asesores de Tesis, el Dr. Edilso Reguera Ruiz y el Dr. Marcelo Knobel por su orientación y ayuda otorgada a lo largo del desarrollo de mi proyecto de tesis.

A la Dra. Ana Adela Lemus Santana por su paciencia, ayuda y orientación en la parte química, sintética e interpretativa de los materiales analizados.

A los profesores y colegas del Laboratorio LMBT (Laboratorio de Materiales y Bajas Temperaturas) del IFGW (Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP) el Dr. Kleber Roberto Pirota, la Dra. Fanny Berón, el Dr. Diego Muraca y el Dr. Luiz Oliveira por su amabilidad, orientación, adiestramiento, paciencia, experiencias y debates en la parte magnética, de bajas temperaturas, así como del uso y montaje adecuados en la magnetometría SQUID.

Al Dr. Joelis Rodríguez Hernández por su ayuda y adiestramiento en la parte de determinación y refinamiento estructural a través de DRX y HDRX en el LNLS (Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón).

A los profesores sinodales por tomarse el tiempo y dedicación para brindar las correcciones, discusiones y modificaciones necesarias para el mejoramiento de esta tesis.

Al personal administrativo y técnico del CICATA, especialmente a Leticia Cardona, Laura Vega y Pablo Méndez por facilitarme el llenado de trámites burocráticos tanto en México, como durante mi estancia en el extranjero.

A toda mi familia por siempre estar conmigo a pesar de la distancia, por apoyarme, soportarme y respetarme en todas mis elecciones y decisiones, siempre aconsejándome de la mejor manera, dando pauta a reflexiones internas para mi mejora como persona generadora de conocimiento.

A mis amigas y colegas de maestría y doctorado María del Carmen Téllez y Elba Ronquillo que me han dado su apoyo, confianza, amistad y honestidad a través de todos estos años de evolución cognitiva no solo en las áreas técnicas sino también en las humanas.

A todos mis amigos y colegas de todas las áreas del conocimiento, por su apoyo, amistad, confianza y por la ayuda que me han brindado para mejorar y abstraer muchas cosas de las que no tenía conciencia.

A todos los contribuyentes y trabajadores mexicanos que con sus impuestos pagaron mi beca y estancia en el extranjero, a los cuales espero retribuirlos con lo que pueda llegar a generar (tecnológicamente hablando) intentando que sea accesible para todos, o bien retribuyéndolos con

clases y divulgación de lo aprendido (gracias a su apoyo económico) a la mayor parte de la población posible.

Al CONACyT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) y a los proyectos PIFI (Programa Institucional de Formación de Investigadores) por el apoyo económico recibido a través de ellos.

Al gobierno y pueblo brasileño por haberme permitido pasar casi la mitad de mi doctorado en su hermoso país y haberme permitido conocer su cultura, raíces, conocimiento y sobre todo amistades que espero se conserven por mucho tiempo.

Al LNLS (Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, Brasil) por permitirme el acceso a sus instalaciones para el uso de las líneas de Rayos X de alta resolución a diferentes temperaturas.

A los que decidan leer esta tesis y obtén por divulgar o mejorar alguno de los datos aquí contenidos.

## Resumen

El objeto de estudio de esta tesis doctoral son materiales híbridos orgánico-inorgánicos sintetizados a partir de láminas de tetracianoniquelato del tipo T  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , donde en general, T= Mn, Fe, Co y Ni, en cuyas regiones interlaminares se incorporaran moléculas huésped orgánicas ligantes L del tipo hetero-anillo (L= Imidazol, derivados de Imidazol, Piridinas, derivados de piridinas y 1-metil-2-pirrolidona) con la finalidad de modificar sus propiedades magnéticas cooperativas en el enrejado tridimensional resultante.

El objetivo general de esta tesis es sintetizar y caracterizar a estos materiales magnéticos híbridos tridimensionales con el propósito de obtener magnetos híbridos ensamblados vía moléculas. El compuesto tridimensional se obtiene a través de la coordinación axial de los nitrógenos piridínicos de ligantes nitrogenados al metal T (excepto en el caso de la 1m2p, donde la coordinación se lleva a cabo a través del oxígeno del grupo C-O). El enrejado tridimensional (3D) resulta de la formación de *pseudo*-pilares entre las láminas por interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre las moléculas orgánicas vecinas y estas interacciones determinan las propiedades magnéticas de largo alcance del material. Para alcanzar tal objetivo, se establecieron rutas sintéticas variadas, tomando como referencia los trabajos de materiales laminares pilareados ya reportados y mejorados por el grupo de trabajo. Las técnicas de análisis y caracterización utilizadas fueron: espectroscopias infrarroja y ultravioleta-visible, análisis termogravimétrico, difracción de rayos X en polvos en modo normal y en alta resolución y medidas de propiedades magnéticas.

Los sólidos híbridos sintetizados se dividieron en cuatro series: 1) Imidazol, 2) derivados de imidazol, 3) 1-metil 2-pirrolidona y 4) piridinas, diazinas y derivados de piridinas. En las primeras tres series se dejó invariante al ligante y se modificó al ión metálico  $T^{+2}$ , mientras que para la última serie se dejó invariante al ión metálico  $\text{Mn}^{+2}$  y se varió al ligante.

En general, en todas las series se observan tendencias similares tales como: el ordenamiento en sus estructuras cristalinas (la mayoría presentan celdas cristalinas monoclinicas y ortorrómbicas), leves corrimientos en las bandas de absorción en espectroscopia IR referentes al acoplamiento del ión metálico coordinado axialmente con el ligante, ausencia de agua de coordinación o débilmente ligada en el enrejado poroso que se forma, bandas de absorción en la región UV referentes a la coordinación del ligante con el ión metálico así como algunas transiciones d-d permitidas por espín. Sin embargo, dentro de cada serie se observan tendencias propias del ligante o del metal elegido, cuya percepción es más evidente al medir las propiedades magnéticas de estas. Los resultados de este estudio dieron lugar a cuatro artículos publicados en revistas JCR y se encuentran en preparación otros tres.

## Abstract

The matter under study in this doctoral thesis is a family of hybrid inorganic-organic solids formed by the intercalation of organic heterocyclic molecules (L=imidazole, imidazole derivatives, pyridines, pyridine derivatives and 1-methyl-2-pyrrolidone) in tetracyanonickelate layered compounds,  $T [Ni(CN)_4]$ , where  $T=Mn, Fe, Co$  and  $Ni$ , in order to evaluate the cooperative magnetic properties for the resultant tridimensional framework.

The overall objective of this thesis is the synthesis and characterization of tridimensional hybrid inorganic-organic materials as molecular based magnets. The tridimensional compound is achieved through the axial coordination of piridinic nitrogens bonded to the  $T$  metal (except in case of  $1m2p$ , where the coordination goes through the C-O oxygen). The  $\pi$ - $\pi$  interactions between the organic neighbors molecules incorporated through the layers enables the formation of a tridimensional lattice (3D); such interactions define the long range magnetic properties in the whole material. The hybrid solids to be studied were prepared by using different synthetic routes already established in the research group. The analysis and characterizations techniques used were: infrared and UV-Vis spectroscopies, thermogravimetric analysis, normal and high resolution X-ray powder diffraction and evaluation of their magnetic properties.

The synthesized hybrid solids where divided in four series: 1) imidazole, 2) imidazole derivatives, 3) 1-metil-2-pyrrolidone and 4) pyridines, dyazines and pyridine derivatives. The three former ones maintained the ligand invariable but modifying the metallic ion  $T^{+2}$ , while for last one we kept the  $Mn^{+2}$  metal ion invariable and the ligand variable.

In general, the whole series shown similar tendencies such as: they crystallize with analogue unit crystal cells, orthorhombic or monoclinic, slight displacements in the IR absorption bands related to the axial coordinated metallic ion through the ligand, absence of coordinated or weak bonded water molecules in the resulting porous lattice, UV absorption bands concerned to the metal-ligand coordination as well as some d-d spin allowed transitions. Nevertheless, within the series we found localized tendencies related with the involved ligand or metal, whose perception is more evident by their magnetic properties. The results of those studies gave four JRC published papers and another three ones under study.

## Introducción

Los magnetos, o imanes, han cautivado a nuestros antepasados tanto en el área teórica como en la aplicada, dado que estos posiblemente fueron unos de los primeros ejemplos de tecnología, ya que los chinos, gracias a sus observaciones, le dieron uso como brújula aprovechando el descubrimiento de las piedras de magnetita efectuado por los griegos.

Los materiales magnéticos se fueron perfeccionando e identificando junto con la evolución de la sociedad. El ordenamiento de la Tabla Periódica, por ejemplo, permitió tener un primer panorama de los materiales con comportamientos similares. Lo anterior concedió, entre otras muchas propiedades físico-químicas, reconocer aquellos metales de transición con ordenamiento magnético intrínseco debido a su espín y a lantánidos con ordenamiento magnético causado por su acoplamiento espín-órbita. Una vez reconocidos los elementos con “magnetismo espontáneo”, se pudieron llevar a cabo análisis y estudios para intentar explicar y explotar sus comportamientos.

Más tarde, gracias a los esfuerzos interdisciplinarios de físicos, químicos e ingenieros de materiales, se propuso el estudio de las propiedades magnéticas en materiales orgánicos, los cuales, en contraste con los inorgánicos, deben poseer al menos un sitio de espín localizado en un orbital *s* o *p*. Lo anterior derivó en la obtención de materiales orgánicos y poliméricos cuyo ordenamiento magnético es generalmente de corto alcance (uni- y bidimensional), débil y se percibe a muy bajas temperaturas.

En nuestros días, aun no se entienden del todo los procesos que permiten ordenamiento magnético a nivel molecular. Esto se puede deber a que el fenómeno magnético es un efecto puramente cuántico sin análogo clásico y su tratamiento matemático depende de muchos factores, que al ser considerados, complican su análisis y tiempo de compilación.

Actualmente se están estudiando los materiales magnéticos con mezclas de atributos, entre los cuales cabe destacar a los materiales ensamblados vía moléculas, orgánicos, híbridos orgánico-inorgánicos y poliméricos, cuyas combinaciones de propiedades magnéticas están permitiendo la fabricación de nuevos materiales con efectos muy interesantes desde el punto de vista del magnetismo molecular y también para posibles aplicaciones futuras de materiales híbridos magneto-eléctricos, magneto-ópticos, de almacenamiento de datos, etc.

Es por eso que esta tesis se orienta al estudio de materiales híbridos orgánico-inorgánicos ensamblados vía moléculas, concentrándonos en el análisis experimental de comportamientos, siguiendo los objetivos e hipótesis planteados a continuación:

## **Objetivos:**

### **General:**

Sintetizar y caracterizar materiales magnéticos híbridos (orgánico-inorgánicos) con fórmula:  $T(L)_2[Ni(CN)_4]$ , donde en general  $T = Fe, Co, Ni, Mn$  y  $L =$  ligante orgánico, con la finalidad de obtener magnetos híbridos ensamblados vía moléculas.

### **Específicos:**

- Sintetizar materiales del tipo  $T(L)_2[Ni(CN)_4]$ , donde en general  $T = Fe, Co, Ni, Mn$  y  $L =$  ligante orgánico.
- Caracterizar esos materiales en términos de sus propiedades magnéticas, espectroscópicas, térmicas y estructurales.
- Establecer el papel que juega cada uno de los componentes, orgánico o inorgánico, en el comportamiento magnético observado.
- Identificar la(s) interacción(es) que permite(n) tener comportamiento cooperativo entre densidades de espín de largo y corto alcance.
- En el caso de los materiales que contienen cobalto como ion paramagnético, determinar la posible contribución orbital.
- Determinar la influencia de los ligantes orgánicos en las propiedades magnéticas, detectar la forma en que esta ocurre y sus efectos cooperativos con los metales de transición.
- Identificar si hay competencia de ordenamiento magnético entre: 1) los portadores inorgánicos y orgánicos y/o 2) arreglos de una y dos dimensiones dentro del material en "bulto" (tridimensional).

### **Hipótesis:**

Teniendo conocimiento de las síntesis y comportamiento de materiales laminares pilareados porosos [1], proponemos la posibilidad de tener ordenamiento magnético asistido por los ligantes/ del tipo pilares orgánicos, dependiendo de las interacciones entre: 1) los ligantes, 2) los ligantes y los metales de transición, 3) los metales de transición.

La importancia de los materiales moleculares híbridos, está determinada por sus posibles aplicaciones para el almacenamiento de gases (en el caso que fueran porosos), como tamices moleculares, como sensores, y potencialmente como materiales multiferroicos.

**Resultados:**

- La respuesta cooperativa de los materiales híbridos ensamblados vía moléculas propuestos, depende de la elección del ligante orgánico.
- Las interacciones intermoleculares entre los ligantes median y determinan las interacciones magnéticas entre los iones paramagnéticos coordinados a ellos, mientras que en las láminas (2D) mantienen interacciones débiles de largo alcance entre los metales de transición a través de los puentes CN.

# Capítulo 1. Estado del Arte

## 1.1. Conceptos básicos de magnetismo

### 1.1.1. Relaciones relevantes y unidades:

Las unidades generalmente usadas para la caracterización de las propiedades de materiales magnéticos, son todavía las cgs-Gaussianas o los emu, a pesar de no ser los más convenientes [2]. La densidad de flujo magnético o inducción magnética  $\mathbf{B}$  (en unidades de Gauss, G) está dada por:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} \quad (1)$$

donde  $\mathbf{M}$  es la magnetización (en unidades de Gauss) y  $\mathbf{H}$  es la fuerza de campo magnético (frecuentemente también dada en Gauss), cabe destacar que en estos casos, la unidad más correcta a utilizar serían los Oersted [3]. El factor  $4\pi$  en la ecuación (1) debe tomarse en cuenta dado que el sistema Gaussiano de unidades no es racional. Lo anterior debe considerarse, si la susceptibilidad magnética  $\chi$  es discutida, porque

$$\chi = \mathbf{M}/\mathbf{H} \quad (2)$$

es un número adimensional, es decir, el sistema de unidades no es discernible, lo cual es importante, porque, si se adoptará el SI de unidades, la susceptibilidad magnética  $\chi$

$$\chi^{\text{SI}} = \mathbf{M}/\mathbf{H} = \mathbf{J}/(\mu_0\mathbf{H}) \quad (2a)$$

es de nuevo una cantidad adimensional, pero con un valor mayor en un factor de  $4\pi$ , dado que la magnetización  $\mathbf{M}$  o la polarización magnética  $\mathbf{p}$  son introducidos como

$$\mathbf{B}^{\text{SI}} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0\mathbf{H} + \mathbf{p} \quad (1a)$$

$\mathbf{H}$  y  $\mathbf{M}$  tienen unidades del SI  $\text{Am}^{-1}$ ,  $\mathbf{p}$  y  $\mathbf{B}$  son medidas en Tesla (T) y  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ T}/(\text{Am}^{-1})$  es la permeabilidad en el vacío.

Mientras que en el sistema cgs-Gaussiano la susceptibilidad magnética  $\chi$  con unidades  $\text{emu}/\text{cm}^3$  se debe a que la unidad electromagnética para susceptibilidades es  $\text{cm}^3$ , lo cual ayuda a identificar el sistema de unidades en uso.

Para la densidad de flujo magnético o inducción  $\mathbf{B}$ , la conversión entre ambas unidades es sencilla, porque 1T en unidades del SI corresponde a 10 kG en unidades cgs-Gaussiano. La conversión de la fuerza de campo magnético  $\mathbf{H}$  es menos conveniente, por que 1 Oe corresponde a  $10^3/4\pi \text{ Am}^{-1}$ .



La magnetización  $\mathbf{M}$  representa la suma vectorial de los momentos dipolares individuales  $\mu_k$  por unidad de volumen

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_{k(V)} \mu_k \quad (3)$$

Mientras que el momento dipolar magnético  $\mathbf{m}$  de una muestra es usualmente la cantidad que se mide experimentalmente en los equipos especializados

$$\mathbf{m} = \mathbf{M} V \quad (4)$$

con unidades  $\text{G}\cdot\text{cm}^3$  en cgs-Gaussiano o en emu.

Lo anterior permite distinguir que las cantidades relacionadas con volumen  $\mathbf{M}$  y  $\chi$  son las caracterizaciones relevantes para aplicaciones, mientras que las cantidades relacionadas con masa y mol  $M_p$  y  $M_m$ , o bien  $\chi_p$  y  $\chi_m$ , son más convenientes y accesibles en experimentos con muestras en polvo. Las equivalencias correspondientes entre estas cantidades en unidades cgs-Gaussianas para la magnetización quedan entonces como  $\text{emu/g} = \text{G}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$  y  $\text{emu/mol} = \text{G}\cdot\text{cm}^3/\text{mol}$ ; mientras que para las susceptibilidades tendríamos  $\text{emu/g} = \text{cm}^3/\text{g}$  y  $\text{emu/mol} = \text{cm}^3/\text{mol}$ .

### 1.1.2. Comportamiento magnético

Las propiedades magnéticas de la materia en general, tienen su origen, casi exclusivamente, en los momentos magnéticos de los electrones, los cuales provienen del giro ó “espín” intrínseco ( $\mu_s$ ) de un electrón (figura 1.1a) y de cómo los espines de los átomos adyacentes (o moléculas) se acoplan entre ellos.

Debido a que en las propiedades magnéticas influyen fuertemente los electrones ligados al átomo y los prácticamente libres en sus orbitas, se tiene que los electrones en las orbitas atómicas también producen un momento magnético orbital ( $\mu_L$ ) (figura 1.1b) que puede o no contribuir al de espín dependiendo de las propiedades del material, ya que el momento magnético total  $\mathbf{m}$  resulta de la suma de  $\mu_s$  y  $\mu_L$ .

Los protones y neutrones dentro del núcleo del átomo también tienen movimiento de espín, sin embargo, debido a su mayor masa, el momento magnético general que estos inducen es mucho menor que el correspondiente al de los electrones, razón por la que normalmente los efectos de los momentos magnéticos del núcleo son despreciables a excepción de aplicaciones como la resonancia magnética nuclear y otras espectroscopias que se basan en estudiar la estructura hiperfina. En la práctica, las contribuciones nucleares se detectan a través de la influencia que provocan en la modificación de la densidad electrónica cerca del núcleo y a los desplazamientos de este.

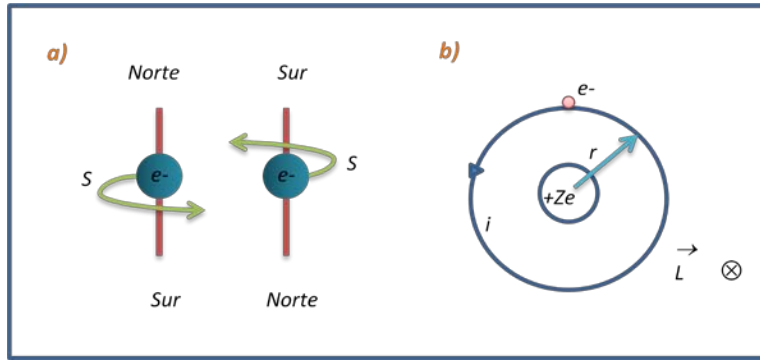


Figura (1.1). Esquema del origen de los momentos magnéticos a) El giro (espín) del electrón produce un momento magnético ( $\mu_s$ ) con una dirección que depende del número cuántico  $m_s$ . b) Los electrones inducen un momento magnético alrededor del átomo ( $\mu_l$ ), al girar en su órbita alrededor del núcleo.

En la mayoría de los elementos, los momentos magnéticos asociados con el espín de sus electrones y a su movimiento orbital se cancelan mutuamente quedando sólo algunos que son “magnéticos”, esto se debe principalmente a dos efectos:

- De acuerdo al Principio de Exclusión de Paulli, dos electrones con el mismo nivel de energía deben tener espines opuestos.
- Los momentos orbitales y de espín de los electrones en una capa completamente llena se cancelan (Hund).

Lo anterior implica que para tener un espín neto en un átomo, ion o molécula con un número impar de electrones (o un número par de electrones distribuidos en un número impar de orbitales) se debe tener al menos un orbital con un electrón no apareado.

### 1.1.3. Comportamiento magnético de los materiales

El comportamiento magnético de los materiales puede ser de dos tipos:

#### *Materiales diamagnéticos*

La característica de este tipo de materiales es que impiden que el campo magnético los penetre. Un comportamiento diamagnético perfecto lo encontramos en los superconductores tipo I, lo cual sustenta el efecto Meisner [4]. El diamagnetismo tiene su origen en la respuesta del material cuando se le aplica un campo magnético magnético externo, **H**. En estos materiales, la nube electrónica del sistema responde con una magnetización, **M**, o momento magnético total que presenta una componente  $M_z$  en la dirección del campo aplicado que se le opone, de modo que la susceptibilidad magnética (definida en la sección 1.1.1),

$$\chi \equiv \lim_{H \rightarrow 0} \left( \frac{\partial M_z}{\partial H} \right) \approx \left( \frac{M_z}{H} \right)_{H \text{ pequeño}} \quad (5)$$

es:

-negativa,  $\chi < 0$

-pequeña, típicamente con valores del orden de  $10^{-6}$ /mol

- y es casi independiente de la temperatura, excepto a temperaturas muy bajas (efecto Hass-van Alphen [4]), donde los metales diamagnéticos presentan fuertes variaciones de  $\chi$  con T, y violentas oscilaciones al variar levemente el valor de H (cuyo periodo está relacionado con la energía de Fermi).

Ejemplos de este tipo de materiales es el bismuto, cuyos átomos no presentan momento magnético medio permanente debido a compensaciones entre los momentos orbitales y de espín, lo cual da lugar a que **H** cree un momento angular orbital inducido que, de acuerdo a la Ley de Lenz, se opone al aumento del campo, es decir, se orienta anti-paralelamente a H ( $\chi < 0$ ).

#### *Materiales paramagnéticos*

Los materiales no diamagnéticos, son paramagnéticos, es decir, son atraídos por campo magnético y presentan las siguientes características:

-  $\chi > 0$  y relativamente grande, aproximadamente del orden de  $10^{-2}$ - $10^{-3}$ /mol

-  $\chi$  es casi independiente de **H**, salvo para campos muy intensos

- presenta empíricamente, mayor dependencia a la temperatura de lo que el diamagnetismo.

Mientras que para los no metales:

-La susceptibilidad  $\chi$ , presenta la forma

$$\chi_{T,P} \sim \frac{1}{T-\theta} \quad (6)$$

donde  $\theta$  = Temperatura de Curie asociada al material. A Temperaturas suficientemente altas,  $T \gg \theta$ , se tiene en la práctica la Ley de Curie  $\chi \sim 1/T$ , la cual se cumple para todos los materiales paramagnéticos sean metales o no metales a temperaturas suficientemente altas.

Ejemplos de este tipo de materiales:

-no metales: sales de metales de transición y tierras raras.

-metales: aluminio, metales con número de electrones de conducción impar, etc.

-átomos, moléculas y defectos en redes cristalinas con electrones no apareados, o bien que tengan un número par de electrones distribuidos en orbitales impares, ejemplo, la molécula de oxígeno; radicales orgánicos libres que tengan un número de electrones de valencia impar, tal como el  $C(C_6H_5)_3$ , etc.

-átomos o iones libres con capas internas incompletas. Algunos elementos como los de transición (3d), los lantanidos (4f) y los actínidos (5f) con orbitales parcialmente llenos tienen un momento magnético neto, puesto que alguno de sus niveles contienen electrones no apareados. Esta situación, según el Criterio de Stoner para el ferromagnetismo<sup>[5]</sup>, podrá darse cuando la separación de niveles energéticos sea muy pequeña, o lo que es lo mismo, cuando el material tenga una densidad de estados muy elevada cerca del nivel de Fermi: en este caso, el aumento de energía cinética cuando el electrón cambia su espín es muy pequeña y puede verse compensada por la disminución de energía magnética (Fig. 1.2).

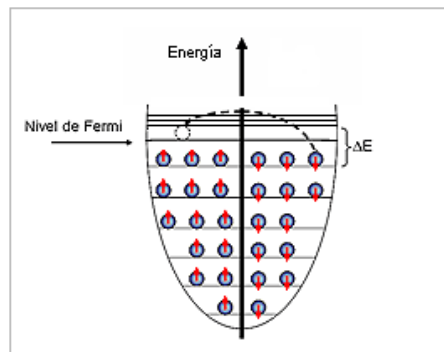


Fig. (1.2). Criterio de Stoner, los espines de los electrones prefieren estar desapareados por conservación energética, provocando que ciertos elementos presenten un momento magnético no nulo (Ferromagnetismo).

Todos los materiales paramagnéticos sufren cambio de fase a temperaturas suficientemente bajas, ya que se desestabilizan y se comportan como una fase ordenada  $S \neq 0$ . Lo anterior es sugerido por el Teorema de Nernst Plank<sup>[6]</sup>, el cual dice que un sistema paramagnético no puede tender a  $S=0$  cuando la temperatura tiende al cero absoluto, 0 K. Tal comportamiento es congruente con la ley de Curie-Weiss:

$$\frac{\partial \chi}{\partial T} = -\frac{1}{(T-\theta)^2} \rightarrow_{T \rightarrow 0} 0 \quad (6a)$$

Entonces como  $S \neq 0$  a bajas temperaturas, se espera la presencia de nuevos estados magnéticos ordenados cooperativamente:

- Estados ferro-magnéticos, donde todos los momentos magnéticos de espín se alinean paralelamente, incluso en ausencia de campo aplicado ( $H=0$ ).
- Estados anti-ferromagnéticos, donde los momentos magnéticos de espín se alinean anti-paralelamente, incluso en ausencia de campo aplicado ( $H=0$ ).

Así como fases con estados magnéticos desordenados, por ejemplo los vidrios de espines y los sistemas con campos aleatorios.

Las fases ferro y anti-ferromagnéticas se pueden estudiar mediante el Hamiltoniano de interacción:

$$H = -J \sum_{i,j} s_i s_j \quad (\text{Lenz-Ising}) \quad (7)$$

donde la suma está restringida a parejas de índices primeros vecinos en la red y  $s_i = \pm 1/2$ .

Si  $J > 0$  ( $< 0$ ) el estado estable a bajas temperaturas va a ser ferromagnético (anti-ferromagnético).

Los sistemas desordenados como los vidrios de espines son (en general) aleaciones metálicas de metales nobles con impurezas magnéticas, como por ejemplo el CuMn (3% de Mn), donde el Mn es el portador del momento magnético permanente. En estos sistemas, la distribución de los iones es aleatoria, lo que resulta en la presencia de los comportamientos ferro y anti-ferromagnéticos al mismo tiempo, cuya consecuencia es que el signo de  $J$  depende de la distancia entre los iones.

Para materiales ordenados ferromagnéticamente, los ciclos de histéresis son de especial importancia, ya que brindan información importante de la manera en la que se están alineando los momentos magnéticos con respecto al campo aplicado. Un ciclo de histéresis típico se presenta en la figura (1.3) para ilustrar las definiciones de las cantidades relevantes a considerar [7].

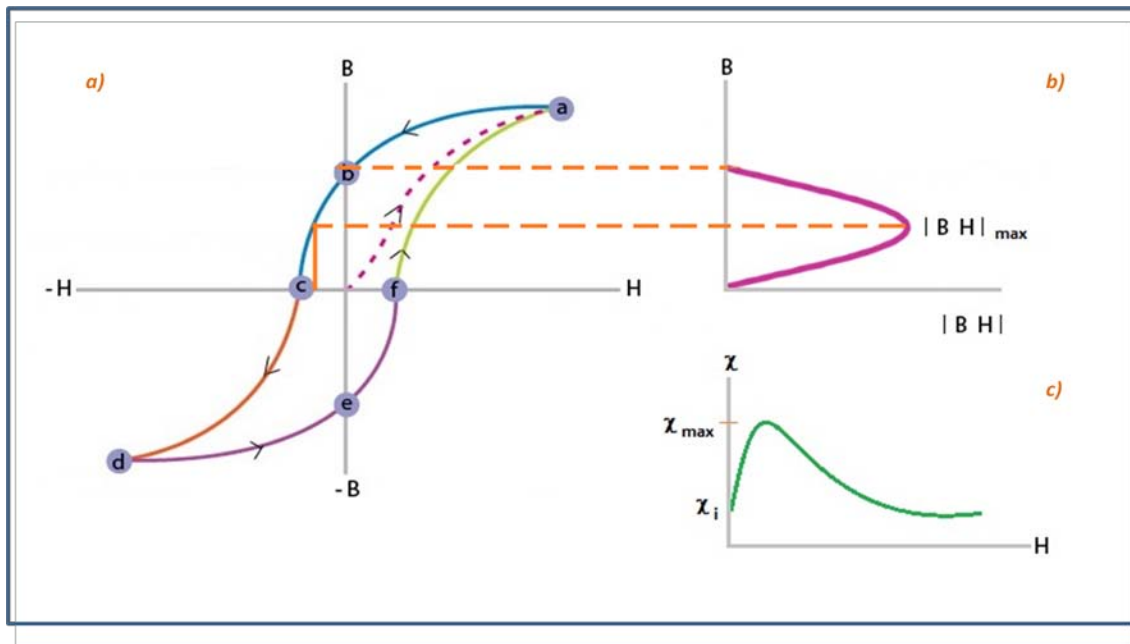


Figura 1.3. Típico lazo de histéresis a) curva virgen y cantidades derivadas b) producto de energía  $|B \cdot H|$ , c) susceptibilidad diferencial para un material magnético policristalino. En el lazo de histéresis: a y d= saturación, b y e=remanencia, c y f= campos coercitivos. En c)  $\chi_i$  y  $\chi_{max}$  son la susceptibilidad inicial y máxima, respectivamente.

En todos los casos mencionados en esta sub-sección (ordenados o desordenados) las fases resultantes son consecuencia de la interacción entre los momentos magnéticos permanentes (que son las relevantes a temperaturas bajas) y no pueden estudiarse con un  $\mathbf{H}$  de sistema ideal sin interacciones. A temperaturas altas, la energía debido a la agitación térmica es más intensa y estos materiales se comportan como paramagnéticos.

#### 1.1.4. Clasificación de los materiales magnéticos

Los materiales magnéticos pueden clasificarse con la ayuda de la figura (1.4). Las magnitudes relevantes han sido definidas en las ecuaciones 1 y 3 y en la figura (1.3). Los “magnetos permanentes” poseen altos valores de coercitividad, remanencia y del producto  $|B \cdot H|$ , son los también llamados magnetos duros. Un material con las características mostradas en la parte superior derecha de la figura (1.4), aun no existe, los mejores hasta ahora conocidos están elaborados a base de metales de transición y tierras raras. Algunas de sus aplicaciones las encontramos en generadores y electro-motores.

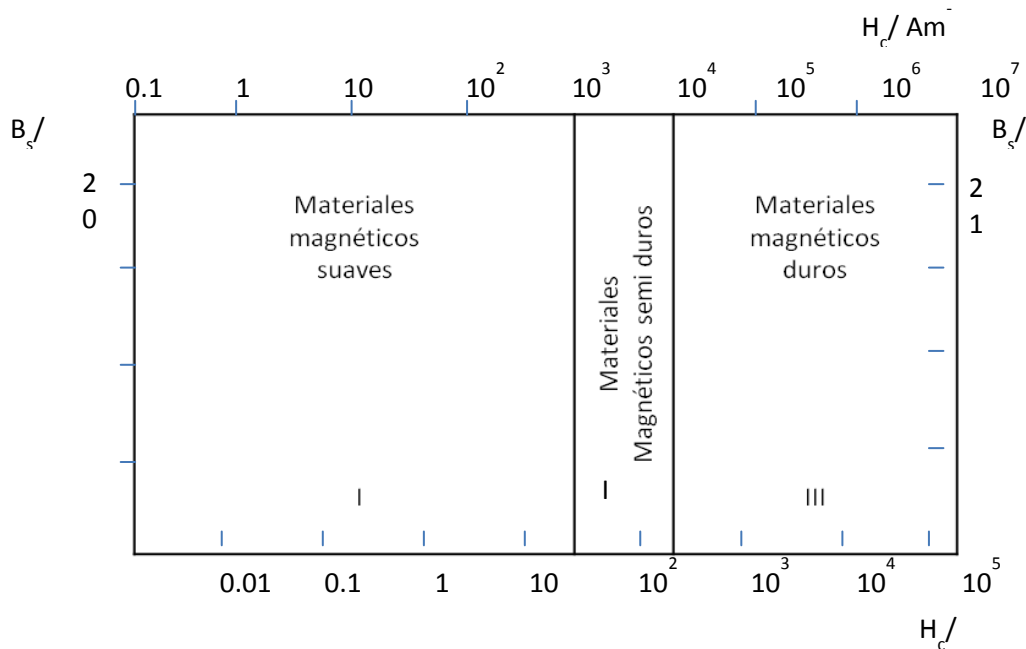


Figura 1.4. Clasificación de los materiales magnéticos

Los magnetos “suaves” son necesarios para la fabricación de electromagnetos, transformadores, dispositivos para blindaje magnético, etc. Esos materiales deben poseer combinadamente la menor coercitividad con la mayor saturación posibles, es decir, el menor ciclo histerético permisible (por ejemplo, un superparamagneto), con la finalidad de minimizar las pérdidas que acompañan a la magnetización de inversión. El material magnético suave ideal debería tener un valor muy alto de susceptibilidad magnética (figura 1.3c), esto es, aparecería en el lado superior

izquierdo de la figura (1.4). Los mejores materiales magnéticos suaves conocidos generalmente contienen Níquel, son ocasionalmente amorfos o vitreos y usualmente sus propiedades se deterioran por la deformación mecánica (por la ausencia de estructuras bien definidas y las anisotropías que resultan de estas).

Los materiales semi-duros con propiedades intermedias, son también muy útiles para varias aplicaciones, entre ellas, en conmutadores y retransmisores, donde la magnetización tiene que ser invertible y al mismo tiempo estable.

## **1.2. Magnetos inorgánicos y orgánicos**

Algunos elementos como los de transición (3d), los lantánidos (4f) y los actínidos (5f) con capas parcialmente llenas tienen un momento magnético neto, puesto que en alguno de sus orbitales encontramos un número impar de electrones y/o un fuerte acoplamiento espín-órbita. Lo anterior permite altos valores de remanencia y coercitividad, haciendo de estos materiales inorgánicos los más usados para la fabricación de magnetos “duros” o permanentes.

Por otro lado, para los magnetos orgánicos no se esperan valores de saturación o remanencia altos. Esto se puede ver en la ecuación 3, ya que para metales de transición y tierras raras, se esperan densidades de espín por unidad de volumen elevadas, mientras que para compuestos orgánicos, dicho volumen es mucho menor. La gran degeneración de los orbitales atómicos 4f y 3d, comparada con los orbitales p y s de las moléculas orgánicas (y la respectiva aplicación de la regla de Hund) es uno de los orígenes de esta diferencia. Lo anterior restringe el valor de la saturación alcanzable por los materiales puramente orgánicos, a valores aproximadamente de 0.1 T o menores.

Para obtener valores grandes de coercitividad, además de la anisotropía de forma, la cual es generalmente inestable, también se requiere de la contribución de la anisotropía cristalina para optimizarla, por ejemplo la incorporación de cobalto en iones de tierras raras para formar aleaciones o compuestos inter-metálicos. En estos casos, la contribución principal es la fuerza del acoplamiento espín-órbita, que es fuerte para átomos pesados y débil para átomos ligeros, ya que la energía interacción espín-órbita de un electrón en un átomo es proporcional a  $Z^4 n^{-3} l^{-2}$  (donde Z: la carga nuclear, n: el número cuántico principal y l: número cuántico orbital). Se necesita entonces precisión y conocimiento en la arquitectura molecular, con la finalidad de introducir átomos pesados en ambientes orgánicos para alcanzar coercitividades de algunos  $10^4$  A/m [8].

Sin embargo, el débil acoplamiento espín-órbita de los momentos magnéticos en materiales orgánicos con ordenamiento magnético es, en contraste, una ventaja decisiva para la realización de materiales con propiedades de magnetos suaves. Con materiales orgánicos, se pueden construir compuestos ligeros con valores de coercitividad extremadamente bajos y, en consecuencia, se pueden obtener valores grandes de susceptibilidad magnética, especialmente para aplicaciones de materiales de alta permeabilidad para blindaje de campos magnéticos cuasi-estáticos, razón por la que el valor reducido de la saturación en los materiales orgánicos no es una limitación seria.

El único problema serio con los materiales orgánicos con ordenamiento magnético es que presentan efectos cooperativos a muy bajas temperaturas, motivo por el cual se esta incrementando la investigación en la obtención de materiales inorgánicos-orgánicos para modular sus propiedades y posibilitar aplicaciones a temperaturas mayores y que posiblemente funcionen en los umbrales mencionados en la figura (1.4).

### **1.3. Magnetos ensamblados vía moléculas. Naturaleza del orden magnético en materiales moleculares.**

Los magnetos clásicos están constituidos, en su mayoría, únicamente por sitios de espín de alta densidad pertenecientes a metales con orbitales d o f y preparados por métodos metalúrgicos. Mientras que los materiales magnéticos basados en moléculas, en contraste, poseen radicales orgánicos con un número impar de electrones (de modo que el espín total no es nulo) localizados en orbitales s o p y pueden o no contener sitios de alta densidad espín (orbitales d o f), exhibiendo la posibilidad de ser sintetizados vía química.

El descubrimiento de los magnetos ensamblados vía moléculas ocurrió de forma paralela al descubrimiento del fenómeno cooperativo en superconductores moleculares orgánicos gracias al develamiento del fenómeno de magnetismo cooperativo en materiales orgánicos moleculares.

Los materiales magnéticos ensamblados por moléculas, comparten los atributos de: a) ser ensamblados atómicamente, b) tener un sitio de espín perteneciente a un ion de metal de transición o un lantánido y c) poseer una red de ligantes en al menos dos dimensiones.

La modificación de tales materiales ensamblados por átomos a materiales híbridos orgánicos/poliméricos - inorgánicos ensamblados vía moléculas debe entonces permitir: a) la alteración específica de las propiedades magnéticas vía metodologías establecidas en la química metal-orgánica, b) combinación de propiedades magnéticas con otras propiedades como son las mecánicas, eléctricas u ópticas, y c) simplicidad en la fabricación. Lo anterior se inserta en la tendencia creciente referente a la incorporación de cada vez más materiales orgánicos para la fabricación de nuevas generaciones de dispositivos electrónicos, magnéticos y fotónicos.

Los electrones desapareados en los materiales magnéticos tienen una distribución espacial (sin importar cual sea su fuente), la cual se denomina densidad de espín y puede, en algunos casos, ser distinta a la carga y la densidad electrónica de una especie molecular. En los materiales moleculares, las densidades de espín pueden tomar valores mas positivos o mas negativos de lo que es su valor individual, además de que pueden distribuirse en el HOMO (orbital molecular de mayor ocupación), LUMO (orbital molecular de mas baja energía que permanece vacio) o bien en el POMO (orbital molecular parcialmente ocupado), dependiendo de la temperatura y de las energías implicadas en el sistema.

Debido a que las densidades de espín pueden tomar valores “negativos” o “positivos”, dichas densidades pueden interactuar y si las condiciones lo permiten, puede llegar a ocurrir polarización



de espín, a través de la cual un electrón desapareado puede polarizar los espines apareados en un enlace adyacente  $\sigma$  o  $\pi$ , de manera que uno de los electrones apareados sea más cercano a un átomo que a otro (figura 1.5).

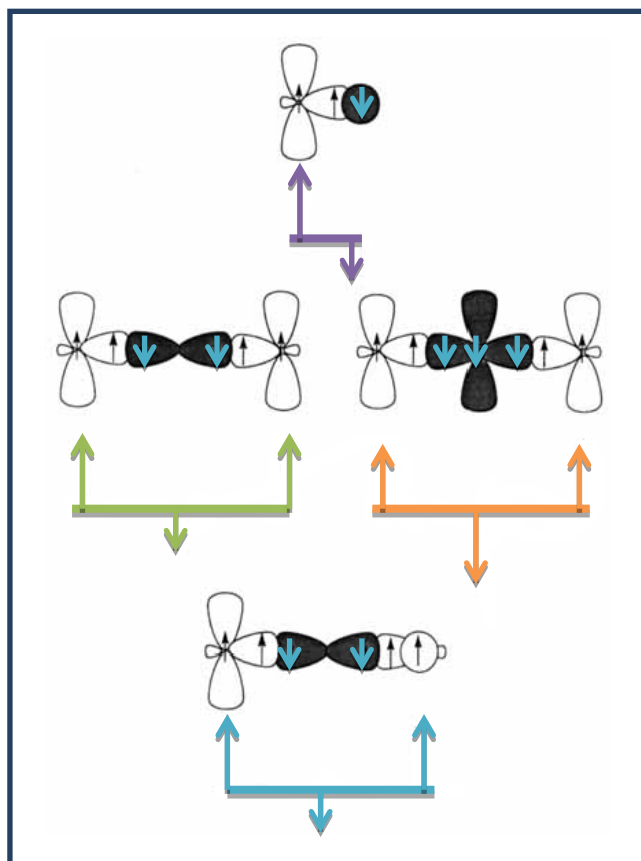


Figura 1.5. Ilustración de las interacciones orbitales para la polarización de espín en un enlace  $\sigma$  (arriba), entre orbitales  $\pi$  a través de dos enlaces  $\sigma$  (centro izquierda), entre orbitales  $\pi$  a través de enlaces  $\sigma$  y orbitales  $\pi$  (centro derecha) y entre orbitales  $\pi$  rotados  $90^\circ$  a través de enlaces  $\sigma$  (abajo).

La densidad de espín neta (positiva o negativa) en cada sitio atómico de una especie molecular es determinada entonces por la suma de la contribución individual de cada “espín arriba” y cada “espín abajo” en cada sitio atómico.

#### 1.4. Comportamiento magnético en materiales moleculares. Particularidades.

En general, los radicales en un sólido están suficientemente alejados uno del otro y, por consiguiente su energía de acoplamiento magnética es muy pequeña comparada con la energía térmica. Los espines de dichos radicales no se acoplan, es decir, no se alinean cooperativamente y permanecen orientados de manera aleatoria (paramagneto, ver Figura 1.6a). Cuando los radicales están lo suficientemente cercanos entre sí, la energía de acoplamiento se incrementa,

influyendo el alineamiento de los espines vecinos. Si este alineamiento ocurre de manera que los espines sean antiparalelos entre ellos, esto conduce a un comportamiento antiferromagnético (figura 1.6b).

El comportamiento de un “bulto” ferromagnético, aunque es raro en materiales ensamblados por moléculas, ocurre cuando los espines en un sólido se alinean en la misma dirección (figura 1.5c), resultando en un momento magnético neto. De esta manera, el ferromagnetismo requiere que espines individuales despareados interactúen colectivamente entre ellos. El comportamiento ferrimagnético ocurre cuando hay diferentes momentos (pertenecientes a sub-redes diferentes) en los sitios vecinos, que se alinean antiferromagnéticamente sin cancelarse, resultando en un momento neto en el sólido (figura 1.6d).

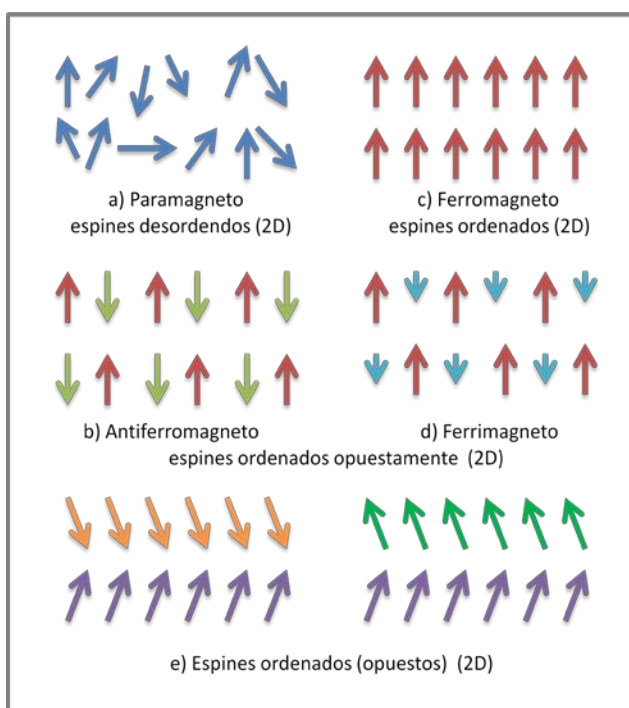


Figura 1.6. Arreglo bidimensional de espines para a) paramagneto, b) antiferromagneto, c) ferromagneto, d) ferrimagneto y e) ferromagneto inclinado.

Para alcanzar orden magnético de largo alcance y comportamiento ferromagnético tipo “bulto” en estructuras ensambladas por moléculas, son usualmente necesarias interacciones tridimensionales (3D) entre los espines, sin embargo, en algunas circunstancias, son suficientes interacciones bidimensionales (2D) [9]. Ising, a través de su modelo para explicar el ferromagnetismo, predijo que a 0K no pueden ocurrir interacciones de largo alcance en arreglos estrictamente unidimensionales (1D) con primeros vecinos, aunque experimentalmente existen casos en que cuando una cadena presenta interacciones anisotrópicas con anisotropías aleatorias internas, pueden llegar a ocurrir efectos histeréticos similares a los tridimensionales [10].

Como se mencionó en la sección (1.1.3.2), los paramagnetos se caracterizan por su respuesta cuando se les acerca un campo magnético, **H**. Bajo estas condiciones, se induce un momento magnético o magnetización, **M**, en el sólido (para espines ideales sin interacciones), tal como se mencionó en la ecuación (2).

$$\mathbf{M}=\chi\mathbf{H} \quad (2)$$

En este caso la constante de proporcionalidad  $\chi$ , es la susceptibilidad magnética molar, y es dependiente de la temperatura, a través de la expresión de la Ley de Curie, ya mencionada en la ecuación (6):  $\chi = \frac{C}{T}$

donde, la constante de Curie “C” tiene unidades  $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , y es definida de acuerdo con la ecuación:

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{3k_B} \quad (6b)$$

donde S es el número cuántico de espín ( la mitad del número de los electrones desapareados en un radical) , N es el número de Avogadro, g es el factor de Lande,  $\mu_B$  es el Magneton de Bohr, y  $k_B$  es la constante de Boltzman.

En ocasiones los espines perciben un campo de intercambio efectivo paralelo o antiparalelo debido a interacciones cooperativas con los espines vecinos. Esto incrementa (o disminuye) el valor de la susceptibilidad medida respecto de la predicha por la Ley de Curie. Si se toma en cuenta lo anterior, los datos de la susceptibilidad a altas temperaturas se ajustan con la Ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{(T-\theta)} \quad (6a)$$

donde para interacciones paralelas (ferro-magnéticas) y anti-paralelas (anti-ferromagnéticas), el valor de  $\theta$  es mayor o menor que cero, respectivamente. Dicho valor de  $\theta$ , puede determinarse por el intercepto de  $\chi^{-1}=0$ , que se obtiene a través de la extrapolación lineal de la gráfica  $\chi^{-1}$  versus temperatura, a altas temperaturas.

Otra magnitud importante para caracterizar un material en términos de sus propiedades magnéticas, la cual es muy usada en química, es el momento efectivo:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3\chi k_B T}{N}} = 2.83 \sqrt{\chi T} \quad (8)$$

A bajas temperaturas y altos campos magnéticos (condiciones bajo las cuales la energía magnética ( $gS\mu_B H$ ) [11] es comparable en magnitud con la energía térmica ( $k_B T$ )), la magnetización ya no obedece a las ecuaciones anteriores, sino que se aproxima a un valor límite o magnetización de saturación  $M_s$  (saturación en la figura 1.3).  $M_s$  tiene las unidades  $\text{emu}\cdot\text{G}\cdot\text{mol}^{-1}$ , aunque a veces se reporta en unidades de  $\mu_B\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Para espines independientes, la dependencia de la magnetización  $\mathbf{M}$  con la temperatura se describe a través de la función de Brillouin:

$$M = \mu_B N S g B \quad (9)$$

donde

$$B = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S} x\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{x}{2S}\right) \quad (9a)$$

y

$$x = \frac{g S \mu_B B}{k_B T} \quad (9b)$$

La función de Brillouin no se aplica cuando hay una contribución significativa de interacciones ferro o antiferromagnéticas entre los espines. Sin embargo, para  $T \gg \theta$  puede usarse una temperatura efectiva dada por  $T_{\text{eff}} = T - \theta$  en el argumento de la función de Brillouin para describir los datos experimentales a través de la ecuación (9) [12].

A temperaturas suficientemente bajas, los espines pueden llegar a ordenarse, y la temperatura a partir de la cual esto ocurre se denomina temperatura crítica,  $T_c$ . Si los espines se alinean paralelamente entre sí (ferromagneto, Figura 1.6c), puede presentarse una magnetización espontánea macroscópica sin campo aplicado, y la temperatura crítica en este caso se denomina Temperatura de Curie  $T_c$ . Si los espines se alinean antiparalelamente (antiferromagneto, Fig 1.6b), no habrá un momento macroscópico neto y la susceptibilidad es anisotrópica. En este caso la temperatura crítica es referida como la temperatura de Néel  $T_N$ . Puesto que el ferrimagnetismo es consecuencia de dos fenómenos cooperativos, ferromagnetismo y antiferromagnetismo, el parámetro  $T_N$  puede resultar útil para describir el comportamiento de los ferrimagnetos (Figura 1.6d).

Debajo de la temperatura crítica, los momentos atómicos o moleculares de materiales ferro y ferrimagnéticos se encuentran esencialmente todos alineados en escala microscópica.

### *Ferrimagnetismo*

Cabe mencionar, que el tratamiento para materiales ferrimagnéticos, es esencialmente diferente al usado para ferro-magnetos, ya que en un ferri-magneto es necesario analizar a dos sub-redes semi acopladas. En este caso, se usa la teoría de dos sub-redes para el ferrimagnetismo, la cual supone que las magnetizaciones de las dos sub-redes se oponen, pero sin anularse. La magnetización intrínseca por unidad de masa del espécimen total, es entonces:

$$\sigma = \lambda \sigma_1 - (1 - \lambda) \sigma_2 \quad (10)$$

donde  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$  son las magnetizaciones de las dos sub-redes y  $\lambda$  es una fracción entre 0 y 1, de tal manera que cuando  $\lambda=1/2$  se tiene un estado anti-ferromagnético y si  $\lambda=1$  ó cero ferrimagnetismo.

Neél aplico la teoría de las dos sub-redes para calcular la magnetización de cada sub-red por debajo de la temperatura de Curie y por lo tanto la magnetización total a bajas temperaturas. Para dicho calculo, Neél utilizó la expresión completa de la función de Brillouin para calcular las magnetizaciones parciales  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$ , cuyos valores son obtenidos usando métodos numéricos [13]. De las soluciones obtenidas, se tiene que la forma en la que la magnetización espontanea de un ferri-magneto varia con la temperatura depende de marcadamente de las magnitudes relativas de los coeficientes de campo molecular y del valor del parámetro  $\lambda$ . Algunos de los resultados que Neél predijo, se muestran cualitativamente en la figura (1.7)

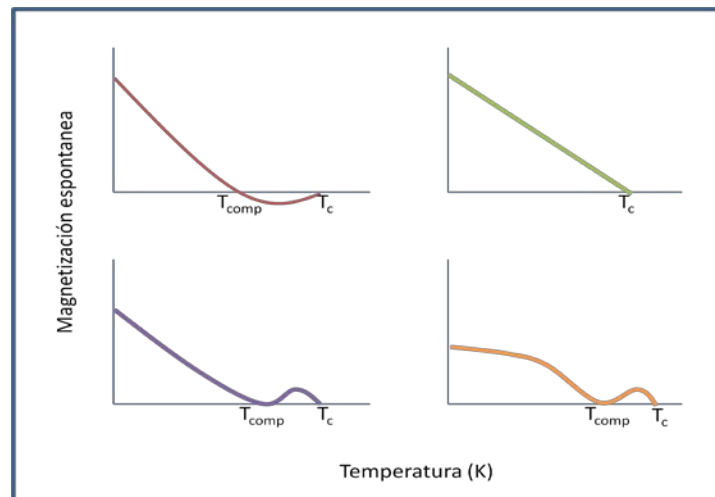


Figura 1.7. Dependencia de la magnetización con respecto a la temperatura calculada para diferentes clases de ferri-magnetos de dos sub-redes.

La predicción inusual de que en algunos casos la magnetización atraviesa por un punto llamado de compensación, donde su magnitud es cero y después cambia su signo hasta que finalmente se desvanece a la temperatura de Curie, se ha observado experimentalmente en varios sistemas moleculares, inclusive sistemas moleculares con doble  $T_{comp}$  usando análogos de azul de Prusia (ver figura 1.8) [14]. Entre las temperaturas de compensación y la temperatura de Curie, la magnetización espontanea promedio se incrementa hasta alcanzar un máximo y finalmente retorna a cero en  $T_c$ .

Además de los fenómenos magnéticos arriba mencionados, en estos materiales podemos encontrar otros comportamientos. Algunos de ellos son el ferro y antiferromagnetismo “inclinado”, metamagnetismo, los vidrios de espín, etc. Por ejemplo un ferromagneto “inclinado” puede resultar de una pequeña inclinación de cadenas acopladas ferromagnéticamente, donde, a

pesar que el material sea ferromagnético, existe una reducción del momento neto (Figura 1.6e). En ocasiones un ferromagneto “inclinado” es referido como un ferromagneto débil, aunque no necesariamente sean originados por la misma naturaleza. La mayoría de los materiales basados en moléculas que exhiben ferromagnetismo “inclinado” muestran bajas temperaturas críticas y siempre un porcentaje menor al 100 % del valor de saturación que correspondería a todos sus espines alineados. En otros casos, la orientación de espín en los sitios de espín vecinos en el estado ordenado puede ser “inclinado” con respecto a otros.

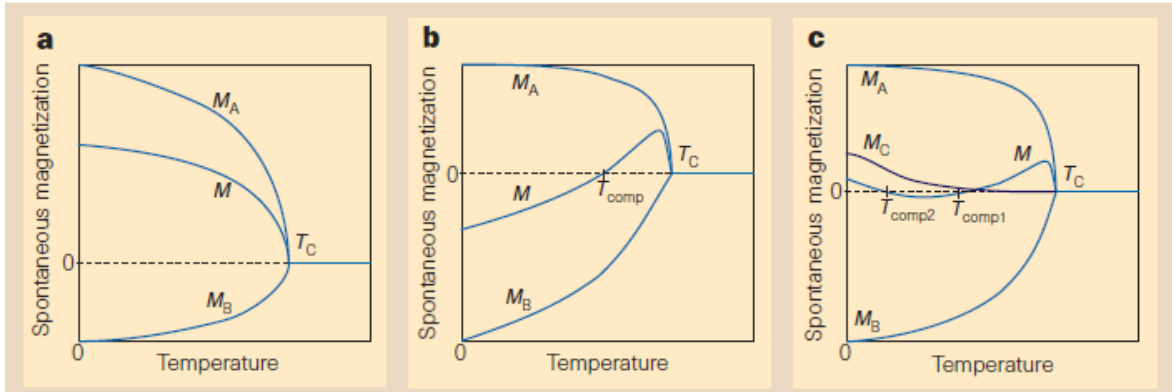


Figura 1.8. Dependencia de la magnetización espontánea con respecto a la temperatura para un ferri-magneto con dos sub-redes. La magnetización observada,  $M$ , es la suma algebraica de las contribuciones pertenecientes a cada sub red,  $M_A$  y  $M_B$ , debajo de la temperatura crítica  $T_C$ . a)  $M$  regularmente varía monótonicamente con función a la temperatura. b)  $M$  muestra una temperatura de compensación,  $T_{comp}$ , a la cual el signo de la magnetización se invierte. c) Dependencia de la magnetización espontánea con respecto a la temperatura para un magneto hipotético con tres sub redes y dos temperaturas de compensación. La magnetización observada,  $M$ , es la suma algebraica de las tres contribuciones,  $M_A$ ,  $M_B$  y  $M_C$ . Figura y descripción tomadas de: Oliver Kahn, NATURE | VOL 399 | 6 MAY 1999.

El metamagnetismo es una transformación dependiente del campo magnético aplicado que pasa de un estado anti-ferromagnético a un estado ferro-magnético con altos valores de momento magnético. Mientras que un vidrio de espines lo encontramos cuando hay correlaciones locales espaciales en las direcciones de los espines vecinos, pero sin llegar a estar presentes interacciones ordenadas de largo alcance (amorfos).

#### 1.4.1. Origen del comportamiento cooperativo magnético en materiales ensamblados via moléculas

Un material magnético molecular “en bulto” requiere del alineamiento de espines en las tres direcciones del sólido [15]. La interacción de intercambio  $J$  (introducida en la sección 1.1.3.2) describe las tendencias del tipo ferro o antiferromagnético y el grado de acoplamiento entre pares de espines. Para tener interacciones magnéticas de intercambio en las tres direcciones entre espines vecinos, es necesario examinar el signo y magnitud de  $J$  entre los pares de especies moleculares vecinas portadoras de espín.

La interacción de canje (o intercambio) magnética es una consecuencia directa de la mecánica cuántica. La función de onda electrónica total se puede separar en sus términos espacial y de espín. Dado que los electrones son fermiones, la función de onda electrónica total debe ser antisimétrica (anti enlazante). El intercambio (magnético) de espín tiene sus orígenes en el supuesto de que la función de onda total electrónica debe cambiar de signo bajo la interacción de cambio de dos electrones, ya que la diferencia en energía de las funciones de onda simétricas y antisimétricas están relacionadas con la energía de intercambio.

El acercamiento de dos especies moleculares portadoras de espín (A y B) permite una interacción similar. La función de onda total generalmente se calcula por aproximaciones de configuración de interacción (**CI**) (por ejemplo teoría de perturbaciones). Esto es, la función de onda total del par combinado de moléculas se aproxima a la mezcla del estado base con un estado excitado proveniente de la promoción de un electrón de un orbital parcialmente lleno A (portador de espín) hacia un orbital virtual B (vacío), así como el caso inverso de B para A. Esto permite un nuevo conjunto de estados de energías para cada simetría de espín.

El estado de espín de la configuración de menor energía determina si el par de las especies moleculares están acopladas antiferromagnéticamente (espines antiparalelos en las moléculas adyacentes) o ferromagnéticamente (espines paralelos en las moléculas adyacentes). La diferencia en energía entre la configuración de menor energía y la configuración de menor energía del estado de espín opuesto está relacionada con la energía de intercambio [<sup>16</sup>, <sup>17</sup>]. Las energías relativas de las diferentes configuraciones dependen fuertemente de las integrales de transferencia de carga entre los orbitales seleccionados de A y B (por ejemplo i y j, respectivamente) ( $\beta_{AB}^{ij}$ ), y también de la diferencia de energía entre el estado base de A y B y las configuraciones de estados excitados ( $\Delta E_{AB}^{ij}$ ). La magnitud de cada contribución a la interacción total de intercambio del par es proporcional a  $(\beta_{AB}^{ij}) / (\Delta E_{AB}^{ij})$ ; mientras que el signo es determinado por el espín total del estado excitado [<sup>18</sup>, <sup>19</sup>] (la formación de este enlace químico “incipiente” es a veces llamado como canje “cinético”). Si la integral de transferencia de carga entre A y B es cero (por ejemplo para orbitales ortogonales), la función de onda antisimétrica del espacio real y la función de onda simétrica en el espacio de espín (estado de alto espín) es menor en energía que el estado simétrico total de la función de onda del espacio real y la antisimétrica del espacio de espín total (estado de bajo espín), es decir, se aplica la regla de Hund. Sin embargo, si A y B se aproximan lo suficiente tal que forman un enlace covalente, la aproximación de perturbaciones de la **CI** debe reemplazarse por el cálculo de la función de onda completa de los nuevos derivados provenientes de A y B.

No es posible el cálculo exacto de las energías totales ni de las integrales de transferencia de pares de especies moleculares, ya que cada una de ellas contienen cientos de electrones. Sin embargo, se han planteado algunos casos especiales para facilitarlos. La aproximación intramolecular más simple es considerar especies moleculares con espines en orbitales ortogonales. El siguiente caso, en orden de simplicidad considera la polarización de espín a través de grupos ligantes con orbitales llenos que conectan a dos especies portadoras de espín.

El siguiente nivel de interacción considera la transferencia parcial de electrones entre diferentes especies moleculares. La aproximación intermolecular más simple utiliza la CI de las especies moleculares portadoras de espín, cada una considerada como una unidad, y donde únicamente se examinan las interacciones entre los orbitales moleculares parcialmente ocupados (POMO) de una de las especies y el POMO de sus vecinos, aunque existen otros casos más complicados que incluyen la CI tomando en cuenta diferentes sitios de los orbitales moleculares y considerándolos en algunos casos como virtuales<sup>[20]</sup>.

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, se puede entonces hacer una clasificación general de los tres distintos mecanismos de acoplamiento de espín en este tipo de materiales: 1) orbitales ortogonales, 2) acoplamiento ferromagnético ó antiferromagnético debido a la interacción de configuración y 3) interacciones dipolo-dipolo.

En general, es complicado obtener con claridad el mecanismo de intercambio dominante en un sistema químico. Particularmente para los sistemas ensamblados por especies moleculares, cuyas composiciones y estructuras son complejas, y sugieren la participación de más de un mecanismo a través del cual se lleve a cabo el intercambio (por ejemplo, el acoplamiento ferromagnético de espines en una cadena unidimensional, puede atribuirse a 1) orbitales ortogonales, 2) acoplamiento ferromagnético ó antiferromagnético entre las cadenas debido a la interacción de configuración o 3) interacciones dipolo-dipolo entre las cadenas).

#### 1.4.1.1. Intercambio ferromagnético intramolecular por orbitales ortogonales- Regla de Hund

La esencia de alcanzar un comportamiento de alto espín usando esta aproximación, se debe a la presencia de electrones desapareados en orbitales ortogonales (solapamiento mecánico cuántico igual a cero), el cual, sin embargo, reside en la misma región espacial. Entre más se cumpla esta última condición, el intercambio ferromagnético es más fuerte. En este caso la función de onda total del electrón antienlazante es menor en energía que la función de onda total del electrón enlazante del, tal que estabiliza el estado de alto espín (figura 1.9).

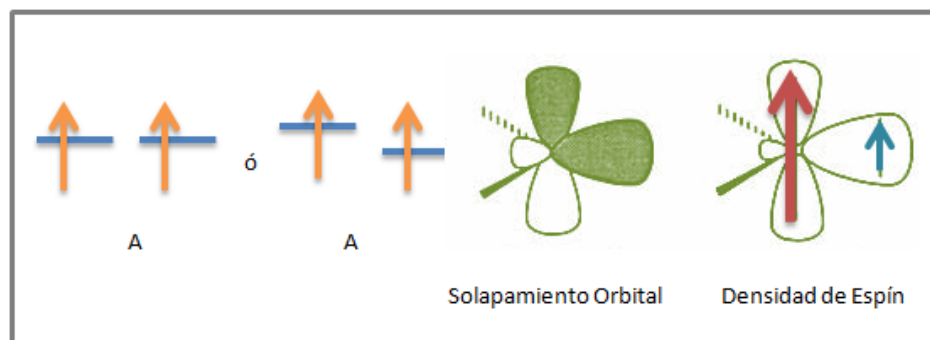


Figura 1.9. Ilustración esquemática de la energía relativa para POMOs ortogonales en A, solapamiento orbital y densidad de espín



La idea general de diseñar materiales con espines residiendo en orbitales ortogonales en sitios adyacentes ha estado presente en los trabajos de O. Kahn [21] y otros, sin embargo, sólo algunos casos exhiben ferromagnetismo débil [22, 23, 24].

Como se mencionó antes, un comportamiento magnético “fuerte” no es una propiedad de especies moleculares, es una propiedad cooperativa de estado sólido presente en “bulto” para materia orgánica. Entonces, para alcanzar un comportamiento ferromagnético de “bulto” en este contexto, son necesarias: 1) especies moleculares con alto espín, 2) interacciones intermoleculares y en algunos casos, que las especies moleculares necesarias sean lo suficientemente grandes para ser consideradas un dominio magnético.

#### **1.4.1.2. Interacción de configuración para determinar el canje dominante Ferro o antiferromagnético.**

Para acoplar magnéticamente a dos espines que residen en regiones espaciales distantes dentro de una especie molecular, la función de onda total del sistema debe ser considerada, la cual es típicamente evaluada por Interacciones Configuracionales (CI). Una de las aproximaciones más simples, emplea los POMOs (orbitales moleculares parcialmente ocupados) de las especies moleculares adyacentes.

##### **1.4.1.2.1 Excitaciones intramoleculares (Polarización de espín)**

La polarización de espín es un efecto intramolecular que se usa para interpretar constantes de acoplamiento hiperfinas en EPR [25, 26, 27]. Las separaciones hiperfinas se observan para electrones desapareados próximos a hidrógenos de anillos en compuestos aromáticos y, aunque la densidad del espín desapareado no sea delocalizada directamente en el átomo de hidrógeno, la densidad de espines desapareados se induce al núcleo del hidrógeno y se observa (a través de las separaciones hiperfinas) por polarización de espín. Por ejemplo, un electrón desapareado en un orbital  $p$  de Carbón C polariza los espines apareados en un enlace C-H sigma, tal que uno de los electrones apareados se encuentra más en la vecindad del átomo C que del otro, aunque no exista densidad de espín desapareada delocalizada sobre él, (Figura 1.5, parte de arriba)). Es importante mencionar que la dirección de la polarización de espín va a depender también de la posición de los sustituyentes en los materiales orgánicos, ya que estos modifican estéricamente la movilidad electrónica.

Dependiendo del sistema a analizar, se han usado aproximaciones CI (tight binding [28] calculando las bandas de energía, modelo de Hubbard [29], modelo periódico Kondo [30], etc.) para predecir el acoplamiento en este tipo de sistemas (ferro o antiferromagnético). Se han propuesto algunos compuestos orgánicos y co-poliméricos con orbitales  $s/p$  parcialmente o totalmente llenos como candidatos formadores de compuestos híbridos con tendencias ferromagnéticas.

#### 1.4.1.2.2. Excitaciones de especies Intermoleculares

La interacción de Configuración (CI) puede aplicarse entre especies moleculares dentro de un sólido para proveer vías de acoplamiento magnético entre dichas especies, las cuales son necesarias para alcanzar un comportamiento magnético con tendencias de “bulto”. En el más simple de los casos, esto puede lograrse considerando únicamente a los POMOs. Aunque para ciertos casos, se puede considerar también: al siguiente orbital molecular más alto ocupado (NHOMO), el siguiente orbital más bajo vacío (NLUMO) o bien un estado localizado y uno delocalizado (en el caso de los metales).

El intercambio predominantemente ferromagnético o antiferromagnético determinado por interacción de configuración (CI) entre los POMOs de las especies moleculares adyacentes puede ser influenciado por las relaciones espaciales de los átomos de las moléculas adyacentes y al acoplamiento con el que estas contribuyan al canje total (por ejemplo intercambio de Heisenberg).

#### 1.4.1.2.3. Intercambio a través del espacio (Dipolo-Dipolo)

Las interacciones espín-espín a través del espacio (sin tomar en consideración al solapamiento de orbitales) aun no han sido formalmente discutidas como un mecanismo para alcanzar ferromagnetismo en “bulto”; sin embargo, el resultado de varios estudios muestra que las interacciones espín-espín a través del espacio pueden resultar en comportamiento magnético cooperativo debajo de 1K [31]. Esta débil interacción magnética se debe a campos magnéticos generados por momentos magnéticos asociados a cada espín. Este tipo de interacción no considera al solapamiento de orbitales ni a las densidades de espín, como se ilustra en la figura (1.8).

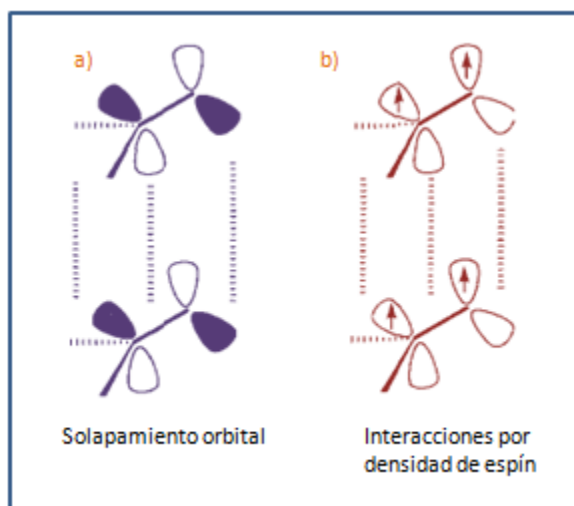


Figura 1.10. Ilustración esquemática de los a) orbitales y b) densidades de espín para un dipolo-dipolo no enlazado, interacciones a través del espacio tomando en cuenta a un POMO en A.

Las interacciones dipolo-dipolo pueden llegar a ser importantes en algunos casos, por ejemplo, bajo presión hidrostática, el acoplamiento ferromagnético, evidenciado por el incremento de  $\theta$  (ley de Curie-Weiss), se incrementa en un 40% a una presión de 9 kbar [32]. La gran dependencia con la presión sugiere que las interacciones dipolo-dipolo a través del espacio son insuficientes para resultar en un ordenamiento cooperativo tridimensional, aunque ya se han detectado señales comparadas a aquellas modeladas para sistemas tipo Heisenberg tridimensionales a una temperatura  $T_c$  de 0.67 K usando resonancia de espín de muon a campo cero, la cual detecta campos magnéticos locales estáticos espontáneos [33]. De igual manera, se ha observado acoplamiento antiferromagnético en varios nitronil-nitróxidos [34].

### 1.5. Progresos en los materiales magnéticos ensamblados via moléculas

El interés en el desarrollo de nuevos materiales ensamblados por moléculas se ha incrementado en el presente, ya sea para sus posibles aplicaciones futuras, así como para entender aspectos básicos del magnetismo relativos a su comportamiento.

La evidencia experimental de comportamiento ferromagnético tipo “bulto” en compuestos basados en especies moleculares ha sido limitada hasta ahora por la transferencia electrónica en sales compuestas de decametil metalocenos y a tetra ciano etilenos (TCNE), 7,7,8,8- tetra ciano-p-quinodimetano (TCNQ) y  $\beta$ -p-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NIT [35]. También se han reportado acoplamientos ferromagnéticos para materiales híbridos orgánico-inorgánicos, aunque en general no se reportan curvas de histéresis y sus temperaturas de transición se encuentran generalmente por debajo de los 20K [36].

Se han reportado evidencias interesantes de ordenamiento ferrimagnético para varias cadenas extendidas de nitroxidos de Mn<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup> y Mn<sup>II</sup>, así como el magneto a temperatura ambiente V(TCNE)<sub>x</sub>·(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) cuyo comportamiento se manifiesta como el efecto de dos sub-redes dentro del “bulto” y/o efectos de desorden [37].

En los últimos años, varios autores han propuesto enrejados metal-orgánicos [38] como posibles materiales multiferroicos moleculares [39, 40, 41, 42, 43], así como nuevos híbridos con comportamientos cooperativos “exóticos” [44, 45, 46].

Los estudios recientes y antiguos nos demuestran que el área de materiales híbridos organico-inorgánicos aunque ya bastante estudiada, aun presenta algunas deficiencias en las síntesis, costos e interpretación de sus comportamientos. Es por eso que esta tesis se enfoca en la síntesis y caracterización de materiales híbridos ensamblados por moléculas, que aun no han sido analizados, ni reportados en la literatura, con la finalidad de entender mejor estos sistemas y en un futuro cercano-medio mejorarlos e implementarlos a las aplicaciones mas viables que puedan ofrecer.

## Capítulo 2: Parte Experimental

### 2.1. Los bloques inorgánicos y orgánicos utilizados. Propiedades de estos.

#### *Sólidos laminares*

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos propuestos en esta tesis inicialmente se forman por bloques laminares cuya fórmula unidad es  $T[Ni(CN)_4]$ , donde T puede ser níquel, cobalto, hierro o manganeso (figura 2.1a). Los materiales con estructura laminar son sólidos bidimensionales que poseen átomos firmemente ligados en dos direcciones del espacio formando láminas y débilmente ligados (generalmente por interacciones tipo Van del Waals) en la dirección perpendicular (axial) a estas [47]. Este arreglo permite que los sólidos tridimensionales ensamblados a partir de estructuras laminares presenten un alto nivel de anisotropía en sus propiedades físicas [48], lo que los hace objeto de estudio para una amplia gama de aplicaciones, especialmente en el campo del magnetismo molecular [49].

Los arreglos laminares  $T[Ni(CN)_4]$  son muy interesantes desde el punto de vista del comportamiento huésped-anfitrión, debido a que entre una lámina y otra pueden insertarse especies huéspedes orgánicas, moleculares o iónicas (figura 2.1b), con lo que es posible obtener enrejados híbridos tridimensionales con propiedades interesantes desde el punto de vista de materiales magnéticos ensamblados por moléculas.

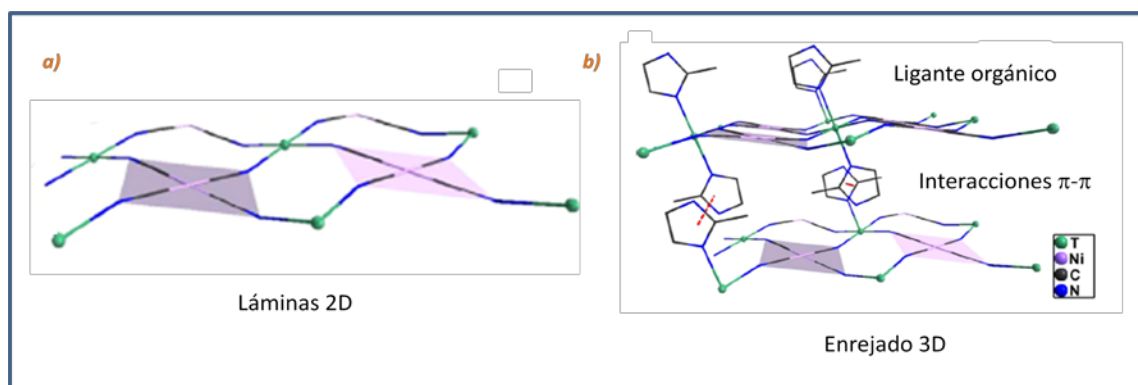


Fig. (2.1). a) Sólido 2D antes de incorporar al ligante L, b) sólido 3D con el ligante L incorporado

#### *Incorporación del huésped en los sólidos laminares*

La idea de obtener un enrejado tridimensional mediante la inserción lateral de un espaciador molecular fue introducida por primera vez en la arcilla mineral smectita [50], a través de una reacción de intercambio iónico seguida de la remoción del disolvente por un proceso de

calcinación. Con el paso del tiempo, se fueron desarrollando más sólidos tridimensionales ensamblados a partir de láminas cuyas variantes derivan en una amplia gama de aplicaciones: tamices moleculares, sensores, materiales porosos para adsorción de Hidrógeno, magnetos moleculares individuales, materiales multiferroicos, magnetos ensamblados a través de moléculas, etc [<sup>51</sup>, <sup>52</sup>, <sup>53</sup>, <sup>54</sup>, <sup>55</sup>].

La química de intercalación es una vía relativamente simple para obtener ensambles supramoleculares incorporando huéspedes entre las láminas, donde el ideal es obtener ensambles multicapa orgánico-inorgánicos trabajando en la frontera de la química de disolución y del estado sólido. El proceso de intercalación permite la incorporación de los huéspedes a través de las interacciones que este tenga con los sitios activos de las láminas. Estos sitios pueden ser posiciones cristalográficas o grupos influenciados por cargas positivas o negativas, o teniendo carácter ácido o básico, o polar en general [<sup>56</sup>].

La exfoliación de un material cristalino laminar es la etapa final de un complicado proceso multietapas que se presenta cuando el espaciamiento interlaminar se incrementa hasta un punto que no existe más interacción, causando que la estructura colapse en láminas individuales. La exfoliación puede llevarse a cabo de manera espontánea [<sup>57</sup>], a través de fuerzas mecánicas o bien químicas. La exfoliación química depende de la composición y las propiedades químicas de las láminas, así como de las fuerzas de interacción que mantienen el arreglo apilado. La descripción detallada de un proceso de exfoliación química puede ser dividida en tres etapas principales: 1) los procesos interfaciales que ocurren entre las superficies de las láminas y el disolvente, 2) interrupción del agregado sólido y de-laminación, 3) estabilización de la dispersión. Donde cada una de estas etapas puede estar constituida de diversos pasos que ocurren simultánea o consecutivamente [<sup>58</sup>].

En este contexto, una estrategia interesante y bastante usada en la síntesis de magnetos moleculares ensamblados por moléculas es la incorporación de huéspedes= ligantes orgánicos medianos semirrígidos [<sup>59</sup>, <sup>60</sup>] entre los sólidos laminares. En esta tesis, la mayoría de los ligantes incorporados entre las láminas  $T[Ni(CN)_4]$  son del tipo hetero-aromáticos, cuyas interacciones son dominadas por fuerzas electrostáticas de naturaleza dipolar y cuadrupolar, características que pueden dar lugar a acoplamientos  $\pi$ - $\pi$  entre dos o más moléculas ligantes, dependiendo de sus componentes atómicos, distancias y distribución electrónica (ver figura 2.1b). De esta manera las láminas vecinas pueden llegar a comunicarse por medio del acoplamiento  $\pi$ - $\pi$  a través de los ligantes y dar lugar en comportamientos magnéticos cooperativos.

A continuación se describe brevemente a cada uno de los bloques utilizados mencionando sus principales características y la razón por la que se eligieron.

### **2.1.1. Metales de Transición**

Los orbitales tipo  $d$  de los elementos de transición tienen la característica de proyectarse a las regiones más periféricas de sus átomos con respecto a otros orbitales (por ejemplo los  $s$  o los  $p$ ).

Esto les permite ser más influenciados o influenciar a otros compuestos vecinos a través de dichos orbitales  $d$ , lo cual les confiere tener propiedades magnéticas y electrónicas similares.

Los metales de transición con orbitales  $d$  parcialmente llenos presentan (en general) ciertas propiedades características, tales como mostrar varios estados de oxidación, formación de iones coloridos, propiedades catalíticas, habilidad de formar complejos metálicos con una amplia variedad de ligantes y comportamiento paramagnético.

### *Variación del radio iónico y atómico en los metales de transición*

En general, los iones dentro de una misma serie, muestran una ligera disminución progresiva en su radio al incrementar el número atómico (figura 2.2). Esto se debe a que el electrón agregado se incorpora en un orbital  $d$  e incrementa la carga nuclear y, como los electrones en orbitales  $d$  no presentan un fuerte efecto apantallante, la atracción electrostática neta experimentada por la carga nuclear y el electrón más externo se incrementa y por lo tanto el radio iónico disminuye. Lo mismo ocurre con el radio atómico de la serie  $3d$  de transición.

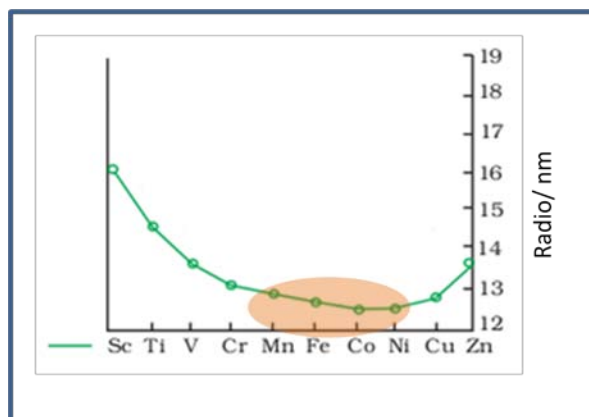


Fig. (2.2). Tendencias del radio atómico de los elementos de la primera serie de transición. El círculo coloreado marca a los metales de transición utilizados en esta tesis.

### *Propiedades magnéticas*

Cuando un campo magnético  $H$  se aplica a una sustancia, se esperan principalmente dos tipos de comportamiento magnético: el diamagnetismo o el paramagnetismo (tal como se mencionó en el capítulo 1). En general, las sustancias diamagnéticas son repelidas por el campo aplicado y las paramagnéticas son atraídas. Las sustancias que son fuertemente atraídas por un campo magnético se dice que son ferro-magnéticas (de hecho el ferro-magnetismo es una forma extrema del paramagnetismo). El ferromagnetismo espontáneo es una característica intrínseca que presentan tres de los metales de la primera serie de transición (Fe, Co y Ni) que se usarán para la síntesis de materiales híbridos a lo largo de esta tesis, cuyo origen de imanación espontánea se debe a que dichos materiales tienen intercambio directo, y la propiedad intrínseca que los hace

ferromagnéticos es que presentan una densidad de estados muy alta entorno al nivel de Fermi (ver sección 1.1.3.2).

En un metal con las dos sub-bandas de espín pobladas por igual (ver figura 1.2) el momento magnético es cero. Si un electrón quiere cambiar su espín tiene que pasar de una sub-banda a otra. Este cambio disminuiría su energía ya que habría más electrones con el espín paralelo que antiparalelo; pero su energía cinética aumentaría puesto que, para cambiar su espín, el electrón tiene que irse a un estado libre de la otra sub-banda (el Principio de exclusión prohíbe que dos electrones ocupen el mismo estado con el mismo espín). Si la disminución de energía magnética es mayor que el aumento de energía cinética, este cambio de espín se producirá de manera espontánea, y el material tendrá un momento magnético permanente, es decir, un comportamiento ferromagnético.

El manganeso (Mn) no se incluye en la descripción anterior, es decir, no presenta ferromagnetismo espontáneo. Sin embargo, su elevado número de electrones  $3d$  no apareados (regla de Hund) y distribución electrónica espacial le confieren a este metal de transición paramagnético la posibilidad de ligarse con otros elementos, a través de los cuales se pueden obtener efectos magnéticos cooperativos (super intercambio), así como estados base con alta multiplicidad de espín.

Estas condiciones de alta densidad de estados al nivel de Fermi, así como el tamaño y distribución espacial de sus orbitales  $3d$  hace de estos cuatro metales de transición (Fe, Co, Ni y Mn) los perfectos candidatos T como materiales inorgánicos portadores de espín en las láminas tipo  $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  a usarse en nuestra síntesis de materiales híbridos.

### 2.1.2. Cianometalatos

Los grupos ciano ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) son bloques de construcción molecular inertes y estables que pueden actuar como ligantes en complejos metálicos, en los cuales se puede llegar a predecir su arquitectura dependiendo de las condiciones y precursores de la síntesis a utilizar. Es por esta razón que surge la importancia de conocer la naturaleza de la interacción de intercambio a través de los puentes ciano con los metales T portadores de espín en las láminas  $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , con la finalidad de predecir el estado base de espín del sistema y si el sistema lo permite, la magnitud de la anisotropía magnética.

El enlace entre el metal Ni y el ligante ciano del  $\text{Ni}(\text{CN})_4$ , posee carácter  $s$  y  $p$ . El enlace  $\sigma$  Ni-C se forma a través de la donación de un par electrónico del carbón a un orbital vacante del Ni, mientras que el enlace  $\pi$  Ni-C se obtiene de la donación de un par electrónico de un orbital lleno  $d$  del Ni a un orbital  $\pi^*$  antienlazante del carbón del ligante CN (figura 2.3). Este enlace metal-ligante crea un efecto sinérgico que refuerza el enlace CN con el Ni, el cual depende del vecino a quien se ligue el N, la coordinación en que el arreglo final resulte y de cómo se re-distribuya la carga. Los enlaces a través de las láminas  $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , dependerán de la distribución de carga total del arreglo

bidimensional y, en general se deben tomar en cuenta reglas simples para predecir cómo se llevarán a cabo dichos enlaces y la distribución espacial de cada componente.

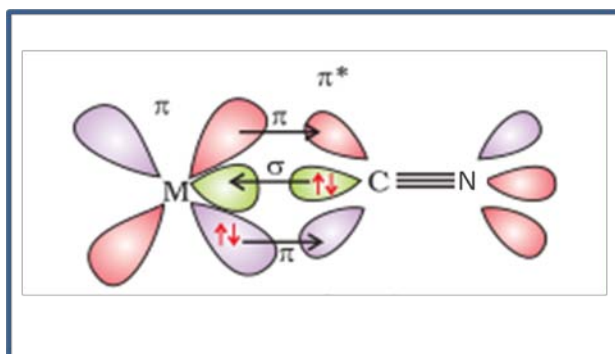


Fig. (2.3). Enlace del metal M=Ni con el ligante CN.

La interacción de acoplamiento por intercambio a través del ligante ciano ha sido perfectamente definida y estudiada desde el punto de vista teórico por Weihe y Güdel [61]. Estos estudios junto con las observaciones prácticas, han permitido definir reglas simples que ayudan a predecir la naturaleza del acoplamiento de intercambio entre dos iones metálicos a través del puente ciano. En general, el arreglo entre T-CN-T' presenta un acomodamiento no lineal en las especies moleculares, el ángulo C-N-T' es en la mayoría de los complejos mayor que 160°. De esta manera, la predicción de la naturaleza magnética sigue simples reglas de solapamiento ortogonal (figura 2.4). En sistemas con geometría cuadrado plana (figura 2.5), se puede asumir que los electrones del metal ligados al carbón del ciano son descritos por los orbitales  $t_{2g}$ , mientras que los iones metálicos ligados al nitrógeno, se espera que presenten un estado de alto espín (en la mayoría de los casos) y, dependiendo de la naturaleza del ion metálico T', los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  pueden o no tener electrones desapareados.

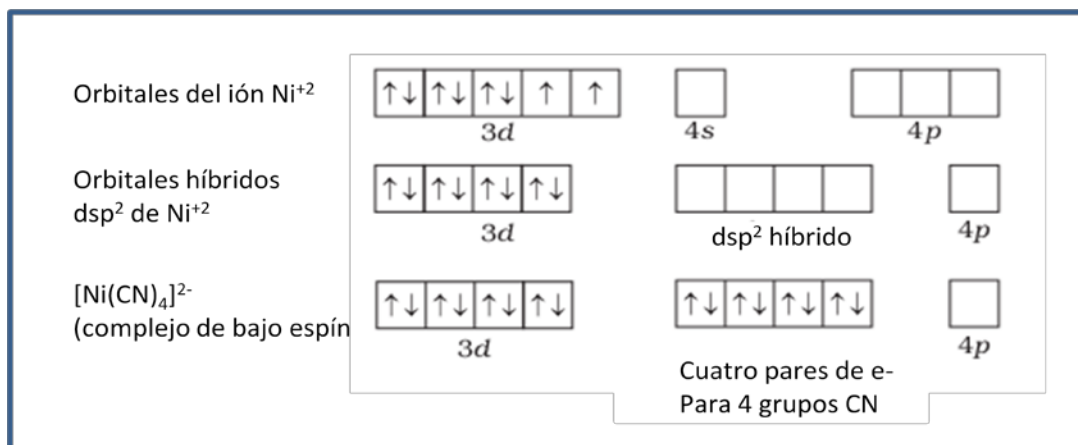


Fig. (2.5). En el complejo cuadrado plano  $Ni(CN)_4$ , la hibridación involucrada es la  $dsp^2$ . Cada orbital híbrido recibe un par electrónico del ion ciano. El compuesto es diamagnético por la ausencia de electrones desapareados.



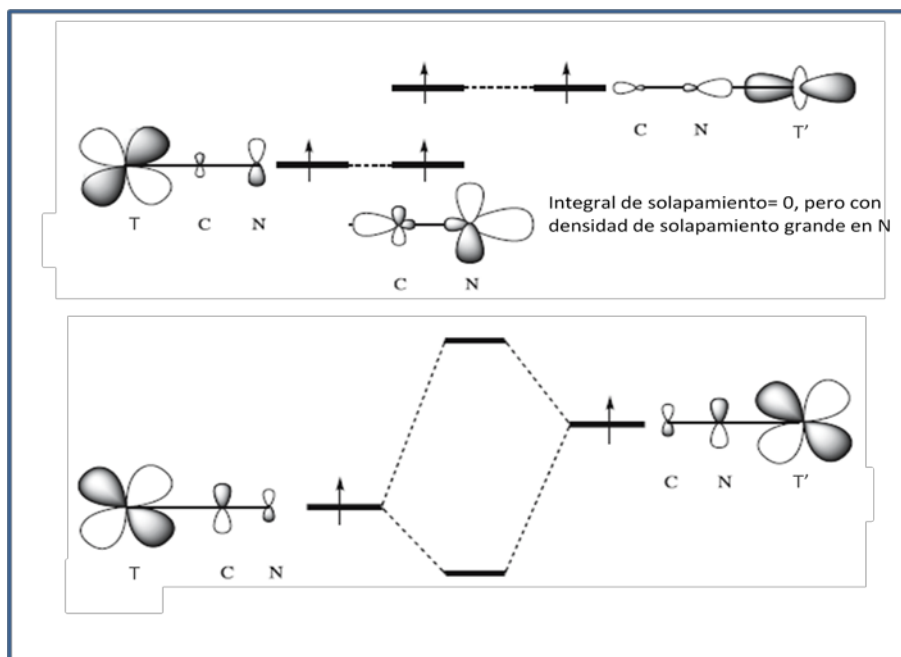


Fig. (2.4). Arriba: Interacción ferromagnética por ortogonalidad en orbitales magnéticos (presencia de un  $e^-$  en un orbital  $e_g$ ), y abajo: solamente los orbitales  $t_{2g}$  están llenos y orbitales magnéticos son paralelos, derivando en una interacción anti-ferromagnética.

La descripción anterior nos permite predecir el arreglo del tetraciano-niquelato (figura 2.6).

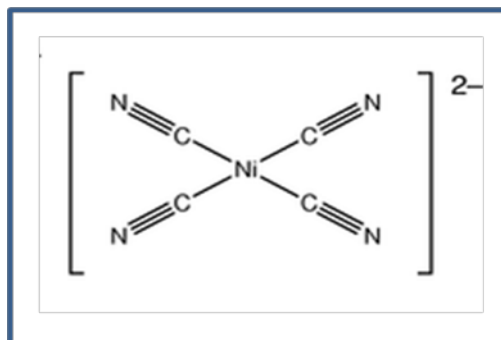


Fig. (2.6). Arreglo cuadrado plano del ión  $Ni(CN)_4$ .

Del párrafo anterior, podemos predecir entonces que la coordinación del metal  $T'$ , el cual llamaremos de ahora en adelante  $T' = Mn, Fe, Co$  ó  $Ni$  a la cadena  $T-CN-T'$ , donde  $T=Ni$ , es octaédrica y que dichos  $T'$  pueden presentar alto o bajo espín. Dependiendo de la naturaleza de  $T'$  (el orbital donde se encuentren sus electrones desapareados) es que se espera el acoplamiento ferro o anti-ferromagnético (debido a la ortogonalidad de los orbitales magnéticos), ver figura (2.4) [62].

Durante los últimos 20 años, los hexacianometalatos permitieron obtener complejos polinucleares que se han comportado como mono-magnetos moleculares, los cuales poseen una alta barrera de

anisotropía (debido a que son complejos de baja nuclearidad) en comparación con otros “cúmulos” metálicos basados en puentes oxo, cuyos valores de estado base de espín son mayores que los obtenidos en los sintetizados vía hexacianometalatos. Sin embargo, las arquitecturas de los compuestos metalorgánicos basados en los puentes “oxo” resultaron en diferentes compuestos cuyas estructuras cristalinas permitían (en la mayoría de los casos) interacciones de corto alcance y pocas posibilidades de aplicaciones como materiales tridimensionales.

La menor distancia entre iones metálicos portadores de espín en redes cúbicas del tipo azul de Prusia es de aproximadamente 5.3 Å [63, 64]. Estas dimensiones no permiten interacciones directas entre los iones metálicos y son de esperarse (a través del ligando ciano) otro tipo de interacciones, por ejemplo de super intercambio [65]. Por otro lado, la familia de compuestos de coordinación porosos tridimensionales del tipo clatrato de Hofmann {Fe(pz)[M<sup>II</sup>(CN)<sub>4</sub>]} (pz = pirazina, M<sup>II</sup> = Ni, Pd, Pt) presentan transiciones de espín con alto carácter cooperativo, cercanas a temperatura ambiente[66]. Lo anterior se debe principalmente al uso de un ligante orgánico (pz) y a que la estabilidad del complejo Ni(CN)<sub>4</sub> sufre de mudanzas en su capacidad para retirar carga del metal T debido a la presencia del ligante py incorporado al sistema.

### 2.1.3. Ligantes orgánicos

Como se mencionó en el párrafo anterior, la incorporación de un ligante (sea orgánico o inorgánico) en las posiciones axiales del metal T, pueden resultar en modificaciones de las propiedades magnéticas debido a la re-distribución de cargas y orbitales que esta inserción implica.

De la evidencia experimental y las predicciones mencionadas en la sección anterior, se sabe que el metal T de las láminas T[Ni(CN)<sub>4</sub>] presenta una coordinación octaédrica. Un ión metálico T en una coordinación octaédrica está rodeado de seis ligantes, donde las posiciones de dichos ligantes dependerán de la repulsión entre los electrones localizados en los orbitales d del metal T y los electrones (o cargas negativas) de los ligantes. Dicha repulsión se incrementa cuando el orbital del metal d está dirigido hacia el ligante y disminuye cuando está lejos de él. De esta manera, los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$  que apuntan hacia los ejes a lo largo de la dirección del ligante van a experimentar una mayor repulsión y van a aumentar en energía; mientras que los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{xz}$  dirigidos entre los ejes se minimizaran en energía con respecto a la energía promedio en el campo cristalino esférico. Por consecuencia, la degeneración de los orbitales *d* se suprime debido a las repulsiones electrónicas ligante-metal en el complejo octaédrico resultando en tres orbitales  $t_{2g}$  de menor energía y dos orbitales  $e_g$  de mayores energías. Este desdoblamiento de los niveles degenerados debido a la presencia de ligantes en una geometría definida se conoce como desdoblamiento por campo cristalino donde la energía de separación se denota como  $\Delta_o$  (el sufijo es por octaédrico). La energía de los dos orbitales  $e_g$  se incrementa en (3/5)  $\Delta_o$  mientras que la de los orbitales  $t_{2g}$  lo hará en (2/5)  $\Delta_o$  (figura 2.7).

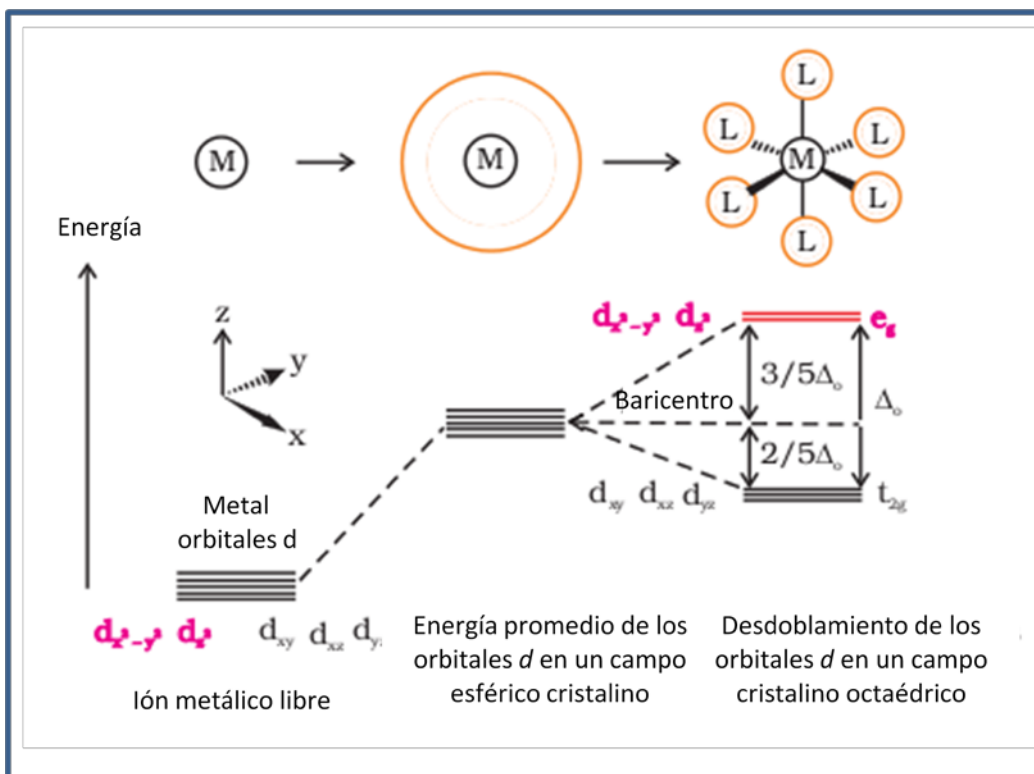


Fig. (2.7). Desdoblamiento de orbitales  $d$  en un campo cristalino octaédrico.

Lo anterior permite entonces, sugerir que en los sistemas analizados a lo largo de esta tesis los ligantes huésped L ajenos a la lámina  $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  se incorporarán al metal T en las regiones axiales, ya que en las regiones laterales, el metal T está ligado con los ligantes ciano de la lámina  $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . La incorporación axial de ligantes orgánicos L resulta en un nuevo sistema tridimensional con la forma  $T(\text{L})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (ver figura 2.1).

Actualmente, se ha incorporado cada vez más el uso de ligantes orgánicos para la construcción de enrejados metalorgánicos supramoleculares, dado que estructuras con redes moleculares abren la posibilidad de diseñar supramoléculas funcionales con propiedades físicas adicionales a las ya conocidas.

Recientemente, se mostró que la introducción de radicales orgánicos en los cúmulos enlazados por cianos incrementan la multiplicidad de espín en los cúmulos, por ejemplo, los cúmulos de  $[\text{Cr}_2\text{Ni}_3]$  y de  $[\text{Fe}_2\text{Ni}_3]$  enlazados por cianos y coordinados con imino nitróxidos en los iones de níquel, presentan un estado base de espín de  $S=7$  y  $S=9$  respectivamente [67]. Muchos otros compuestos enlazados por cianos y coordinados con otros ligantes orgánicos L están reportados en la literatura [68], cuyas propiedades electrónicas y magnéticas son diferentes y dependen de los ligantes, así como de los iones metálicos y su estado de oxidación [69].

En esta tesis, proponemos el uso de ligantes estructuralmente relacionados con benceno debido a que este tipo de sistemas orgánicos son excelentes ligantes de iones metálicos con valencias bajas

y además presentan una delocalización electrónica en sus seis electrones  $\pi$  (ver figura 2.8) que puede ser modificada al reemplazar uno o varios de sus (C-H) por otro elemento (heterociclo) o grupo funcional. Los derivados más importantes (en general y para aplicaciones magnéticas) son los anillos que contienen nitrógeno (N), los cuales se obtienen al reemplazar un (C-H) por un N obteniendo de esta forma piridina, piridazina, pirimidina ó pirazina (dependiendo de la posición del N en el anillo).

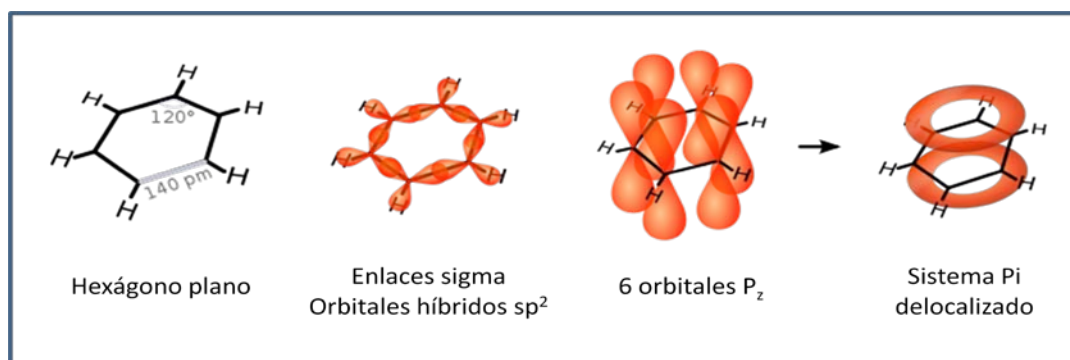


Fig. (2.8). Representaciones de los enlaces importantes del Benceno.

Otro aspecto importante tomado en cuenta para la elección de estos ligantes es el efecto de “corriente de anillo aromático” inducido por los electrones  $\pi$  delocalizados, el cual es una consecuencia directa de la Ley de Ampere, dado a que los electrones en movimiento producen un campo magnético. Así como se mencionó en el párrafo anterior, dichas cargas pueden modificarse al introducir otro elemento en el anillo, cuyas consecuencias afectan directamente la distribución de las cargas, permitiendo o no su movimiento. Todo lo anterior repercutirá en tener interacciones dipolares/ cuadrupolares de corto alcance, cuyos efectos locales (interacciones tipo  $\pi$ - $\pi$ ) pueden influenciar y/o competir (constructiva o destructivamente) con las de largo alcance (a través de electrones localizados ó enlaces) en el sólido tridimensional híbrido a sintetizar.

A continuación se describen de manera breve las características de cada uno de ligantes elegidos bajo las consideraciones mencionadas.

### 2.1.3.1 Piridinas

La piridina presenta un sistema conjugado de seis electrones  $\pi$  delocalizados en su anillo, su densidad electrónica (en contraste con el benceno) no se encuentra distribuida uniformemente, debido al efecto inductivo provocado por la presencia del átomo de nitrógeno (figura 2.9a), lo cual resulta en un momento dipolar (menor que el del benceno) de 2.2 Debye [<sup>70</sup>]. La localización electrónica en la piridina es reflejada también en el tamaño del enlace C-N (137 pm comparados con los 139 pm del enlace C-C [<sup>71</sup>] del resto del anillo –figura 2.9 b-).

Todos los átomos del anillo de la molécula de piridina presentan hibridación  $sp^2$ , donde el átomo del nitrógeno “dona” sus tres electrones híbridos al anillo, mientras que el par electrónico restante

permanece en el plano molecular (figura 2.4 c). La presencia del nitrógeno en la piridina, le da a la molécula un comportamiento de base débil, ya que el par electrónico del nitrógeno no es parte del anillo. Sin embargo, aunque el par electrónico del nitrógeno no contribuye al anillo, este determina las propiedades químicas de la piridina al momento de enlazarse. Por ejemplo, la piridina se comporta como ligante débil al momento de formar complejos con iones de metales de transición [72].

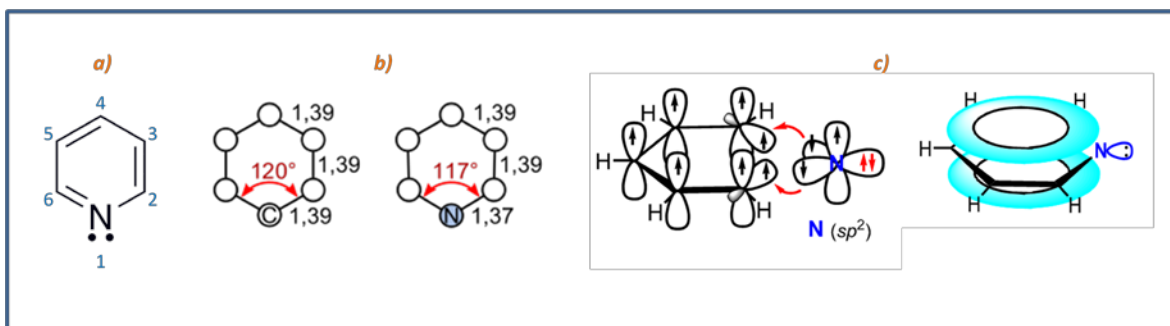


Fig. (2.9). Molécula de piridina, a) representación con su par electrónico libre, b) comparación de ángulos y distancias entre benceno y piridina y c) representación electrónica espacial.

### 2.1.3.1.1 Derivados de Piridina

La incorporación de hetero-átomos en moléculas aromáticas modifica la distribución de carga, y en consecuencia, el momento cuadrupolar de la molécula a la que se le añadió. Las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre moléculas aromáticas heteroatómicas son de naturaleza electrostática, donde la distribución de carga de las moléculas vecinas influye al comportamiento final del sistema (ver figura 2.1 b).

En el caso de moléculas de piridina, por ejemplo, la orientación relativa más estable (que cuesta menos energía dipolar y cuadrupolar) entre este tipo de moléculas es la configuración cara a cara [73]. Es por esta razón que es importante el papel de los hetero-átomos en las interacciones electrostáticas intermoleculares, ya que dependiendo de la carga, posición y dimensiones del sustituyente a incorporar en la molécula aromática, se modificarán las interacciones entre las moléculas ligantes, resultando de ello interacciones que pueden o no favorecer al comportamiento magnético cooperativo.

Tomando en consideración lo anterior, en esta tesis proponemos el uso de derivados X-Piridina, donde X= halógeno (F,Cl,Br,I - átomos con alta electronegatividad y diferentes tamaños-), con la finalidad de monitorear la influencia de su incorporación en el ordenamiento magnético tridimensional en el sistema híbrido orgánico-inorgánico a sintetizar.

### 2.1.3.1.2. Diazinas (Pirazina, Pirimidina y Piridazina)

Los heterociclos “diazas” son el grupo de compuestos orgánicos que resultan de la sustitución de un C-H por un nitrógeno en la piridina, de dicha sustitución se obtiene la fórmula  $C_4H_4N_2$ , la cual deriva en tres isómeros: la pirazina, la pirimidina y la piridazina (figura 2.10).

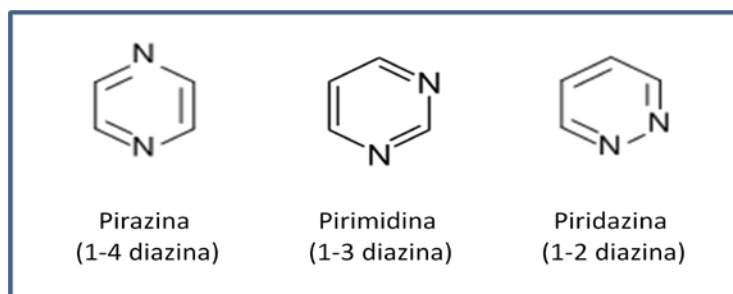


Fig. (2.10). Los tres isómeros de las diazinas

En los materiales híbridos propuestos en esta tesis (como se mencionó en la sub-sección anterior) es importante el uso de diferentes ligandos orgánicos con la finalidad de monitorear como estos afectan sus propiedades magnéticas. En el caso de las diazinas, la importancia radica en que la distancia del ion del metal de transición  $T^{2+}$  y el primer nitrógeno del hetero-anillo se verá modificada dependiendo de la diazina a utilizar, dado que dicha distancia está relacionada con la deficiencia electrónica del ligante aromático y de cómo su nube electrónica se modifica por la presencia de el segundo nitrógeno y de la posición de este último (estereoquímica).

### 2.1.3.2. Imidazol y derivados

La molécula de imidazol es un anillo plano con 5 miembros, la cual se considera como aromática debido a la presencia de seis electrones  $\pi$  distribuidos en el par electrónico protonado de uno de sus átomos de nitrógeno y los cuatro átomos del anillo restantes (figura 2.11a). La molécula de imidazol presenta un momento dipolar de 3.86 Debyes <sup>[74]</sup>, cuyo valor es mucho mayor al de la piridina (vide supra), lo cual le brinda un comportamiento altamente polar. Estas características pueden resultar en que dicha molécula (en ausencia de impedimentos estéricos) pueda rotar ligeramente entre las láminas bidimensionales bajo estímulos magnéticos o de transferencia electrónica pudiendo o no modificar la estructura del enrejado 3D.

Dado que en la sección anterior, se puso el énfasis en el seguimiento de las alteraciones a las propiedades magnéticas cooperativas al introducir un halógeno en las piridinas, ahora en esta sección proponemos el uso de derivados de imidazol del tipo 2-etil-imidazol, 2-metil-imidazol y bencimidazol (figura 2.11b) con la finalidad de monitorear como altera un grupo funcional orgánico a las interacciones de corto alcance existentes entre los ligandos. En este caso, se espera que los impedimentos estéricos modifiquen los momentos dipolo y /o cuadrupolo en ciertas

direcciones de las moléculas ligantes, resultando en efectos que puedan o no ayudar al ordenamiento magnético cooperativo.

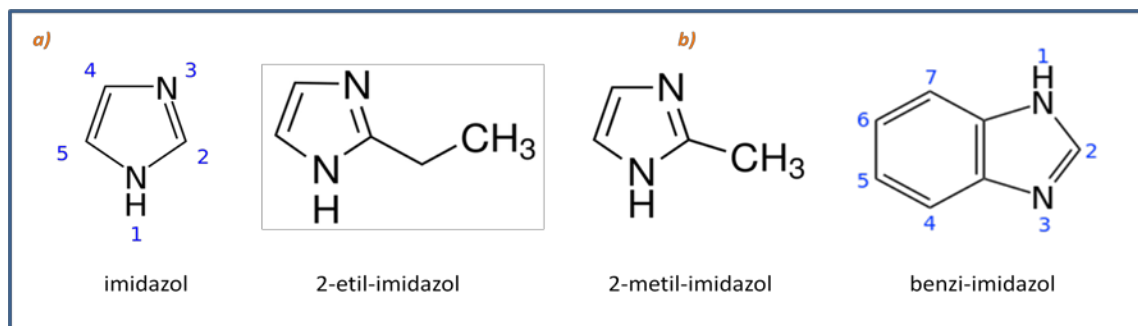


Fig. (2.11). a) Molécula de imidazol y b) derivados de imidazol

### 2.1.3.3. 1M2P (1-metil-2-pirrolidona)

La molécula de 1m2p es una amida cíclica que contiene dos pares electrónicos en el oxígeno de su amido carbonilo (figura 2.12). Esta molécula presenta un enlace amido C-N más estable que el de una pirrolidona no sustituida, debido al efecto electro donante del grupo metil sustituido vía nitrógeno, lo cual favorece la estabilización del grupo amido ya que “fortalece” el doble enlace del C-N y debilita, por consecuencia, al doble enlace C-O [75]. Lo anterior permite la concentración de densidad de carga en el oxígeno de su grupo carbonilo y decremента la basicidad en su grupo amido carbonilo, otorgándole a la molécula una fuerte tendencia a coordinarse con sitios de Lewis ácidos y formar complejos de coordinación con metales ya sean de transición o tierras raras [76].

En esta tesis proponemos como ligante a esta molécula debido a que en este caso la interacción entre las moléculas de 1m2p no se llevará a cabo vía interacciones de nubes electrónicas  $\pi$ - $\pi$  como se venía proponiendo en las secciones anteriores. En este caso, la interacción entre ligantes tiene tendencia a efectuarse por super intercambio (intercambio a través de un intermediario) vía el átomo de oxígeno.

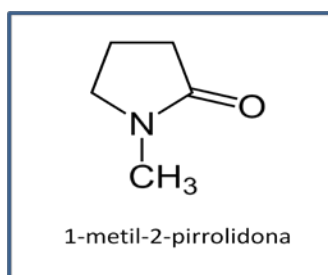


Fig. (2.12). Molécula de 1m2p

## 2.2. Acerca de la Síntesis de los materiales híbridos inorgánico-orgánicos a estudiar

### 2.2.1. Aspectos generales considerados para todas las síntesis

Antes de describir las metodologías propuestas para la obtención de los diferentes enrejados tridimensionales con diferentes ligantes, es importante mencionar las consideraciones previas a sus preparaciones, éstas se describen a continuación:

- La preparación de las síntesis que aquí se enuncian, exigen de mucha limpieza en todo el material de vidrio utilizado. Para ello los recipientes son cuidadosamente lavados con mezcla crómica (Ácido sulfúrico y dicromato de potasio) y posteriormente con Alconox, un detergente especial, disuelto en agua bidestilada.
- Los productos obtenidos son recuperados a través de centrifugación, lavados con diferentes solventes y posteriormente estos últimos son evaporados haciendo uso de un desecador.
- Las síntesis de los enrejados moleculares que aquí se presentan, fueron repetidas 3 veces, con la finalidad de garantizar su reproducibilidad.
- Los productos se analizaron por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) para obtener la composición elemental en términos de los metales presentes.

### 2.2.2. Síntesis de $T(L)_2[Ni(CN)_4]$ , donde T= Co, Ni y Mn y L= Piridina (Py) y Pirazina (Pyz)

A 5 mL de una disolución incolora 0.1 M de  $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$  (0.5 mmol) se le adicionaron 5 mL de una disolución 0.1 M del cloruro del metal T= Mn y Ni (0.5 mmol) o de  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  (0.5 mmol). La mezcla de la reacción se dejó en agitación suave a temperatura ambiente durante 30 min. Al precipitado formado se le adicionan 5 mL de una disolución 0.3 M de ácido cítrico,  $C_6O_7H_8$ , (3 mmol) y se adiciona una disolución de  $NH_4OH$  20% v/v mediante goteo lento hasta total disolución de los precipitados correspondientes y la obtención de una disolución traslúcida. Esto sucede en valores de pH específico para cada metal: Mn y Co a un pH=5 y Ni a un pH= 8. A continuación se adiciona una disolución 0.1M (1 mmol) del ligante L= pirazina ó piridina y se disminuye el pH: para Mn y Co a un valor de pH=4 y para Ni a un pH= 3, con lo que aparece turbidez en la disolución. Para favorecer la formación de precipitado, el resto de las reacciones se colocaron a 60° C durante 12 h. Transcurrido ese tiempo, se colecta el precipitado obtenido y se lava y centrifuga varias veces con agua destilada.

### 2.2.3. Síntesis de $T(L)_2[Ni(CN)_4]$ , donde T= Co, Ni y Mn y L= Pym, Pdz, y derivados de Piridina

Los materiales bajo estudio fueron preparados mezclando 30 ml de 0.02 M de  $K_2Ni(CN)_4$  y 30 ml del ligante donador de nitrógenos en solución acuosa. Posteriormente se agrega por goteo una



solución acuosa 0.02M de coluro del metal  $T^{+2}$ , cuya mezcla resultante es colocada bajo reflujo durante cuatro horas. La mezcla se deja enfriar y reposar por 72 horas hasta que se obtiene un fino precipitado, el cual es lavado y centrifugado varias veces con agua destilada para remover especies ajenas y finalmente se seca en aire a peso constante.

#### **2.2.4. Síntesis de $T(\text{Im})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ y $T(\text{ImD})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , donde T= Fe, Co y Ni, Im= imidazol y ImD= 2-etil-imidazol (Etlm), 2-metil-imidazol (Melm) y benzimidazol (Bzlm)**

Las muestras se obtuvieron agregando por goteo y bajo agitación magnética 50ml de solución acuosa de  $T(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.407 g, 1.4 mmol), donde T= Co, Ni y  $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.548g, 1.4 mmol) para T=Fe a una mezcla de 100 ml de  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (0.337g 1.4mmol) e imidazol/derivado de imidazol (a una concentración de 5.6mmol, 0.381g, 0.459 g, 0.538g y 0.885, para Imidazol, metil-imidazol, etil-imidazol y benzimidazol, respectivamente) en solución acuosa a un pH=10. Después de dos días de reposo, precipita un polvo fino el cual se colectó y separó del líquido madre por centrifugación; para retirar las especies acompañantes los polvos son lavados varias veces con agua destilada.

#### **2.2.5. Síntesis de $T(1\text{m}2\text{p})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , donde T=Co, Ni y Mn, 1m2p= 1-metil-2-pirrolidona**

Las láminas de  $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  se prepararon por el método de precipitación mezclando en solución acuosa al  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  con el sulfato  $T^{+2}$  de los metales utilizados. El precipitado formado se deja crecer por al menos 72 horas y después se lava varias veces con agua destilada para remover las especies acompañantes. Posteriormente se secan en aire a condiciones normales de temperatura y presión. Ulteriormente, las láminas en polvos obtenidas en el paso anterior son suspendidas en una solución de 1m2p a una concentración de 0.01mg/ml y permanecen bajo sonicación durante una hora para favorecer los procesos de exfoliación e incorporación del ligante. Después del crecimiento, se obtienen en polvos finos que son separados del líquido madre por centrifugación y lavados con 1m2p para retirar los residuos.

### **2.3. Técnicas de caracterización. Condiciones experimentales**

La naturaleza de los polvos fue establecida por análisis químicos, espectroscopia Infraroja, UV-Vis, difracción de Rayos X, Termogravimetría y por medidas de propiedades magnéticas. A continuación se describe su funcionamiento *grosso modo*, las informaciones que cada caracterización proporcionó y los equipos utilizados para obtener las mediciones.

Dado que los compuestos sintetizados son microcristalinos, a lo largo de este trabajo se utilizaron dos técnicas de caracterización de forma rutinaria, para dar seguimiento a la coordinación de los bloques moleculares participantes: DRX de polvos y espectroscopia IR. Las frecuencias de estrechamiento del grupo ciano, se usan como herramienta diagnóstica en la determinación

estructural de las redes de coordinación de compuestos cianometalados. La posición, la intensidad y el número de bandas  $\nu(\text{CN})$  son los marcadores más sensibles e informativos acerca de las diferencias estructurales basadas en el estado de oxidación del centro metálico y la geometría de la entidad  $\text{T}(\text{CN})$ . De manera simultánea a los indicios brindados por IR, mediante DRX se logró exhibir el arreglo cristalino de los compuestos, y en última instancia, la determinación estructural (refinamiento) mediante el ajuste del patrón de difracción, por el método de Rietveld. Vale la pena mencionar que los esfuerzos por obtener cristales únicos, resultaron infructuosos.

### **2.3.1. Espectroscopia IR**

En un análisis de IR, se irradia a la muestra en cuestión con fotones con energía dentro de la región infrarroja intermedia ( $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ ), debido a que varios grupos funcionales absorben fotones infrarrojos en energías bien definidas dentro de ese intervalo. La intensidad de absorción está relacionada con la magnitud de cambio del dipolo molecular, en tanto que el ancho de los picos depende de la fuerza de los enlaces (los elementos que los conforman) y en consecuencia también de su longitud.

Los espectros IR fueron obtenidos por medio de la técnica del disco de KBr en el equipo Perkin Elmer modelo Spectrum one FT-IR ubicado en el CICATA unidad Legaria, IPN.

### **2.3.2. Espectroscopia UV-Vis**

El principio de la espectroscopia Uv-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta-visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un orbital de baja energía hacia uno vacante de mayor energía. La longitud de onda usada en esta caracterización está comprendida en el intervalo de  $190$ - $800\text{ nm}$ .

Se utilizó el espectrómetro UV-Vis para polvos Perkin-Elmer usando el método de la esfera de integración, el cual se encuentra ubicado en el departamento de Química de la UNAM. Esta espectroscopia se usó para obtener información de las transiciones d-d de los metales de transición que constituyen parte de los sólidos sintetizados, además de permitir el monitoreo de algunas posibles transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  (antienlazantes) que pueden o no ser permitidas por el estado de espín.

### **2.3.3. Difracción de Rayos X (D-RX)**

Los patrones de D-RX de todos los sólidos estudiados fueron medidos en una geometría de Bragg-Brentano en un difractómetro Bruker-D8 Advance con radiación  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda_{\alpha 1}=1.54183\text{Å}$  y  $\lambda_{\alpha 2}=1.54439\text{Å}$ ) ubicado en CICATA Legaria. Las mediciones para la caracterización preliminar se realizaron en el intervalo angular de  $5$  a  $50^\circ$  en  $2\theta$  con un paso angular de  $0.025^\circ$  y un tiempo de conteo de  $25\text{ s}$  en cada paso.

Las condiciones empleadas para el refinamiento estructural se resumen en la Tabla (2.1). Algunos de los patrones de difracción necesitaron de alta resolución y monitoreo a diferentes temperaturas (en el rango de 77-300K), razón por la cual algunas muestras fueron medidas en la línea de luz XPD-10B del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en Campinas, Brasil, usando un cristal analizador de Ge(111) para optimizar la resolución angular. Los detalles del montaje experimental existente en dicha línea aparecen reportados en la literatura [77].

La determinación de los parámetros de celda y la asignación de índices de Miller de los patrones se resolvieron *ab initio* usando el programa SHELXS [78], a través de las intensidades extraídas de acuerdo al método de Le Bail [79] con el fin de refinar los parámetros de celda obtenidos, este ajuste se llevó a cabo con el programa FULLPROF [80]. El perfil se modeló con funciones pseudo-Voigt y se calculó “ancho completo a la mitad del máximo” (FWHM) alrededor de cada pico. La representación gráfica de los patrones durante el ajuste de perfil se hizo con el programa WinPLOTR [81].

Tabla (2.1). Condiciones usadas para el refinamiento estructural

Tipo de Difractómetro	Radiación empleada	Intervalo angular ( $2\theta$ )	Paso angular	Tiempo
Bruker D8	$K_{\alpha}$ Cu	5-110°	0.025°	25s
Línea de luz XPD 10B LNLS Campinas (Brasil)	$\lambda = 1.79684 \text{ \AA}$	10-110°	0.01°	2s

### 2.3.4. Termogravimetría (TG)

Esta técnica mide la pérdida ó ganancia de peso de una muestra en función del tiempo o la temperatura a una velocidad de calentamiento programada y controlada (constante, de rampa, modulada, etc.), en una atmósfera específica. La variación de peso frente a la temperatura proporciona información acerca de la estabilidad térmica y composición de la muestra original, la composición y estabilidad de los compuestos intermedios y la composición del residuo.

Para los experimentos realizados en esta tesis se utilizó un equipo de alta resolución el TGA Q5000 ubicado en CICATA IPN, con la finalidad de dar seguimiento a los procesos de descomposición de materiales orgánicos, evaporación de aguas y estabilización que ocurren durante el calentamiento. En todas las mediciones realizadas usando esta técnica se empleó una velocidad de calentamiento de 10°/min en atmósfera de nitrógeno.

### 2.3.5. Medidas de magnetización

La magnetización de especímenes con ordenamiento magnético cooperativo puede medirse por medio de tres métodos diferentes: el de inducción, el de fuerza y en los basados en la detección del campo dipolar de la muestra magnetizada [82]. Dependiendo de las características de la

muestra y las condiciones necesarias para llevar a cabo la medición es que se escoge el método a utilizar.

Las medidas magnéticas efectuadas en esta tesis se realizaron usando el método de detección de campo dipolar, el cual considera que cualquier momento magnético dipolar, ya sea ferromagnético o paramagnético, siempre produce un campo del orden de  $B_0 = \frac{M}{d^3}$  en su vecindad, donde  $M$  es el momento dipolar y  $d$  es la distancia del punto donde se aplica el campo al centro del dipolo. Si se fija la distancia, la medida del campo permite conocer el momento dipolar y por lo tanto la magnetización o la susceptibilidad de la muestra magnetizada.

Existen varios equipos para medir el campo dipolar, pero solo uno de ellos permite tener sensibilidad suficiente para el análisis de magnetos ensamblados por moléculas, este magnetómetro usa la tecnología SQUID (Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica, por sus siglas en inglés) y es de gran utilidad para varias aplicaciones además de las que se exponen en la presente tesis.

### **2.3.5.1. Magnetometría SQUID (Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica)**

Las medidas de las propiedades magnéticas de los materiales híbridos sintetizados en esta tesis se realizaron en un equipo MPMS-5 (Sistema de Medición de Propiedades Magnéticas) desarrollado con tecnología SQUID, la cual permite hacer mediciones a bajas temperaturas y presenta una excelente sensibilidad para el tipo de materiales bajo estudio.

Los principios básicos de funcionamiento de la tecnología SQUID se describen en el Anexo A. Las medidas y la orientación sobre el funcionamiento del equipo MPMS así como el adiestramiento para el montaje de las muestras se llevaron a cabo en el Laboratorio de Bajas temperaturas (LMBT) del Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) de la Universidad Estadual de Campinas (UNICAMP, São Paulo, Brasil).

Las curvas ZFC-FC (*vide infra*) se realizaron en un rango de temperatura de 2-300K a un paso de 1K/min, mientras que las curvas de magnetización dependientes del campo (*vide infra*) se midieron hasta un campo de 4T. Las susceptibilidades experimentales fueron corregidas de las contribuciones diamagnéticas de los átomos que constituyen la muestra usando las constantes de Pascal [<sup>83</sup>] (ver anexo B) con la finalidad de calcular los momentos magnéticos efectivos por fórmula unidad ( $\mu_{\text{eff}}$ )

## **2.4. Mediciones magnéticas.**

### **2.4.1. Curvas de Magnetización Vs Temperatura (ZFC-FC)**

Varios sistemas magnéticos ensamblados por moléculas experimentan transiciones a estados magnéticamente ordenados, ya sean ferro-magnéticos, anti-ferromagnéticos o ferri-magnéticos. Dichos estados presentan irreversibilidad (generalmente a bajas temperaturas), es decir, una

diferencia entre sus curvas de magnetización medidas a ZFC (enfriamiento de la muestra a campo cero) y a (FC) enfriamiento de la muestra con campo aplicado. Esto sucede principalmente porque la magnetización resultante al enfriar la muestra con campo aplicado ( $M_{FC}$ ) presenta valores mayores a los de la magnetización de la muestra enfriada sin campo ( $M_{ZFC}$ ). Cabe mencionar que si ambas curvas se mantienen iguales, entonces el material analizado es un paramagneto, ya que el campo aplicado no fue lo suficientemente elevado para orientar a los espines de dicho material.

En los magnetos ensamblados por moléculas, generalmente, la diferencia entre las curvas de  $M_{FC}$  y  $M_{ZFC}$  está relacionada con la variación de la temperatura y la coercitividad, la cual es una medida de la anisotropía magnética [84]. En este tipo de sistemas moleculares la irreversibilidad entre las curvas de ZFC-FC se presenta generalmente a bajas temperaturas debido a que al disminuir la temperatura la energía térmica  $k_B T$  es equivalente a la energía de anisotropía magnética del material analizado (del orden de algunos meV,  $-1K = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV}$ ), lo cual permite tener mejor percepción de interacciones que a altas temperaturas son apantalladas, como son las interacciones de intercambio, competencia entre estados ferro y anti-ferromagnéticos, redistribuciones de los iones magnéticos, etc.

Para este tipo de sistemas, el campo aplicado al medir las curvas (FC) tiene que ser bajo y constante (del orden de algunas decenas o cientos de Oersted) con la finalidad de obtener información del material sin modificar su estado base y también porque las barreras de energía a sobrepasar en este tipo de compuestos son muy pequeñas y un campo de algunos Oersted puede sobrepasarla sin dificultad.

Generalmente, las curvas ZFC-FC dan información del magnetismo dependiente de la temperatura y diferentes propiedades del sistema en bulto analizado. El procesamiento y análisis de dichas curvas resulta en diferentes magnitudes físicas, las cuales otorgan diferentes informaciones importantes del material. Estas curvas son: de susceptibilidad, el producto de la susceptibilidad por temperatura, el inverso de la susceptibilidad y el momento efectivo dependientes de la temperatura. Dichas cantidades otorgan valores o curvas que pueden ajustarse en ciertas regiones a modelos conocidos. Por ejemplo, la curva de la susceptibilidad inversa contra Temperatura (en ciertas regiones) puede ser ajustada a la Ley de Curie-Weiss (ver figura 2.13 y sección 1.4), o bien, de la curva de susceptibilidad, se puede obtener la siguiente información: a) la temperatura a la que se observa el máximo provee información de la fuerza de las interacciones magnéticas, b) la forma del máximo en la curva ZFC sugiere la dimensionalidad de las interacciones, siendo más redondeado el máximo para interacciones antiferro o ferri-magnéticas uni o bi-dimensionales y más angosto para el mismo tipo de interacciones pero en tres dimensiones.

#### **2.4.2. Lazos de Histerésis, curvas de Magnetización Vs campo aplicado**

Este tipo de curvas ofrecen información sobre cómo la magnetización de la muestra en bulto responde a campos que se van incrementando a una temperatura constante. En la figura (1.3) de la sección 1.1.2 se describe a grandes rasgos los valores más importantes que se pueden obtener de estas medidas.

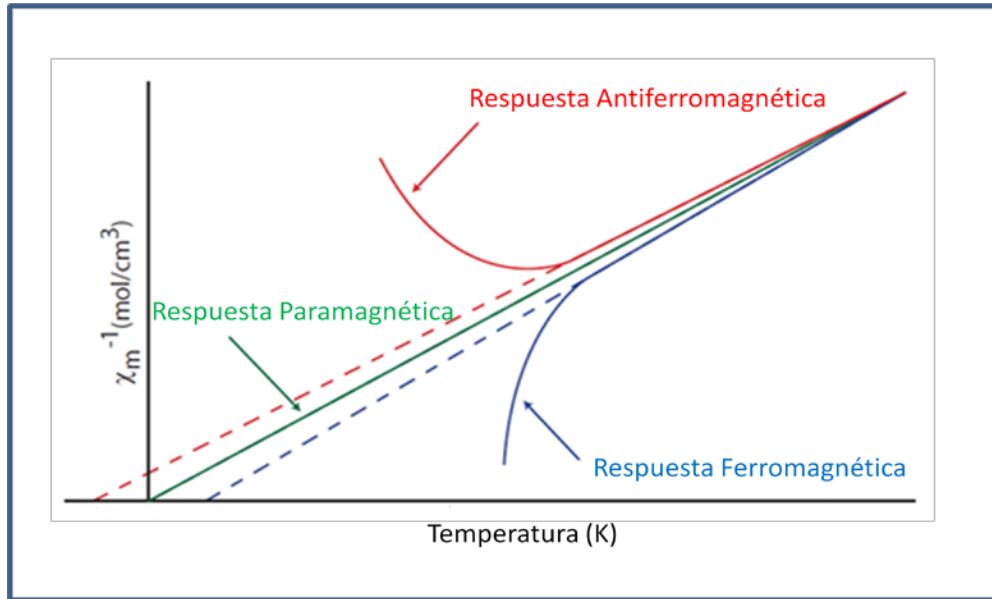


Fig. (2.13). Curvas del inverso de la Susceptibilidad ( $\chi_m^{-1}$ ) Vs Temperatura para diferentes comportamientos magnéticos

Los lazos de histéresis de la mayoría de los materiales bajo estudio, no llegan a saturar a un campo de 4T, lo cual corresponde a su débil comportamiento cooperativo de largo alcance aun a bajas temperaturas. Sin embargo, varios de los sistemas analizados, presentan coercitividad, remanencia y cambios en sus pendientes al variar el campo, informaciones que son muy interesantes desde el punto de vista básico de estos sistemas, además de que dan pauta a un mejor entendimiento de sus interacciones para en un futuro no lejano se puedan obtener dichas características a temperaturas cercanas a la ambiente y por lo tanto aplicaciones tecnológicas.

## Capítulo 3. Resultados y discusión

### 3.1. Generalidades comunes en todas las familias de sólidos sintetizados

#### 3.1.1. Naturaleza de todos los sólidos sintetizados

La evidencia experimental obtenida de la caracterización mediante espectroscopias IR y UV-Vis, termogravimétrica y espectroscopia de energía dispersada de Rayos X, sugiere que todos los sólidos considerados presentan la fórmula unidad  $[T(L)_2[Ni(CN)_4]]$ , donde el ión metálico  $T^{2+}$  se encuentra en una configuración *pseudo*-octaédrica coordinado a cuatro átomos de N de la unidad aniónica  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ , y a dos nitrógenos del anillo ( $N_1$ ) de los ligantes orgánicos (excepto para  $L=1m2p$  donde la coordinación del  $T^{2+}$  se lleva a cabo a través de dos oxígenos). El Ni del bloque aniónico permanece en coordinación cuadrado plana.

El espectro de IR de los polvos obtenidos se puede interpretar como una superposición del espectro de las unidades orgánica e inorgánica, en particular, de los ligantes orgánicos y el de las láminas de los metales de transición,  $T[Ni(CN)_4]$ , respectivamente. En todas las familias de los materiales sintetizados aparecen las dos bandas características de las vibraciones  $\nu(C\equiv N)$  y  $\delta(Ni-C\equiv N)$  del  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ , las cuales son estrechas e intensas con desplazamientos a frecuencias mayores cuando se comparan con esa vibración en la sal de partida,  $K_2[Ni(CN)_4]$  (2122 y 418  $cm^{-1}$ ) [85]. Estas vibraciones,  $\nu(C\equiv N)$  y  $\delta(Ni-C\equiv N)$ , son muy sensibles a la coordinación del grupo CN al metal T. La frecuencia en que estas bandas aparecen aumenta con respecto a la frecuencia característica de la materia prima, en un orden de 30-43 y 18-27  $cm^{-1}$ , respectivamente, dependiendo de la naturaleza del metal, ya que el grado en el que este enlace  $\nu(C\equiv N)$  se fortalezca, es decir que la frecuencia aumente, estará directamente relacionado con la acidez de Lewis del metal T.

Para la cuantificación de la fuerza en los ácidos de Lewis, en una escala de fuerza electrostática, se usa el cálculo del poder polarizante:  $Z/r^2$ , donde Z es la carga del ión metálico y r es el radio iónico [86]. Este parámetro permite entender las interacciones metal-ligando en términos de capacidad del metal de sustraer carga del ligando y con ello determinar la fortaleza del enlace L-T. Para los metales considerados el poder polarizante sigue el orden  $Ni > Co > Mn$  (3.858 > 3.652 > 3.287) y esto explica que la frecuencia CN siga este mismo orden [87].

Las vibraciones características de todos los sistemas sintetizados incluyen corrimientos mínimos en sus frecuencias de vibración en  $\nu(C\equiv N)$  y  $\delta(Ni-C\equiv N)$ , lo que sugiere que la estructura laminar –  $T-N\equiv C-Ni-C\equiv N-T$  – se preserva en dichos sólidos durante el proceso de intercalación de la molécula orgánica (L). La presencia de una sola banda estrecha, característica de  $\nu(C\equiv N)$ , sugiere también un modo de coordinación del grupo CN en el que los cuatro grupos son equivalentes; es decir, que

el ambiente químico es simétrico y que los cuatro grupos CN terminales (al formar la láminas) han pasado a coordinarse de forma bidentada. Lo anterior se confirma por el espectro UV-Vis, el cual exhibe, en la región UV-visible del espectro, la presencia de los ligantes L y los grupos CN coordinados octaédricamente con los iones  $T^{2+}$  en todos los sólidos sintetizados.

Las bandas de absorción muy anchas observadas en la región ultravioleta del espectro UV-Vis de todas las series estudiadas, se asocian con la transición  $b_{1g}(x^2-y^2) \leftarrow e_g(xz, yz)$  presente en las familias de materiales tetracianoniquelato de T [88]. Dicha banda presenta desplazamientos por debajo de 400nm debido a que la carga donada por el ligante L coordinado axialmente modifica la habilidad del metal T para sustraer carga de los puentes CN de las láminas, lo cual sugiere la excitación de un electrón  $d$  del ion  $T^{+2}$  a estados vibracionalmente excitados del estado electrónico  $\pi^*$  del ligante.

### **3.1.2. Aspectos comunes en la difracción de Rayos X de todos los sólidos sintetizados**

Las evidencias de IR y DRX apuntan que cada serie de los compuestos sintetizados son isoestructurales, donde la posición del máximo en las vibraciones  $\nu(C\equiv N)$  y  $\delta(Ni-C\equiv N)$  sugiere un sutil efecto modulador del metal externo T sobre la diferencia energética entre los orbitales  $d$  participantes. De igual manera, el empaquetamiento atómico dentro de la celda cristalina, de acuerdo a la resolución estructural, concuerdan en que el ion  $T^{+2}$  se encuentra en coordinación *pseudo*-octaédrica rodeado lateralmente por grupos CN y axialmente por los ligantes utilizados.

Las posiciones atómicas iniciales dentro de la lámina, se propusieron considerando las estructuras cristalinas ya refinadas de sólidos análogos pilareados [89, 90, 91]. Las posiciones de los átomos de C y N en los anillos se determinaron a partir de “diferencias de mapas de Fourier” empleando el programa SHELXS [92]. El modelo estructural resultante fue refinado usando el método de Rietveld para obtener las posiciones atómicas y los factores térmicos y de ocupación.

La mayoría de los patrones de DRX y HD-DRX ajustados a los modelos de Rietveld y la información estructural derivada del proceso de refinamiento, para todos los sistemas, se depositó en el Centro de Datos Cristalográficos de Cambridge (CCDC). Los números de archivo y la información extra a la aquí mostrada, se pueden encontrar en el Anexo C.

Cabe mencionar que en la mayoría de las familias de los materiales híbridos sintetizados se registraron patrones de difracción de alta resolución en un rango de temperaturas de 77-300 K y no se observaron cambios estructurales relevantes, excepto una pequeña contracción del volumen de celda a 77K inferior al 2 %, dependiendo del metal T. Esta reducción en el volumen de la celda unidad puede deberse a la disminución de las vibraciones provocadas por las bajas temperaturas y/o a una leve re-distribución de la densidad electrónica en la red del sólido.



### **3.1.3. Propiedades magnéticas comunes en todos los sólidos sintetizados**

Debido a que los cuatro metales utilizados (Mn, Fe, Co y Ni) para la síntesis de las diferentes familias de materiales con diferentes ligantes L presentan diferente número de electrones desapareados y por lo tanto, propiedades de simetría diferentes, se espera que exhiban ordenamiento ferro-, ferri- o anti-ferromagnético (interacciones magnéticas cooperativas) a bajas temperaturas, razón por la que los lazos de histéresis de todos los compuestos analizados se midieron a varias temperaturas hasta un campo de 4T y ninguno de ellos saturó a ese campo. Lo anterior puede deberse a que todos compuestos medidos son polvos y no monocristales, lo cual repercute en una medición del promedio de todos los efectos moleculares contenidos en el polvo en *bulto*. La falta de saturación también es un indicativo de que el comportamiento magnético cooperativo es muy débil en los compuestos sintetizados usando los diferentes ligantes (debido a la baja dimensionalidad donde se está llevando a cabo el intercambio de densidades de espín).

A temperatura ambiente, los cuatro materiales analizados (T = Mn, Co, Ni y Fe) tienen un comportamiento paramagnético; no se observa acoplamiento magnético. Lo anterior se corroboró al convertir los valores de susceptibilidad molar magnética ( $\chi_M$ ) de los polvos analizados, a valores de momento magnético efectivo ( $\mu_{eff}$ ) por fórmula unidad, usando la ecuación  $\mu_{eff} = 2.828\sqrt{\chi_M T}$  y corrigiendo los valores de la contribución diamagnética del sólido a través del uso de las constantes de Pascal [93].

A lo largo de este capítulo se mostrará la importancia de la elección del ligante L en las propiedades magnéticas y de cómo una pequeña variación en la configuración de los ligantes repercute fuertemente en las propiedades magnéticas, ya que la sustracción de carga del anillo a través del ión metálico modifica las interacciones mediante las cuales ocurre el solapamiento electrónico entre estos. Es importante mencionar que las interacciones involucradas entre el ligante (L) y el metal (T) son débiles (dipolares, cuadrupolares, y dispersivas) actuando en conjunto a través del sólido tridimensional, por lo que se esperan respuestas débiles de orden magnético cooperativo en los materiales híbridos sintetizados.

## **3.2. Materiales híbridos T(Im)<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>] y T(ImD)<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>], donde T= Fe, Co y Ni, Im= imidazol y ImD= 2-etil-imidazol (EtIm), 2-metil-imidazol (MeIm) y benzimidazol (BzIm)**

### **3.2.1. Materiales híbridos T(Im)<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>], donde T= Fe, Co y Ni**

#### **3.2.1.1. Naturaleza de los sólidos híbridos formados**

La razón atómica de los centros metálicos (T:Ni) en los polvos estudiados resultó cercana a 1:1. El espectro infrarrojo contiene bandas de absorción típicas de las láminas de T[Ni(CN)<sub>4</sub>] y también de la molécula de imidazol (ver tabla 3.1 y figura 3.1). En el material híbrido T(Im)<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>], el ligante imidazol permanece protonado; no hay formación de imidazolato. En su espectro IR no están presentes las bandas de absorción características de las interacciones de puentes de hidrógeno entre moléculas vecinas de imidazol, a través de los nitrógenos pirrólicos N1 y piridínicos N3

(Figura 2.5a) las cuales dan lugar a una banda muy ancha en la región de 3000 hasta 2500  $\text{cm}^{-1}$ . Dicha banda está modulada por interacciones de resonancia de Fermi  $\nu(\text{NH})$  para originar cinco máximos unido a la presencia de armónicos y combinación de vibraciones para dar lugar a lo que se conoce como ventanas de Evans [94]. La ausencia de esa banda en el espectro correspondiente al material híbrido, indica que no hay interacciones de puentes de hidrógenos entre las moléculas de imidazol vecinas en el sólido obtenido.

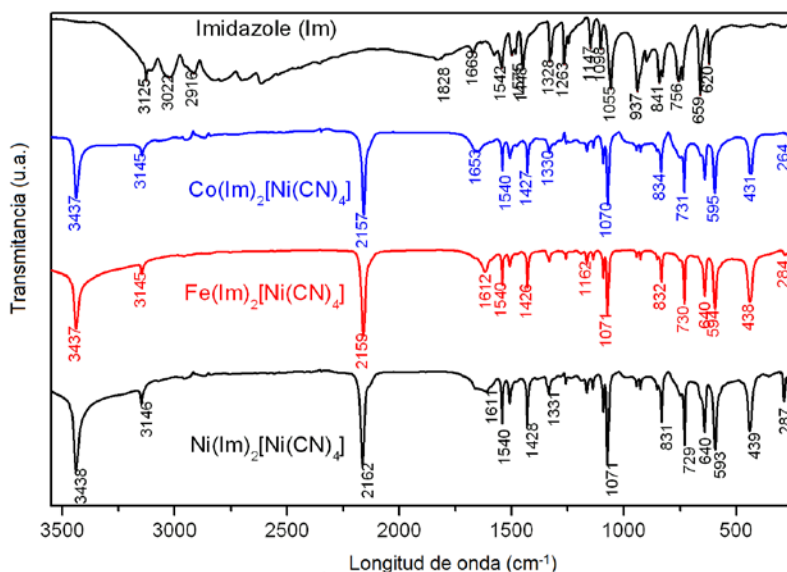


Fig. (3.1). Comparación de los espectro Infrarrojos del imidazol como sólido molecular y para  $\text{T}(\text{Im})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , donde  $\text{T}=\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  y  $\text{Fe}$ .

En la figura (3.1) se observa un leve incremento en la fortaleza de los enlaces  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  y  $\delta(\text{Ni}-\text{C}\equiv\text{N})$  para  $\text{T}=\text{Ni}$ , sin embargo, el orden no es creciente con respecto al aumento en la carga nuclear efectiva del núcleo metálico (ver tabla 3.1). A pesar de lo anterior, la similitud de los espectros de IR para los tres iones metálicos usados en esta familia ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  y  $\text{Ni}$ ), sugiere que los compuestos presentan estructuras análogas. Lo anterior se confirma por el espectro UV-Vis, el cual exhibe, en la región visible, que todos los metales analizados en esta sección ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  y  $\text{Ni}$ ) presentaron en sus espectros de absorción dos de las tres transiciones  $d-d$  permitidas por espín para una coordinación octaédrica, dependiendo de su configuración electrónica  $\text{Ni}(d^8)$ ,  $\text{Co}(d^7)$  y  $\text{Fe}(d^6)$  cuyos valores son: 923 y 578 nm, 1050 y 605nm, y 987 y 497 nm, respectivamente.

En la región Ultravioleta, la presencia de las bandas anchas cercanas a 327-375 nm (ver figura 3.2) para los tres metales analizados en esta familia ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  y  $\text{Fe}$ ) son atribuidas a transferencias de carga y transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  en los ligantes imidazol [95]. Dicho ensanchamiento es más notorio para  $\text{T}=\text{Fe}$ , posiblemente relacionado con una transferencia de carga metal-ligante favorecida por la participación de los orbitales  $\pi^*$  del imidazol en el sistema híbrido y a la superposición con la banda localizada en 497 nm.

Tabla (3.1). Frecuencias relevantes de la familia  $T(\text{Im})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , las nomenclaturas se refieren a las intensidades: vw= muy débil, m=media, vs= muy fuerte, s= fuerte.

Vibración	Compuesto		
	$\text{Ni}(\text{Im})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	$\text{Fe}(\text{Im})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	$\text{Co}(\text{Im})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$
$\nu(\text{N-H})$	3438vs	3437s	3437s
$\nu(\text{C-H})$	3146w	3145w	3145vw
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2162vs	2159s	2157vs
$\delta(\text{N-H})$ en el plano	1540 m	1540m	1540m
$\nu(\text{C=C})$	1428s	1426m	1427m
Balaceo del anillo	1071vs	1071vs	1070s
H-C <sub>ring</sub> de torsión	831m	832m	834m
Movimiento del anillo	593s	594s	595s
$\delta(\text{Ni-CN})$	439s	438m	431m
$\nu(\text{T-N}_3)$	287m	284vw	264vw

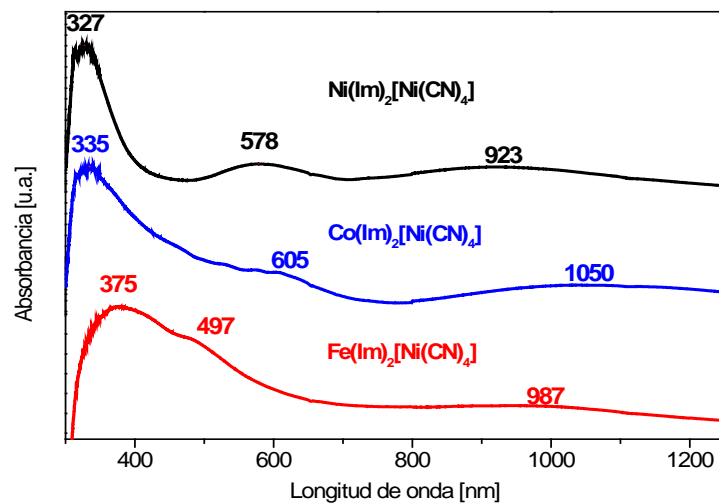


Fig. (3.2). Espectro UV-Vis de la familia  $T(\text{Im})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ .

Las curvas de TG (ver figura 3.3) indican que se formó un sólido anhidro sin presencia de especies ajenas o acompañantes dentro del enrejado. Esta y las caracterizaciones ya mencionadas evidencian experimentalmente la formula unidad  $T(\text{Im})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , para los sólidos sintetizados.

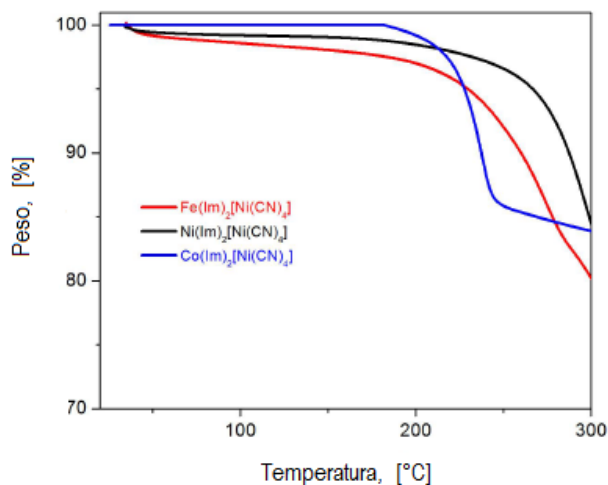


Fig. (3.3). Termogramas para la serie  $T(\text{Im})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , con  $T = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ . En la región de deshidratación ( $<100^\circ\text{C}$ ) no se observa pérdida de peso significativa.

### 3.2.1.2. Difracción de Rayos-X

El patrón de difracción de alta resolución de Rayos X (HR-DRX) de los polvos sintetizados (figura 3.4), revela que los sólidos obtenidos cristalizan en una celda unidad monoclinica (ocupada por cuatro formulas unidad,  $z=4$ ) perteneciente al grupo espacial  $I2/a$ . Los parámetros de celda unitaria calculados se reportan en la tabla (3.2). El uso de un difractómetro en configuración de alta resolución permitió detectar la presencia de una distorsión monoclinica en el sólido, la cual es relativamente pequeña:  $\beta = 90.24(2), 90.22(2), 90.31(2)^\circ$  para Fe, Co y Ni, respectivamente (Figura 3.4a, recuadro interior).

Las distancias interatómicas relevantes para la serie  $T(\text{Im})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  se resumen en la tabla (3.2). La estructura del sólido aparece como láminas de  $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  apiladas y separadas por medio de moléculas de imidazol, las cuales se encuentran orientadas de manera prácticamente perpendicular al metal T de las láminas  $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (el ángulo promedio  $\angle \text{N}_{\text{CN}}-\text{T}-\text{N}_{\text{Im}}$  es de  $87.7^\circ$ ) (figura 3.5). Los materiales aparentan ser porosos y libres de especies ajenas, tal como sugiere la información de termogravimetría.

En la región interlaminar, los anillos de imidazol adoptan una configuración anti-paralela (cara a cara) la cual es la más estable adquirida para sistemas interaccionantes anillo-anillo tipo heterociclo. El ángulo entre anillos imidazoles vecinos es de  $180^\circ$ . Esta configuración, se debe a fuerzas electrostáticas atractivas entre los anillos, en particular, el acoplamiento antiparalelo de

los momentos dipolares de las moléculas, la interacción de sus momentos cuadrupolares y probablemente con algunas contribuciones dispersivas del tipo London.

Tabla. (3.2). Parámetros de celda unidad y distancias inter-atómicas relevantes para la serie  $T(\text{Im})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ .

Composición	Parámetros de la celda unidad	Distancias inter-atómicas relevantes		
		T-N <sub>3</sub> (Im), [Å]	Anillo-anillo [Å]	T-Ni <sub>Promedio</sub> , [Å]
Fe(Im) <sub>2</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ]	a= 14.343(4) Å, b= 13.358(6) Å c= 7.214(6) Å β= 90.24(2) °	2.104(2)	3.616(2)	5.120(2)
Co(Im) <sub>2</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ]	a= 14.396(2) Å, b= 13.360(3) Å c= 7.228(3) Å β= 90.22(2) °	2.057(2)	3.614(2)	5.131(2)
Ni(Im) <sub>2</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ]	a= 14.277(3) Å, b= 13.372(1) Å c= 7.197(1) Å β= 90.31(2) °	2.037(2)	3.598(3)	5.096(2)

La molécula de imidazol cuenta con momento dipolar y cuadrupolar [<sup>96</sup>] de manera similar a otros anillos con nubes electrónicas tipo  $\pi$ . En el imidazol, las nubes  $\pi$  arriba y abajo del plano del anillo y la densidad electrónica central tipo  $\sigma$  se comportan como “dos dipolos anti paralelos”, es decir, como una distribución de carga con momento cuadrupolar. Entonces, es de esperarse que la interacción cuadrupolo-cuadrupolo entre dos anillos vecinos en configuración de sándwich (cara a cara) pueda ser atractiva o repulsiva, dependiendo de la distribución de carga y la presencia de heteroátomos [<sup>97</sup>] (ver sección 3.2.2).

Comparando al imidazol con otros sistemas  $\pi$  análogos (por ejemplo piridina y benceno), el imidazol debería ser menos polarizable debido a la contracción de la nube electrónica en los átomos de N, lo cual puede resultar en interacciones dispersivas más débiles y en consecuencia un debilitamiento en el término repulsivo. Esta capacidad de polarización está relacionada con las interacciones anillo-anillo y muestra ligeras variantes dependiendo del metal T analizado, lo cual resulta en distancias anillo-anillo (ver tabla 3.2) dentro de los valores reportados para sistemas  $\pi$ - $\pi$  en configuración cara a cara [<sup>98</sup>].

La dependencia observada para la distancia anillo-anillo y la distancia interatómica con el metal T entre el metal T y el nitrógeno pirridínico (N<sub>3</sub>) sugiere que la nube  $\pi$  de la molécula de imidazol sufre alguna modificación debido a la interacción del ión metálico portador de espín a través del átomo del nitrógeno N<sub>3</sub> de dicho ligante. La evidencia de la naturaleza de tal interacción se obtuvo a través de mediciones magnéticas (discutidas en la sección 3.2.1.3). Los valores en (Å) de la

distancia interatómica entre el metal T y el nitrógeno  $N_3$  siguen el orden  $2.104 (Fe) > 2.057 (Co) > 2.037 (Ni)$ , cuyo comportamiento corresponde con el poder polarizante de los metales analizados ( $Fe < Co < Ni$ ) [99], en donde la interacción más fuerte se espera que le corresponda a  $T=Ni$ .

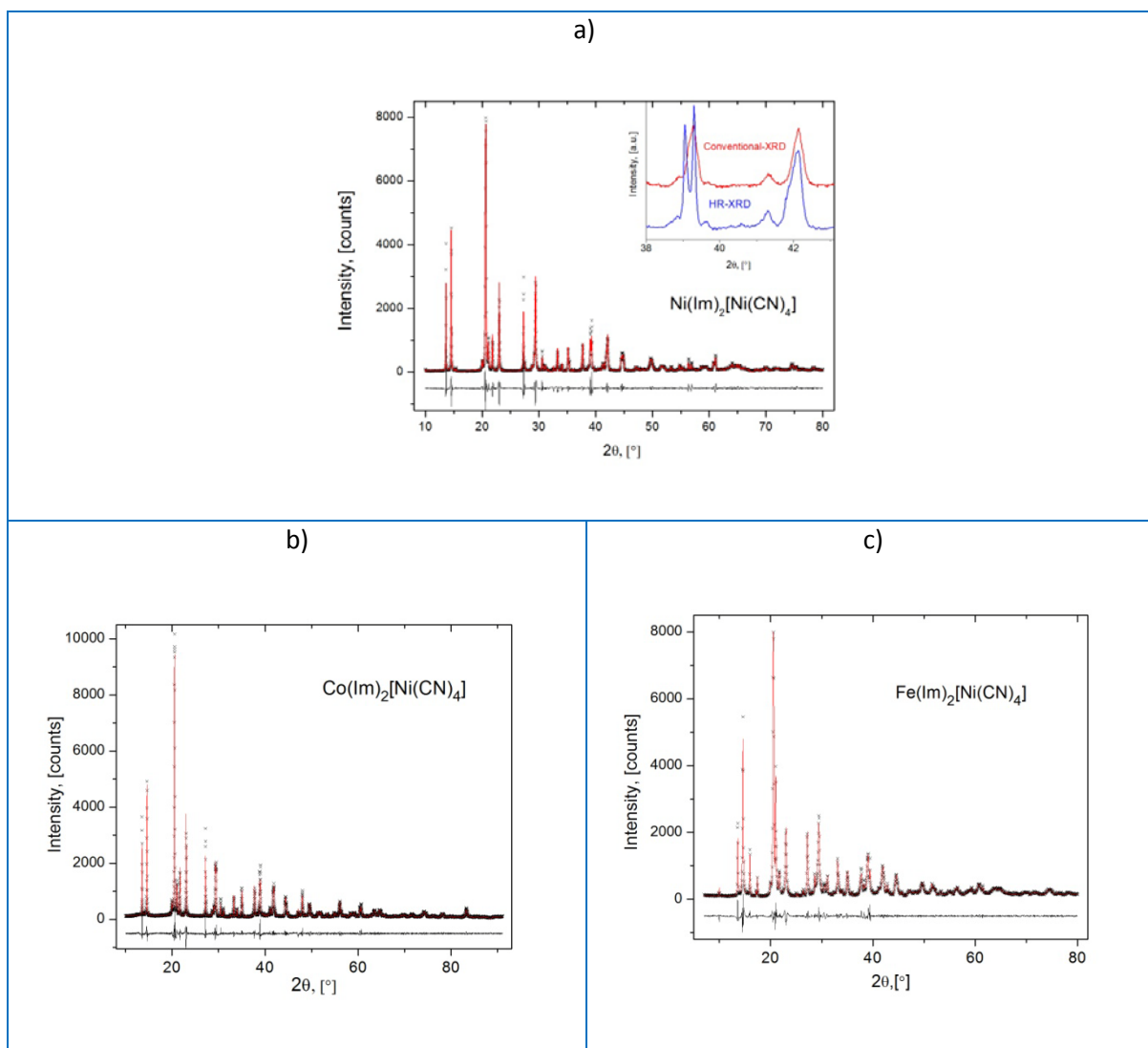


Fig. (3.4). Patrón de difracción de Rayos X para la serie  $T(Im)_2[Ni(CN)_4]$ , en a) se muestra un recuadro interior mostrando la diferencia de un patrón convencional comparado con uno medido en alta definición.

Cabe mencionar que para esta familia de materiales se registraron patrones de difracción de rayos X de alta resolución en un rango de temperaturas de 77-300 K y no se observaron cambios estructurales relevantes, excepto una pequeña contracción del volumen de celda a 77K del orden de 1.8, 0.8 y 1.0 % (Fe), para Ni, Co y Fe, respectivamente.

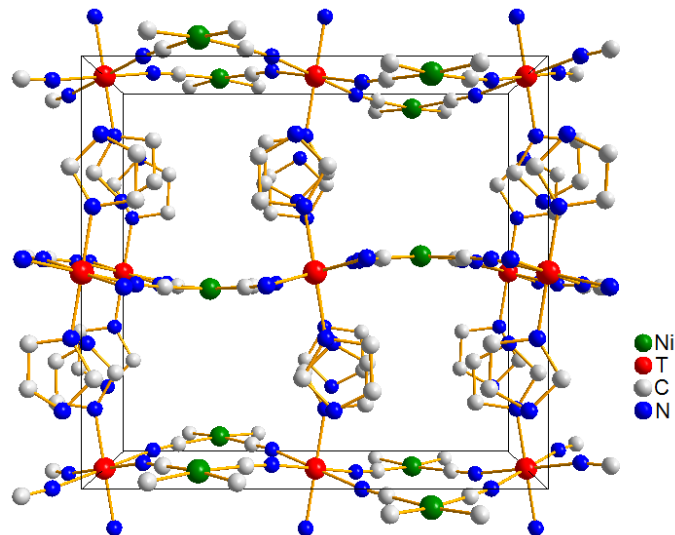


Fig. (3.5). Empaquetamiento atómico dentro de la celda unitaria para la serie  $T(\text{Im})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . En las regiones inter-laminares las moléculas de imidazol se “comunican” vía interacciones anillo-anillo tipo  $\pi$  permitiendo el apilamiento de las láminas.

### 3.2.1.3. Propiedades Magnéticas

A temperatura ambiente, el comportamiento magnético es característico de iones paramagnéticos ( $T^{2+}$ ), no acoplados magnéticamente. Lo anterior fue corroborado al convertir los valores de susceptibilidad molar magnética ( $\chi_M$ ) de los polvos analizados, a valores de momento magnético efectivo ( $\mu_{\text{eff}}$ ) por fórmula unidad. Los valores resultantes corresponden a los centros paramagnéticos mencionados con cuatro, tres y dos electrones desapareados para  $T = \text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  y  $\text{Ni}$ , respectivamente (ver tabla 3.3). Dichos resultados evidencian que los tres metales ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  y  $\text{Ni}$ ) se encuentran en un estado de alto espín, ya que el  $\text{Ni}$  del bloque tetraciano-niquelato permanece en su configuración diamagnética relativa a la coordinación cuadrado plana con un ligante fuerte ( $\text{CN}$ ). Para  $\text{Co}$  y  $\text{Ni}$  este es un resultado esperado, pero no para  $T = \text{Fe}$  debido a que en la literatura está reportado que su análogo usando  $L = \text{pirazina}$  presenta un efecto de transición de espín a temperaturas cercanas a la ambiente<sup>[100, 101]</sup>.

Tabla (3.3). Valores de Susceptibilidad magnética expresados en unidades de magnetones de Bohr a temperatura ambiente para la serie de polvos  $T(\text{Im})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . \*cantidades expresadas en magnetones de Bohr ( $\mu_{\text{BM}}$ )

Ión metálico ( $T^{2+}$ )	Valor experimental *	Valor esperado* <sup>14</sup> (espín+orbital)	Valor esperado* (solo de espín)	Electrones no apareados
$\text{Fe}^{2+}$	4.59	5.1 -5.5	4.9	4 e-
$\text{Co}^{2+}$	5.9	4.1-5.2	3.87	3 e-
$\text{Ni}^{2+}$	3.24	2.8-4.0	2.83	2 e-

La figura (3.6) muestra la variación de los valores de  $\mu_{\text{eff}}$  al enfriar la muestra para los tres metales (en la región paramagnética), donde se puede observar que el momento efectivo no sufre una variación significativa en el caso de Fe y Ni, lo cual sugiere que no hay contribución orbital puesto que no hay variación del momento magnético en el rango de temperatura 50-300K para estos dos metales. En el caso del Co, se aprecia un decrecimiento casi lineal para el momento magnético efectivo al enfriar la muestra, donde el valor del  $\mu_{\text{eff}}$  a una temperatura de 50 K corresponde al del ion de Co en ausencia de su contribución orbital.

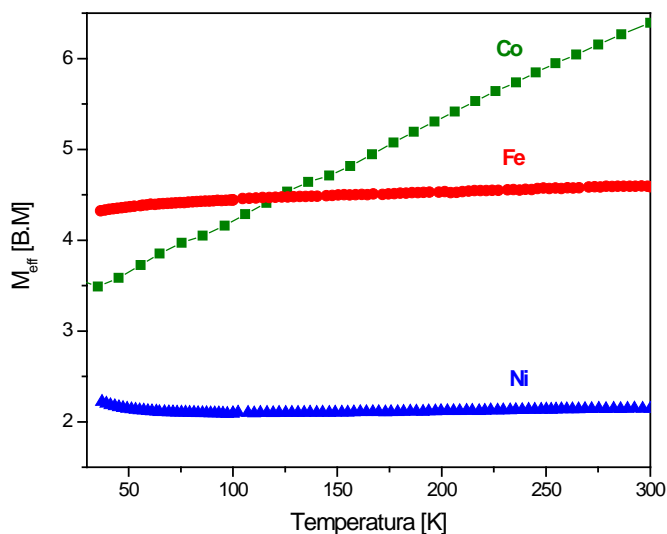


Fig. (3.6). Momento efectivo para las series  $T(\text{Im})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  en la región paramagnética (50-300K).

La contribución orbital en el Co está relacionada con la presencia de cinco electrones localizados en orbitales degenerados  $t_{2g}$ , donde aparentemente la energía térmica a temperatura ambiente compensa la energía de efecto de desdoblamiento originada por la distorsión octaédrica en la que se encuentra el ión metálico, permitiendo que los orbitales  $t_{2g}$  se mantengan degenerados y el momento orbital contribuya al valor medido de  $\mu_{\text{eff}}$ . Consecuentemente, al enfriar la muestra, la energía de degeneración de estos orbitales es removida progresivamente resultando en un valor decreciente en la contribución orbital al momento magnético total. El efecto anterior no se espera para  $T=\text{Fe}$ , ya que la presencia de sus cuatro electrones en los orbitales  $t_{2g}$  minimizan el valor de  $\mu_{\text{eff}}$  con el efecto de la temperatura, debido a la existencia de dos orbitales parcialmente llenos.

El valor  $\mu_{\text{eff}}$  mostrado en la tabla (3.3) para  $T=\text{Fe}$  presenta un valor experimental ligeramente menor que el esperado para un ion  $\text{Fe}^{2+}$  en alto espín, lo cual puede atribuirse a que el origen de su  $\mu_{\text{eff}}$  presente diferentes orígenes. Entre las posibles contribuciones que minimizan el  $\mu_{\text{eff}}$  del ion Fe, pueden tener lugar interacciones de efecto de desdoblamiento a campo cero (*zero field splitting*, ZFS), comportamientos de *spin-crossover* o bien interacciones antiferromagnéticas entre los centros de Fe portadores de espín.



Sin embargo, de la figura (3.6) podemos ver que en la región paramagnética dicho valor de  $\mu_{\text{eff}}$  presenta una muy leve dependencia al variar la temperatura, lo cual sugiere descartar que la mencionada disminución se deba a contribuciones de desdoblamiento a campo cero (ZFS). Por otro lado, una transición de *spin-crossover* en  $\text{Fe}^{2+}$ , de alto a bajo espín, es usualmente acompañada por cambios pronunciados en el momento magnético cerca de la temperatura a la cual tiene lugar dicha transición [<sup>15</sup>,<sup>16</sup>], cuyo comportamiento no se observa en el compuesto  $\text{Fe}(\text{Im})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  en la región paramagnética, lo cual sugiere rechazar también a esta contribución como posible modificadora del valor experimental de  $\mu_{\text{eff}}$  en este compuesto. Es entonces que la contribución de interacción antiferromagnética entre los iones de Fe sea un efecto posible a esperarse, particularmente a través de la cadena  $-\text{Fe}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Ni}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}-$  dentro de las láminas. No obstante la distancia Fe-Fe es de aproximadamente 10 Å, lo cual implica interacciones de largo alcance en el enrejado sintetizado y sólo serían observables a muy bajas temperaturas y no en el rango de 50-300K analizado. Todo lo anterior apunta que existen interacciones (cooperativas y no cooperativas) compitiendo en esta región de temperaturas, las cuales resultan en la disminución del  $\mu_{\text{eff}}$  del Fe. No obstante, creemos que son necesarios experimentos adicionales para poder comprender la naturaleza de dicho valor menor del  $\mu_{\text{eff}}$  en la región paramagnética.

En la región paramagnética se realizó un ajuste lineal al inverso de la susceptibilidad molar ( $\chi_M^{-1}$ ) contra temperatura, con la finalidad de calcular la temperatura de Weiss de cada uno de los tres metales analizados en esta familia. Para T=Co no fue posible realizar dicho ajuste (en la región de 50-300K), dado que el comportamiento de su curva  $\chi_M^{-1}$  versus Temperatura no exhibe tendencias lineales. Sin embargo, para el resto de los metales analizados, los valores obtenidos fueron de -5.28 y 5.12K, para Fe y Ni, respectivamente. El valor negativo de  $\theta_{\text{CW}}$  del Fe en el ajuste lineal de su curva  $\chi_M^{-1}$  (curva roja en la figura 3.7) sugiere la existencia de interacciones antiferromagnéticas débiles. Mientras que la variación de sus curvas de susceptibilidad molar expresadas en momentos efectivos en las medidas de ZFC y FC (curvas moradas en la figura 3.7), insinúan una leve tendencia a un efecto de *spin-crossover*. Sin embargo, al ser el paso de separación de sus curvas muy pequeño, este podría o no deberse a dicha transición mencionada.

Los electrones  $\pi$  en el anillo de imidazol se encuentran en orbitales tipo  $p$ , orientados de manera perpendicular al plano del anillo. Mientras que los electrones de los iones de los metales analizados se encuentran en orbitales tipo  $3d$  localizados en los orbitales enlazantes  $e_g$  (vía el enlace T-N<sub>3</sub>) y en los  $t_{2g}$  antienlazantes. Tomando esto en cuenta, es de esperarse una interacción cooperativa ferromagnética resultante de la interacción entre las densidades de espín provenientes de los electrones del metal T y de los electrones no apareados del anillo imidazol. Aunque no se puede olvidar que también en este sistema se espera tener contribuciones antiferromagnéticas débiles provenientes de las interacciones de largo alcance –aproximadamente de 10 Å– en las láminas a través de las cadenas  $-\text{Fe}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Ni}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}-$  (como se mencionó en algunos párrafos anteriores de esta sección).

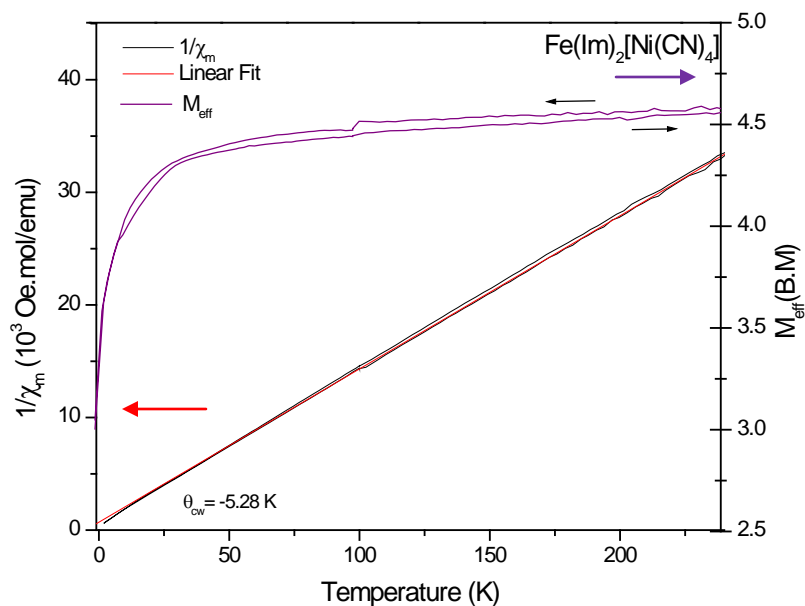


Fig. (3.7). Curvas de la susceptibilidad molar de  $\text{Fe}(\text{Im})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , expresadas como su inverso ( $\chi_M^{-1}$ ) Vs Temperatura y como el momento efectivo ( $M_{\text{eff}}$ ) Vs temperatura.

Al enfriar las muestras a bajas temperaturas, los tres metales mostraron diferentes comportamientos. Para Co y Ni es evidente una transición de un estado paramagnético a un estado ordenado (posiblemente ferro o ferrimagnético) a diferentes temperaturas para cada metal: 5.6 y 14.6 K, respectivamente (figura 3.8a y 3.8b).

Tabla (3.4). Valores de coercitividad y remanencia para T= Co y Ni a diferentes temperaturas.

Compuesto	Coercitividad ( $H_c$ ) [Oe]		Remanencia ( $M_R$ ) [emu/g]
	+	-	
$\text{Ni}(\text{Im})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	1083 (2K)	-1074 (2K)	3.96 (2K)
	403 (7K)	-400 (7K)	2.69(7K)
$\text{Co}(\text{Im})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	121 (2K)	-171 (2K)	1.85 (2K)
	19 (5K)	-15.7 (5K)	0.2 (5K)

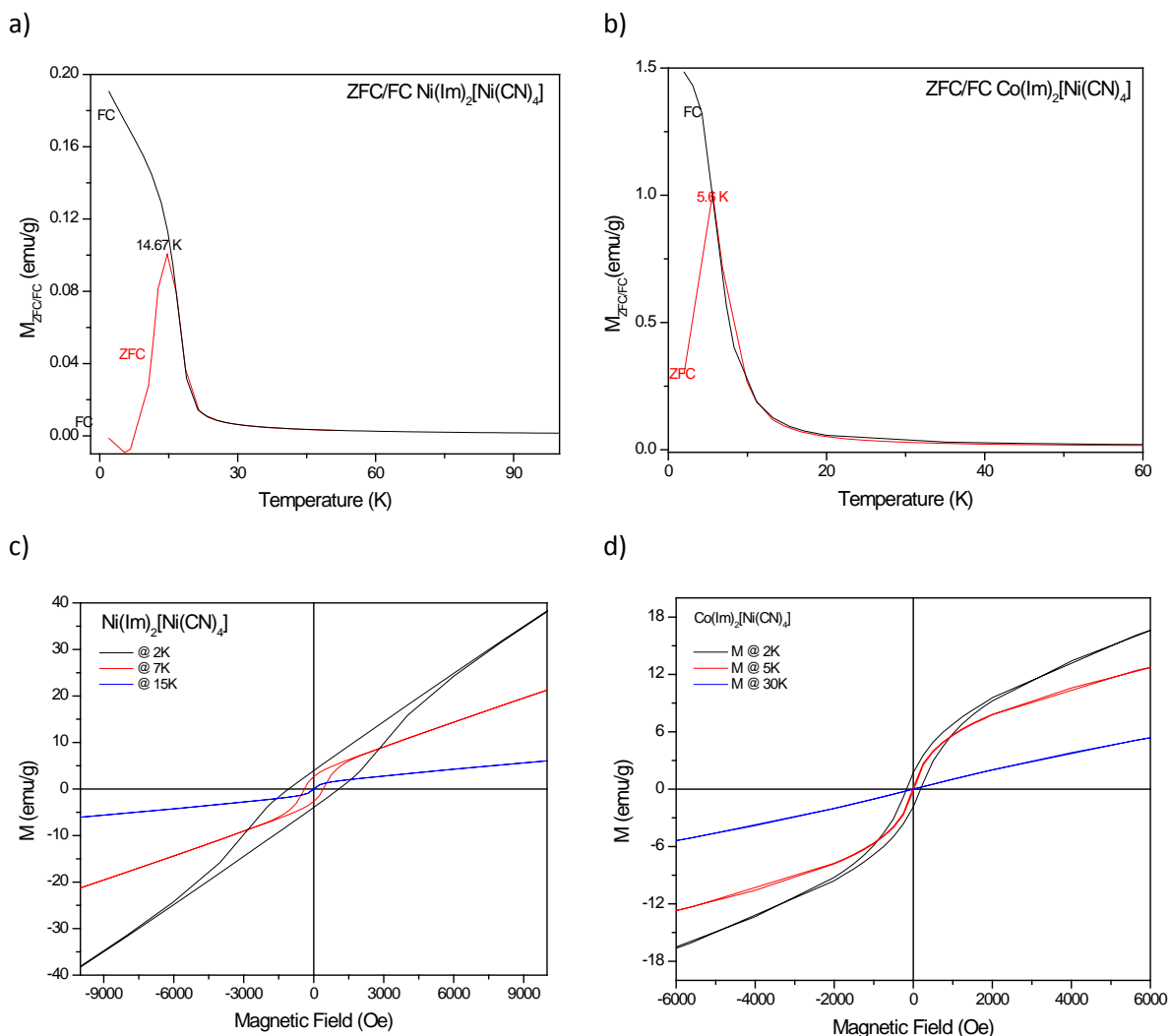


Fig. (3.8). a y b) Curvas de ZFC-FC y c y d) Curvas de histéresis para T= Co y Ni de la serie  $T(\text{Im})_2[\text{Ni(CN)}_4]$ .

Los lazos de histéresis de los compuestos analizados se midieron a diferentes temperaturas hasta un campo aplicado de 4T para T=Ni y Co (figura 3.8 c y d, respectivamente) y a una temperatura de 2K para T= Fe . La magnetización a bajos campos presenta un comportamiento histeretico con valores de coercitividad y remanencia bien definidos para T= Co y Ni a 2K (ver tabla 3.4) mientras que para T= Fe se observa un comportamiento lineal con una pendiente muy cercana a la paramagnética.

La transición de un estado paramagnético a un estado magnético ordenado al disminuir la temperatura evidenciada para T= Co y Ni (ver figura 3.8) es atribuida al acoplamiento cooperativo entre las densidades de espín del metal T y la nube electrónica del anillo imidazol, donde el ángulo de apilamiento de los anillos de  $180^\circ$  favorece el valor máximo posible del valor de la integral de intercambio  $J$  (solapamiento entre las densidades electrónicas) entre los anillos vecinos y el metal.

La diferencia en la temperatura a la cual ocurre la transición a un estado ordenado para T=Co y Ni está relacionada a la diferente habilidad que presenta cada uno de estos metales para polarizar la molécula de imidazol. Dado que el níquel presenta un radio iónico menor al del cobalto y por lo tanto un mayor poder polarizante da lugar a una mayor habilidad de sustracción electrónica.

La sustracción de carga del anillo a través del ión metálico modifica las interacciones electrostáticas anillo-anillo de los ligantes imidazol y también las fuerzas de London dispersivas (atractivas) y de intercambio (repulsivas). El incremento en la sustracción de carga de la nube  $\pi$  del anillo favorece la reducción de la contribución negativa de su momento cuadrupolar, lo cual permite la estabilización de la configuración cara a cara entre los anillos que resulta en una interacción magnética más fuerte.

Las curvas de ZFC-FC (figura 3.8) sugieren que para T=Co y Ni las contribuciones promedio a bajas temperaturas son del tipo ferrimagnéticas, las cuales son resultado de una competencia de las contribuciones ferromagnéticas atribuidas a la configuración cara a cara entre los anillos imidazol lo cual posibilita un acoplamiento tipo ferromagnético entre los centros metálicos que unido a la contribución antiferromagnética procedente de las láminas da lugar a una interacción total tipo ferrimagnética. La ausencia de ordenamiento ferromagnético para T=Fe, revela que el solapamiento entre las densidades de espín en los orbitales  $3d$  del metal y las provenientes de la nube electrónica del anillo imidazol resulta insuficiente para permitir acoplamiento magnético. Dicho comportamiento es atribuido a que este metal presenta un poder polarizante menor que el de los otros dos utilizados (Co y Ni), el cual, según las caracterizaciones, es el que permite modular la sustracción de densidad electrónica en el anillo.

#### **3.2.1.4. Conclusiones parciales**

Los sólidos cristalinos sintetizados de la serie  $T(\text{Im})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , presentan una red cristalina con celda unidad monoclinica perteneciente al grupo espacial  $I2/a$ . El enrejado tridimensional es poroso y permanece libre de especies ajenas. El enrejado 3D se mantiene ensamblado vía interacciones dipolares e interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre sus anillos imidazol, a través de los cuales se mantienen comunicadas a las láminas de  $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . La existencia de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos imidazol se corrobora por la presencia de transiciones a estados magnéticamente ordenados cooperativamente para T= Co y Ni, donde el pico afilado en sus curvas de ZFC sugiere un comportamiento magnético tridimensional, lo cual es posible por la competencia de los efectos anti-ferromagnéticos (a través de las láminas) y los ferro-magnéticos (a través de las cadenas tipo “zig zag” que comunican los metales T con los ligantes). Dicha competencia también es sugerida por los pequeños corrimientos (*exchange vías*) observados en las coercitividads de los lazos de histéresis a bajas temperaturas mostrados en la figura (3.8c y 3.8d) y tabla (3.4).

Para T=Fe, se sugiere la presencia de una interacción anti-ferromagnética débil de largo alcance entre sus centros metálicos a través de la cadena  $-\text{Fe}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Ni}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}-$  dentro de las láminas.

La temperatura de la transición magnética depende del metal elegido; para T= Ni se obtuvo el mayor valor de  $T_c = 14.6$  K aparentemente por su mayor habilidad de sustracción electrónica. Tal comportamiento revela la importancia del poder polarizante del metal analizado al repercutir en los acoplamientos magnéticos del sistema a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  con el ligante imidazol.

### **3.2.2. Materiales híbridos $T(\text{ImD})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , donde T= Mn, Co y Ni y ImD= 2-etil-imidazol (EtIm), 2-metil-imidazol (MeIm) y benzimidazol (BzIm)**

En esta sección se retoma el trabajo expuesto en la sección 3.2.1, con la finalidad de tener conocimiento de cómo los grupos sustituyentes incorporados a los anillos imidazol modifican las interacciones intermoleculares entre los hetero-anillos y de cómo estos efectos alteran el orden magnético cooperativo en los sistemas analizados. La importancia del análisis de los ImD surge debido a que las interacciones entre dichas moléculas hetero-atómicas están dominadas por modificaciones en sus momentos dipolares y cuadrupolares, y, en consecuencia de un posible acoplamiento  $\pi$ - $\pi$  distorsionado a través de los derivados incorporados.

#### **3.2.2.1. Naturaleza de los sólidos híbridos formados**

Las vibraciones características de los anillos hetero-atómicos incluyen a algunas vibraciones del anillo imidazol y además las referidas a  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , deformación en el plano N-H y “tijereo”  $\text{CH}_2$  [<sup>102</sup>] (tabla 3.5). Los espectros IR de los derivados de imidazol como sólidos moleculares libres, al igual que para el imidazol, presentan una banda de absorción muy ancha en la región espectral de  $3000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ , debido a los fuertes puentes de hidrógeno entre sus nitrógenos  $\text{N}_1$  y  $\text{N}_3$  de las moléculas ligantes vecinas en estado sólido. Dicha banda ancha desaparece una vez que se forma el sólido híbrido y en su lugar aparece una absorción estrecha de estiramiento N-H a  $3430\text{ cm}^{-1}$  (ver figura 3.9). Lo anterior indica que en los polvos obtenidos las moléculas de ImD permanecen protonadas pero sin la presencia de interacciones intermoleculares del tipo puentes de hidrógeno entre ellas. En consecuencia, la coordinación de los derivados de imidazol con el metal T en las láminas  $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  interrumpe la relación molecular usual del ImD e impide el solapamiento de algunos modos vibracionales activos como resultado de la coordinación con T. En este sentido, las láminas de  $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  actúan como una red con sitios de coordinación específicos que permiten el “aislamiento vibracional de la molécula” en estado sólido y permite el estudio de las interacciones intermoleculares involucradas en un sistema con distancias periódicas. Debido a que las láminas 2D  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  limitan el espacio intermolecular donde se encuentra insertado el ligante ImD. Sin embargo, las láminas  $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  son lo suficientemente flexibles para modificar su forma y tamaño dependiendo de los impedimentos estéricos que puedan introducir los ligantes ImD.

La estructura laminar con ligantes intercalados en la región interlaminar (descrita en la sección 3.2.1) se mantiene con  $L=\text{ImD}$ . En la región de  $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  (región que brinda información de la interacción de las láminas con el ligante orgánico) el material laminar presenta una absorción ancha e intensa perteneciente a las aguas coordinadas y ligadas por puentes de hidrógeno, la cual

desaparece cuando se forma el sólido híbrido. Lo anterior sugiere que los sitios de coordinación pertenecientes a esas aguas ahora están ocupados por los ligantes orgánicos ImD (ver figura 3.10).

Tabla (3.5). Frecuencias relevantes de la familia  $T(\text{ImD})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , las nomenclaturas se refieren a las intensidades: vw= muy débil, m=media, vs= muy fuerte, s= fuerte.

ImD	Melm			Etlm		Bzlm		
	Mn	Co	Ni	Co	Ni	Mn	Co	Ni
$\nu(\text{N-H})$	3438 vs	3438 vs	3440 vs	3444 s	3444 s	3128 w	3140 w	3149 w
$\nu(\text{C-H})$	3178 vw 3136 vw	2924 vw	3147 vw 2922 vw	--	--	--	--	--
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2154 vs	2161 vs	2166 vs	2159 vs	2166 vs	2151 vs	2153 vs	2158 vs
$\delta(\text{N-H})$ en el plano	1561 s	1565 s	1566 s	1561 m	1562 m	1458 w	1458 w	1458w
$\text{CH}_2$ de balanceo	852 w	852 w	852 m	852 vw	852 vw	--	--	--
C-H fuera del plano	740 s	740 s	738 vs	744 m	743 m	750 m	751 m	752 m
Movimiento del anillo	593 s	591 s	585 vs	593 w	591 w	524 vs	527 vs	522 vs
$\delta(\text{Ni-CN})$	431 s	439 m	441 s	435 m	441 m	428 s	429 vs	432 vs
$\nu(\text{T-N}_{\text{anillo}})$	377 w	388 w	278 vs	--	--	284	--	280

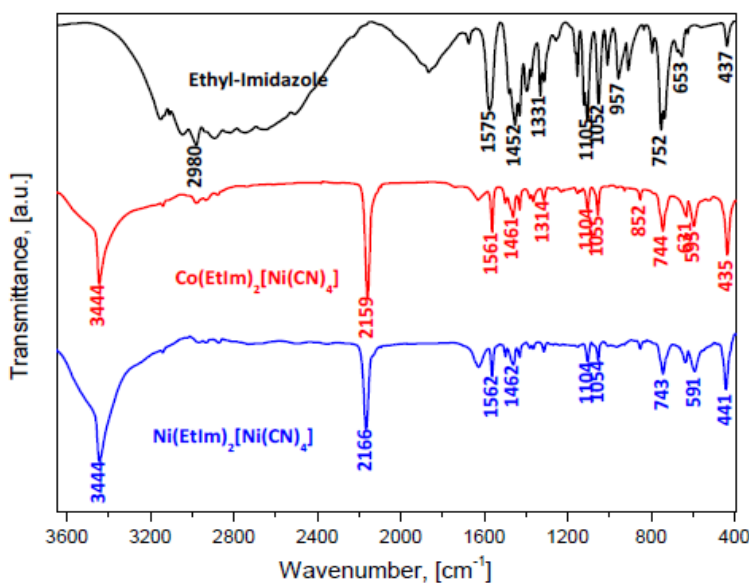


Fig. (3.9). Espectro IR de la molécula de etil-imidazol aislada comparada con los espectros de la familia  $T(\text{Etlm})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , es importante observar que las vibraciones en la región de  $3000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  desaparecen cuando el Etlm se liga al sólido, reflejándose esta unión en la banda estrecha observada a  $3444\text{ cm}^{-1}$ .

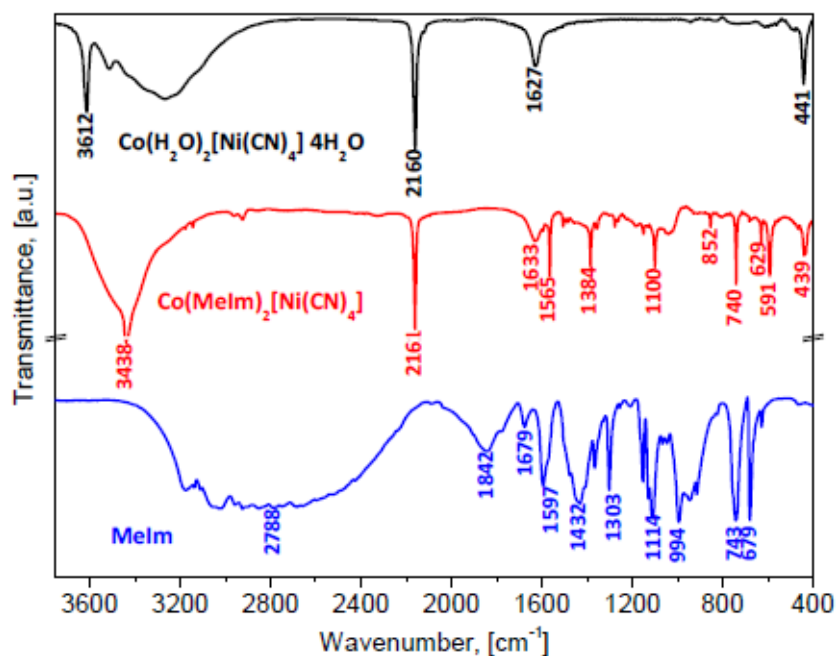


Fig. (3.10). Espectros IR. Arriba se muestra a las láminas de  $\text{Co}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  cuyos sitios axiales de coordinación están ocupados por aguas, en la región baja se tiene el IR de la molécula de Melm aislada y en la región media se tiene a la molécula de  $\text{Co}(\text{Melm})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  cuyas absorciones en la región  $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  sugieren que el ligante Melm ocupó los sitios de las aguas.

Lo anterior es corroborado por el espectro de UV-Vis, en el cual se observan transiciones  $d-d$  del metal T en configuración octaédrica en la región visible del espectro (figura 3.11). En dicha región visible las diferencias espectrales obtenidas para cada metal están relacionadas con la naturaleza del ligante ImD. Por ejemplo, para  $T=\text{Ni}$ , son esperadas tres transiciones permitidas por espín ( ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{F})$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{P})$ ) [103], las cuales son evidenciadas únicamente para el compuesto  $\text{Ni}(\text{EtIm})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  con transiciones en 1028, 632 y 395 nm. En los materiales con ligantes Melm y BzIm se puede distinguir un efecto batocrómico remarcable en dichas transiciones (ver figura 3.11) atribuido al efecto de la formación de un enlace de coordinación, el cual es más fuerte para EtIm (dentro de los ligantes considerados en esta sección), dado que la coordinación del ligante al metal resulta en un incremento de su momento dipolar causado por la substracción de carga a través del átomo de N. Se descartó la posibilidad de atribuir dicho corrimiento batocrómico a los efectos causados por el sustituyente [104] debido a que es menos pronunciado para BzIm.

En la región ultravioleta del espectro de la figura (3.11) podemos visualizar el traslape de bandas debajo a 350 nm, las cuales (tal como se mencionó en el caso del  $L=\text{Im}$ ) son atribuidas al traslape de bandas de transferencia de carga [105] y transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  en los ligantes. Cabe mencionar que dichas bandas debajo de 350 nm no están presentes en el espectro de las láminas sin ligantes intercalados (ver espectro de la parte baja de la figura 3.11).

Las curvas de TG obtenidas para todos los sistemas híbridos de esta serie (ver figura 3.12) presentan una pérdida no significativa de peso por debajo de 100°C, lo cual sugiere que los materiales son casi anhidros, libres de especies ajenas, lo cual corresponde con la información obtenida de la caracterización IR.

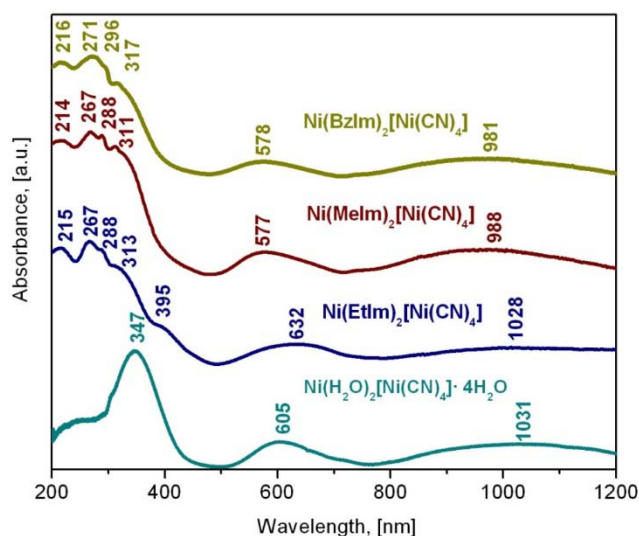


Fig. (3.11). Comparación de los espectros UV-Vis de la familia Ni(ImD)<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>] con el espectro de las láminas de Ni ausentes de ligante. Es importante notar la ausencia del traslape de bandas en la región UV del espectro asignado a las láminas.

Encima de los 150 °C el sólido se descompone progresivamente en pasos relacionados con la evolución de la descomposición de dos moléculas orgánicas mezcladas con las láminas. Este último proceso se espera que ocurra por encima de 300°C [106].

Toda esta información arriba discutida evidencia la fórmula unidad, T(ImD)<sub>2</sub> [Ni(CN)<sub>4</sub>], para la familia de sólidos híbridos formados vía ligantes ImD.

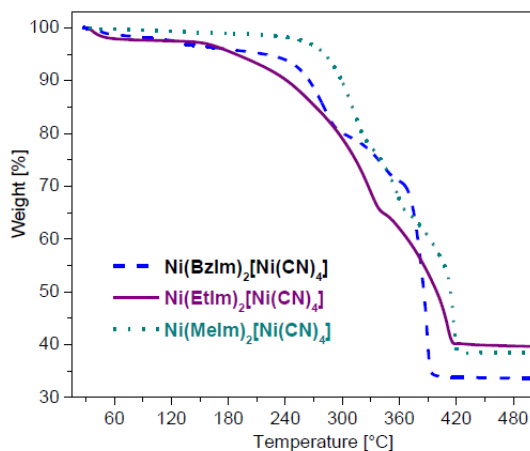


Fig. (3.12). Termograma de la serie Ni(ImD)<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>]. En la región de deshidratación (<100°C) no se observa pérdida de peso significativa.



### 3.2.2.2. Cálculo de los momentos dipolares y cuadrupolares de los derivados de imidazol

Los momentos dipolares y cuadrupolares de los derivados de imidazol considerados en esta sección fueron calculados usando el *Software Gaussian 09* con el método DFT usando un funcional B3LYP y base 6-21 g+ (d,p).

Los valores de momentos dipolares y cuadrupolares calculados se resumen en la tabla (3.6). Los momentos dipolares obtenidos para los derivados de imidazol se encuentran en el rango de 3.56-3.75 D y siguen el orden  $BzIm < EtIm$  (en promedio)  $< Melm$ . Estos valores de momento dipolar presentes en las moléculas de ImD son lo suficientemente altos como para permitir acoplamiento dipolar entre moléculas vecinas en la región interlaminar.

Tabla (3.6). Momentos dipolares ( $\vec{p}$ ) y cuadrupolares (Q) para las moléculas de derivados de imidazol y moléculas relacionadas \*) Las moléculas de imidazol, benceno y piridina son incluidas para comparación; ↓, ↑: en plano; ●: fuera del plano.

Molécula*	$\vec{p}$ [D]	$Q_{xx}$ [D.Å]	$Q_{yy}$ [D.Å]	$Q_{zz}$ [D.Å]	$Q_{xy}$ [D.Å]	$Q_{xz}$ [D.Å]	$Q_{yz}$ [D.Å]
Imidazol	3.8699	-23.1404	-30.0956	-32.4708	0.6948	0.0001	0.0005
Melm	3.7325	-31.1410	-34.9719	-38.7038	-0.6701	-0.0006	0.0009
EtIm↓	3.5621	-38.3091	-40.2444	-45.2020	-0.4328	-0.0062	0.0020
EtIm↑	3.7521	-38.6847	-42.4948	-45.1390	-1.2338	-1.8017	-0.7699
EtIm●	4.3510	-40.9533	-41.4559	-46.5934	0.0469	-3.3430	-1.3970
BzIm	3.5757	-44.1387	-48.7569	-56.6495	-7.8314	0.0008	-0.0002
Benceno	-----	-32.2444	-32.2460	-40.3468	0.0	0.0	0.0
Piridina	2.3760	-29.6815	-37.0638	-38.2754	-0.0014	0.0011	0.0

El vector momento dipolar se encuentra siempre en el plano de la molécula. Para EtIm, el grupo metil presenta tres posibles orientaciones, dos de ellas en el plano y la restante fuera del plano (figura 3.13), lo cual repercute en diferentes valores de su momento dipolar (tabla 3.6).

Como se ha mencionado en las secciones anteriores, el efecto del sustituyente en este tipo de sistemas orgánicos es determinante para el valor del momento cuadrupolar, ya que la forma de la distribución de cargas depende de la geometría molecular. El valor más positivo de  $Q_{zz}$  en la componente perpendicular al plano de la molécula, corresponde al ligante Melm. Mientras que el ligante BzIm (debido a su geometría y al tamaño del anillo benceno presente en dicha molécula) presenta un valor  $Q_{zz}$  significativamente menor al presente en el benceno.

Un valor de  $Q_{zz}$  muy negativo favorece la configuración intermolecular borde a cara (*edge-to-face*), lo cual posiblemente permita la interacción del fragmento benceno del BzIm con las otras moléculas de BzIm vecinas, factor que puede ser determinante para la orientación de estos ligantes en la región interlaminar. La orientación del grupo sustituyente en el EtIm también resulta

en la modificación del momento cuadrupolar de la molécula orgánica, donde su valor más positivo resulta cuando el grupo metil se orienta hacia el nitrógeno piridínico.

Para BzIm, el acoplamiento dipolar favorece la configuración cara a cara, sin embargo, se espera una configuración borde a cara si se toma en cuenta su interacción cuadrupolar. Lo anterior se debe a que en la región interlaminar las interacciones intermoleculares y la orientación relativa de las moléculas están determinadas por factores estéricos e interacciones dipolo-dipolo y cuadrupolo- cuadrupolo.

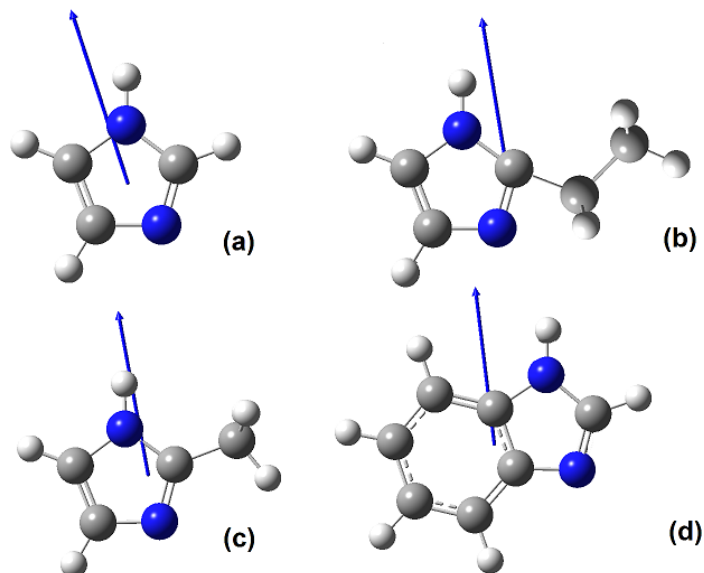


Fig. (3.13). Orientación del momento dipolar para las moléculas de a) imidazol, b) etil-imidazol ↓, c) metilimidazol y d) benzimidazol.

### 3.3.2.3. Difracción de Rayos-X

Los sólidos híbridos obtenidos para L= Melm y BzIm cristalizan en una celda unidad monoclinica en los grupos espaciales C2/m y P21/c, respectivamente. Para L= EtIm se obtuvo una celda unitaria ortorrómbica perteneciente al grupo espacial Pnc2. Dentro del volumen de la celda unidad se acomodan dos fórmulas unidad (z=2). En la tabla (3.7) se muestran los parámetros de la celda unidad y las distancias interatómicas relevantes.

La figura (3.14) muestra el empaquetamiento atómico dentro de la celda unidad de los tres derivados de imidazol. El enrejado 3D de los tres metales usando los diferentes ImD resulta de su acoplamiento electrostático entre dicho metal T y las moléculas de ImD a través de su nitrógeno piridínico. Estas interacciones electrostáticas en las regiones interlaminares permiten la formación de un sistema molecular unidimensional (en forma de zig-zag) que contribuye a la estabilidad del enrejado 3D.

Tabla (3.7). Parámetros de celda unidad y distancias interatómicas importantes en la serie de híbridos del tipo T(ImD)<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>]

Composición	Parámetros de celda unidad	T-N <sub>ImD</sub> , [Å]	Anillo-Anillo, [Å]	T-T <sub>Promedio</sub> , [Å]
Mn(BzIm) <sub>2</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ]	a= 9.235(2)Å, b= 10.418(2)Å c= 10.465(2)Å β=118.84(2)° P2 <sub>1</sub> /c, Z=2	2.351(2)	3.548(3)	10.442(2)
Co(BzIm) <sub>2</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ]	a= 9.142(2)Å b= 10.244(2)Å c= 10.275(3)Å β= 117.66(2)° P2 <sub>1</sub> /c, Z=2	2.346(2)	3.525(2)	10.258(2)
Ni(BzIm) <sub>2</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ]	a= 9.175(3)Å, b= 10.157(3)Å c= 10.215(2)Å β= 117.48(2)° P2 <sub>1</sub> /c, Z=2	2.341(2)	3.488(2)	10.186(2)
Mn(MeIm) <sub>2</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ]	a= 14.434(3)Å b= 7.402(2)Å c= 7.324(2)Å β=101.7(2)° C2/m; Z=2	2.283(2)	3.701(2)	10.414(2)
Co(MeIm) <sub>2</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ]	a= 14.233(3)Å b= 7.235(2)Å c= 7.214(2)Å β=100.0(2)° C2/m, Z=2	2.276(2)	3.617(2)	10.218(2)
Ni(MeIm) <sub>2</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ]	a= 14.198(3)Å b= 7.191(2)Å c= 7.1682(2)Å β= 99.5(2)° C2/m, Z=2	2.269(2)	3.596(2)	10.144(3)
Co(EtIm) <sub>2</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ]	a= 7.239Å b= 14.708Å c= 7.261Å Pnc2, Z=2	2.064(2)	3.630(2)	10.254(2)
Ni(EtIm) <sub>2</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ]	a= 7.183Å b= 14.641Å c= 7.177Å Pnc2, Z=2	2.054(2)	3.588(2)	10.152(2)

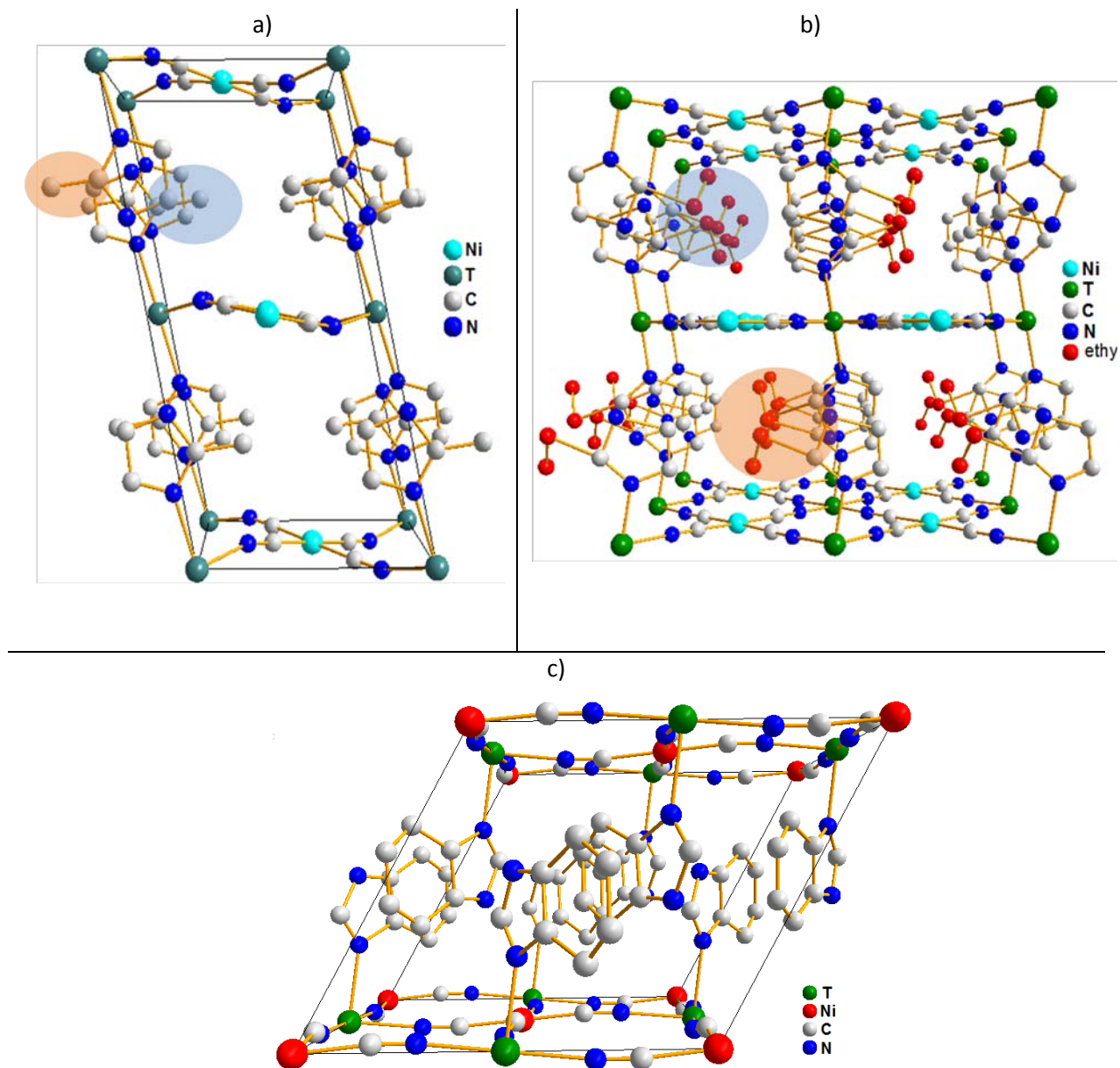


Fig. (3.14). Empaquetamiento atómico dentro de la celda unitaria de a)  $T(\text{Melm})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , b)  $T(\text{EtIm})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  y c)  $T(\text{BzIm})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . Los círculos de colores marcan las diferentes direcciones que los sustituyentes toman entre un a) ligante y otro y b) entre dos láminas vecinas.

Las láminas  $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  ligadas por Melm y BzIm adoptan una forma de onda suave resultado de los requerimientos estéricos para cada ImD. Una vez que los ligantes ImD se coordinan vía su N piridínico en la región interlaminar, estos proceden a orientar a su grupo sustituyente con la finalidad de favorecer la interacción intermolecular más fuerte alcanzable entre las moléculas ligantes vecinas (ver figura 3.14a y 3.14c), razón por la cual posiblemente los sustituyentes metil se acomodan anti paralelamente en el  $T(\text{Melm})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (ver figura 3.15a).

En la región interlaminar de los compuestos  $T(\text{BzIm})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , las interacciones dipolares aparentemente dominan sobre las cuadrupolares permitiendo que las moléculas ligantes se apilen en una configuración cara a cara (figura 3.15c). Sin embargo, entre dos regiones interlaminares vecinas se observa un comportamiento bastante diferente, ya que la orientación relativa de los ligantes es del tipo “borde a cara” (figura 3.15c). Esta última configuración está determinada por un valor grande y negativo de  $Q_{zz}$  para BzIm. Cabe mencionar que una configuración borde a cara análoga a la mencionada ocurre para moléculas de benceno huéspedes en compuestos de inclusión tipo Hofmann [107].

Para  $L=\text{EtIm}$ , se observa que el sustituyente etilo minimiza los impedimentos estéricos dentro de dos láminas consecutivas colocando lejos de dichas láminas, al  $\text{CH}_2$  a través del nitrógeno pirrólico del ligante (figura 3.15b). El grupo etilo dentro de dos láminas consecutivas siempre se encuentra del mismo lado que el del pilar formado y con orientación anti paralela entre una lámina y otra (ver figura 3.14b). Dicha orientación del grupo metileno explica porque la distancia interatómica  $N_{\text{ligante}}-\text{T}$  es la menor para  $L=\text{EtIm}$  dentro de las tres series de los sólidos estudiados con  $L=\text{ImD}$ .

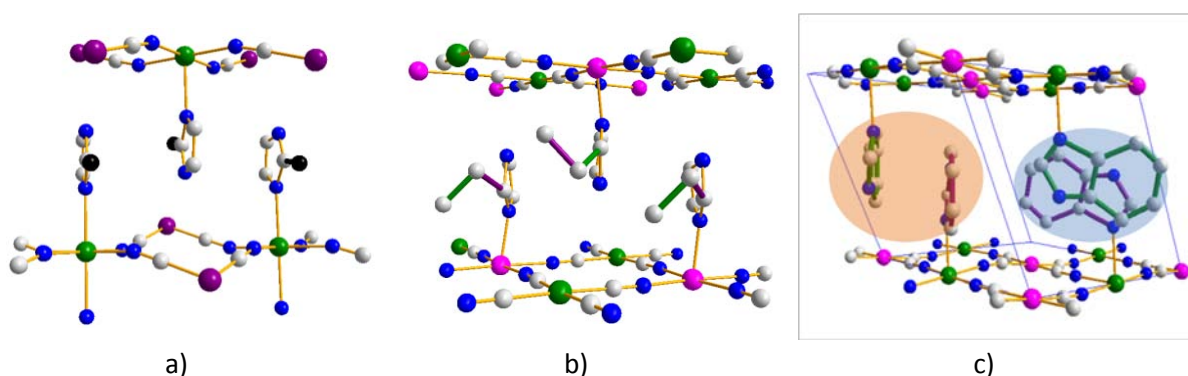


Fig. (3.15). Los sustituyentes a) metil y c)benzil son coplanares con el anillo imidazol y antiparalelos entre ellos; b) los sustituyentes etilo no son coplanares y disminuyen los impedimentos estéricos a través de alejar su grupo  $\text{CH}_2$  de las láminas  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . En c) Las interacciones en azul son del tipo borde cara y las marcadas en naranja son del tipo cara a cara.

La distancia  $N_{\text{ligante}}-\text{T}$  depende del ligante y del metal utilizado y sigue el orden  $\text{EtIm} < \text{Melm} < \text{BzIm}$ , y  $\text{Ni} < \text{Co} < \text{Mn}$  (ver tabla 3.7). El orden observado considerando al metal elegido, está determinado por la capacidad del metal a sustraer carga del ligante (como se mencionó en la sección de las familias Imidazol).

El metal T se encuentra en una coordinación *pseudo*-octaédrica, como en el resto de las familias estudiadas, en este caso dicha configuración se atribuye a las interacciones ligante-ligante y ligante-metal. La desviación con respecto a un octaedro regular sigue el orden  $\text{EtIm} > \text{BzIm} > \text{Melm}$ .

Las distancias anillo-anillo (mostradas en la tabla 3.7) se usan como sensor de la fuerza de las interacciones intermoleculares. Para los tres ligantes ImD dicha distancia sigue el orden  $\text{Ni} < \text{Co} < \text{Mn}$  y se encuentra dentro del rango de interacciones tipo  $\pi-\pi$  con heteroátomos. El  $L= \text{BzIm}$

mostró la menor distancia anillo-anillo, lo cual indica que pueden estar contribuyendo fuerzas relacionadas a una mayor densidad electrónica en este ligante, por ejemplo, la configuración intermolecular cara a cara favorece la posible contribución de fuerzas dispersivas (London) y atractivas para estabilizar la cadena tipo pilar.

Cabe mencionar que para esta familia de materiales se realizaron patrones de difracción de alta resolución en un rango de temperaturas de 77-300 K y no se observaron cambios estructurales relevantes, excepto una pequeña contracción del volumen de celda a 77 K por debajo del 1 %. Lo anterior sugiere que el movimiento de rotación de los L incorporados en las láminas está prohibido por impedimentos estéricos y por la naturaleza de las moléculas ImD.

#### **3.2.2.4. Medidas Magnéticas**

En el rango de temperatura de 20-300K las tres series analizadas mostraron comportamiento paramagnético (figura 3.16). Debajo de 20K se observan interacciones magnéticas cooperativas de naturaleza anti-ferromagnética para Melm y BzIm y con evidencias de débil ferromagnetismo para el caso de L=EtIm.

En la tabla (3.8) se encuentran los valores de momentos magnéticos efectivos a temperatura ambiente ( $\mu_{\text{eff}}$ ) calculados de las curvas experimentales de susceptibilidad magnética molar ( $\chi_M$ ). Para Co y Ni los valores obtenidos exceden ligeramente a los valores esperados considerando únicamente la contribución del espín, lo cual se atribuye a la presencia de aportaciones espín-órbita en dichos momentos magnéticos.

La contribución espín-órbita para T=Co en configuración *pseudo*-octaédrica es un comportamiento esperado y que además se ha observado para otras sales de este metal [<sup>108</sup>], dado que en dicha configuración el  $\text{Co}^{+2}$  presenta cinco electrones degenerados en sus orbitales  $t_{2g}$ . Para los átomo de  $\text{Ni}^{+2}$  en un campo octaédrico no es posible tener contribución orbital en su estado base (singlete), debido a que presenta seis electrones en sus orbitales  $t_{2g}$ . Sin embargo, si este estado base se mezcla con un estado excitado (multiplete), puede esperarse entonces un acoplamiento espín-órbita. Dicho efecto es el que posiblemente sea el responsable del alto valor que se observa experimentalmente para el momento magnético efectivo en esta serie de sólidos híbridos con T= Ni.

La dependencia de la temperatura de  $\mu_{\text{eff}}$  observada para Co, usando los tres ligantes ImD, es congruente con la presencia de un acoplamiento espín-órbita. A temperatura ambiente, la energía térmica (kT) compensa la energía de desdoblamiento originada por la distorsión octaédrica alrededor de los centros metálicos, permitiendo que los orbitales  $t_{2g}$  permanezcan degenerados, y, por consecuencia, posibilita el acoplamiento espín-órbita. Al enfriar la muestra, se observa un decremento progresivo del valor  $\mu_{\text{eff}}$ , debido a que la degeneración de los orbitales  $t_{2g}$  se remueve gradualmente con la disminución de la energía térmica. La dependencia del valor  $\mu_{\text{eff}}$  con la temperatura para T=Co es la más pronunciada de los tres metales T analizados, debido a que dicho metal presenta acoplamiento espín-órbita en su estado base.

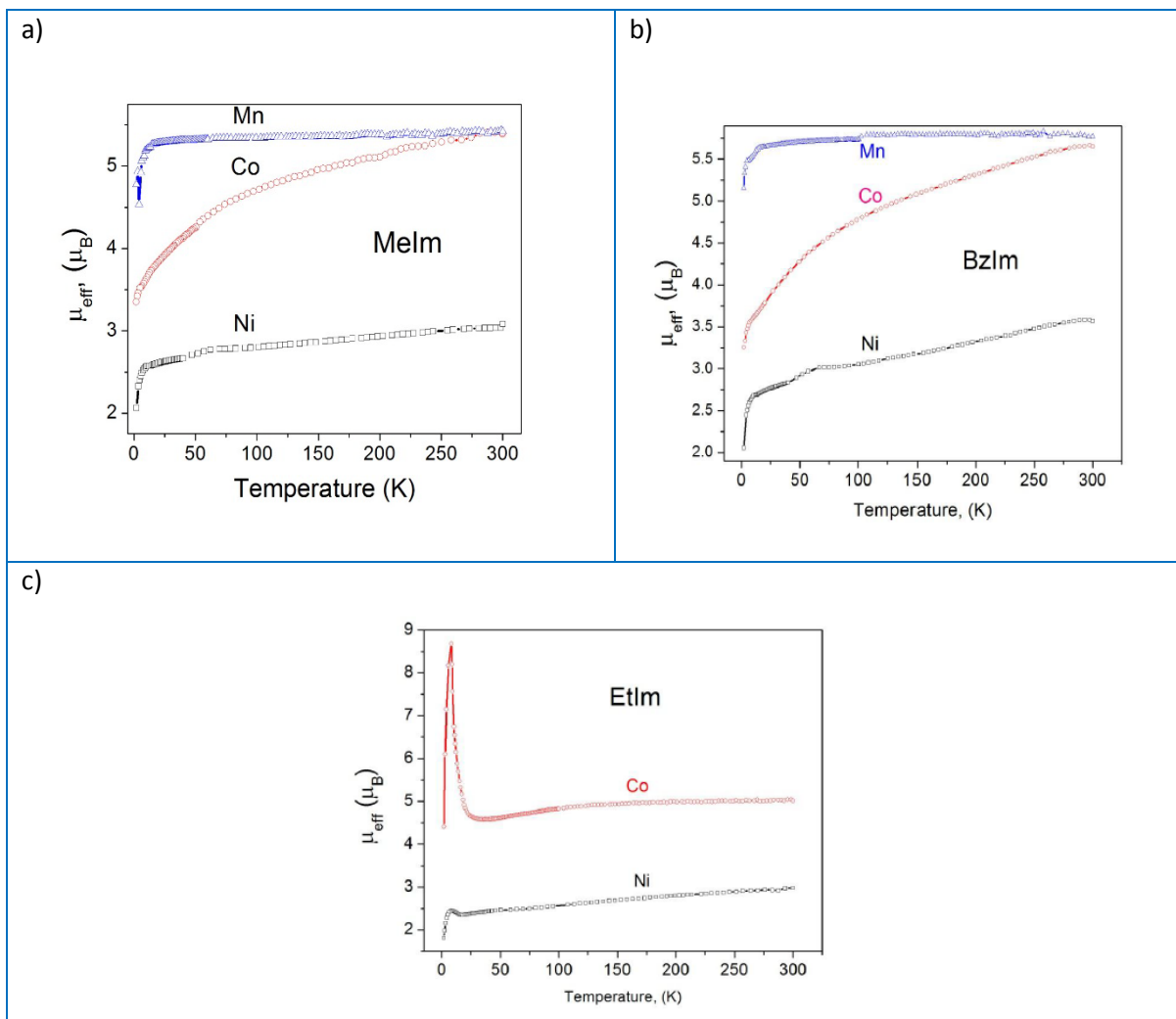


Fig. (3.16). Dependencia del momento efectivo  $\mu_{\text{eff}}$  con respecto a la temperatura para la familia a)  $T(\text{MeIm})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , b)  $T(\text{BzIm})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  y c)  $T(\text{EtIm})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , nótese que en esta última hay un incremento considerable del  $\mu_{\text{eff}}$  a temperaturas  $< 20\text{K}$ . Es importante notar que el  $\mu_{\text{eff}}$  casi invariante con la temperatura para  $T=\text{Mn}$  en a) y b), no presenta contribución orbital debido a su distribución electrónica.

De los ligantes ImD analizados se puede observar que la contribución espín-orbita (para  $T=\text{Co}$ ) sigue el orden  $\text{BzIm} \sim \text{MeIm} > \text{EtIm}$  (ver figura 3.16 y tabla 3.8), esta tendencia puede deberse a la desviación local de la coordinación octaédrica de los metales T, cuya desproporción, de acuerdo al estudio estructural, sigue el orden  $\text{EtIm} > \text{MeIm} \sim \text{BzIm}$ . Las aseveraciones anteriores, proponen entonces que la energía térmica ( $kT$ ) es insuficiente para mantener la degeneración de los orbitales  $t_{2g}$  del ligante EtIm, lo cual resulta en un momento magnético prácticamente libre de contribución orbital, particularmente para  $T=\text{Co}$ .

Tabla. (3.8). Valores de Susceptibilidad magnética expresados en unidades de magnetones de Bohr a temperatura ambiente para familia de polvos  $T(\text{ImD})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . \*cantidades expresadas en magnetones de Bohr (BM).

Ligante	Metal	Valor obtenido*	Valor esperado* (espín + orbital)	Valor esperado* (solamente espín)	e- no apareados
Melm	Mn	5.42	5.90	5.92	5e <sup>-</sup>
	Co	5.40	4.1 – 5.2	3.87	3e <sup>-</sup>
	Ni	3.05	2.8 – 4.0	2.83	2e <sup>-</sup>
Etlm	Co	5.04	4.1 – 5.2	3.87	3e <sup>-</sup>
	Ni	2.97	2.8 – 4.0	2.83	2e <sup>-</sup>
Bzlm	Mn	5.80	5.90	5.92	5e <sup>-</sup>
	Co	5.70	4.1 – 5.2	3.87	3e <sup>-</sup>
	Ni	3.60	2.8 – 4.0	2.83	2e <sup>-</sup>

Debajo de 50K se observa una disminución pronunciada del momento magnético  $\mu_{\text{eff}}$ , conforme se enfrían las muestras de las series Melm y Bzlm, el cual sugiere un ordenamiento antiferromagnético de largo alcance ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ) atribuido a la interacción de los centros metálicos T a través de la lámina T  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , mientras que para L= Etlm se evidencia que debajo de 20K existen contribuciones superpuestas cooperativas anti-ferromagnéticas a través de los metales T vía las láminas T  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  y ferro-magnéticas (débiles) procedentes del acoplamiento cooperativo entre los centros metálicos T a través de las moléculas orgánicas que forman “pseudo-pilares” mediante interacciones dipolares y cuadrupolares.

En la figura (3.17) se observa que a medida que se disminuye la temperatura, el momento magnético también decrece (debido a acoplamientos anti-ferromagnéticos dentro de las láminas) para todos los ligantes ImD en la región paramagnética. Sin embargo, para L=Etlm este decremento sucede hasta cierto punto donde  $\mu_{\text{eff}}$  sufre una inflexión abrupta la cual está relacionada con la “aparición” de interacciones ferromagnéticas. Este efecto es muy pronunciado para T=Co aunque también se detecta en menor grado para T=Ni.

El lazo de histéresis insertado en la figura (3.17) es una evidencia conclusiva de que a bajas temperaturas el acoplamiento ferromagnético del Co tiene lugar a través de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  del Etlm. En las series Melm y Bzlm, no se presenta este efecto, debido a que las interacciones metal ligante son relativamente débiles, a causa de los impedimentos estéricos mencionados en la sección (3.2.2.3.), lo cual repercute en una interacción de intercambio metal-ligante insuficiente para soportar un acoplamiento ferromagnético a 2K.

#### **3.2.2.4.1. Acoplamiento $\pi$ - $\pi$ y enlace de coordinación ligante-metal**

La ocurrencia de interacciones cooperativas ferromagnéticas a bajas temperaturas entre los centros metálicos T a través de los ligantes ImD, es un sensor del acoplamiento  $\pi$ - $\pi$  entre los



anillos hetero-atómicos dentro de la serie de sólidos híbridos bajo estudio. Este acoplamiento se ve favorecido por: la configuración cara a cara entre ligantes vecinos y por la fuerza atractiva entre ellos.

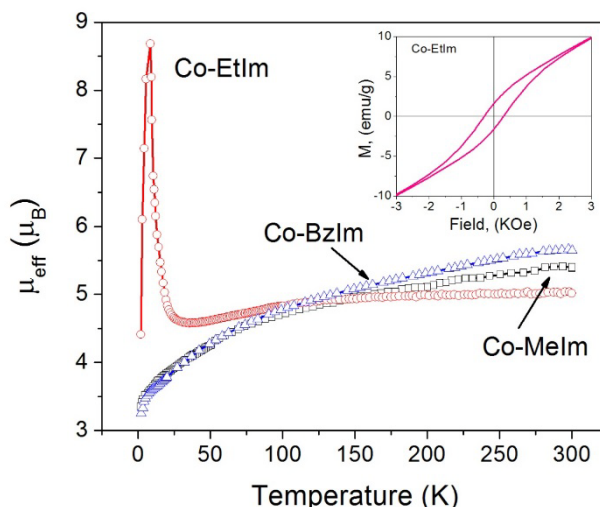


Fig. (3.17). Dependencia del momento efectivo  $\mu_{\text{eff}}$  con respecto a la temperatura para la familia  $\text{Co}(\text{ImD})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . En la figura insertada se muestra el lazo de histéresis obtenido para el compuesto  $\text{Co}(\text{Etlm})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ .

La interacción atractiva entre los anillos vecinos tiene tres posibles contribuciones: 1) acoplamiento dipolo-dipolo, el cual se fortalece al formarse un enlace de coordinación a través del N piridínico del ligante; 2) el acoplamiento cuadrupolo-cuadrupolo, el cual se ve también favorecido por la coordinación del ligante (a través de la donación de carga) al metal y 3) las fuerzas atractivas de London que son afectadas por los confinamientos de las distribuciones de cargas involucradas. Tomando esto en consideración, podemos saber que un enlace de coordinación fuerte evidenciado por una distancia corta  $\text{T-N}_{\text{ligante}}$ , puede estar correlacionado positivamente con la distancia anillo-anillo. Dicha correlación se graficó en la figura (3.18) tomando en cuenta a todos los ImD y se agregaron los valores reportados de el ligante imidazol [<sup>109</sup>] con fines de comparación.

De las caracterizaciones mostradas en las secciones 3.2.1 y 3.2.2 tenemos que para  $\text{T} = \text{Co}$  y  $\text{Ni}$ , con  $\text{L} = \text{Etlm}$  y  $\text{Im}$  se detectaron interacciones magnéticas cooperativas del tipo ferromagnéticas a bajas temperaturas atribuidas a las menores distancias  $\text{T-N}_{\text{ligante}}$  observadas en estos compuestos. El diagrama de la figura (3.18) sugiere justamente que uno de los parámetros decisivos para obtener ordenamiento ferromagnético en este tipo de materiales híbridos es dicha distancia  $\text{T-N}_{\text{ligante}}$ , debido a que esta permite tener un alto valor de la integral de intercambio ( $\text{J}$ ) entre el metal  $\text{T}$  y el ligante  $\text{L}$ . Lo anterior descarta entonces que la distancia anillo-anillo sea la facilitadora de este incremento en  $\text{J}$ , y aparentemente es una consecuencia del acoplamiento T-ligante.

Todos los valores mostrados en la figura (3.18) se encuentran en el rango de acoplamientos  $\pi$ - $\pi$  [<sup>110</sup>], donde se tiene únicamente que para distancias  $T-N_{\text{ligante}} < 2.08 \text{ \AA}$  se detectan interacciones de tipo ferro-magnéticas. Por encima de este valor, dominan los acoplamientos del tipo anti-ferromagnéticos de largo alcance (10  $\text{\AA}$ ) entre los centros portadores de densidad de espín T dentro de las láminas  $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ .

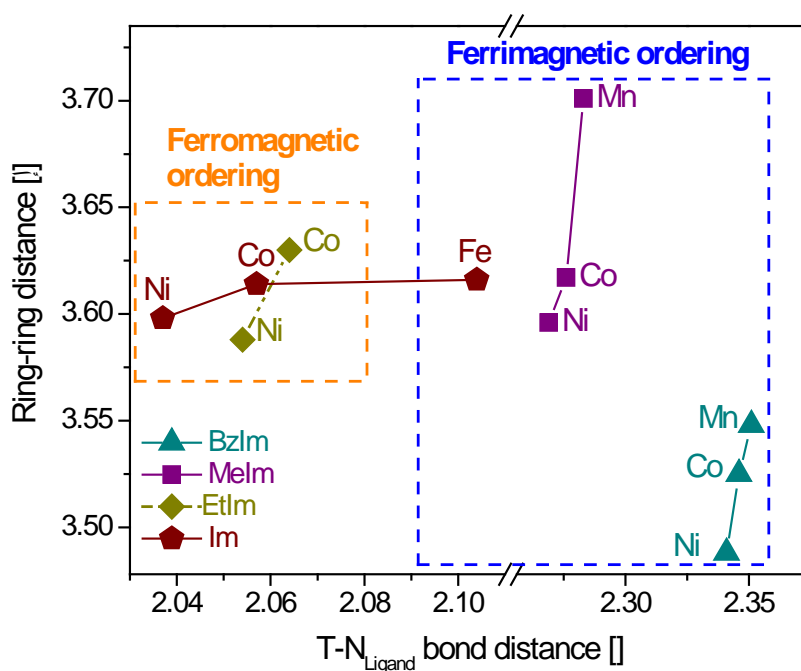


Fig. (3.18). Correlación de la distancia anillo-anillo Vs la distancia de enlace  $T-N_{\text{ligante}}$

### 3.2.2.5. Conclusiones parciales

Las moléculas de derivados de imidazol [2-etil-imidazol (EtIm), 2-metil-imidazol (Melm) y benzimidazol (BzIm)] se coordinan al metal T (Mn, Co y Ni) en las láminas  $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  a través de su átomo de su nitrógeno piridínico, al mismo tiempo que interactúan entre ellas vía interacciones dipolo-dipolo y cuadrupolo-cuadrupolo. Dichas interacciones respaldan la formación de un sistema de *pseudo*-pilares interaccionantes entre sí formando una sub- estructura tipo cadena en la región interlaminar.

La orientación espacial del ligante y la fuerza del enlace ligante-metal dependen del sustituyente incorporado al ligante, donde un sustituyente voluminoso deriva en impedimentos estéricos que limitan el solapamiento metal-ligante, resultando en un debilitamiento del enlace entre ellos.

La existencia de interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los ligantes se confirma por el acoplamiento ferromagnético (débil) de los metales T a través de los ligantes incorporados, particularmente para

L=EtIm, donde una configuración plana de las láminas  $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  favorece al fortalecimiento del enlace metal-ligante.

La existencia de ordenamiento cooperativo ferromagnético requiere de un fuerte enlace de coordinación, descrita por distancias  $T-N_{\text{ligante}}$  menores a 2.08 Å. Para las series Melm y BzIm el solapamiento orbital metal-ligante es limitado por efectos estéricos y únicamente se observa acoplamiento cooperativo antiferromagnético atribuido al ejercido vía largo alcance por sus centros metálicos a través de la lámina  $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ .

### **3.3. Materiales híbridos $T(1m2p)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , donde T= Mn, Co y Ni y 1m2p= 1-metil-2-pirrolidona**

Con la finalidad de observar cómo se modifican las propiedades magnéticas con la incorporación de un ligante diferente a los del tipo anillo bencénico (sección 3.2), proponemos la incorporación de un ligante tipo amida cíclica, donde el acoplamiento magnético, en este caso, presenta grandes tendencias a llevarse a cabo a través de los ligantes oxo y los metales T, es decir, vía un super intercambio.

#### **3.3.1. Naturaleza de los sólidos híbridos formados**

La evidencia de las caracterizaciones IR y TG confirman que los sólidos bidimensionales  $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  a ser exfoliados corresponden a la fase  $L_0$  (con  $x=6$ , celda unitaria ortorrómbica, grupo espacial  $Pnma$ )<sup>[111]</sup> en cuyas posiciones axiales se encuentran los metales T coordinados a dos moléculas de agua (vía puentes de hidrógeno), las cuales permiten mantener unidas a las láminas vecinas. El precipitado obtenido al suspender las láminas  $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  en 1m2p preserva la estructura laminar del sólido inicial, ya que muestran las vibraciones  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ,  $\delta(\text{Ni}-\text{C}\equiv\text{N})$  y  $\nu(\text{Ni}-\text{C})$  relacionadas a la estructura laminar  $-\text{T}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Ni}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{T}-$  (ver figura 3.19 y tabla 3.9).

El espectro de IR permite detectar la formación de un enlace de coordinación entre el metal T y la molécula 1m2p a través del corrimiento de frecuencia en la vibración  $\nu(\text{CO})$ . En la molécula de 1m2p, esta vibración se observa en  $1688\text{ cm}^{-1}$ , mientras que en el precipitado híbrido dicha vibración es encontrada en  $1662$ ,  $1668$  y  $1652\text{ cm}^{-1}$ , para Mn, Co y Ni, respectivamente (ver tabla 3.9). El corrimiento negativo obtenido para dichos metales, indica un debilitamiento del enlace entre los átomos de carbón y oxígeno debido a la donación de carga incorporada por el metal T.

El enlace  $\pi$  carbonilo se disocia homolíticamente (para dar dos radicales libres). La formación del enlace de coordinación es acompañada de cierta redistribución de carga dentro del anillo y del grupo metilo a través del átomo de N, la cual se detecta como un pequeño corrimiento de frecuencia en la molécula ligante. Los sitios tipo ácidos de Lewis en la lámina  $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  y la estabilización por resonancia del grupo amida facilitan sinérgicamente dicha coordinación del ligante orgánico debido al efecto de donación de carga del grupo metilo. Lo anterior es respaldado

por la presencia de una nueva banda  $\nu(\text{CO})$  a  $1321\text{ cm}^{-1}$ , la cual es una característica distintiva de un puente carbonilo a un ácido de Lewis [112].

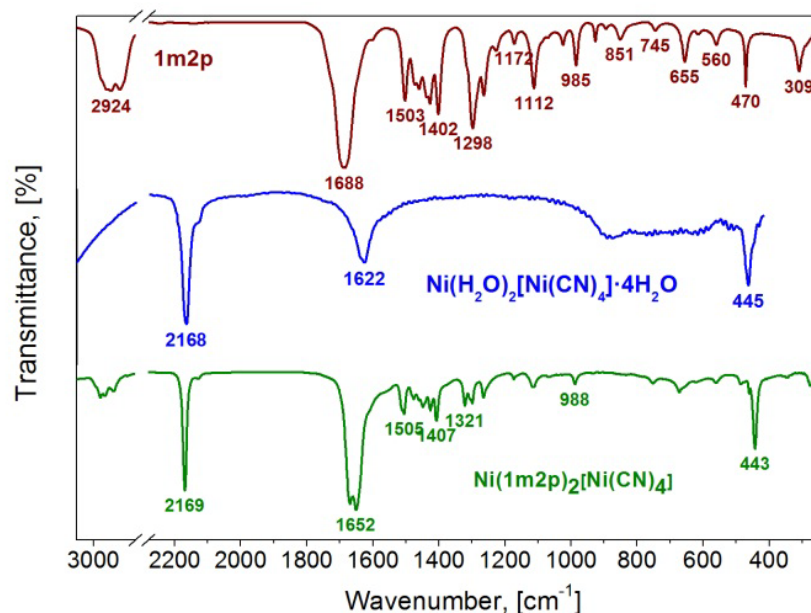


Figura. (3.19). Espectro IR comparativo para la molécula 1m2p libre, las láminas hidratadas  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ni}(\text{1m2p})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  el sólido 3D con la molécula 1m2p incorporada.

El mayor corrimiento de frecuencia en la vibración  $\nu(\text{CO})$  fue el observado para  $\text{T}=\text{Ni}$  (ver figura 3.19), el cual se atribuye a la capacidad que presenta dicho metal para sustraer carga de la molécula ligante. De igual manera, esta sutil diferencia entre los metales  $\text{T}$  involucrados resulta en ligeras diferencias en las vibraciones dentro de los enlaces  $\text{C}-\text{N}$  y  $(\text{C}=\text{N})_{1\text{m2p}}$  causado por un nuevo arreglo de la resonancia de estabilización. En el caso de  $\text{T}=\text{Ni}$  y  $\text{Co}$ , las vibraciones  $\nu(\text{CO})$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})_{1\text{m2p}}$  aparecen resueltas en dos bandas diferentes, contrario a lo observado en el espectro con  $\text{T}=\text{Mn}$  y de la molécula de 1m2p libre, donde únicamente se observa una banda ancha.

La frecuencia de la vibración  $\nu(\text{CN})$  en la lámina  $\text{T}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  es también un indicador de la formación de un enlace de coordinación del metal  $\text{T}$  en las posiciones axiales, ya que la carga donada por los ligantes en dichas posiciones modifica la capacidad del metal para sustraer carga de los puentes  $\text{CN}$  (como se mencionó en las secciones 3.2.1 y 3.2.2). De tal manera que para las series consideradas, la incorporación de las moléculas de 1m2p (en vez de las de agua) resulta en un pequeño corrimiento en dicha vibración, lo cual sugiere que la donación de carga del grupo carbonilo perteneciente a la molécula 1m2p es bastante similar al de la molécula de agua (ver tabla 3.9).

Tabla. (3.9). Frecuencias relevantes de la familia  $T(1m2p)_2[Ni(CN)_4]$ , las nomenclaturas se refieren a las intensidades: vw= muy débil, w= débil, m=media, vs= muy fuerte, s= fuerte, C'= compuesto carbonil,  $\delta$ ,  $\chi$ = deformaciones en y fuera del plano. <sup>§</sup> Datos de IR para la fase  $L_0 T[Ni(CN)_4] \cdot xH_2O$ .

<b>1M2P</b>	<b>Mn</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Asignación</b>
2950s	2961w	2959w	2959w	$\nu_{asym} (CH_3)$
2924	2931	2928	2931	$\nu_{sym} (CH_3)$
2882	2877	2875	2879	$\nu_{sym} (CH_2)$
	2155vs	2163vs	2169vs	$\nu(CN)$
1688vs	1662vs	1668vs 1652	1671vs 1652vs	$\nu(C=O)$ ; $\nu(C'=N)_{1m2p}$
1503	1511	1506	1505	$\nu(C-N)_{1m2p}$
1460	1447	1448	1448	$CH_2$ tijereo
1402s	1409m	1408m	1407m	$\nu(N-CH_3)$
--	1322	1320	1320	$\nu(CO-T)$
1298s 1264 1172	1301 1263 1172	1299 1264 1172	1298 1264 1173	$CH_2$ movimiento
1112m	1115m	1114m	1113w	$\nu(C-N)$ ; $\nu(CH_3-N)$ ; sym. balanceo ( $CH_3$ )
655m	668w	670s	672w	(T-O)
	434s	437s	443s	$\delta(Ni-C-N)$
	338	343	273	$\nu(T-O)$
<b><math>T[Ni(CN)_4] \cdot 6H_2O^{\S}</math></b>	2156	2160	2168	$\nu(CN)$
	436	442	445	$\delta(Ni-C-N)$

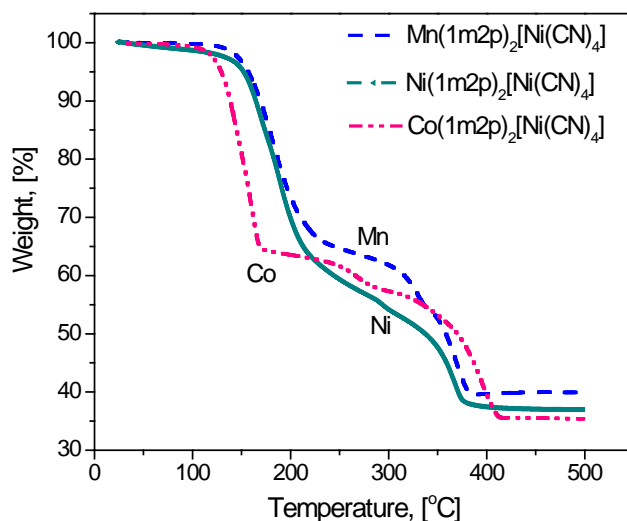


Figura. (3.20). Curvas termogravimétricas de la familia  $T(1m2p)_2[Ni(CN)_4]$ , en la región de deshidratación ( $<100^\circ\text{C}$ ) no se observa pérdida de peso significativa.

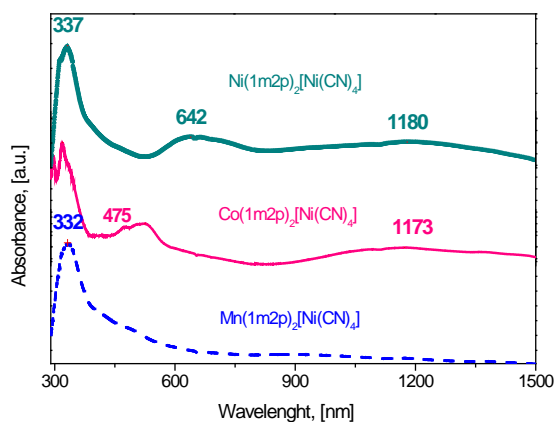
El espectro de IR obtenido corresponde a un sólido levemente hidratado evidenciado por las bandas de absorción  $\nu(\text{O-H})$  por encima de la región de  $3200\text{cm}^{-1}$ . Sin embargo, no corresponden con las bandas  $\nu(\text{O-H})$  y  $\delta(\text{H-O-H})$  observadas en el sólido inicial bidimensional (ver figura 3.19). Lo anterior es confirmado por las curvas termogravimétricas obtenidas (figura 3.20), que exhiben una suave pérdida de peso (menor al 3%) en la región de deshidratación.

El espectro UV-Vis (figura 3.21a) indica que en el precipitado obtenido los átomos Ni y T preservan sus configuraciones cuadrado plana y octaédrica, respectivamente, lo que sugiere que los sitios de coordinación axiales (antes ocupados por aguas) ahora están ocupados por el ligante 1m2p. Dicha aseveración se confirma por las curvas termogravimétricas, ya que en ninguna de ellas se observa una pérdida de peso representativa en la región de deshidratación. La pérdida de peso observada antes de la descomposición térmica de las láminas  $T[Ni(CN)_4]$  corresponde a la evolución de dos moléculas 1m2p considerando la siguiente fórmula unitaria  $T(1m2p)_2[Ni(CN)_4]$ .

El corrimiento batocrómico apreciado en la región UV del espectro UV-Vis se atribuye a la incorporación axial del ligante 1m2p con el metal T, el cual adopta una configuración octaédrica. Lo anterior da lugar a una redistribución de carga electrónica alrededor de T por la presencia del ligante L. Este efecto se aprecia al comparar los espectros UV-Vis de las láminas precursoras y del sólido 3D formado al incorporarse el ligante orgánico (figura 3.21b). Dicho corrimiento está también presente en la región visible y se atribuye al mismo efecto de re-distribución de carga lo cual deriva en permitir el solapamiento de bandas de menores energías (1032 nm) asignadas a la transición  ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{A_{2g}}$  [<sup>113</sup>] con la banda de absorción ancha observada en el IR-cercano (1215 nm). Esta última absorción próxima al "IR-cercano", para los compuestos tipo  $T(1m2p)_2[Ni(CN)_4]$ , es

sobresaliente y muy importante ya que está relacionada con la presencia de transiciones de transferencia de carga, tal como se ha reportado para diversas asociaciones intermoleculares en diadas electrón-donador/aceptor [114]. El carácter de donador electrónico del ligante orgánico 1m2p, conduce a la formación de un orbital semiocupado (SOMO) con fuerte carácter  $\pi$ .

a)



b)

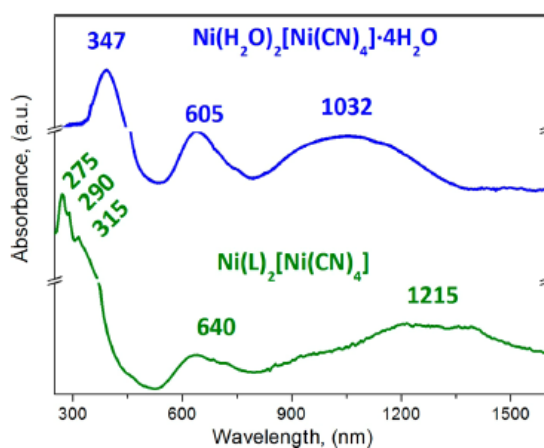


Figura. (3.21). a) Espectro electrónico comparativo del precursor lamiar Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> [Ni(CN)<sub>4</sub>] y al compuesto 3D Ni(1m2p)<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>] b) Espectro UV-Vis para la familia T(1m2p)<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>]. Las absorciones observadas por encima de 400 nm corresponden a transiciones d-d del metal T en un ambiente octaédrico. El Mn no presenta absorciones en esta región debido a su configuración electrónica: e<sub>g</sub><sup>2</sup>t<sub>2g</sub><sup>3</sup>

### 3.3.2. Difracción de Rayos-X

Los híbridos formados cristalizan con una celda unidad monoclinica, en el grupo espacial C2/m, en cuyo volumen se acomodan dos fórmulas unidad <z=2>. Los parámetros de celda y las distancias interatómicas relevantes de la estructura refinada se encuentran resumidos en la tabla (3.10).

Tabla. (3.10). Parámetros de celda unidad y distancias interatómicas importantes en la familia de híbridos del tipo  $T(1m2p)_2[Ni(CN)_4]$ .  $\langle C-O \rangle = 1.254 \text{ \AA}$ ;  $\langle C-O \rangle = 1.411 \text{ \AA}$ ;  $\langle N-CH_3 \rangle = 1.442 \text{ \AA}$  [<sup>115</sup>]

Composición	Parámetros de celda unidad	T-O, [Å]	C-O, [Å]	N-CH <sub>3</sub> , [Å]	Anillo-anillo, [Å]	<T-O-C, deg
Mn(1m2p) <sub>2</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ]	a= 16.642(4) Å, b= 7.524(2) Å c= 7.190(5) Å β=102.40(3)° C2/m, Z=2	2.058(2)	1.465(4)	1.461(3)	3.762(2)	174.4 (3)
Co(1m2p) <sub>2</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ]	a= 16.524(3) Å b= 7.382(5) Å c= 7.061(4) Å β= 101.07(3)° C2/m, Z=2	2.023(2)	1.421(4)	1.451 (3)	3.691(2)	174.5 (3)
Ni(1m2p) <sub>2</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ]	a= 16.501(3) Å, b= 7.318(2) Å c= 7.0099(10) Å β= 100.68(3)° C2/m, Z=2	2.001(2)	1.453(4)	1.445 (3)	3.659(3)	174.0 (3)

La figura (3.22) muestra el empaquetamiento atómico dentro de la celda unitaria. De manera análoga a la mencionada en las secciones anteriores, los átomos de Ni y T dentro del sólido híbrido formado, se encuentran con una configuración cuadrada plana y octaédrica, respectivamente.

La molécula 1m2p posee un momento dipolar fuerte (4.1 D) tal que la redistribución de carga dentro de la molécula (la cual modifica el momento dipolar de la molécula preservando su carácter polar) asociada con: 1) la disociación homolítica del enlace  $\pi$  carbonilo y 2) la formación del enlace de coordinación en los oxígenos, probablemente incrementa su magnitud de manera proporcional al poder polarizante del metal T. Lo anterior se corrobora por la distancia interatómica T-O y C-O (ver tabla 3.10), ya que también siguen el mismo orden.

El orden Ni < Co < Mn observado para la distancia C-O, se corresponde con el corrimiento negativo en orden inverso en la frecuencia observado en la vibración  $\nu(CO)$  de la espectroscopia IR (ver sección 3.3.1). Esto puede deberse a que la sustracción de carga efectuada por el metal T en el átomo O deriva en un debilitamiento del enlace químico entre los átomos de C y O, cuyo efecto se detecta a través de la estructura cristalina como un incremento en la distancia interatómica C-O.

En la región interlamina, las moléculas de 1m2p de láminas vecinas se mantienen apiladas de una manera cabeza a cola “*head-to-tail*”, a través de acoplamientos atractivos dipolo-dipolo e interacciones  $\pi$ - $\pi$  (discutido en la sección 3.3.2.1). La separación intermolecular entre el orbital semi-ocupado (SOMO) y los radicales orgánicos 1m2p (3.659-3.762 Å, tabla 3.10) es mayor de la esperada para el límite de Van der Waals para radicales formados por centros de carbonos  $\pi$  (3.5 Å) [<sup>116</sup>]. Esta mayor distancia deriva en un sistema extendido enlazado vía electrones  $\pi$  que



previene la dimerización  $\sigma$  aun a bajas temperaturas (como sugieren las propiedades magnéticas discutidas en la sección 3.3.3).

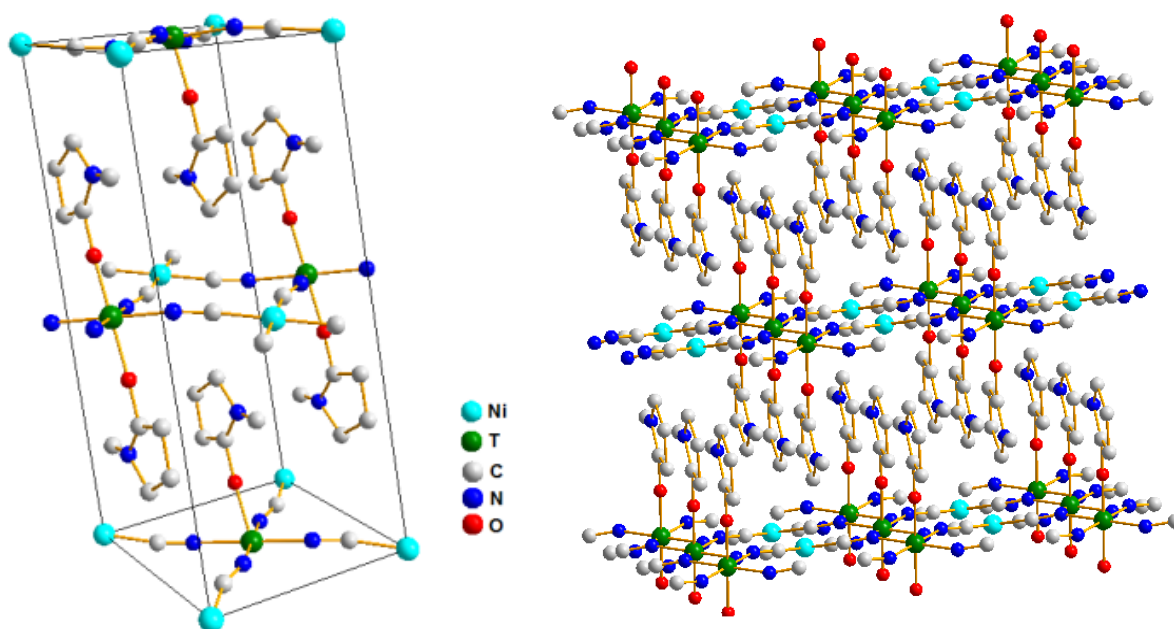


Figura. (3.22). Izquierda: empaquetamiento atómico dentro de la celda unitaria; derecha: en el sólido híbrido, las moléculas 1m2p vecinas adoptan una configuración cara a cara (cabeza a cola) a través de interacciones dipolo-dipolo.

En el enrejado 3D resultante, las láminas  $T[Ni(CN)_4]$  presentan una configuración de hojas 2D onduladas (figura 3.22), la cual está determinada por la configuración cabeza a cola de las moléculas ligantes vecinas donde “ la conformación de menor energía maximiza simultáneamente el solapamiento de orbitales fronterales al mismo tiempo que maximiza los contactos intermoleculares” (Principio Estructural llamado el Principio de *maximin* de Lee<sup>[117]</sup>) .

### 3.3.2.1. Cambios inducidos por coordinación en 1-metil-2-pirrolidona

La figura (3.23) ilustra el mecanismo propuesto para la coordinación del ligante 1m2p al metal T de la lámina  $T[Ni(CN)_4]$ . En la interacción ligante-metal, el enlace  $\pi$  carbonilo se disocia homolíticamente resultando en la aparición de dos electrones desapareados. Este efecto se detecta por el corrimiento negativo en las frecuencias de la vibración  $\nu(CO)$  en la formación del híbrido sólido, tal como ya se mencionó en la sección (3.3.1). El electrón  $p$  desapareado del átomo de oxígeno queda entonces disponible para formar un enlace de coordinación con metal T a través de su orbital  $z^2(e_g)$ . Lo anterior resulta en una redistribución de carga dentro de la lámina; que posiblemente tiene lugar porque una fracción de la densidad electrónica en el orbital  $z^2$  del metal debe ser desplazada al orbital  $x^2-y^2$ , lo cual repercute en reducir la capacidad del metal para abstraer carga del ligante CN.

El modelo de interacción propuesto, está respaldado por la información obtenida de las estructuras cristalinas refinadas (ver tabla 3.10). La distancia interatómica C-O, con valores encima de 1.43 Å, es típica de un enlace  $\sigma$  entre los átomos involucrados. Este modelo predice un ángulo  $\angle$ T-O-C de 180°. Sin embargo, los refinamientos de las estructuras cristalinas sugieren que dicho ángulo presenta un valor muy cercano de 174° (en promedio, para los tres metales T), donde la diferencia de 6° puede estar relacionada con las interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas ligantes vecinas. La información anterior parece viable a la propuesta de ruptura homolítica del enlace  $\pi$  carbonilo ya que el ángulo obtenido es muy diferente al que presentaría un grupo carbonilo sin alteraciones, ya que el ángulo esperado, según aproximaciones simples VSEPR, debería de ser cercano a 120° [118] (ver tabla 3.10 y figura 3.24).

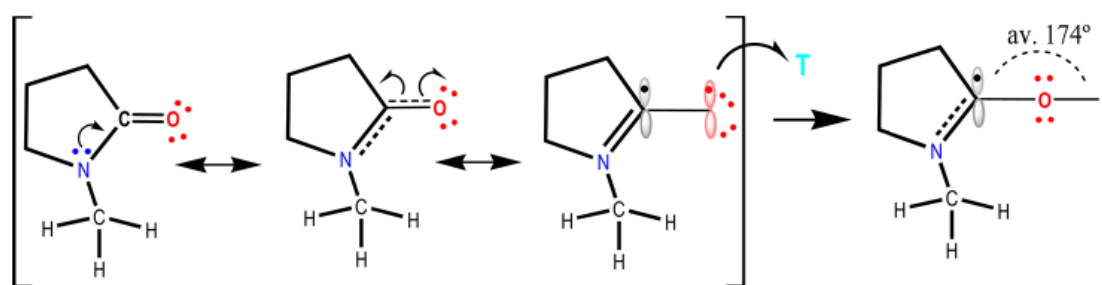


Figura. (3.23). Mecanismo propuesto para la coordinación del ligante orgánico 1m2p con el metal T de la lámina T[Ni(CN)<sub>4</sub>].

La interacción puramente dipolar entre la lámina y el ligante se descarta debido a que dicha interacción es relativamente débil y no concuerda con la estabilidad térmica relativamente alta ( $>100^\circ$ , de acuerdo con las curvas de TG) que se observa para los sólidos obtenidos. Además de que el ángulo  $\angle$ T-O-C esperado para la presencia (única) de este tipo de interacciones es de 154° [119], el cual es muy diferente al obtenido experimentalmente (174°). El modelo de interacción ligante-metal propuesto, es entonces muy viable, ya que también corresponde con las distancias T-O cercanas a 2 Å obtenidas experimentalmente [120] (ver tabla 3.10).

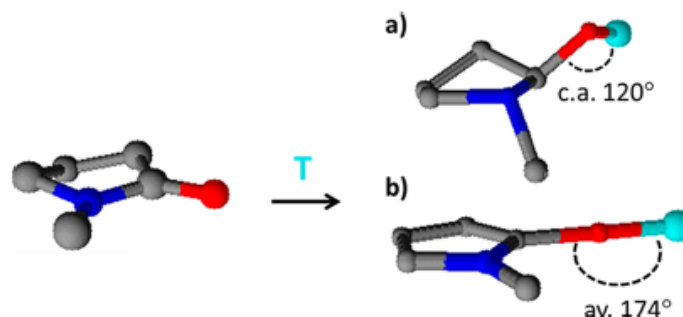


Figura. (3.24). Geometría molecular optimizada para la molécula libre de 1m2p (izquierda). a) Geometría del 1m2p después de la coordinación con un metal de transición T. b) la molécula de 1m2p coordinada al metal T en la lámina T[Ni(CN)<sub>4</sub>], experimenta una activación que modifica el carácter de su doble enlace C-O.

Los electrones desapareados  $p$  en el anillo del ligante deben estar principalmente localizados en el átomo N, dado su carácter más electronegativo. Lo anterior concuerda con el valor relativamente grande encontrado en la distancia interatómica de N-C<sub>CH3</sub> (tabla 3.10). Las medidas magnéticas presentadas en la sección (3.3.3) proveen evidencia conclusiva de la presencia de dichos electrones desapareados en el anillo de la molécula orgánica en la formación del enlace de coordinación.

### 3.3.3. Medidas Magnéticas

A temperatura ambiente los tres sólidos híbridos se comportan como paramagnéticos. Lo anterior se evidencia por los valores de sus momentos efectivos ( $\mu_{\text{eff}}$ ) por fórmula unidad (ver tabla 3.11).

Tabla. (3.11). Valores esperados y experimentales para la familia T(1m2p)<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>].\* Por fórmula unidad

Metal	Valor obtenido	Valor esperado (espín+orbital)	Valor esperado (solamente espín)	# de e- no apareados* correspondiente
Mn <sup>2+</sup>	6.21	~5.9	5.92	7 e-
Co <sup>2+</sup>	5.25	4.1-5.2	3.87	5 e-
Ni <sup>2+</sup>	8.20	2.8-4.0	2.83	4 e-

Los valores mostrados en la tabla (3.11) difieren de los valores esperados para cinco, tres y dos electrones desapareados correspondientes a los metales divalentes Mn, Co y Ni, respectivamente, en coordinación octaédrica. Dicha diferencia es bastante pronunciada para T=Ni, con un  $\mu_{\text{eff}}=8.2 \mu_B$ , cuyo valor es marcadamente distante al rango típico en el que se encuentra este ión, aun incluyendo las contribuciones orbitales [121]. Este valor elevado de  $\mu_{\text{eff}}$  se atribuye a la contribución del electrón desapareado en el anillo del ligante 1m2p, y dado que en el sólido 3D existen dos moléculas ligantes por metal T, posiblemente ambos ligantes estén contribuyendo al valor del momento magnético efectivo.

La figura (3.25) muestra la dependencia de la temperatura *versus*  $\mu_{\text{eff}}$  en la serie de sólidos híbridos formados con L=1m2p. Para Mn y Co el valor de  $\mu_{\text{eff}}$  muestra un ligero decremento casi continuo al disminuir la temperatura, el cual es más pronunciado por debajo de 100 K debido a que en esa región de temperaturas se perciben con mayor facilidad las contribuciones anti-ferromagnéticas débiles entre los iones T a través de la lámina. Para T= Co se percibe un ligero

incremento en los valores de  $\mu_{\text{eff}}$ , el cual se interpretó como la transición a un estado ferromagnético resultante de la interacción entre los átomos de cobalto a través del ligante 1m2p.

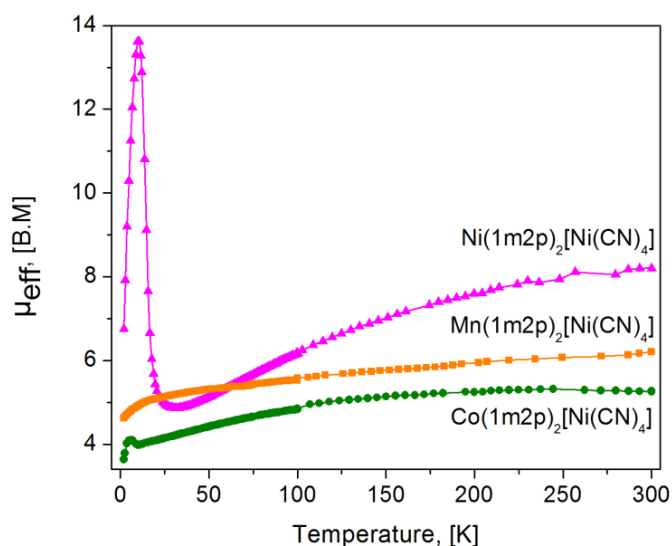


Figura. (3.25). Dependencia del momento efectivo  $\mu_{\text{eff}}$  con respecto a la temperatura para la familia  $T(1m2p)_2[Ni(CN)_4]$ .

Para el compuesto con  $T=Ni$  la dependencia de  $\mu_{\text{eff}}$  con la temperatura difiere del observado para  $T=Co$  y  $Mn$ , ya que para  $T=Ni$  se observa un decremento pronunciado del  $\mu_{\text{eff}}$  en la región paramagnética al disminuir la temperatura, lo cual puede deberse a las interacciones anti-ferromagnéticas de los átomos de  $Ni$  dentro de las láminas, que son favorecidas para este metal a causa de su alta habilidad para sustraer electrones. Por otro lado, por debajo de 20K, se percibe una transición a un estado ordenado ferro-magnético, lo cual se percibe como un pronunciado incremento en el valor de  $\mu_{\text{eff}}$  (figura 3.25), que se atribuye al solapamiento cooperativo de las densidades de espín de los átomos de  $Ni$  asistidas e incrementadas por la presencia del ligante.

Las tendencias de las curvas de momento efectivo  $\mu_{\text{eff}}$  versus temperatura mostradas en la figura (3.25) sugieren transiciones a estados ferromagnéticos para  $T=Co$  y  $Ni$  por debajo de 20K. Sin embargo, las curvas de ZFC/FC y de magnetización versus campo aplicado para  $T=Co$ , no revelan dicha tendencia, lo cual puede corroborarse por la ausencia de un lazo histerético a la temperatura de 2K (ver figura 3.26). Aparentemente en este caso, la interacción de super-intercambio de los átomos de  $Co$  a través del ligante no es lo suficientemente fuerte para permitir un ordenamiento ferromagnético a esta temperatura.

La figura (3.27a) muestra las curvas ZFC-FC para  $T=Ni$ , la transición a un estado ferromagnético es detectada a una temperatura de 10.07K, dicha transición es corroborada por la presencia de lazos de histéresis en las curvas de magnetización versus campo aplicado a temperaturas menores a la de la transición (figura 3.27b).

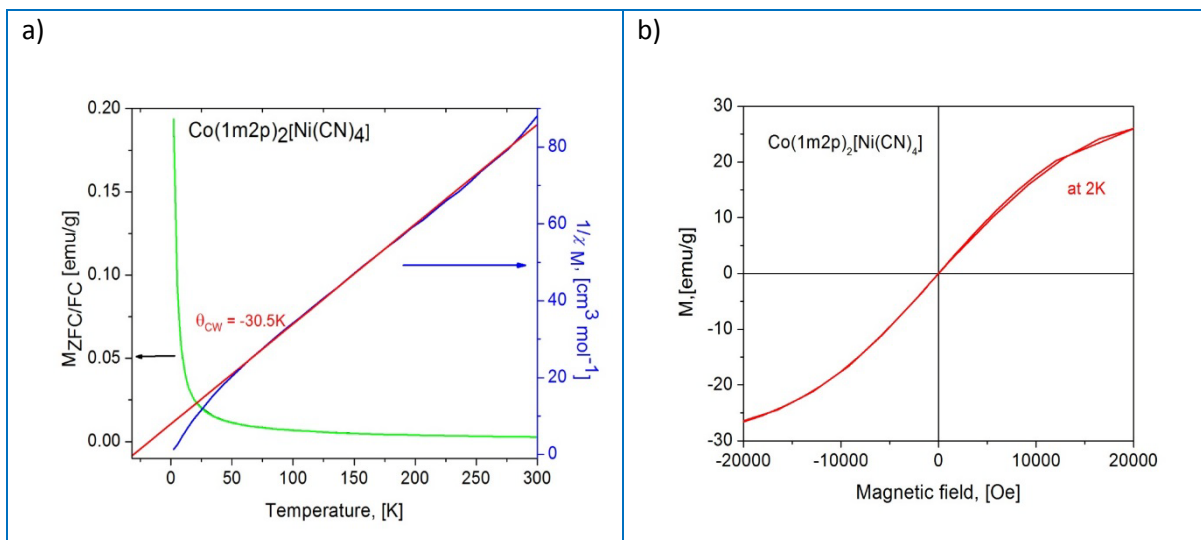


Figura. (3.26). a) curvas de magnetización ZFC/FC y del inverso de la susceptibilidad ( $\chi^{-1}$ ). b) Curva de magnetización Vs campo aplicado para el compuesto  $\text{Co}(1\text{m}2\text{p})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . Un comportamiento análogo es observado para  $\text{Mn}(1\text{m}2\text{p})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , cuyo valor de  $\theta_{\text{CW}} = -1.12\text{K}$

Los valores elevados de  $\mu_{\text{eff}}$  discutidos en los párrafos anteriores suponen que el ligante orgánico presenta un carácter paramagnético cuando se une al metal T. Lo anterior puede ser viable, dado que el ordenamiento ferromagnético para  $T=\text{Ni}$  requiere de la existencia de electrones  $p$  en el anillo de la molécula  $1\text{m}2\text{p}$  capaces de participar en la interacción tipo  $\pi-\pi$  entre los ligantes vecinos. Donde el responsable de esta condición paramagnética del ligante y la interacción  $\pi-\pi$  entre los anillos vecinos (detectada entre los acoplamientos ferromagnéticos observados en los átomos de Ni en configuración octaédrica) es el electrón encontrado en la condición resonante entre los átomos N y C (figura 3.23) en el orbital  $\pi$ . La presencia de este electrón desapareado en el orbital  $\pi$  del ligante da lugar a la presencia de un momento cuadrupolar en el anillo del ligante, el cual contribuye a estabilizar la configuración cara a cara de las moléculas de  $1\text{m}2\text{p}$  en la región interlamina.

La menor distancia anillo-anillo corresponde a  $T=\text{Ni}$ , lo cual está relacionado a que este metal posee una mayor capacidad de sustracción electrónica (mayor poder polarizante) en comparación con lo esperado para otros metales (Co y Mn), efecto que repercute en el acoplamiento magnético a través de la interacción anillo-anillo. En términos de interacciones magnéticas, este efecto es equivalente a tener un mayor solapamiento (intercambio indirecto de largo alcance ó super intercambio) entre los electrones  $e_g$  del metal T y la densidad electrónica del anillo a través del átomo de oxígeno, donde los electrones desapareados, el electrón  $p$  del anillo y los electrones desapareados en el átomo de Ni, resultan en ordenamiento magnético cooperativo del tipo ferromagnético debido a que los electrones involucrados presentan diferentes propiedades de simetría.

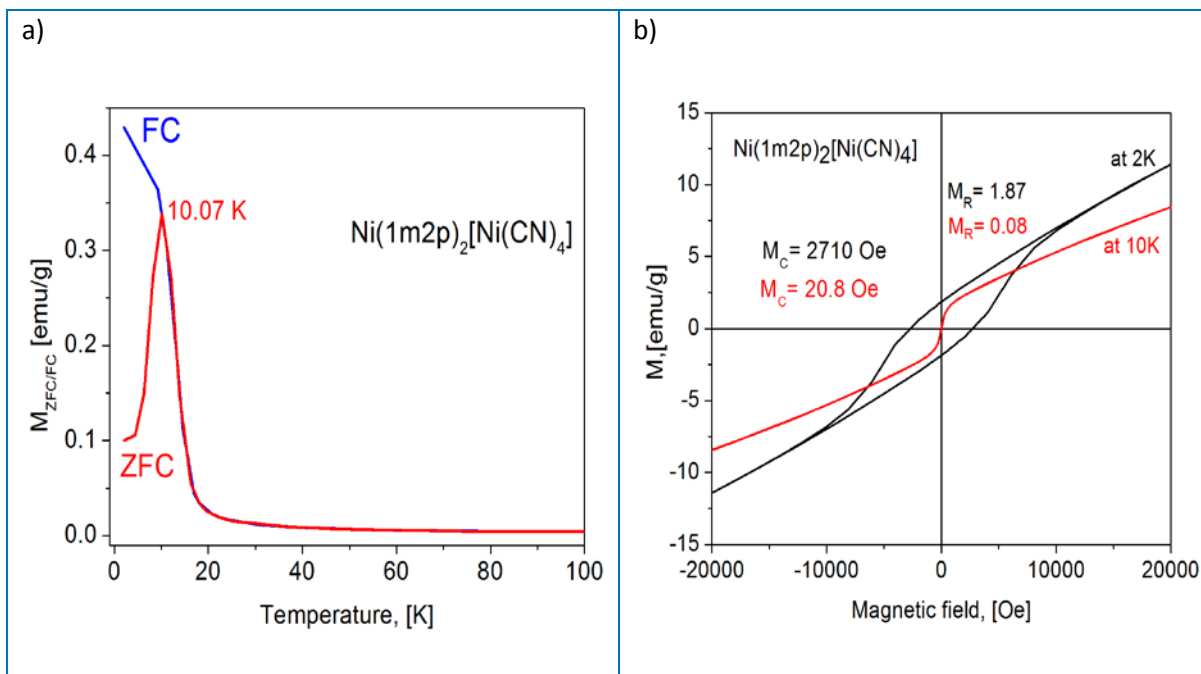


Figura. (3.27). a) Curvas de magnetización ZFC-FC y b) Curvas de magnetización Vs campo aplicado para el compuesto  $\text{Ni}(1\text{m}2\text{p})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  a temperaturas de 2 y 10K.

### 3.3.4. Conclusiones Parciales

A temperatura ambiente, la interacción de 1m2p con las láminas de  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  origina la activación de la molécula orgánica, lo cual tiene lugar vía una disociación homolítica de su enlace  $\pi$  carbonilo. Lo anterior resulta en un par electrónico disponible a través del átomo de oxígeno, el cual se usa para formar un enlace de coordinación con el metal T, mientras que el electrón del átomo de carbón se mantiene desapareado, delocalizado en el fragmento C-N del anillo. Este último electrón desapareado es responsable del carácter paramagnético de la molécula orgánica y de los valores elevados de  $\mu_{\text{eff}}$  por fórmula unidad para los sólidos 3D formados.

En la región interlamina las moléculas ligantes vecinas interactúan a través de sus momentos dipolares y cuadrupolares, resultando en una configuración cabeza a cola. El acoplamiento  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos de los ligantes sustenta a las interacciones ferromagnéticas observadas entre los metales T en las láminas vecinas, donde para T=Ni la transición de un estado paramagnético a un estado ordenado magnéticamente ocurre a una temperatura  $T_c = 10.07\text{K}$ .

El modelo propuesto para la activación de la molécula 1m2p y la coordinación resultante del ligante orgánico con los centros metálicos T, a través del enlace sigma O-T, es sustentada por los espectros de IR y las estructuras cristalinas refinadas. Aparentemente los sitios ácidos de Lewis disponibles (T) en la lámina  $\text{T}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  promueven la ruptura del enlace  $\pi$  carbonilo.

### 3.4. Materiales híbridos $Mn(PyD)_2[Ni(CN)_4]$ , donde PyD= Piridina (Py), Iodo-Piridina (IPy), Bromo-Piridina (BrPy), Pirimidina (Pym), Piridazina (Pdz) y Pirazina (Pz)

#### 3.4.1. Naturaleza de los sólidos híbridos formados

El espectro infrarrojo se puede interpretar como una superposición de bandas de absorción características de las láminas de  $T[Ni(CN)_4]$  y de las moléculas ligantes (ver tabla 3.11 y figura 3.28). La coordinación axial de las moléculas de piridina (Py) a los iones de  $Mn^{+2}$  se refleja en un corrimiento discreto en la dirección de valores mayores en sus bandas de absorción debido a las vibraciones del anillo (al compararse con los valores reportados de dichas vibraciones de la Py como sólido molecular) [122]. Un comportamiento similar ocurre para el ligante I-Py y Pirimidina, mientras que para L=Br-Py y Piridazina el corrimiento ocurre en direcciones de valores menores. Lo anterior tiene lugar debido al efecto electrónico del sustituyente en el caso de Br-Py, dado su carácter más electronegativo dentro de los ligantes escogidos en esta serie. Mientras que para el ligante Pdz el doble enlace N=N, causa un decremento en el orden de enlace en el resto del anillo, lo cual resulta en una mayor delocalización electrónica, es decir, un enlace parcial tipo  $\pi$  (debido a resonancia de delocalización) reflejada en los valores menores de frecuencias de estiramiento observados en su espectro de IR.

La frecuencia de la vibración  $\nu(CN)$  en la lámina  $T[Ni(CN)_4]$  obtenida para los materiales pertenecientes a esta serie es muy similar para la mayoría de los ligantes, excepto para L=Pirimidina, donde se visualiza un leve corrimiento a menores frecuencias. Lo anterior sugiere que para L=pirimidina, la donación de carga a través del nitrógeno ligado al ión metálico resulta debilitada por la presencia del segundo nitrógeno en la posición  $N_3$ , el cual modifica la distribución total de la carga en el anillo y por consecuencia el entorno detectado por los puentes CN. Algo similar sucede para L=Br-Piridina, cuyo corrimiento a frecuencias menores es más pequeño que el mostrado por la Pym, y es atribuido a la elevada electronegatividad del sustituyente bromo, el cual debilita de igual manera la transferencia de carga  $N_{ligante}-T$ . Para el resto de los ligantes, aparentemente esta donación de carga muy similar.

La similitud en las frecuencias  $\nu(CN)$  observados en los espectros IR de Py, Pdz y I-Py bajo la influencia de la coordinación con los iones metálicos  $Mn^{2+}$  son evidencia de que dicha coordinación es más influenciada por las interacciones ion  $Mn-N_{ligante}$  y no por fenómenos electrostáticos. Por otra parte, los corrimientos de las vibraciones de estiramiento del anillo en la dirección de frecuencias mayores se pueden explicar si se asume que se forman enlaces aceptor-donador a través de los electrones no compartidos de la piridina.

En el caso de la Br-Py y Pdz, los espectros también sugieren interacciones ion  $Mn-N_{ligante}$ . Sin embargo, no se puede evidenciar dicha donación electrónica debido a un mayor apantallamiento electrónico derivado de una mayor electronegatividad y por la distribución de carga modificada por la presencia del Br y el segundo N en los L=Br-Py y Pdz, respectivamente.

Tabla (3.11). Frecuencias de las vibraciones detectadas en el espectro IR para la serie  $Mn(PyD)_2[Ni(CN)_4]$ . Las nomenclaturas, las nomenclaturas se refieren a las intensidades: md= muy débil, d= débil, m=media, f= fuerte, mf= muy fuerte,  $\delta$ = deformaciones en el plano. \*corrimiento negativo.

Vibración	Ligante				
	Piridina	Piridazina <sup>[123]</sup>	Pirimidina <sup>[124]</sup>	l-Piridina <sup>[125, 126]</sup>	Br-Piridina <sup>[127]</sup>
$\nu(N-H)$	3427 d	3431 md	--	3427 d	3452 d
$\nu_{sym} (CH)$	3084 d	2926 md	3068 md	3074 md	3052 md
$\nu(C\equiv N)_{TCN}$	2158mf	2158 mf	2140 mf	2158 mf	2151 mf
$\nu(CC)$ ,doblamiento en el plano (N-H)	1603 f	1569m	1589 m	1582 m	1587 m
$\nu (NC)$	1446 f	1417m + $\nu$ (CH)	1467 d $\delta$ (CH) + $\delta$ (CH)	1434 s	1468 d
Balaceo del anillo	1038 d	1071 d	1074 d	1098 d	1026 d
H-C <sub>ring</sub> de torsión	752m	801 d	818 m	805 m	803m
Deformación en el plano del anillo	691 mf	633 s	707 m	693 m	692 m*
$\delta(Ni-C-N)$	435 f	436 m	430 m	431 m	430 m
Balaceo del anillo fuera del plano	416 md	411 md	--	410 md	409 md

El espectro infrarrojo de los compuestos híbridos corresponde a sólidos levemente hidratados, como lo sugiere la presencia de bandas de absorción débiles  $\nu$  (O-H). Esto apunta que la región interlaminar se encuentra mayoritariamente ocupada por los ligantes que se incorporaron al sistema y retiraron en su mayoría a las moléculas de agua de sus sitios de coordinación. Lo anterior se confirma por las curvas TG obtenidas (figura 3.29), las cuales exhiben pérdidas de peso ligeras para BrPy > IPy > PdZ (menores al 3% para BrPy) en la región de deshidratación.



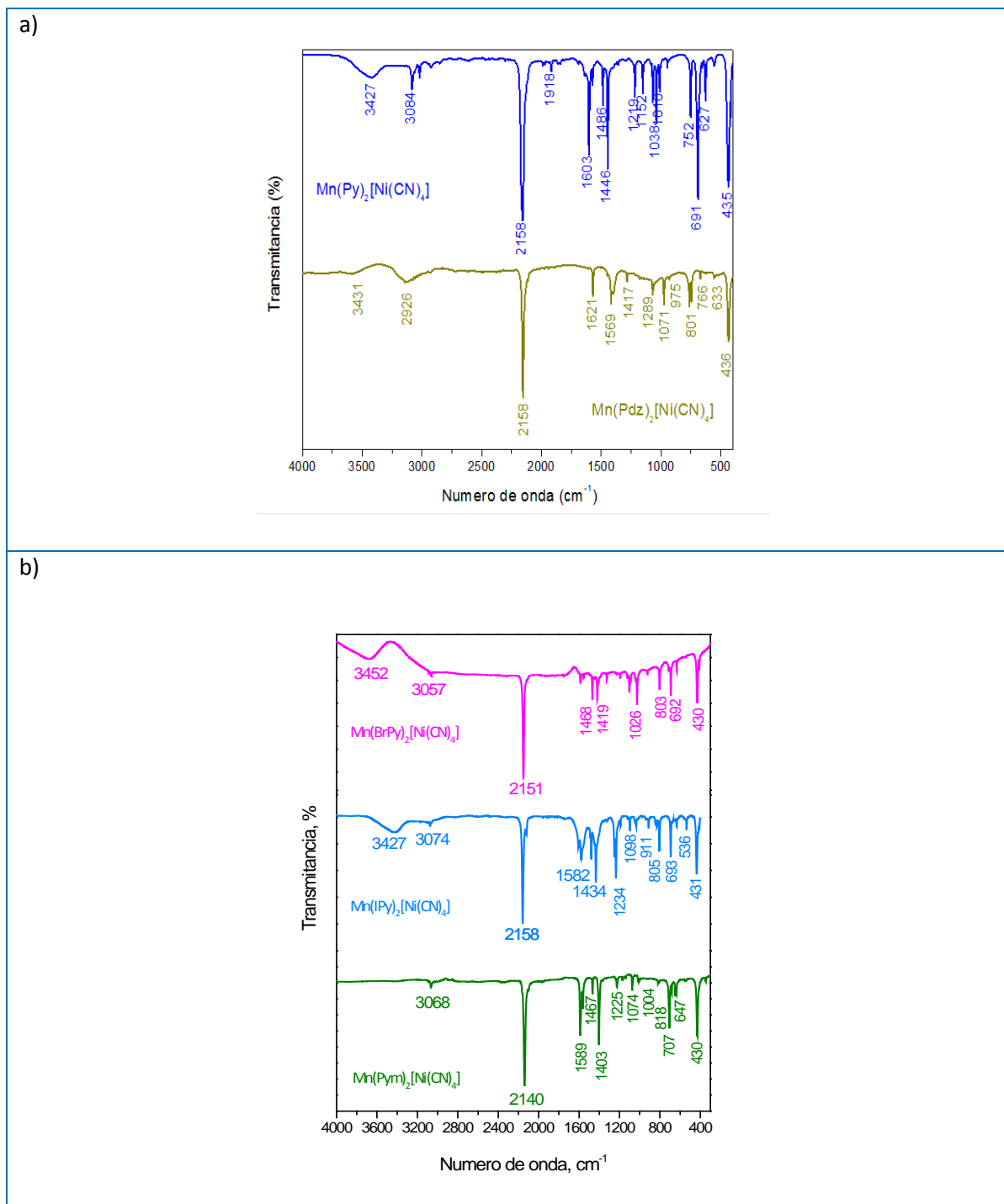


Figura. (3.28). Espectro IR para a)  $\text{Mn(PyD)}_2[\text{Ni(CN)}_4]$  con celda cristalina monoclinica y b)  $\text{Mn(PyD)}_2[\text{Ni(CN)}_4]$  con celda cristalina ortorr6mbica.

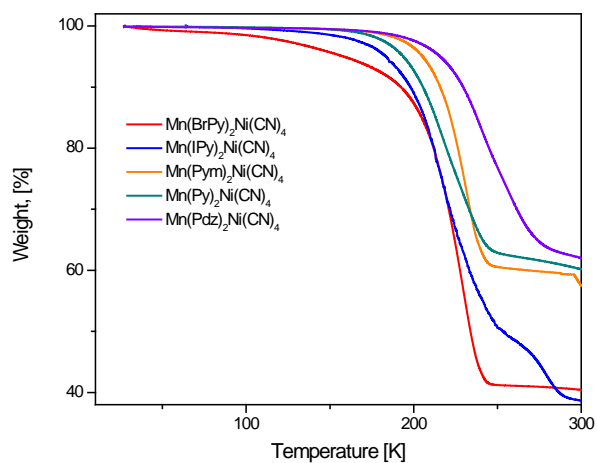


Fig. (3.29). Curvas termogravimétricas para la serie  $\text{Mn}(\text{PyD})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , en la región de deshidratación ( $<100^\circ\text{C}$ ) no se observa pérdida de peso significativa.

El espectro UV-Vis (figura 3.30) exhibe en la región ultravioleta la presencia de los ligantes L coordinados octaédricamente con los iones  $\text{Mn}^{2+}$  en los sólidos sintetizados, donde las bandas cercanas a 350 nm son atribuidas a transferencias de carga y transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  en los ligantes [128].

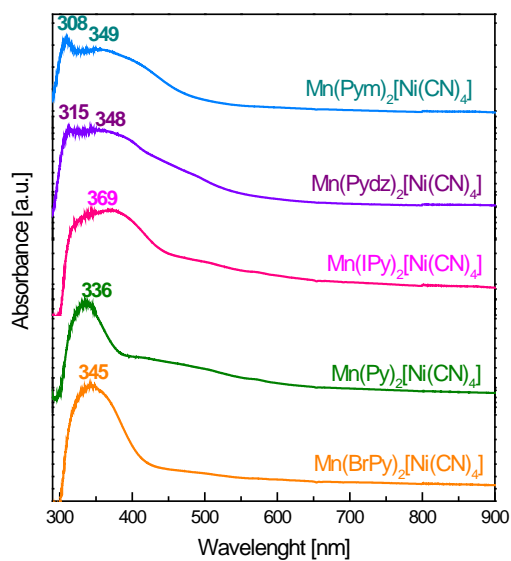


Fig. (3.30). Espectro electrónico comparativo de la serie  $\text{Mn}(\text{PyD})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ .

El rasgo distintivo en los espectros de esta serie es la banda ancha que aparece entre 308-380nm, donde la posición del máximo refleja la susceptibilidad de todos los ligantes (L= PymD) al coordinarse al metal Mn, ya que las bandas de absorción de dichos ligantes se encuentran en la región de 300-380 nm [<sup>129</sup>]. Sin embargo, no se puede descartar la posibilidad (sugerida en el párrafo anterior) de tener transiciones adicionales inter-intra ligantes como consecuencia del mezclado de orbitales  $\pi$  y la redistribución electrónica en el sistema conjugado  $\pi$  en el que interviene el anillo del L en el fragmento CN [<sup>130</sup>].

Las bandas más estrechas observadas en el espectro electrónico para L=Py y Br-Py, con celdas unitaria monoclinica y ortorrómbica, respectivamente (ver sección 3.4.2), evidencian que el comportamiento del espectro está relacionado con cambios en la polarización del anillo causados por las posiciones del nitrógeno y halógeno, respectivamente y no por sus propiedades estructurales (de simetría), las cuales aparentemente influyen pero no son determinantes al momento de: 1) permitir la substracción de carga a través del N<sub>ligante</sub> y 2) permitir comunicar a los anillos vecinos en las regiones interlaminares.

La ausencia de transiciones electrónicas *d-d* en la región visible del espectro, se debe a la configuración  $d^5$  del ion metálico  $Mn^{2+}$  en alto espín, ya que en campo octaédrico produce transiciones prohibidas tanto de espín como de paridad, lo que explica el color (blanco de tono ligeramente amarillo) de la mayoría de los compuestos sintetizados con este metal, aun variando el ligante.

### **3.4.2. Estructura Cristalina**

Los precipitados de piridina y piridazina cristalizan en una celda unidad monoclinica del grupo espacial C12/m, mientras que los de pirimidina, iodo y bromo piridina cristalizan en una celda unidad ortorrómbica del grupo espacial Pnc2 (figura 3.31).

El enrejado tridimensional resulta de acoplamiento electrostáticos entre las moléculas ligantes que a su vez se encuentran enlazadas a través de su átomo de nitrógeno piridínico (N<sub>1</sub>) al ion metálico  $Mn^{+2}$  de las láminas vecinas. Dentro de la región interlaminar, dichas interacciones electrostáticas permiten la formación de un sistema molecular tipo “zig zag” unidimensional (ver figura 3.32), el cual contribuye a la estabilización del sólido híbrido tridimensional (3D). La existencia de las interacciones de acoplamiento dipolar entre las moléculas ligantes también favorece su coordinación con las láminas adyacentes.

Para esta familia de compuestos, la configuración más estable entre los anillos vecinos es la de cara a cara, debido a que esa configuración minimiza las repulsiones cuadrupolo-cuadrupolo (causadas por la concentración de carga en el segundo átomo de N y la elevada electronegatividad en el caso de los halógenos sustituyentes utilizados) a lo cual pueden estar contribuyendo también las interacciones dispersivas (atractivas) tipo London. Dicha configuración depende del signo del momento cuadrupolar y puede determinarse por el ángulo que los electrones  $\pi$  forman con la red molecular [<sup>131</sup>].

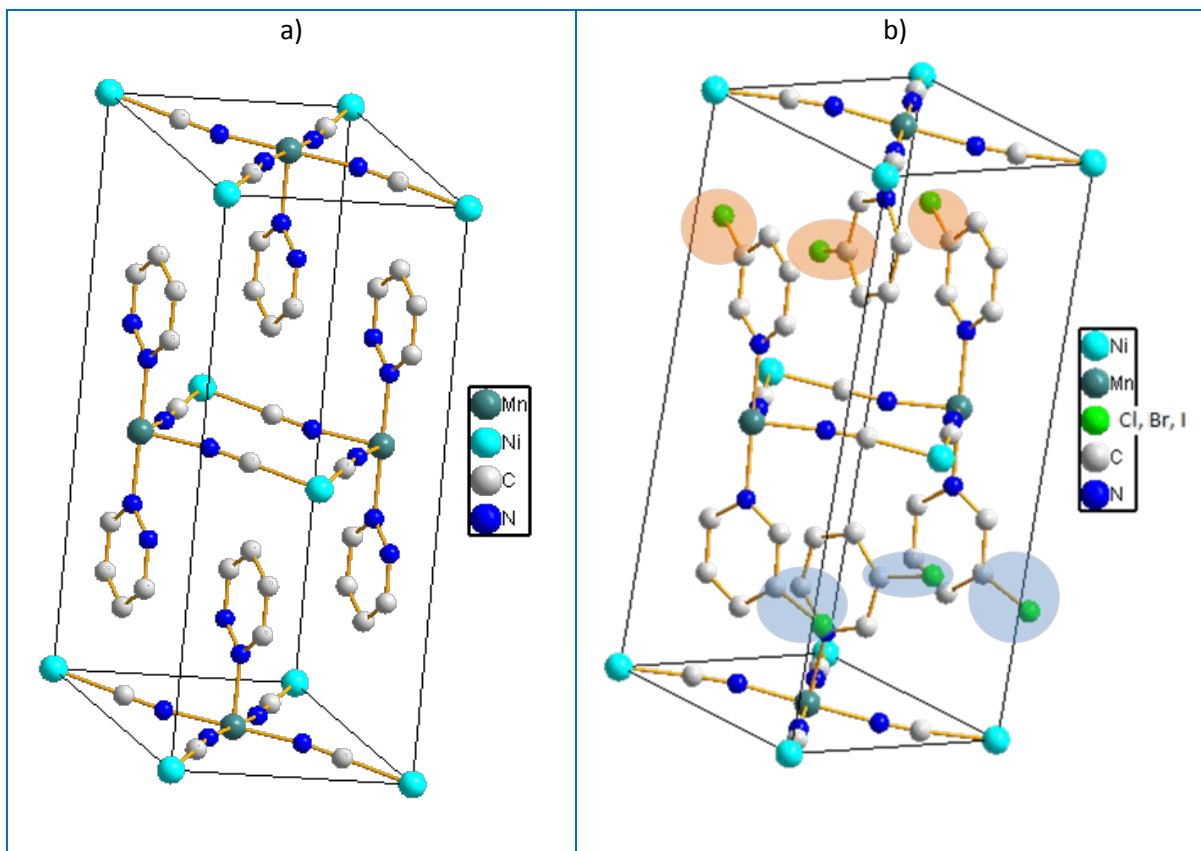


Fig. (3.31). Empaquetamiento atómico dentro de la celda unidad de a)  $\text{Mn}(\text{Pdz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  monoclinica y b)  $\text{Mn}(\text{Pdz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  ortorrómbica, los círculos de colores marcan las diferentes direcciones que los sustituyentes toman entre un entre dos láminas vecinas.

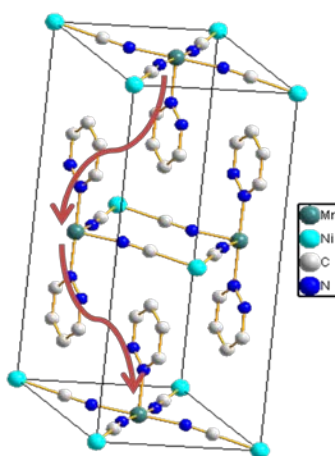


Fig. (3.32). Esquema de como se comunica un metal T (Manganeso) con otro a través de los ligantes.

De la tabla (3.12) se puede apreciar que para  $L=\text{Py}$  se tiene la menor distancia interatómica  $\text{N}_1 - \text{Mn}$ , la cual corresponde a una interacción T-ligante más fuerte. La distancia  $\text{N}_1 - \text{Mn}$  sigue el orden  $\text{Pym} < \text{Pdz} < \text{IPy} < \text{BrPy} < \text{Py}$  y está relacionada con la deficiencia electrónica en los sistemas aromáticos

conteniendo dos átomos donadores de N (en las diazinas) y la delocalización electrónica introducida por los sustituyentes halogenados. Lo anterior resulta en la disminución de sus habilidades de donación electrónica en comparación con la piridina, y es reflejado por sus valores menores de pKa (1.30, 2.24, 2.3, 2.89 y 5.23 para Pym<sup>[132]</sup>, Pdz<sup>[133]</sup>, 3-IPy<sup>[134]</sup>, 3-BrPy<sup>[135]</sup> y Py<sup>[22]</sup>, respectivamente).

Tabla (3.12). Distancias interatómicas importantes en la familia de híbridos del tipo Mn(PyD)<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>].

Compuesto	Mn-Ni [Å]	N <sub>ligante</sub> - Mn [Å]	Anillo-Anillo [Å]	<N-Mn-N, Deg
Mn-I-Py	5.24	2.13	3.75	178.42
Mn-Br-Py	5.20	2.08	3.73	178.39
Mn-Pym	5.01	2.56	3.74	164.33
Mn-Py*	5.14	1.99	3.74	180
Mn-Pdz*	5.08	2.37	3.75	176.86

Las distancias interatómicas relevantes obtenidas del refinamiento de las estructuras cristalinas se resumen en la tabla (3.12). Las distancias anillo-anillo permiten conocer la fortaleza de las interacciones intermoleculares entre los anillos vecinos y en general en esta serie de materiales estudiados, dichas distancias se mantienen con escasa variabilidad. El valor ligeramente más pequeño es para ligante L=BrPy, lo cual sugiere que interacciones relacionadas a las fuerzas dispersivas debido a su alta electronegatividad pueden estar contribuyendo, por ejemplo, a la configuración intermolecular cara a cara favoreciendo la posible contribución de fuerzas dispersivas (London) y atractivas para estabilizar la cadena tipo *pseudo*-pilar. Asimismo, esta ligera disminución en dicha distancia corresponde a un menor corrimiento de frecuencia en el espectro de IR en la coordinación del ligante BrPy con los iones de Mn<sup>+2</sup> (ver figura 3.28 y tabla 3.11) y a una respuesta magnética menos cooperativa (ver sección 3.4.3) que el resto de los ligantes analizados pertenecientes a la misma familia.

Las distancias anillo-anillo mostradas en la tabla (3.12) se encuentran en el rango reportado para configuraciones de sistemas tipo  $\pi$ - $\pi$  heteroatómicos (3.3-3.8 Å) <sup>[136]</sup>. Sin embargo, el espectro IR sugirió que los sistemas analizados no presentan interacciones carácter completamente  $\pi$ , en vez de ello, presentan aparentemente un carácter parcial  $\pi$  debido a las variantes presentadas por cada ligante. Lo anterior indica que en este caso las interacciones se llevan a cabo por interacciones parciales tipo  $\pi$  que dependen de la delocalización de carga electrónica de cada ligante. Lo anterior corresponde los valores Mn-N<sub>ligand</sub> mostrados en la tabla (3.12). De igual manera a las series analizadas en las secciones anteriores, la distribución de carga modificada por la delocalización electrónica, influye en los valores y dirección del momento cuadrupolar (como se explicó en la sección 3.2.2).

### **3.4.3. Medidas Magnéticas**

#### **3.4.3.1. Estado Paramagnético**

La región de altas temperaturas se caracterizó por una variación lineal del inverso de la susceptibilidad molar  $\chi_M^{-1}$  con la temperatura. Los datos experimentales se ajustaron con el modelo de Curie-Weiss en el rango paramagnético de 42-300 K y se resumen en la tabla (3.13). De este primer ajuste, se advierten varias tendencias: 1) las temperaturas de ordenamiento  $T_c$  (definida como la menor temperatura en estado reversible) para los cinco ligantes es cercana a 42K, 2) la interacción anti-ferromagnética en este rango de temperaturas es evidenciada, usando la expresión de Line para una lámina cuadrática antiferromagnética con  $S=5/2$  [137]; 3) los valores de J y g calculados en la tabla (3.13) son negativos y comparables con aquellos referidos para compuestos laminares de  $Mn^{+2}$  bidimensionales reportados [138] y, 4) los valores del momento magnético efectivo,  $\mu_{eff}$ , son ligeramente mayores al esperado para un ion de  $Mn^{+2}$  en coordinación octaédrica a temperatura ambiente.

#### **3.4.3.2. Reversión de espín**

Con la finalidad de obtener más información de los sistemas estudiados, se realizaron medidas de magnetización dependiente de la temperatura y lazos de magnetización a ciertas temperaturas debajo de la temperatura de transición ( $T_c$ ). La figura (3.33) muestra los datos más relevantes de esta serie.

ZFC: Al comenzar a calentar la muestra, después del proceso de ZFC, se observa un decremento pronunciado de la magnetización, presumiblemente causado por la contribución de las láminas bidimensionales Mn  $[Ni(CN)_4]$ . Después, la magnetización alcanza un valor de  $M=0$ , es decir, su primera temperatura de compensación,  $T_{comp1}$ , que varía dependiendo del campo magnético aplicado para todos los sistemas de esta serie, excepto  $[Mn(BrPy)_2[Ni(CN)_4]]$ . Dicho decremento es atribuido a la competencia de dos comportamientos magnéticos cooperativos: el primero de origen anti-ferromagnético debido a las láminas y el segundo de origen ferro-magnético atribuido a las cadenas tipo *zig-zag* permitidas por las interacciones con carácter parcial  $\pi$  entre los anillos.

En la región de magnetización negativa de la curva ZFC (ver figura 3.33 b y 3.33 c), el valor mínimo de la magnetización total es más evidente si el campo se disminuye, esto se debe a que se necesita un campo magnético aplicado mínimo de umbral con la finalidad de sobrepasar la barrera de anisotropía. El valor máximo de campo aplicado para la mayoría de los ligantes de esta sección no sobrepasa los 80 Oe, lo cual nos habla que las interacciones de este sistema son débiles y, como la temperatura de compensación depende de dicho campo, podemos suponer que el orden de magnitud de la barrera de anisotropía es del orden de algunas decenas de meV.

Tabla (3.13). Datos magnéticos DC tomados a diferentes campos magnéticos aplicados y ajustados por el modelo Curie-Weiss en la región paramagnética.

Valor experimental $\mu_{\text{eff}}$ *		Ajuste Curie-Weiss ( $1/\chi_M$ contra Temperatura) y magnetización isotérmica (lazos de histéresis)
Py	41-300K: 5.58 $\mu_B$	41-300K: $\theta_{\text{CW}} = -4.55\text{K}$ , $C = 4.34 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , $J = -2.78\text{cm}^{-1}$ , $g = 1.99$ De 15-30 K comportamiento histerético débil a bajos campos aplicados, sin saturación a 4T .
Pdz	43-300K: 5.56 $\mu_B$	43-300K: $\theta_{\text{CW}} = -10.3\text{K}$ , $C = 4.45 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , $J = -2.96\text{cm}^{-1}$ , $g = 2.0$ De 15-30 K comportamiento histerético débil a bajos campos.
Br-Py 50 Oe	41-300K: 5.35 $\mu_B$	41-300K: $\theta_{\text{CW}} = -4.71\text{K}$ , $C = 4.51 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , $J = -2.77\text{cm}^{-1}$ , $g = 2.0$
Br-Py 30 Oe	41-300K: 5.96 $\mu_B$	
IPy 50Oe	41-300K: 6.68 $\mu_B$	41-300K : $\theta_{\text{CW}} = -1.49\text{K}$ , $C = 4.35 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , $J = -2.66\text{cm}^{-1}$ , $g = 1.99$ De 10-30 K comportamiento histerético débil a bajos campos aplicados, sin saturación a 4T .
IPy 30Oe	41-300K: 5.35 $\mu_B$	
IPy 80Oe	41-300K: 5.81 $\mu_B$	
Pym 15Oe	42-300K: 4.41 $\mu_B$	42-300K : $\theta_{\text{CW}} = -5.44\text{K}$ , $C = 4.43 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , $J = -2.79\text{cm}^{-1}$ , $g = 2.0$ De 10-37 K comportamiento histerético débil a bajos campos.
Pym 30Oe	42-300K: 5.23 $\mu_B$	
Pym 50Oe	42-300K: 6.62 $\mu_B$	

\*El valor de  $\mu_{\text{eff}}$  para  $\text{Mn}^{+2}$  en configuración octaédrica es 5.9- 5.92  $\mu_B$ . Ninguno de los compuestos mostrados presenta comportamiento histerético a 2K y todos a esa temperatura saturan a un campo aplicado de 4T.

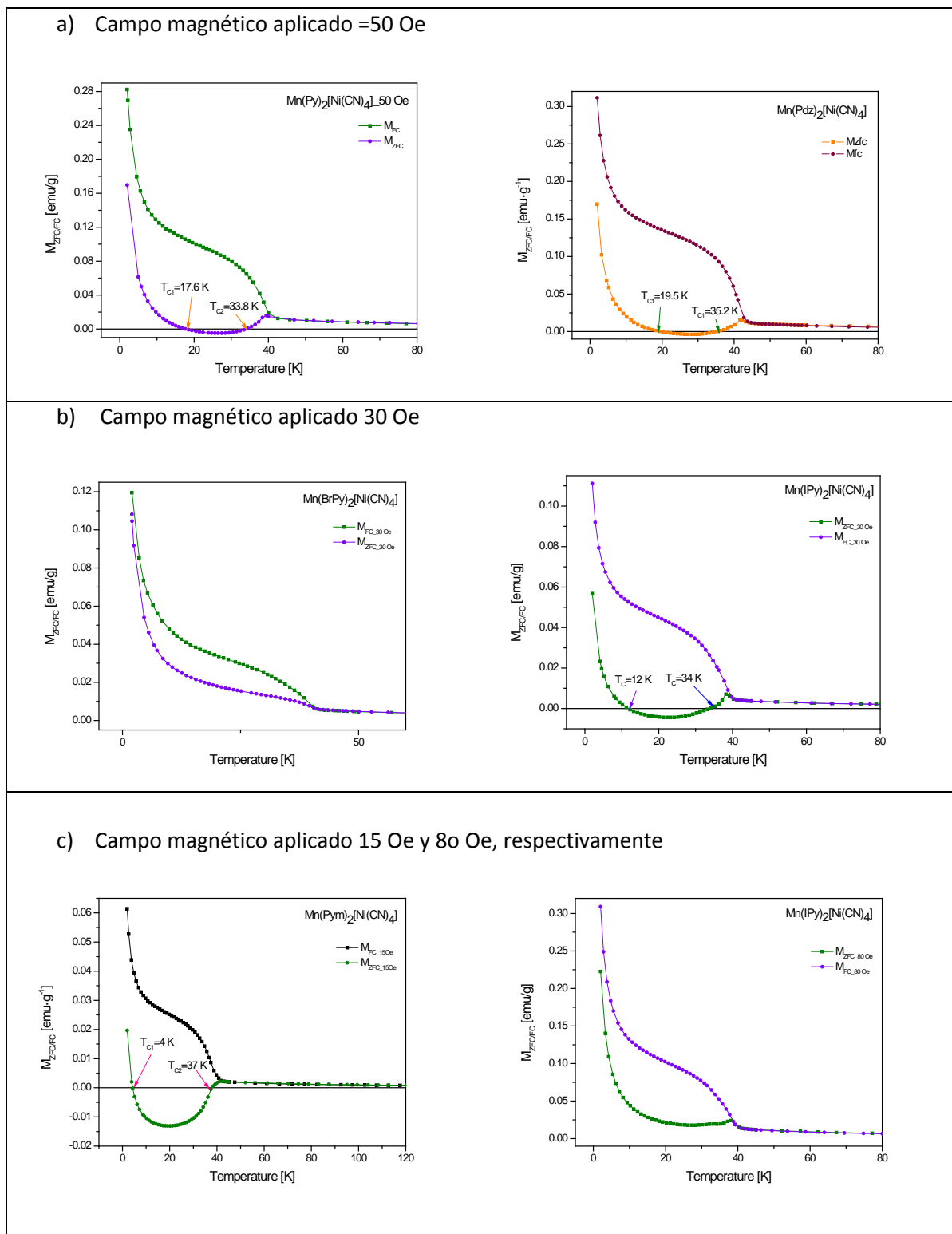


Figura (3.33). Curvas ZFC/FC. Los materiales se acomodaron de manera aleatoria para efectos comparativos a diferentes campos aplicados.



Al continuar el calentamiento, la región de magnetización negativa acaba con una segunda temperatura de compensación  $T_{\text{comp}2}$  que presenta un valor muy similar para todos los ligantes analizados que presentan este efecto, y es casi independiente del campo aplicado, lo cual atribuimos a los procesos activados por temperatura.

FC: Durante este proceso, la magnetización total se ordena aparentemente de manera ferrimagnética hasta alcanzar  $T=T_{\text{comp}1}$ , ver figura (3.34). Por debajo de esta temperatura, el sistema no presenta componentes coercitivas ni remanentes.

El rápido incremento del momento magnético efectivo por debajo de  $T=42$  K da lugar a picos afilados (los cuales son indicativos de ordenamientos magnéticos de largo alcance) y valores elevados de  $\mu_{\text{eff}}$ , cuyos valores máximos concuerdan con la región de temperaturas que presentan leve comportamiento histerético. Lo anterior es evidencia de que dos efectos combinados están compitiendo en esa región de temperaturas.

El comportamiento complicado de la magnetización dependiente de la temperatura, puede ser atribuido a las contribuciones parciales  $\pi$  entre los anillos, cuyo origen depende del ligante y se ve más afectado para  $L=\text{BrPy}$ , aparentemente debido al alto valor electronegativo introducido por el sustituyente, el átomo de Br.

### **3.4.3.3. Lazos de histéresis**

Los lazos de histéresis de  $\text{Mn}(\text{Pym})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  muestran un menor valor de  $H_c$  que el resto de los compuestos con comportamiento histerético. EL lazo MH a 42 K muestra un incremento repentino de magnetización al aplicar campos grandes, lo cual podría estar relacionado con un mecanismo spin-flop o metamagnético. Este comportamiento no se evidencia para el resto de los compuestos de esta serie.

Por otro lado, los lazos de histéresis de  $\text{Mn}(\text{L})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , con  $L=\text{PdZ}$ ,  $\text{IPy}$  y  $\text{Py}$ , muestran una conducta muy similar visualizada como un ligero cambio en la pendiente de sus curvas, lo cual sugiere un comportamiento de “inclinación de espín” atribuido a la competencia de estados magnéticos cooperativos anti-ferromagnéticos (vía las láminas) y ferromagnéticos (a través de las cadenas formadas por los ligantes y el ión Mn).

Para  $L=\text{Br-Py}$ , no se obtuvieron componentes de coercitividad o remanencia significativos, y la pendiente de su magnetización a bajos campos aparenta presentar tendencias paramagnéticas. Lo anterior corresponde con los valores de corrimientos a menores frecuencias en las vibraciones de los anillos en el espectro IR y menor distancia anillo-anillo dentro de esta serie.

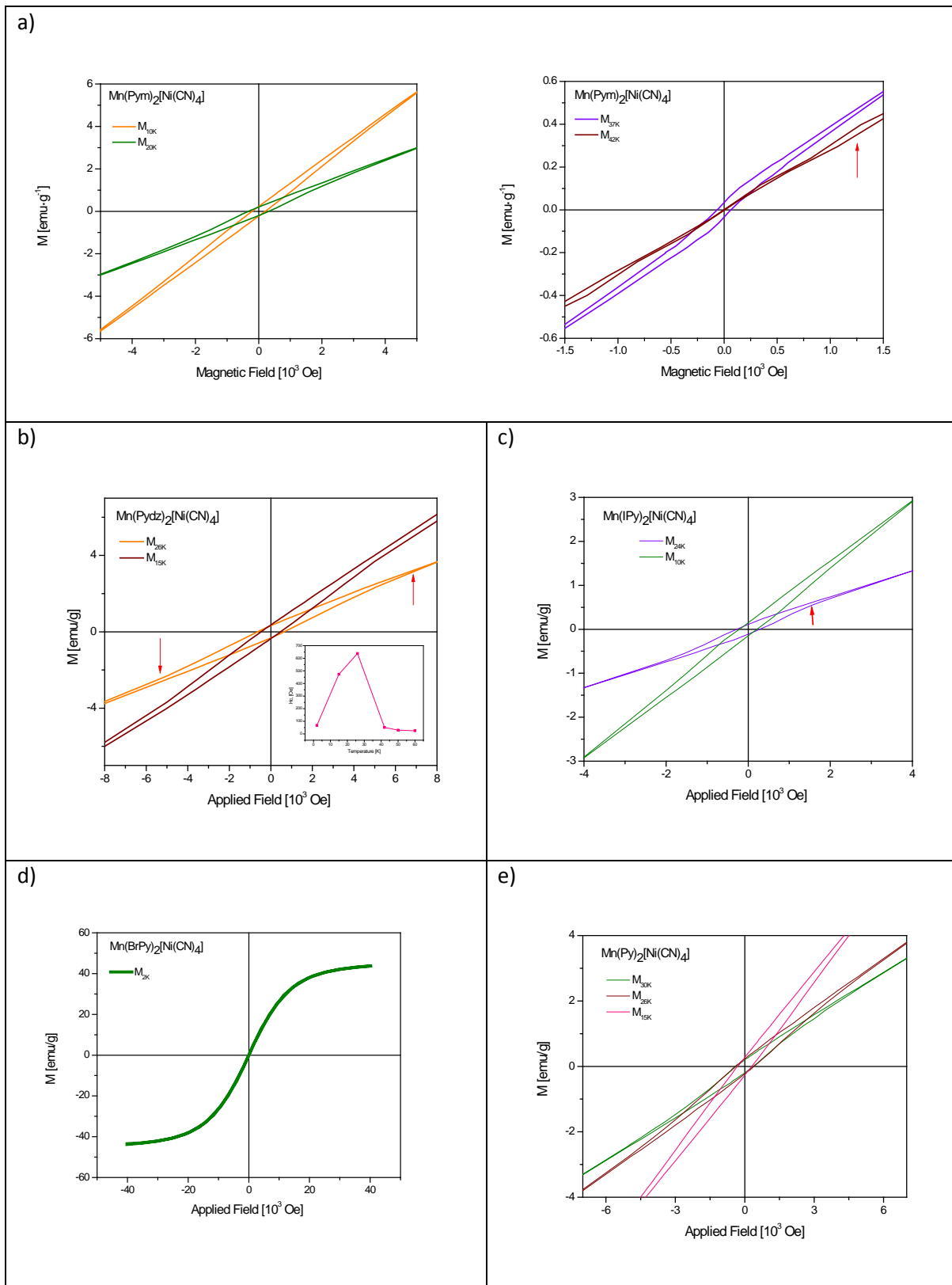


Figura (3.34). Curvas de histéresis. a) L=Pyrm, la flecha indica el rápido incremento en la magnetización a altos campos. b y c) L=PdZ, la flecha ilustra el cambio de la pendiente, probablemente atribuido a “inclinación de espín”, Insertado en b): Campo coercitivo contra la temperatura. d) L=Br-Py, MH a 2 K y e) L=Py, MH a diferentes temperaturas.

#### **3.4.4. Conclusiones parciales**

La deslocalización electrónica en el enlace con carácter parcial  $\pi$  de los ligantes hetero-atómicos se relaciona con la respuesta magnética, ya que su historia magnética no puede ser descrita por interacciones normales tipo  $\pi$ - $\pi$ , dado que la presencia y posición del hetero-átomo modulan la transferencia de carga.

Aparentemente a bajas temperaturas, las distribuciones parciales de carga  $\pi$  cambian, de tal manera que permiten polarizarse entre anillos vecinos, resultando en diferentes acoplamientos cooperativos.

Para L=Pym, Pdz y Py dicho acoplamiento es mayoritariamente ferromagnético a través de cadenas tipo zigzag que comunican a los iones  $Mn^{+2}$  a través de los ligantes. Cabe mencionar que aunque estos tres ligantes presenten comportamientos magnéticos similares, cada uno de ellos presenta una historia magnética única y peculiar brindada por la distorsión de carga presente en cada uno de los ligantes.

En el caso de Br-Py, la componente mayoritaria es anti-ferromagnética, lo cual es atribuido a su alta electronegatividad.

## Conclusiones

1. La intercalación de moléculas orgánicas (L) con centros básicos (N pirídnicos y O carbonílicos), en particular, L = Imidazol, derivados de Imidazol, Piridinas, derivados de piridinas y 1-metil-2-pirrolidona, da lugar a la formación de enrejados tridimensionales con formula unitaria  $T(L)_2[Ni(CN)_4]$ .
2. En los sólidos híbridos  $T(L)_2[Ni(CN)_4]$  el ligante orgánico L se encuentra enlazado al metal T el cual adopta una coordinación pseudo-octaédrica mientras el átomo de níquel conserva su coordinación cuadrado plana.
3. En la región interlaminar entre las moléculas orgánicas vecinas se establece una interacción intermolecular tipo  $\pi$ - $\pi$  que da lugar a la formación de pilares bi-moleculares entre las láminas los cuales soportan el enrejado 3D.
4. La coordinación octaédrica del ligante orgánico al metal T se detecta mediante datos de difracción de rayos X, mediciones magnéticas e información espectroscópica; en los espectros IR se observan variaciones para las frecuencias de absorción tanto del bloque inorgánico  $T[Ni(CN)_4]$  como de la molécula orgánica, y en los espectros UV-vis se observan transiciones electrónicas metal-ligante y d-d características del metal T en una coordinación octaédrica.
5. Se resolvieron *ab initio* y luego se refinaron las estructuras cristalinas de la totalidad de los sólidos híbridos estudiados, los cuales se encontró cristalizan con celdas ortorrómbicas o monoclinicas. Del refinamiento estructural fue posible calcular las distancias anillo-anillo para moléculas orgánicas vecinas y con ello se estableció el tipo de interacción entre estas. Asimismo, se calcularon las distancias  $N_{\text{ligante}}-T$  y se observó que esta está determinada no sólo por el carácter básico del ligante sino, además, por factores estéricos relativos a la forma del grupo sustituyente, cuando este está presente.
6. A temperatura ambiente todos los materiales mostraron un comportamiento paramagnético, con presencia de una pronunciada contribución de acoplamiento spín-orbita para el caso del Co en todas las composiciones estudiadas, la cual es consecuencia de su coordinación *pseudo*-octaédrica.

7. A bajas temperaturas se observan dos tipos de interacciones magnéticas cooperativas, una de ellas de naturaleza anti-ferromagnética entre iones metálicos T distantes unos 10 Å en la lámina y la otra de carácter ferromagnética entre dichos metales pero a través de los *pseudo*-pilares bi-moleculares T-(L)<sub>2</sub>-T entre láminas vecinas. La coexistencia de estos dos tipos de interacciones da lugar a que para algunas composiciones resulte posible observar múltiples temperaturas de compensación de la interacción magnética.

## Perspectivas

Para obtener medidas de anisotropía y lograr ajustes apropiados de los datos experimentales a los modelos existentes, es recomendable obtener mono-cristales de todos los materiales estudiados en esta tesis.

## Bibliografía

- 
- <sup>1</sup> PhD tesis, Incorporación de pirazina y 4,4'-bipiridina en estructuras laminares de tetracianoniquelatos: síntesis, estructura, adsorción y separación de gases. Dra. A.A. Lemus-Santana, 2010
- <sup>2</sup> E. Dormann, *Synthetic Metals* 71 (1995) 1781-1784
- <sup>3</sup> Ch. Kittel, *Introduction to solid state physics*, (John Wiley & Sons, New York 1976).
- <sup>4</sup> Pathria, Kittel, Feynman –Física, vol.2.)
- <sup>5</sup> G. W. Fernando, A. N. Kocharian, Stoner criterion of ferromagnetism and moment saturation in the Hubbard model with an applied magnetic field, *Physica, Condensed Matter*, 509-512 (1997)
- <sup>6</sup> Pathria, Kittel, Feynman –Física, vol.2.)
- <sup>7</sup> E. Hering, R. Martin, M. Stohrer, *Physik fur Ingenieure*, (VDI-Verlag GmbH 1988).
- <sup>8</sup> E. Dormann / *Synthetic Metals* 71 (1995) 1781-1784
- <sup>9</sup> P. Day. *Ace. Chein. Rrs.* 1979, 14, 236; C. Bellito. P. Day. *J. Matter. Chem* 1992,2,265
- <sup>10</sup> K. Tanaka, T. Takecuchi, K. Yoshizawa, M. Toriumi, T. Yamabe, *Synth. Met.* 1991, 44,1
- <sup>11</sup> Para un sistema con  $S=1/2$ ,  $g=2$ , la energía magnetica  $10^4$  G (1 T) es  $0.7$  K  $0.5$  cm<sup>-1</sup>.  $62$   $\mu$ eV.
- <sup>12</sup> J. Veciana. C. Rovira. N. Ventosa. M. I. Crespo. F. Palacio. *J. Am. Chem. Soc.* 1993. 115. 57.
- <sup>13</sup> John Crangle, *Solis State Magnetism*, Ed. Van Nostrand Reinhold, 1991
- <sup>14</sup> Oliver Kahn, *NATURE* |VOL 399 |6 MAY 1999
- <sup>15</sup> Generally three-dimensional interactions are necessary: however in some circumstances two-dimensional and even one-dimensional interactions for alternating quantum ( $S = 1/2$ ) and classical ( $S > 1/2$ ) spins hysteretic effects can occur. See for example. R. A. Serota, P. A. Lee, *Phyr. Rrv. R* 1986. 34. 1x06; R. Dickman. E. M. Chudnovsky. *ihid.* 1991.34. 4397.
- <sup>16</sup> a) J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magtic Susceptibilities*, Oxford University Press, London. 1932; b) J. H. Van Vleck. *Rev. Mod. Phys.* 1945, 17, 7. c) J. H. Van Vleck. *ibid.* 1963, 25, 220: d) J. B. Goodenough, *Magnetism and chemical Bond* Wiley. New York. 1963: e) R. L. Carlin. *Magnetochemistry*, Springer. Berlin. 1986: f) C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5th. edition. Wiley. New York. 1976.
- <sup>17</sup> D.A. Dixon, A. Suna, J.S. Miller, A. J. Epstein in [4b] p 171
- <sup>18</sup> S. Chitapeddi, K. R. Cromack, J.S. Miller, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.* 1987, 58, 2695.
- <sup>19</sup> Z. G. Soos in *Physics and Chemistry of Low dimensional Solids* (Ed. L. Alcacer). Reidel, Dordrech, 1980, p, 14; G. Beni, P. Pincus, D. Hone, *Phys. Rev. B* 1973, 8, 3389; C. Lyon-Caen, M. Cyrot, *J. Phys. C* 1975, 8, 2091

- 
- <sup>20</sup> J. S. Miller , A. J. Epstein, *Angew. Chem, Int. Ed, Engl.* 1994, 33, 385-415
- <sup>21</sup> O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, 1993; b) D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio, *Magnetic Molecular Materials*, NATO ASI, Kluwer, Dordrecht, 1991.
- <sup>22</sup> Joel, S. Miller, *The Electrochemical Society Interface* • Fall 2002
- <sup>23</sup> Cai-Ming Liu et al/ *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 990–990
- <sup>24</sup> *Journal of Solid State Chemistry* 204 (2013) 128–135
- <sup>25</sup> P. Coppins. *Annu, Rev. Phys. Chem.* 1993, 43. 663.
- <sup>26</sup> R.L. Carling, *Magnetochemistry*, Springer, New York, 1986, p. 70-71
- <sup>27</sup> W.E. Hatfield in *Theory and Applications of molecular Paramagnetism* (Eds: E. A. Boudreaux, L. N. Mulay), Wiley, New York, 1976, Chapter 7.
- <sup>28</sup> K. Yoshizawa, A. Chano, A. Ito, K. Tanaka, T. Yamabe, *Synth, Met*, 1992, 52, 377
- <sup>29</sup> S. Chittapeddi, K. R. Cromack, J. S. Miller, A. J. Epstein, *Phys Rev. Lett.* 1987, 58, 2695
- <sup>30</sup> K. Nasu, *Phys. Rev. B*, 1986, 33, 330
- <sup>31</sup> J.S. Miller, D.T. Glatzhofer, R. Laversanne, S. Chittapeddi, P. Vaca, T. B. Brill, M.D. Timken, C. J. O' Connor, J. H. Zhang, J. C. Calabrese, A.J. Epstein, *Chem. Mater.* 1990, 2, 60
- <sup>32</sup> K. Awaga, Y. Maruyama, *Chem. Mater.* 1990, 2, 535
- <sup>33</sup> Y. J. Uemura, L. P. Le, G. M. Luke, *Synth, Met.* 1993, 56, 2845.
- <sup>34</sup> T. Sugano, T. Goto, M. Kinoshita, *solid State Commun.* 1991, 80, 1021. T. Inabe, U. Nagashima, T. Nakamura, M. Matsumoto, Y. Kawabata, Y. Maruyama, *ibid* 1992, 1777.
- <sup>35</sup> G. C. DeFotis, F. Palacio, C. J. O' Connor, S. N. Bhaatia, R. L. Carlin, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 8314; N. Arai, M. Sorai, H. Suga, S. Scki, *J. Phys. Chem. Solids*, 1977, 36, 1231
- <sup>36</sup> K. Tanaka, A.A. Zakhidov, K. Yoshizawa, K. Okahara, T. Yamabe, K. Yakushi, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto, Y. Achiba 1994
- <sup>37</sup> A. L. Tchougree, R. Hoffmann. *Journal of Phys. Chem.* 1993. 97. 350.
- <sup>38</sup> Mohamedally Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1353–1379
- <sup>39</sup> Hiroko Tokoro, Shin-ichi Ohkoshi, *Dalton Trans, the royal society of Chemistry*, 2011
- <sup>40</sup> Prashant Jain, et al/ *J. AM. CHEM. SOC.* 2009, 131, 13625–13627
- <sup>41</sup> Guillaume Rogez, Nathalie Viart, and Marc Drillon/*Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 2–5
- <sup>42</sup> Pierre Dechambenoit and Jeffrey R. Long, *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry 2011

- 
- <sup>43</sup> Guillaume Rogez, Nathalie Viart, and Marc Drillon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 2–5
- <sup>44</sup> Albert Escuer, et al/ *Chem. Commun.*, 2005, 605–607
- <sup>45</sup> En-Qing Gao, et al/ *CHEM. COMMUN.* , 2003, 1748–1749
- <sup>46</sup> P.S.R. Murthy et al. / *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 3704–3709
- <sup>47</sup> Schoonheydt, R. A.; Pinnavaia, T.; Lagaly, G.; Gangas, N., *Pillared Clays and Pillared Layered Solids. Pure Appl. Chem.*, 1999, 71, 2367-2371.
- <sup>48</sup> J.L. Atwood; J.E.D. Davies; D.D. MacNicol; Vögtle, F., *Solid-State Supramolecular Chemistry In Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Lehn, J. M., Ed. Pergamon: Great Britain, 1996; Vol. 7.
- <sup>49</sup> Jean-Noël Rebillay · Talal Mallah, *Synthesis of Single-molecule Magnets Using Metalloacyanates, Struct Bond* (2006) 122: 103–131
- <sup>50</sup> Barrer, R. M.; MacLeod, D. M., *Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites. Transactions of the Faraday Society* 1955, 51, 1290.
- <sup>51</sup> Centi, G.; Perathoner, S., *Catalysis by layered materials: A review. Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 107, (1-2), 3-15.
- <sup>52</sup> Lerf, A., *Different modes and consequences of electron transfer in intercalation compounds. Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2004, 65, (2-3), 553-563.
- <sup>53</sup> Zhao, X. S., *Novel porous materials for emerging applications. Journal of Materials Chemistry* 2006, 16, (7), 623-625.
- <sup>54</sup> Prashant Jain, Vasanth Ramachandran,†Ronald J. Clark,Hai Dong Zhou,Brian H. Toby, Naresh S. Dalal, Harold W. Kroto,†and Anthony K. Cheetham, *J. AM. CHEM. SOC.* 2009, 131, 13625–13627
- <sup>55</sup> Hiroko Tokoro and Shin-ichi Ohkoshi, ***Dalton Trans.***, 2011,**40**, 6825-6833
- <sup>56</sup> Bizeto, M. A.; Shiguihara, A. L.; Constantino, V. R. L., *Layered niobate nanosheets: building blocks for advanced materials assembly. Journal of Materials Chemistry* 2009, 19, (17), 2512-2525.
- <sup>57</sup> Lagaly, G., In *Handbook of Clay Science*, Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G., Eds. Elsevier Ltd: Amsterdam, 2006; Vol. 1, pp 141–245.
- <sup>58</sup> Kissa, E., In *Dispersions–Characterization, Testing and Measurement*, Hubbard, A. T., Ed. Marcel Dekker Inc: New York, 1999.
- <sup>59</sup> S. Han, J. L. Manson, J. Kim and J. S. Miller, *Inorg. Chem.*, 2000, 39, 4182; S. Martin, M. G. Barandika, L. Lezama, J. L Pizarro, Z. E. Serna, J. I. R. de Larramendi, M. I. Arriortua, T. Rojo and R. Cortés, *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 4109; A. H. Fu, X. Y. Huang, J. Li, T. Yuen and C. L. Lin, *Chem. Eur. J.*, 2002, 8, 2239.
- <sup>60</sup> A. Escuer, R. Vicente, M. A. S. Goher, F. A. Mautner and M. A. M. Abu-Youssef, *Chem. Commun.*, 2002, 64.
- <sup>61</sup> Weihe H, *Güdel HU (2000) Comments Inorg Chem* 22:75



- 
- <sup>62</sup> Jean-Noël Rebilly · Talal Mallah, *Struct Bond* 122: 103–131, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006)
- <sup>63</sup> Ferlay, S.; Mallah, T.; Ouahes, R.; Veillet, P.; Verdaguer, M. *Inorg. Chem.* 1999, 38, 229.
- <sup>64</sup> Ludi, A.; Giidel H.U. *Spectrum and Bonding* 1973, 14, 1.
- <sup>65</sup> Anderson, P.W. *Phys. Rev.* 1959, 115, 2.
- <sup>66</sup> V. Niel, J. M. Martínez-Agudo, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 3838.
- <sup>67</sup> (a) Marvilliers, A.; Pei, Y.; Boquera, J. C.; Vostrikova, K. E.; Paulsen, C.; Riviere, E.; Audiere, J.-P.; Mallah, T. *Chem. Commun.* 1999, 1951. (b) Marvilliers, A.; Hortholary, C.; Rogez, G.; Audiere, J.-P.; Riviere, E.; Boqyeram, J. C.; Paulsen, C.; Villar, V.; Mallah, T. *J. Solid State Chem.* 2001, 159, 302. (c) Vostrikova, K. E.; Luneau, D.; Wernsdorfer, W.; Rey, P.; Verdaguer, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 718.
- <sup>68</sup> a) Oshio et al., *Inorganic Chemistry*, Vol. 41, No. 22, 2002, (b) Oshio, H.; Tamada, O.; Onodera, H.; Ito, T.; Ikoma, T.; Tero-Kubota, S. *Inorg. Chem.* 1999, 38, 5686. (c) Smith, J. A.; Galán-Mascarós, J.-R.; Clérac R.; Sun, J.-S.; Ouyang, X.; Dunbar, K. R. *Polyhedron* 2001, 20, 1727.
- <sup>69</sup> (a) Oshio, H.; Onodera, H.; Tamada, O.; Mizutani, H.; Hikichi, T.; Ito, T. *Chem. Eur. J.* 2000, 6, 2523.
- <sup>70</sup> RÖMPP Online-Version 3.52. Thieme Chemistry (Stuttgart: Georg Thieme). 2009
- <sup>71</sup> Elschenbroich, C. *Organometallics*, 6th ed., p. 218, Vieweg+Teubner, 2008, [ISBN 3-8351-0167-6](#)
- <sup>72</sup> [IUPAC SC-Database](#) A comprehensive database of published data on equilibrium constants of metal complexes and ligands
- <sup>73</sup> M. Piacenza, S. Grimme, *Chem. Phys. Chem* 6 (2005) 1554.
- <sup>74</sup> M. González et al./*Journal of Solid State Chemistry* 204(2013)128–135
- <sup>75</sup> Chen, X.; Gonsalves, K. E. Infrared spectroscopic investigation of chemisorption on chemically synthesized aluminum nitride nanopowders with 2-pyrrolidinones. *Chem. Mater.* 1997, 9, 328–333.
- <sup>76</sup> Wang, J.-P.; Wei, M.-L.; Niu, J.-Y. Synthesis, crystal structure and characterization of a novel cerium(III) coordination compound based on the Dawson cluster. *Transition Met. Chem.* 2004, 29, 81–85.
- <sup>77</sup> Ferreira, F.; Granado, E.; Carvalho, W.; Kycia, S.; Bruno, D.; Droppa, R., X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> double perovskite. *Journal of Synchrotron Radiation* 2006, 13, 46-53.
- <sup>78</sup> G.M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination, Institute für Anorg, Chemie, Göttingen, Germany, 1997.
- <sup>79</sup> Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L., Ab-initio structure determination of LiSbWO<sub>6</sub> by X-ray powder diffraction. *Materials Research Bulletin* 1988, 23, (3), 447-452.
- <sup>80</sup> Rodriguez-Carvajal, J., FULLPROF-Suite 2005 Saclay, Institute Leon Brillouin. 2005.
- <sup>81</sup> Roisnel, T.; Rodriguez-Carvajal, J., WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science Forum. Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7). 2000.

- 
- <sup>82</sup> Solid State Magnetism, John Crangle, ISBN 0-442-30856-6
- <sup>83</sup> R. S. Drago, *Physical Methods for Chemists*, 2nd ed., Saunders College Publishing, Gainesville, 1962 Chapter 11.
- <sup>84</sup> P A Joy et al, *J. Phys.: Condens. Matter* 10 (1998) 11049–11054.
- <sup>85</sup> Sharpe, A. G., *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*. Academic Press: Cambridge, England, 1976.
- <sup>86</sup> L. H. AHRENS, *Nature* 169, 463 (15 March 1952); doi:10.1038/169463a0
- <sup>87</sup> Zhang, Y., Electronegativities of elements in valence states and their applications. 2. A scale for strengths of Lewis acids. *Inorg. Chem.* 1982, 21, (11), 3889-3893.
- <sup>88</sup> Hummel, P.; Halpern-Manners, N. W.; Gray, H. B., Electronic Excited States of Tetracyanonickelate(II). *Inorganic Chemistry* 2006, 45, (18), 7397-7400.
- <sup>89</sup> Rodríguez-Hernández, J., Lemus-Santana, A. A., Ortiz-López, J., Jiménez-Sandoval, S., Reguera, E., *J. Solid State Chem.* 2010, 183, 105
- <sup>90</sup> Lemus-Santana, A. A., Rodríguez-Hernandez, J., del Castillo, L. F., Basterrechea, M., Reguera, E., *J. Solid State Chem.* 2009, 182, 757
- <sup>91</sup> Lemus-Santana, A. A., Rodríguez-Hernández, J., González, M., Demeshko, S., Avila, M., Knobel, M., Reguera, E., *J. Solid State Chem.* 2011, 184, 2124
- <sup>92</sup> Sheldrick, G. M., *Program for Crystal Structure Determination*, Institute fur Anorg. Chemie, Göttingen, Germany, 1997
- <sup>93</sup> R.S. Drago, *Physical Methods for Chemists*, 2nd ed., Saunders College Publishing, Gainesville, 1962.
- <sup>94</sup> S. Scheiner, M. Yi, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9235.
- <sup>95</sup> K. Kurdziel, T. Głowiak, S. Materazzi, J. Jezierska, *Polyhedron* 22 (2003) 3123-3128
- <sup>96</sup> Lopes, P. E. M., Lamoureux, G., Mackerell, A. D., Jr., *J. Comput. Chem.* 2009, 30, 1821
- <sup>97</sup> Piacenza, M., Grimme, S., *Chem. Phys. Chem.* 2005, 6, 1554
- <sup>98</sup> E.G. Hohenstein, C.D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 878.
- <sup>99</sup> Y. Zhang, *Inorg. Chem.* 21 (1992) 3889.
- <sup>100</sup> Niel, V., Martínez-Agudo, J. M., Muñoz, M. C., Gaspar, A. B., Real, J.-A. *Inorg. Chem.* 2001, 40, 3838
- <sup>101</sup> Tayagaki, T., Galet, A., Molnár, G., Muñoz, M. C., Tanaka, K., Real, J.-A., Bousseksou, A., *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 14859
- <sup>102</sup> K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John-Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1995.
- <sup>103</sup> R. S. Drago, *Physical Methods for Chemists*, 2nd ed., Saunders College Publishing, Gainesville, 1962 Chapter 11.

- 
- <sup>104</sup> H. Meier, J. Gerold, H. Kolshorn, B. Mühling, *Chem. Eur. J.* 10 (2004)10, 360
- <sup>105</sup> K. Kurdziel, T. Głowiak, S. Materazzi, J. Jezierska, *Polyhedron* 22 (2003) 3123-3128.
- <sup>106</sup> J. Rodríguez-Hernández, A. A. Lemus-Santana, C.N. Vargas, E. Reguera, *C. R. Chimie* 15 (2012) 350
- <sup>107</sup> S. Nishikiori, H. Yoshikawa, Y. Sano, T. Iwamoto, *Acc. Chem. Res.*, 38 (2005) 227
- <sup>108</sup> O. Khan, in *Molecular Magnetism* (Wiley-VCH, 1993)
- <sup>109</sup> M. González, A. A. Lemus-Santana, J. Rodríguez-Hernández, M. Knobel, E. Reguera, *J. Solid State Chem.* 197 (2013) 317
- <sup>110</sup> E. R. T. Tiekink, J. Zukerman-Schpector (Eds.) *The Importance of Pi-interactions in Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering* (Wiley, 2012)
- <sup>111</sup> J. Rodríguez-Hernandez, A. A. Lemus-Santana, C. N. Vargas, E. Reguera, *Comp. Rendus Chimie* 2012, 15, 350 – 355
- <sup>112</sup> Kristoff, J. S.; Shriver, D. F. Adduct formation and carbonyl rearrangement of polynuclear carbonyls in the presence of Group III halides. *Inorg. Chem.* 1974, 13, 499–506.
- <sup>113</sup> Rodríguez-Hernandez, J.; Lemus-Santana, A. A.; Vargas, C. N.; Reguera, E. Three structural modifications in the series of layered solids  $T(H_2O)_2[Ni(CN)_4]xH_2O$  with T = Mn, Co, Ni: Their nature and crystal structures. *C. R. Chim.* 2012, 15, 350–355.
- <sup>114</sup> Lü, J.-M.; Rosokha, S. V.; Kochi, J. K. Stable (long-bonded) dimers via the quantitative self-association of different cationic, anionic, and uncharged  $\pi$ -radicals: Structures, energetics, and optical transitions. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 12161–12171.
- <sup>115</sup> Cambridge Crystallographic Data Centre, <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, U.K.
- <sup>116</sup> Lü, J.-M.; Rosokha, S. V.; Kochi, J. K. Stable (long-bonded) dimers via the quantitative self-association of different cationic, anionic, and uncharged  $\pi$ -radicals: Structures, energetics, and optical transitions. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 12161–12171.
- <sup>117</sup> Devic, T.; Yuan, M.; Adams, J.; Fredrickson, D. C.; Lee, S.; Venkataraman, D. The maximin principle of  $\pi$ -radical packings. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 14616–14627.
- <sup>118</sup> Clement, O.; Rapko, B. M.; Hay, B. P. Structural aspects of metal–amide complexes. *Coord. Chem. Rev.* 1998, 170, 203–243.
- <sup>119</sup> Hay, B. P.; Clement, O.; Sandrone, G.; Dixon, D. A. A molecular mechanics (MM3(96)) force field for metal–amide complexes. *Inorg. Chem.* 1998, 37, 5887–5894. (34) Loots, L.; Barbour, L. J.
- <sup>120</sup> Cambridge Crystallographic Data Centre, <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, U.K.
- <sup>121</sup> Drago, R. S. *Physical Methods for Chemists*, 2nd ed.; Saunders College Publishing: Gainesville, FL, 1962; Chapter 11.
- <sup>122</sup> INFRARED SPECTRA OF COORDINATED PYRIDINE, I. S. Perelygin and M. A. Klimchuk UDC 535.33:539.196

- 
- <sup>123</sup> S. Breda et al. / *Journal of Molecular Structure* 786 (2006) 193–206
- <sup>124</sup> INFRARED SPECTRA OF COORDINATED PYRIDINE, I. S. Perelygin and M. A. Klimchuk UDC 535.33:539.196
- <sup>125</sup> V. Sortur et al. / *Spectrochimica Acta Part A* 69 (2008) 604–611
- <sup>126</sup> J. H. S. GREEN, W. KYNASTON and H. M. PAISLEY, *Vibrational spectra of monosubstituted pyridines*
- <sup>127</sup> Spinner, *Some Monosubstituted Pyridines and Pyridinium Ions*, 1963.
- <sup>128</sup> K. Kurdziel, T. Głowiak, S. Materazzi, J. Jezierska, *Polyhedron* 22 (2003) 3123-3128
- <sup>129</sup> E. Pretsch; P. Bühlmann; C. Affolter, *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data*. 3rd ed.; Springer 2000.
- <sup>130</sup> PhD. Lemus-Santana A. Adela, 2010
- <sup>131</sup> Stone, A. J., *The theory of intermolecular forces* (International Series of Monographs on Chemistry, Oxford University Press, 1996).
- <sup>132</sup> *J. Chem Soc* (1948) 2240. A. Albert; R. Goldacre
- <sup>133</sup> Pandiarajan, R. Ramesh / *Polyhedron* 34 (2012) 136–142
- <sup>134</sup> Fanny Widjaja, et al, *J Am Chem Soc*. 2012 February 1; 134(4): 2085–2093.
- <sup>135</sup> *Aust. J. Chem.*, 1964, 17, 484-8
- <sup>136</sup> E. R. T. Tiekink, J. Zukerman-Schpector (Eds.) *The Importance of Pi-interactions in Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering* (Wiley, 2012)
- <sup>137</sup> M. E. LINES, *J. Phys. Chem. Solids* Pergamon Press 1970. Vol. 3 1, pp. 101-116.
- <sup>138</sup> En-Qing Gao, et al, *CHEM. COMMUN.* , 2003, 1748–1749, and the references therein

## Anexo A. Magnetometría SQUID

Como este dispositivo es “superconductor” es necesario introducir algunas propiedades básicas de este tipo de materiales para explicar a grandes rasgos su funcionamiento:

### A.1 Pares de Cooper

- a) Los pares de Cooper son electrones acoplados de una manera tal que el par no puede dar o recibir energía continuamente. Lo anterior únicamente es posible si la energía excede un valor límite, del orden de  $k_B T_c$ , donde  $T_c$  es en este caso es la temperatura de transición superconductor. Esto significa que los pares de Cooper (figura A.1) no pueden atenuarse por efectos disipativos normales del enrejado (fonones), lo cual repercute en que la resistencia eléctrica de la muestra superconductor sea cero.

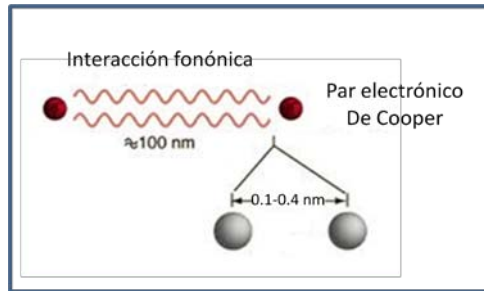


Figura A.1. Representación de los pares de Cooper

- b) Un par de Cooper tiene una masa de  $2m_e$  y una carga de  $2e$  y puede ser considerado como una sola partícula con función de onda asociada de De Broglie definida en una dimensión de la forma:

$$\Psi_P = \sin 2\pi \left\{ \frac{x}{\lambda - vt} \right\} \quad (\text{A.1})$$

donde  $P$ =momentum total,  $\lambda$  es la función de onda que se relaciona con  $P$  a través de  $\lambda P = h$  (A.2) y  $x$  es el vector en la dirección de propagación de la onda.

La función de onda de la cuasi-partícula mantiene coherencia a grandes distancias debido a la ausencia de disipación, de esta manera, para un superconductor dado, con densidad de corriente uniforme, todos sus pares de Cooper van a presentar la misma longitud de onda y un momento  $P$  fijo, el cual en ocasiones puede llegar a tener el valor de cero.

Para dos puntos separados y un momentum  $P$  finito, se ha demostrado que la diferencia de fase puede ser controlada ajustando y alternando la densidad de corriente.

### A.1.1 Efecto del campo magnético

Al aplicar un campo magnético, la condición de cuantización se modifica y se ve reflejada como un término más en la ecuación del momentum  $P$ :

$$P=2mv + 2eA \quad (\text{A.3}), \text{ donde } A=\text{ vector de potencial magnético}$$

Y como se había mencionado en la ecuación A.2,  $\lambda P=h$ , la longitud de onda entonces debe depender de  $A$  y por consecuencia del campo, lo que significa que también podemos alterar la fase si alteramos el campo magnético.

### A.1.2. Conductor circular

Para que la supercorriente fluya en un circuito cerrado, se hace uso de un conductor circular, con la finalidad de permitir únicamente algunas diferencias de fase, es decir:  $\Delta\phi = 2\pi n$ , donde  $n$  es un número entero. Esta es la condición de fase, o condición cuántica, que permite cuantizar las combinaciones permitidas de campo y corriente  $J$ :

$$(\Delta\phi)_J + \int_S B \cdot dS = \frac{nh}{2e} = \Phi' \quad (\text{eq. 2.4})$$

Donde  $B$  es la inducción magnética,  $dS$  es un elemento de área y la cantidad  $\Phi'$  se llama fluxoide.

El fluxon, o cuanto de flujo, es entonces el paso más pequeño permitido:  $\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2$ , es decir, con este arreglo en dispositivos superconductores, se pueden detectar diferencias de fase de ese orden de magnitud, lo que lo hace que un magnetómetro usando esta tecnología tenga la mayor sensibilidad existente hasta el momento.

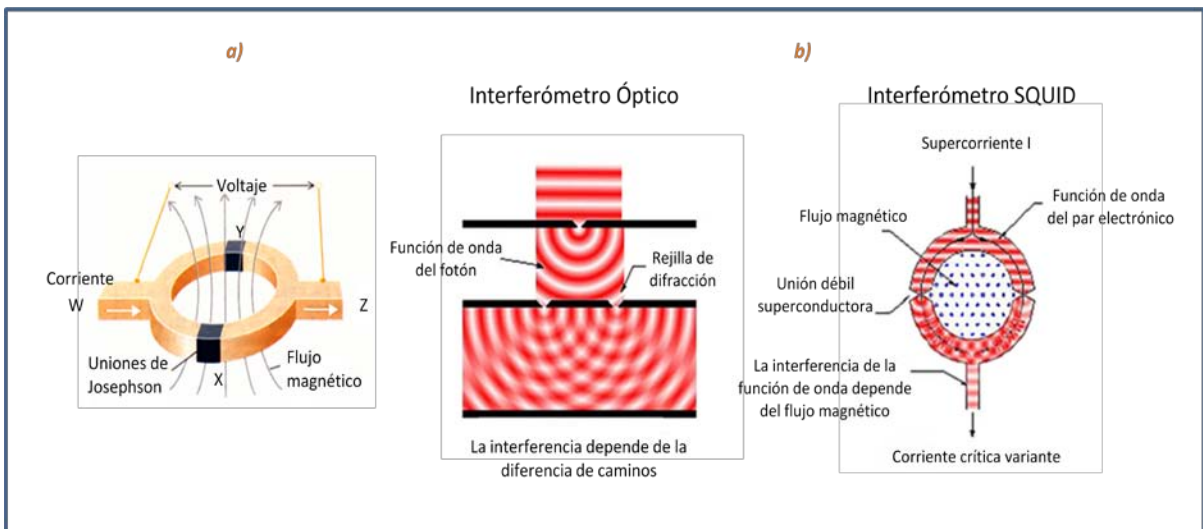


Figura A.2. Representación de la interferencia cuántica, a) sistema de interferencia cuántica, b) comparación y analogía de los interferómetros ópticos y tipo SQUID.

## A.2. Interferencia cuántica

El sistema de interferencia mostrado en la figura (A.2 a) es el equivalente cuántico de las rejillas de Young usado en óptica (figura A.2 b –lado izquierdo-). El conductor circular esta hecho de materiales superconductores, los cuales, a través de los pares de Cooper pueden tunelar pequeñas regiones (del orden de  $10^{-9}\text{m}$ ) aisladas (uniones de Josephson) conservando su coherencia y dirección.

La supercorriente pasa a través de W (ver figura A.2 a) y se divide una parte en X y otra en Y y después se recombina en Z. La ruta vía X no cambia, mientras que la ruta vía Y es sometida a campos magnéticos variables y por lo tanto a cambios de ángulo de fase variables. Las ondas recombinadas en Z refleja la diferencia de fases entre la ruta X y Y.

Lo anterior permite el control de la magnitud de la supercorriente en Z. Si se mide en Y a esta corriente en función del campo aplicado, se obtiene una grafica como la mostrada en la figura (A.3). El conteo de las “franjias” y el conteo de la estructura de las “franjias” permite obtener una medida muy sensible de la magnitud del campo magnético en Y. El magnetómetro que permite hacer este tipo de medidas es el magnetómetro que funciona a base de la tecnología SQUID, el cual permite hacer varios tipos de medidas de magnetizaciones y susceptibilidades con alta sensibilidad a muy bajas temperaturas.

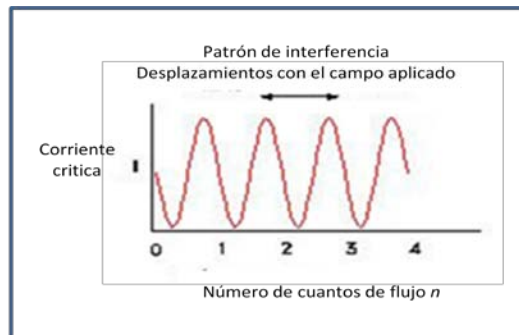


Figura A.3. Salida de la corriente del interferómetro cuántico, cambiando con la diferencia de campo aplicado entre dos picos.

Un sistema típico para realizar medidas magnéticas a bajas temperaturas se representa esquemáticamente en la figura (A.4), cabe destacar que es muy importante el buen centrado de la muestra, ya que de ello depende la obtención de una buena medición de magnetización o de lazo de histéresis.

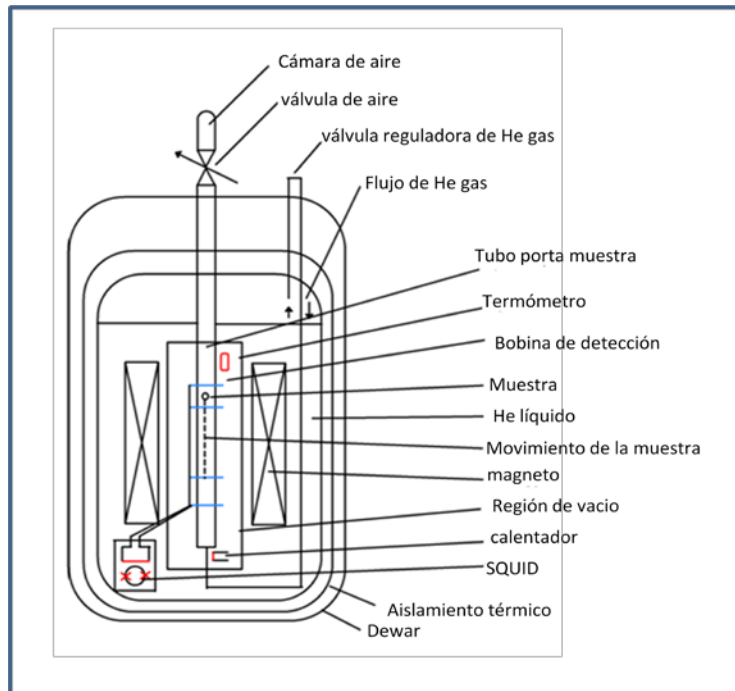


Figura A.4. Corte transversal de un MPMS, mostrando las partes más importantes que lo constituyen.

### Referencias:

Solid State Magnetism, John Crangle, capítulo 4, ISBN 0-442-30856-6



## Anexo B. Correcciones diamagnéticas

El diamagnetismo proviene de circulaciones de electrones apareados inducidas por un campo externo, que generan un campo interno (en el material) opuesto al aplicado (figura B.1). De esta manera, todas las moléculas presentan contribuciones de efectos diamagnéticos.

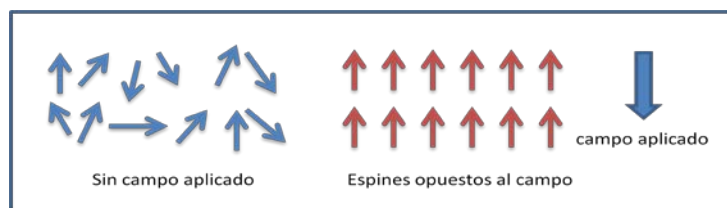


Figura B.1. Representación del arreglo bidimensional de espines en un material diamagnético.

La susceptibilidad magnética de un átomo es proporcional al número de electrones,  $n$ , y a la suma del cuadrado de los valores del radio orbital promedio del  $i$ -ésimo electrón  $r_i$ :

$$\chi_A = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_i^n r_i^2 = -2.83 \times 10^{10} \sum_i^n r_i^2 \quad (\text{B.1})$$

Sin embargo, los átomos con varios electrones presentan una susceptibilidad diamagnética mayor a la de átomos con algunos pocos electrones (depende de la movilidad de los electrones), siendo de esta manera necesario el cálculo de la susceptibilidad diamagnética molar de una molécula o de un ión complejo,  $\chi$ , la cual puede ser obtenida, con una buena aproximación, sumando las contribuciones diamagnéticas de todos sus átomos,  $\chi_A$ , y de todos los enlaces de los grupos funcionales,  $\chi_B$  que los constituyen:

$$X = \sum_i X_{Ai} + \sum_j X_{Bj} \quad (\text{B.2})$$

Los valores de  $\chi_A$  y  $\chi_B$  se llaman constantes de Pascal, y tienen valores ya conocidos para la mayoría de los átomos y enlaces usados en síntesis orgánico-inorgánicas (ver tabla B.1).

Átomos, $\chi_A$				Enlaces, $\chi_B$	
Átomo	$\chi_A$ ( $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )	Átomo	$\chi_A$ ( $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )	Enlace	$\chi_B$ ( $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )
H	-2,93	F	-6,3	C=C	+5,5
C	-6,00	Cl	-20,1	C≡C	+0,8
C (aromático)	-6,24	Br	-30,6	C=N	+8,2
N	-5,57	I	-44,6	C≡N	+0,8
N (aromático)	-4,61	Mg <sup>2+</sup>	-5	N=N	+1,8
N (monoamida)	-1,54	Zn <sup>2+</sup>	-15	N=O	+1,7
N (diamida, imida)	-2,11	Pb <sup>2+</sup>	-32,0	C=O	+6,3
O	-4,61	Ca <sup>2+</sup>	-10,4		
O <sub>2</sub> (carboxilato)	-7,95	Fe <sup>2+</sup>	-12,8		
S	-15,0	Cu <sup>2+</sup>	-12,8		
P	-26,3	Co <sup>2+</sup>	-12,8		
		Ni <sup>2+</sup>	-12,8		

Tabla B.1. Constantes de Pascal, es importante mencionar que  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = \text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$  (ver sección 1.1.2)

De la ecuación (B.2) y tabla (B.1), es que nos basamos en esta tesis, para el cálculo de las correcciones diamagnéticas de cada una de las moléculas usadas en los diferentes sistemas sintetizados. A continuación se muestra el desglose del cálculo de los valores usados para cada sistema:

**1. Tetraciano níquelato  $\text{Ni}(\text{CN})_4$** , Peso molecular= 162.6 g/mol

Valores de constantes de Pascal:

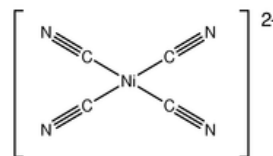
$$\text{Ni}^{2+} = -12.8$$

$$\text{C} \times 4 = -6 \times 4 = -24$$

$$\text{N} \times 4 = -5.57 \times 4 = -22.28$$

$$\text{X}_B = (\text{C} \equiv \text{N}) \times 4 = 0.8 \times 4 = 3.2$$

$$\text{X}_{\text{Ni}(\text{CN})_4} = -55.88 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$



**2. Piridina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ )**, Peso molecular: 79.10 g/mol

$$\text{C}(\text{anillo}) \times 5 = -31.2$$

$$\text{H} \times 5 = -14.6$$

$$\text{N}(\text{anillo}) = -4.6$$

$$\text{X}_{\text{Py}} = -50.4$$

$$\text{X}_T = \chi_{\text{Py}} + \chi_{\text{Ni}(\text{CN})_4} + \chi_T = (-50.4 \times 2) - 55.88 - 12.8 = -169.48 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$



**3. Pyrimidine ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ )**, Peso molecular : 80.09 g/mol

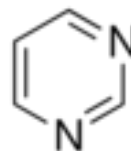
$$\text{C}(\text{anillo}) \times 4 = -24.96$$

$$\text{H} \times 4 = -11.72$$

$$\text{N}(\text{aromatico}) \times 2 = -9.22$$

$$\text{X}_{\text{Pym}} = 42.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{X}_T = \chi_{\text{Pym}} + \chi_{\text{Ni}(\text{CN})_4} + \chi_T = -154.08 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$



**4. Pyridazine, (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>),** Peso molecular : 80.09 g/mol

$$C(\text{anillo}) \times 4 = -24.96$$

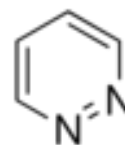
$$H \times 4 = -11.72$$

$$N(\text{anillo}) \times 2 = -4.61 \times 2 = -9.22$$

$$N=N = +1.8$$

$$\chi_{\text{PdZ}} = -44.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$X_T = \chi_{\text{PdZ}} + \chi_{\text{Ni(CN)}_4} + \chi_T = -156.88 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$



**5. Pyrazine, (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>),** Peso molecular : 80.09 g/mol

$$C(\text{anillo}) \times 4 = -24.96$$

$$H \times 4 = -11.72$$

$$N(\text{anillo}) \times 2 = -4.61 \times 2 = -9.22$$

$$\chi_{\text{PyZ}} = -42.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$X_T = \chi_{\text{PyZ}} + \chi_{\text{Ni(CN)}_4} + \chi_T = 154.08 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$



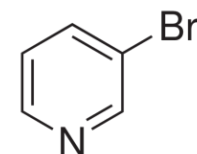
**6. Bromo Pyridine, (Br-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)** Peso molecular: 159 g/mol

$$X_{\text{Py}} = -50.4$$

$$X_{\text{Br}} = -30.6$$

$$X_{\text{BrPy}} = -81 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$X_T = \chi_{\text{Br-Py}} + \chi_{\text{Ni(CN)}_4} + \chi_T = -230.68 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$



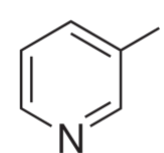
**7. Iodo Pyridine, (I-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)** Peso molecular: 206 g/mol

$$X_{\text{Py}} = -50.4$$

$$X_{\text{I}} = -44.6$$

$$X_{\text{I-Py}} = -95 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$X_T = \chi_{\text{I-Py}} + \chi_{\text{Ni(CN)}_4} + \chi_T = -258.68 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$



**8. Imidazol,** ( C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) Peso molecular: 68.07 g/mol

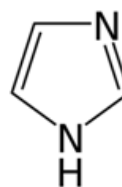
$$C(\text{anillo}) \times 3 = -18.72$$

$$H \times 4 = -11.72$$

$$N(\text{anillo}) \times 2 = -4.61 \times 2 = -9.22$$

$$\chi_{\text{Im}} = -39.66 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$X_T = \chi_{\text{Im}} + \chi_{\text{Ni(CN)}_4} + \chi_T = -148 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$



**9. Methyl-Imidazol,** ( C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>) Peso molecular: 82.1 g/mol

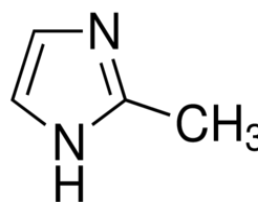
$$\chi_{\text{Im}} = -39.66 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$H \times 2 = -5.86$$

$$C = -6 \text{ (metil)}$$

$$X_{\text{MeIm}} = -51.52$$

$$X_T = \chi_{\text{MeIm}} + \chi_{\text{Ni(CN)}_4} + \chi_T = -171.72 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$



**10. Ethyl-Imidazol,** ( C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>) Peso molecular: 96.13 g/mol

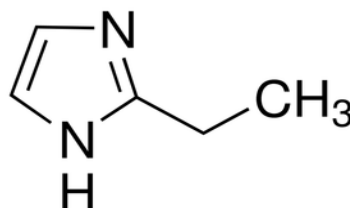
$$\chi_{\text{Im}} = -39.66 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$H \times 4 = -11.72$$

$$C \times 2 = -12 \text{ (etil)}$$

$$X_{\text{EtIm}} = -63.38$$

$$X_T = \chi_{\text{EtIm}} + \chi_{\text{Ni(CN)}_4} + \chi_T = -195.44 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$



**11. Benzyl-Imidazol,** ( C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>) Peso molecular: 118.14 g/mol

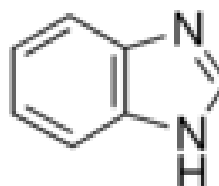
$$\chi_{\text{Im}} = -39.66 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C(\text{anillo}) \times 4 = -24.96$$

$$H \times 3 = -8.79$$

$$X_{\text{BzIm}} = -73.38$$

$$X_T = \chi_{\text{BzIm}} + \chi_{\text{Ni(CN)}_4} + \chi_T = -215.44 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$



**12. 1-Methyl-2-Pyrrolidinone, (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO)** Peso molecular : 99.13 g/mol

$$C_{x5} = -30$$

$$H_{x9} = -26.37$$

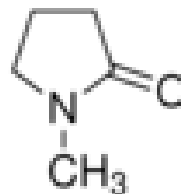
$$N(\text{monoamida}) = -1.54$$

$$O = -4.6$$

$$C=O = +6.3$$

$$X_{1m2p} = -56.21$$

$$X_T = \chi_{1m2p} + \chi_{N(CN)_4} + \chi_T = -181.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$



### Referencias:

R. S. Drago, Physical Methods for Chemists, 2nd ed., Saunders College Publishing, Gainesville, 1962 Chapter 11.