



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PROPIEDADES ÓPTICAS, MAGNÉTICAS Y ELÉCTRICAS DE  
COMPUESTOS TETRAAZAMACROCÍCLICOS DE Cr(III) Y TCNQ.

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

I.Q. JUAN PABLO LEÓN GÓMEZ

TUTOR: DRA. MARTHA ELENA SOSA TORRES

FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CD. MX., MAYO DE 2016.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**PROPIEDADES ÓPTICAS, MAGNÉTICAS Y ELÉCTRICAS DE  
COMPUESTOS TETRAAZAMACROCÍCLICOS DE Cr(III) Y TCNQ.**

**TESIS**

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**I.Q. JUAN PABLO LEÓN GÓMEZ**



Cd. Mx.

2016

### ***Jurado asignado:***

Presidente:	Dra. Norah Yolanda Barba Behrens	Facultad de Química, UNAM
Vocal:	Dr. David Díaz	Facultad de Química, UNAM
Vocal:	Dr. Francisco Morales Leal	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM
Vocal:	Dr. Gustavo Tavizón Alvarado	Facultad de Química, UNAM
Secretario:	Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro	Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

### **Lugar donde se desarrolló el trabajo:**

Laboratorio 212, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor: Dra. Martha Elena Sosa Torres

Sustentante: I.Q. Juan Pablo León Gómez

# Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Al Posgrado en Ciencias Químicas.

Al CONACYT por la beca 378482 otorgada para la realización de los estudios de maestría.

A la USAI de la Facultad de Química por los análisis realizados y especialmente a la Q. Maricela Gutiérrez.

Al Programa de Supercómputo de la DGTIC-UNAM por las facilidades otorgadas para la realización de los cálculos teóricos.

A la Dra. Martha E. Sosa Torres por su empeño en la dirección de esta tesis.

Al Dr. Rubén Alfredo Toscano por su contribución en la resolución de las estructuras por difracción de rayos-x de monocristal.

Al Dr. Francisco Morales Leal por su apoyo para las mediciones de conductividad eléctrica.

Al Dr. Miguel Castro por sus valiosas sugerencias.

Al Dr. Christian Reber de la Universidad de Montreal por los experimentos de luminiscencia.

A la Dra. Norah Barba por las facilidades otorgadas para la obtención de los espectros de absorción en el estado sólido.

A la Q. Nadia Munguía por su incondicional apoyo en la realización de los experimentos de A.A.

Al Dr. Roberto Escudero y M.C. Brenda Ruíz por las facilidades para la realización de los experimentos de caracterización magnética a temperatura y campo magnético variables.

A los miembros del jurado por sus valiosas correcciones.

**A mis padres**

*“Hunc igitur terrorem animi tenebras que necesset  
non radii solis neque lucida tela diei  
discutiant, sed naturae especies ratioque.”*

**Tito Lucrecio Caro**

# Abreviaciones

Ciclam:	1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano
TCNQ:	7,7,8,8-tetracianoquinodimetano
DCNQE:	4-(dicianometil) benzoato de metilo
TTF:	Tetratiofulvaleno
AF:	Antiferromagnético
SCO:	Spin-Crossover (Entrecruzamiento de espín)
SMM:	Magnetos Moleculares Simples
LIESST:	Captura de estados de espín excitados inducido por luz
ST:	Transición de espín
OLED:	Diodo orgánico emisor de luz
Dq:	Desdoblamiento de campo cristalino
CT:	Transferencia de carga
D <sup>+</sup> :	Donador electrónico
A <sup>-</sup> :	Aceptor electrónico



# Índice

	Página
<b>RESUMEN</b>	1
<b>INTRODUCCIÓN</b>	2
<b>CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES</b>	4
1.1 Materiales moleculares multifuncionales	7
1.2 Propiedades magnéticas de los materiales	11
1.2.1 Fenómenos magnéticos	12
1.2.2 Desarrollo histórico de los materiales magnéticos moleculares	16
1.2.3 Origen microscópico del magnetismo molecular	17
1.2.4 Materiales magnéticos moleculares orgánicos	23
1.2.5 Materiales magnéticos moleculares basados en compuestos de coordinación	25
1.3 Propiedades eléctricas de los materiales	27
1.3.1 Comportamiento eléctrico de los materiales: conductores, semiconductores y aislantes	27
1.3.2 Origen microscópico de los fenómenos eléctricos en los materiales	30
1.3.3 Desarrollo de los materiales moleculares conductores	37
1.3.4 Sales de transferencia de carga	41
1.3.5 Compuestos de coordinación conductores	43
1.4 Propiedades ópticas de los materiales (Luminiscencia)	45
1.4.1 Aspectos teóricos de la luminiscencia	46
1.4.2 Propiedades ópticas de Cr(III)	48
1.4.3 Propiedades ópticas de TCNQ	51
<b>CAPÍTULO 2. OBJETIVOS</b>	53
<b>CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL</b>	54

3.1	Técnicas empleadas	55
3.1.1	Análisis elemental	55
3.1.2	Espectroscopía de Infrarrojo	55
3.1.3	Difracción de rayos-X de monocristal	55
3.1.4	Absorción atómica	55
3.1.5	Resonancia paramagnética electrónica	56
3.1.6	Análisis termogravimétrico	56
3.1.7	Espectroscopía electrónica	56
3.1.8	Mediciones de las propiedades magnéticas	56
3.1.9	Mediciones de las propiedades eléctricas	57
3.1.10	Mediciones de las propiedades ópticas (luminiscencia)	57
3.1.11	Cálculos teóricos	57
3.2	Síntesis de las materias primas y de los productos nuevos	58
3.2.1	Reactivos	58
3.2.2.1	Líquidos	58
3.2.2.2	Sólidos	58
3.2.2	Síntesis de las materias primas	59
3.2.2.1	Preparación de la amalgama de Zn/Hg	59
3.2.2.2	Síntesis de <i>trans</i> -[Cr(ciclam)Cl <sub>2</sub> ]Cl	59
3.2.2.3	Síntesis de <i>trans</i> -[Cr(ciclam)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl	59
3.2.2.4	Síntesis de Li-TCNQ	60
3.2.3	Síntesis de los compuestos nuevos	60
3.2.3.1	Síntesis de 7,7,8,8-tetracianoquinodimetanato de <i>trans</i> -Dicloro-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): <i>trans</i> -[Cr(ciclam)Cl <sub>2</sub> ]TCNQ [1]	60
3.2.3.2	Síntesis de cloruro de <i>trans</i> -Di(7,7,8,8-tetracianoquinodimetano)- (1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III):	

<i>trans</i> -[Cr(ciclam)(TCNQ) <sub>2</sub> ]Cl [2]	60
3.2.3.3 Síntesis de <i>trans</i> -Di(7,7,8,8-tetracianoquinodimetano)- (1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): <i>trans</i> -[Cr(ciclam)(TCNQ) <sub>2</sub> ] [3]	62
3.2.3.4 Síntesis de hidróxido de <i>trans</i> -Di((4-dicianometil) benzoato de metilo)- (1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): <i>trans</i> -[Cr(ciclam)(DCNQE) <sub>2</sub> ]OH [4]	63
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	64
4.1 Materias primas	64
4.1.1 <i>trans</i> -[Cr(ciclam)Cl <sub>2</sub> ]Cl	64
4.1.1.1 Espectroscopía de infrarrojo	64
4.1.1.2 Espectroscopía electrónica	66
4.1.2 <i>trans</i> -[Cr(ciclam)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl	66
4.1.2.1 Espectroscopía de infrarrojo	67
4.1.2.2 Espectroscopía electrónica	69
4.1.3 Li-TCNQ	70
4.1.3.1 Espectroscopía de infrarrojo	70
4.1.3.2 Espectroscopía electrónica	72
4.2 Compuestos nuevos	73
4.2.1 <i>trans</i> -[Cr(ciclam)Cl <sub>2</sub> ]TCNQ [1]	73
4.2.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo	73
4.2.1.2 Análisis termogravimétrico	75
4.2.1.3 Difracción de rayos-X de monocristal	78
4.2.1.4 Propiedades ópticas	82
4.2.1.4.1 Espectro de absorción	82
4.2.1.4.2 Espectro de emisión (luminiscencia)	83
4.2.1.5 Propiedades magnéticas	84
4.2.1.6 Resonancia paramagnética electrónica	86

4.2.1.7 Propiedades eléctricas	87
4.2.1.8 Cálculos teóricos	89
4.2.2 <i>trans</i> -[Cr(ciclam)(TCNQ) <sub>2</sub> ]Cl [2]	95
4.2.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo	95
4.2.2.2 Análisis termogravimétrico	97
4.2.2.8 Propiedades ópticas	100
4.2.2.3.1 Espectro de absorción	100
4.2.2.3.2 Espectro de emisión (luminiscencia)	101
4.2.2.4 Propiedades magnéticas	102
4.2.2.5 Resonancia paramagnética electrónica	105
4.2.2.6 Propiedades eléctricas	106
4.2.3 <i>trans</i> -[Cr(ciclam)(TCNQ) <sub>2</sub> ] [3]	109
4.2.3.1 Difracción de rayos-X de monocristal	109
4.2.4 <i>trans</i> -[Cr(ciclam)(DCNQE) <sub>2</sub> ]OH [4]	112
4.2.4.1 Difracción de rayos-x de monocristal	112
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES</b>	<b>116</b>
<b>CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>118</b>

# Resumen

El interés por la investigación tanto teórica como experimental de los materiales funcionales moleculares ha mostrado un crecimiento sostenido en las últimas décadas, basado en las peculiares propiedades de esta nueva clase de compuestos, entre las que podemos citar las magnéticas, eléctricas, ópticas, mecánicas, además de su ligereza y síntesis a bajas temperaturas, que los hacen candidatos idóneos para múltiples aplicaciones tecnológicas.

El objetivo de este trabajo estuvo dirigido a la obtención de compuestos de coordinación de Cr(III) que presentasen propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas que fueran de interés tecnológico. La síntesis de los complejos se basó en la incorporación del ligante TCNQ (7,7,8,8-tetracianoquinodimetano) dentro de sus estructuras. Producto de este esfuerzo, se obtuvieron cuatro nuevos compuestos: *trans*-[Cr(ciclam)Cl<sub>2</sub>]TCNQ [**1**], *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)<sub>2</sub>]Cl [**2**], *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)<sub>2</sub>] [**3**] y *trans*-[Cr(ciclam)(DNCQE)2]Cl [**4**], siendo DNCQE = dicianoquinoester y ciclam = 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano. No obstante, los compuestos **3** y **4** solo fueron caracterizados estructuralmente.

Estos materiales mostraron poseer diversas propiedades que los hace prometedores para aplicaciones tecnológicas. En primer lugar son semiconductores, así, **1** presenta conductividad de  $\sigma = 1.94 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  a temperatura ambiente y un valor de banda prohibida  $E_g = 0.53 \text{ eV}$ , mientras que **2** presenta  $\sigma = 4.99 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  y  $E_g = 0.53 \text{ eV}$ . Asimismo, si bien, magnéticamente el compuesto **1** presenta principalmente ordenamiento antiferromagnético, es posible que el compuesto **2** sea un material ferrimagnético. En cuanto a sus propiedades ópticas, ambos materiales son fotoluminiscentes, además, dado que ambos son semiconductores, pueden presentar electroluminiscencia. Debido a sus propiedades, estos nuevos compuestos pueden catalogarse como materiales multifuncionales de base molecular.

# Introducción

En este escrito, se plasman los resultados de un trabajo de investigación enfocado en la búsqueda de nuevos materiales funcionales basados en Cr(III) y TCNQ (7,7,8,8-tetracianoquinodimetano). El mismo, requirió un enorme esfuerzo de química sintética dificultado en gran parte por la elevada versatilidad química del TCNQ.

La metodología llevada a cabo para la consecución de este trabajo se basó en tres etapas primordiales: Síntesis química, caracterización estructural de los nuevos compuestos, y evaluación de las propiedades físicas de interés. Adicionalmente, se llevó a cabo un estudio teórico sobre el compuesto 1 que permitió comprender los fenómenos magnéticos observados. El trabajo escrito se estructuró básicamente en cinco capítulos.

El capítulo 1 incluye la parte de los antecedentes. En él se describen brevemente algunas experiencias de nuestro grupo de investigación en la síntesis de compuestos de Cr(III) con propiedades magnéticas y ópticas relacionadas entre sí. Más adelante, se detallan los conceptos y se exponen algunos materiales multifuncionales de base molecular así como su desarrollo e importancia en el desarrollo tecnológico actual.

En el capítulo 2 se dan los objetivos trazados al comienzo del desarrollo de este proyecto de investigación. Se expone el objetivo general y el mismo se detalla a través de los objetivos específicos.

El capítulo 3 detalla la parte experimental. Aquí, se dan a conocer las técnicas de síntesis empleadas para la obtención de los compuestos (materias primas y compuestos nuevos), su purificación y obtención en forma cristalina. De igual modo, se detallan las diversas técnicas experimentales, tanto espectroscópicas como químicas y estructurales para la caracterización de los productos sintetizados, así como las utilizadas para la medición de las propiedades físicas de interés (magnéticas, eléctricas y ópticas).

En el capítulo 4 se exponen los resultados conseguidos en el desarrollo del proyecto. En primer lugar se dan los resultados de las diversas técnicas experimentales empleadas para la caracterización química y estructural de los productos. Posteriormente, se exponen y discuten los resultados arrojados a partir de las mediciones de las propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas. En esta parte se hace uso extensivo de tablas y gráficas que resumen e ilustran los resultados experimentales.

## Introducción

En el capítulo 5 se presentan en forma sucinta las conclusiones, deducidas a partir de los resultados obtenidos. Asimismo, en la parte final de este escrito, se presenta la bibliografía consultada.

# CAPÍTULO 1

## Antecedentes

En nuestro grupo de investigación se han sintetizado y caracterizado en años recientes compuestos de coordinación de Cr(III) con propiedades interesantes [1]. Estos compuestos, presentan como característica común que el átomo metálico se encuentra coordinado al ligante macrocíclico ciclam (1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano) y a dos átomos de Cl<sup>-</sup>, en un entorno octaédrico. Como ejemplo más representativo de estos, se tiene al compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, que ha mostrado propiedades ópticas, además de cambiar sus propiedades magnéticas según sea sometido a determinada radiación electromagnética [1,2]. Dicho compuesto presenta un cambio en su color según sea sometido a diferentes fuentes de luz; bajo una lámpara incandescente se observa color púrpura, en tanto bajo una lámpara fluorescente es color verde, siendo este un proceso reversible. Por otra parte, este material también presenta foto-magnetización, esto pudo observarse al irradiar el compuesto con un láser de Ar de  $\lambda = 514 \text{ nm}$  y medir sus propiedades magnéticas, encontrándose una disminución en la respuesta magnética del material después de haber sido irradiado [ver Fig. 1]. Asimismo, se ha propuesto un mecanismo que explique las propiedades fotomagnéticas observadas [3].

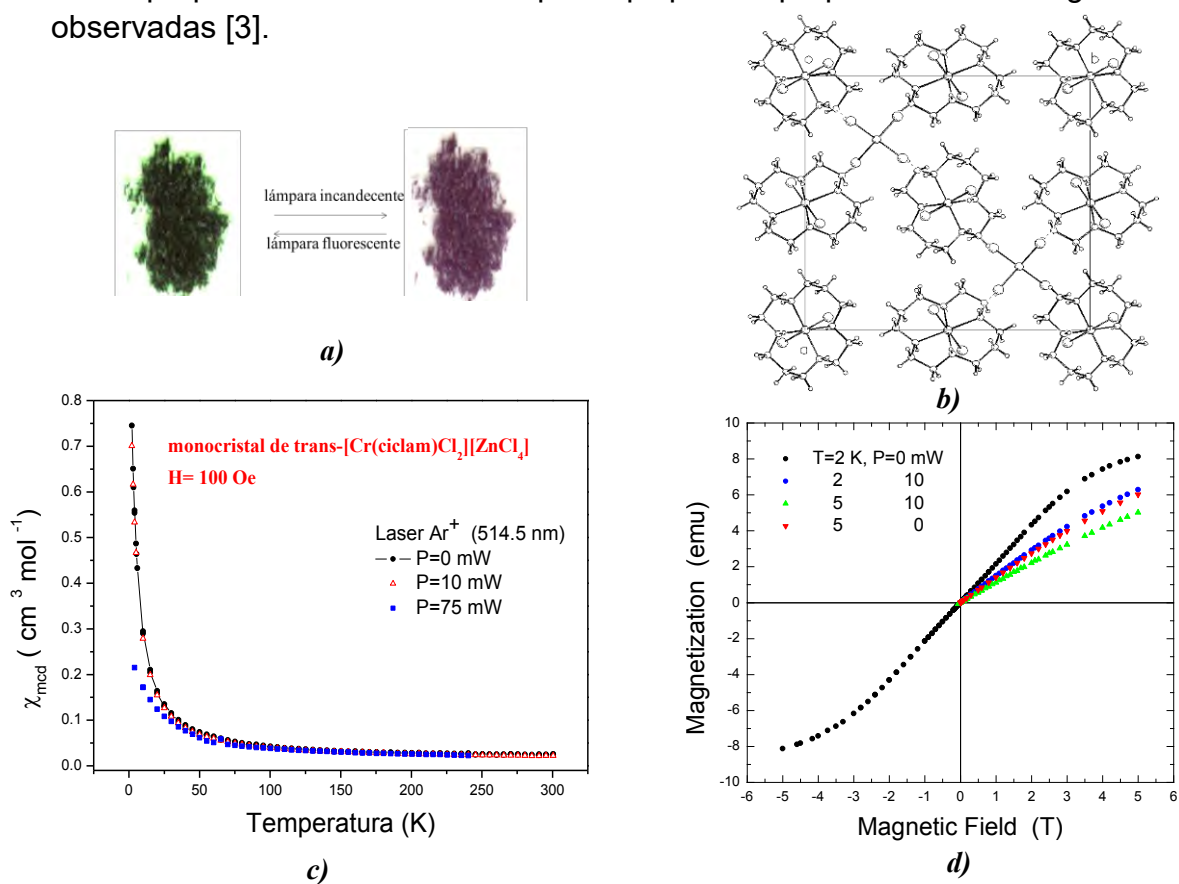


Fig. 1 a) Fotocromismo presente en *trans*-[Cr(ciclam)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, b) Estructura cristalina de *trans*-[Cr(ciclam)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, c) Susceptibilidad magnética vs Temperatura, d) Magnetización vs Campo magnético aplicado después de haber sido irradiado [2,3].



Con base en esto, se trazó como objetivo sintetizar nuevos derivados macrocíclicos de Cr(III) que presentasen incrementadas las propiedades encontradas en  $trans$ -[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, además de añadir nuevas propiedades. Para ello, se propuso sustituir los Cl<sup>-</sup> por TCNQ<sup>-</sup>. El TCNQ (7,7,8,8-tetracianoquinodimetano) (fig. 2) es una molécula orgánica que presenta una química muy versátil debida en gran medida a la alta electronegatividad del grupo ciano, los compuestos formados por TCNQ son conocidos por presentar elevadas conductividades eléctricas, propiedades magnéticas de interés y ópticas [4]. Dicha molécula fue sintetizada en 1962 y a la fecha se conocen miles de compuestos que incorporan TCNQ en su estructura. Así, nuestro objetivo primordial en este trabajo de investigación, fue la obtención de materiales multifuncionales que presentasen propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de interés tecnológico.

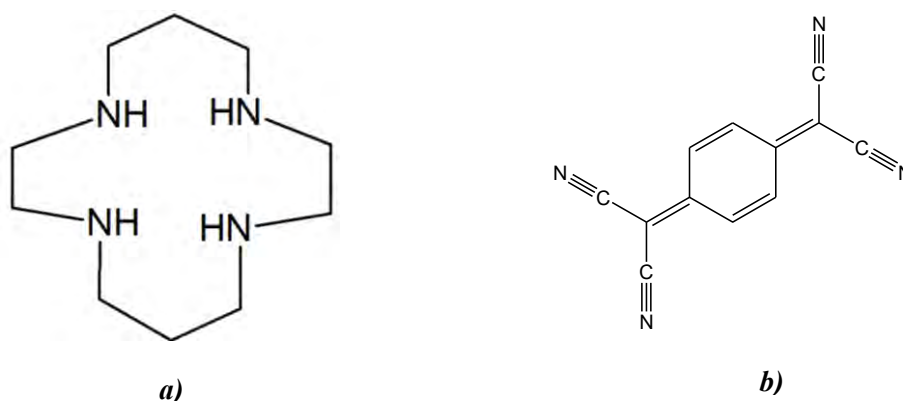


Fig. 2 a) 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (*ciclam*), b) 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano (TCNQ).

La molécula de TCNQ presenta un sistema  $\pi$  conjugado, el cual permite que en el estado sólido las moléculas formen estructuras apiladas que se mantienen fuertemente unidas por interacciones de tipo  $\pi - \pi$ , esto como resultado del solapamiento espacial y energético entre sus respectivos orbitales  $\pi$ . Esto a su vez provoca que la gran mayoría de los compuestos basados en TCNQ posean elevadas conductividades eléctricas [5].

El TCNQ puede formar diversas clases de compuestos al reaccionar con metales u otras moléculas orgánicas. Los más conocidos de estos son las llamadas sales de transferencia de carga (CT), las cuales se forman al unirse un grupo (átomo o molécula) llamado dador (D), el cual transfiere un electrón quedando como un catión y otro grupo llamado aceptor (A), el cual recibe el electrón quedando como un ion negativo. Las sales de TCNQ suelen poseer elevadas conductividades eléctricas y cuando fueron sintetizadas por primera vez en los años 60's del siglo pasado, despertaron el interés de la comunidad científica que hasta entonces solo atribuía la conductividad eléctrica a los metales, aleaciones o sales inorgánicas. A partir de entonces, se acuñó el

término “metal-orgánico” para referirse a estos novedosos compuestos. Además, se han hecho estudios teóricos que han puesto de manifiesto la estructura de bandas de algunos compuestos basados en TCNQ [4].

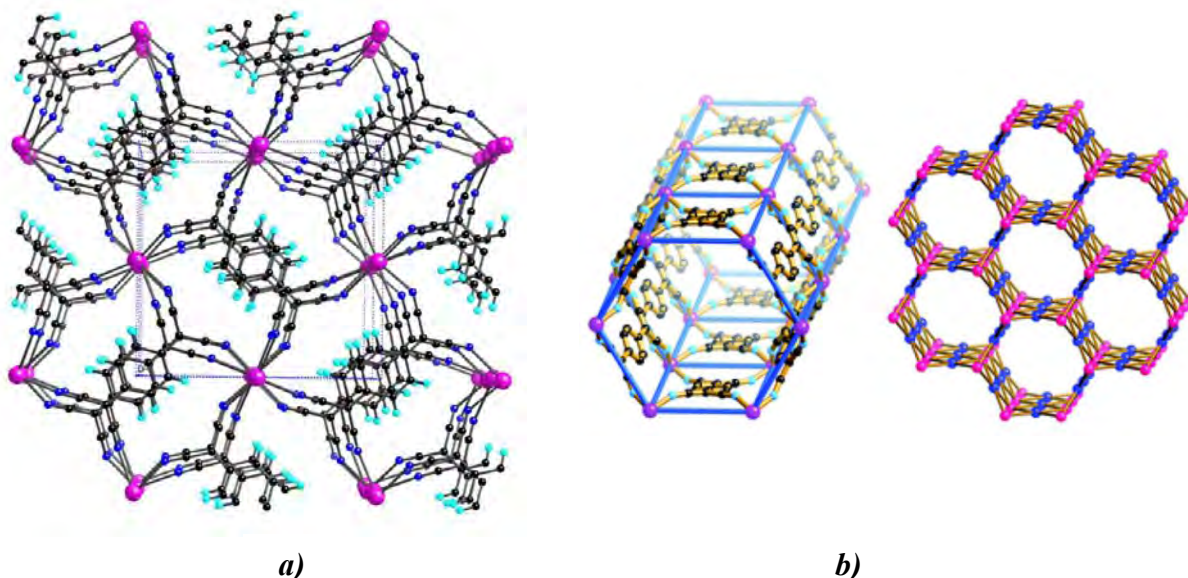
Como ejemplo de estas sales complejas, se tiene al compuesto formado entre TTF (tetratiofulvaleno) y TCNQ (TTF-TCNQ), el cual es comúnmente referido como el complejo de transferencia de carga de referencia. Esta sal, posee a 66 K una conductividad eléctrica de  $1.47 \times 10^4 \text{ Scm}^{-1}$ , la cual se aproxima al valor de conductividad del cobre a temperatura ambiente de  $6 \times 10^5 \text{ Scm}^{-1}$  [6].

Además de las propiedades eléctricas exhibidas por los complejos de TCNQ, algunos de sus compuestos han mostrado propiedades magnéticas interesantes. Por ejemplo, la familia de los metalocenos  $[\text{MCp}_2^*][\text{TCNQ}]$  ( $M = \text{Cr, Mn y Fe}$ ) ( $\text{Cp} =$  ciclopentadienilo) [7]. Estas sales que poseen una estructura basada en apilamientos alternos de donadores (metaloceos) y aceptores (TCNQ) sin ningún enlace directo entre el TCNQ y el metal de transición, han exhibido ordenamiento magnético de largo alcance.

El TCNQ es un compuesto color verde en forma de hojuelas cuya estructura molecular está basada en un anillo quinoide con cuatro grupos ciano en los extremos, que lo convierten en un potente aceptor de electrones, siendo su potencial de reducción de  $-0.3 \text{ V}$ , presenta una temperatura de fusión de  $293.5 - 296 \text{ }^\circ\text{C}$  y sublima a presión ambiental [4]. Presenta simetría  $D_{2h}$  y forma cristales monoclinicos color naranja pertenecientes al grupo espacial  $C2/c$ . Es insoluble en agua y soluble en acetonitrilo, tetrahidrofurano y dioxano. En ensayos biológicos se ha visto que el TCNQ es un compuesto poco tóxico [4].

Los complejos basados en TCNQ son el foco de atención de mucha investigación interdisciplinaria, por lo que existe un gran esfuerzo en la síntesis de nuevos compuestos que posean propiedades de interés, por ejemplo, se ha llegado en algunos casos a llegar a conductividades eléctricas metálicas [8]. Así, muchos compuestos basados en el TCNQ han encontrado aplicaciones en una amplia gama, que incluyen: aplicaciones para la fabricación de celdas solares altamente eficientes [9], óptica no lineal [10], pantallas de cristal líquido [11] y diodos orgánicos emisores de luz (OLED's) [12].

Además de actuar como un contraión en algunos complejos, el TCNQ puede coordinarse a los metales de transición en forma: mono-, bi-, tri-, y tetradentada [13] (Fig. 3).



*Fig. 3 Compuestos metálicos de TCNQ en forma a) tetra [MTCNQ<sub>4</sub>] (M = Mn, Cs) y b) tricoordinada [M<sub>2</sub>TCNQ<sub>3</sub>]<sup>-2</sup> (M = Mn, Zn, Cd) [14].*

## 1.1 Materiales moleculares multifuncionales

El estudio de los materiales funcionales de base molecular ha sido tema recurrente de numerosas investigaciones en los últimos 30 años, y es que las aplicaciones que se han venido vislumbrando para esta clase de materiales abarcan campos tan diversos como el desarrollo de nuevas generaciones de dispositivos electrónicos (espintrónicos), sistemas de almacenamiento de información con capacidades de memoria mucho mayores que las actuales, la computación cuántica, desarrollo de sensores de base molecular, entre otras [15].

El interés en los materiales funcionales basados en cristales moleculares persiste, debido al potencial para la manipulación de sus propiedades en el estado sólido por medio de la variación sistemática de las estructuras moleculares, así como de las estequiometrias y las propiedades de los componentes moleculares [16]. Sin embargo, al día de hoy la ingeniería de cristales moleculares es un campo muy poco desarrollado y en gran parte frustrado debido a la ausencia de paradigmas estructurales confiables que son necesarios para el diseño sistemático de redes cristalinas con estructuras predecibles y propiedades deseadas [17].

Los materiales funcionales de base molecular son aquellos compuestos que presentan propiedades físicas específicas, cuya estructura básica está compuesta de moléculas y son susceptibles de ser aplicados en diversos campos de la ingeniería. La principal diferencia de estos respecto de los compuestos puramente inorgánicos es que en su estructura incorporan moléculas orgánicas e inorgánicas (basadas en metales de transición), o bien

la misma puede ser completamente orgánica. Esta clase de materiales presenta muchas ventajas respecto de los materiales de base puramente inorgánica, tales como los óxidos y sales de metales de transición y sus aleaciones, que fueron la base de la fabricación de diversos dispositivos desarrollados durante el pasado siglo XX. Entre estas podemos citar: Síntesis a temperaturas relativamente bajas, modulación de las propiedades de interés por medio de eficientes metodologías de síntesis, combinación de las propiedades magnéticas con otras propiedades físicas (ópticas, eléctricas), presentan bajas densidades (ligereza), pueden presentar transparencia (incolores), presentan solubilidad en diversos disolventes, presentan flexibilidad mecánica, magnetizaciones remanentes elevadas, incluso pudieran ser biocompatibles [18].

En este contexto, los materiales basados en moléculas están suscitando una enorme atención, ya que además de exhibir la mayoría de las propiedades de interés tecnológico tradicionalmente asociadas a los materiales inorgánicos basados en átomos (ferromagnetismo, conductividad y superconductividad eléctrica, ferroelectricidad, óptica no lineal, etc.) la química molecular ofrece una gran versatilidad en cuanto al diseño de los materiales se refiere, expresado en el hecho de que son obtenidos a través de rutas suaves, de la química orgánica, química de coordinación y supramolecular, y ésto abre la puerta a nuevas posibilidades para el diseño de moléculas con el tamaño deseado, forma, carga, polaridad y propiedades electrónicas . Así, los materiales basados en moléculas aventajan claramente a aquellos basados en átomos; mediante una elección adecuada de los bloques moleculares de partida es posible construir arquitecturas supramoleculares que combinen dos propiedades difíciles o imposibles de mezclar en un sólido inorgánico convencional [19].

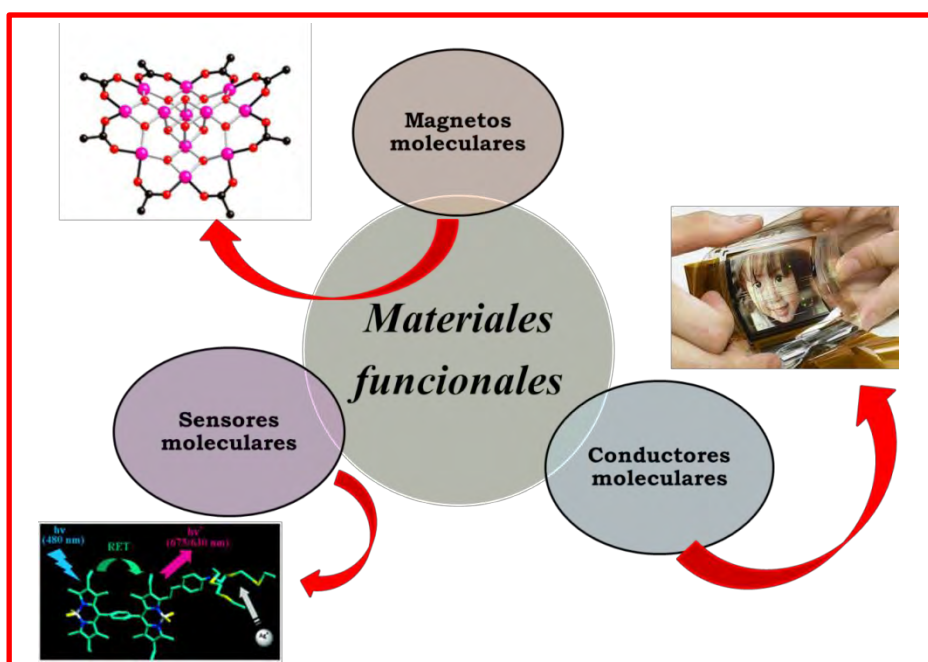


Fig. 4 Esquema que ilustra los diferentes campos de aplicación de los materiales funcionales de base molecular.

El área de los materiales moleculares con propiedades de aplicación tecnológica interesantes comenzó hace casi 77 años con el descubrimiento de los primeros complejos, mostrando transiciones de entrecruzamiento de espín  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{NCR}_2)_3]$  [20]. Desde entonces, los materiales moleculares han dado lugar a complejos con fenómenos de entrecruzamiento de espín, semiconductores, metales y superconductores [21], ferrimagnetos, ferromagnetos [22], cromóforos [23], incluyendo aquellos con propiedades de óptica no lineal (NLO) y emisores Visible-NIR (NearInfrared) basados en complejos de lantánidos con ligantes policonjugados [24].

Adicionalmente a los materiales monofuncionales, una meta más reciente y atractiva en el campo de los materiales de base molecular es la búsqueda de la multifuncionalidad en estos sistemas, así la combinación adecuada de los bloques de construcción moleculares lleva a la combinación (o incluso la interacción) en la misma red cristalina de dos o más propiedades físicas, tales como magnetismo, conductividad o propiedades ópticas, las cuales son la sumamente difíciles de lograr en sólidos inorgánicos convencionales. A este respecto, las posibilidades ofrecidas por la aproximación de “abajo hacia arriba” no tienen precedentes y pueden ser vislumbradas muchas combinaciones de propiedades físicas interesantes.

Aunque han sido conocidos y estudiados algunos materiales bifuncionales inorgánicos (cerámicas ferroeléctricas, por ejemplo), en los últimos 20 años han sido efectuados esfuerzos considerables para obtener materiales moleculares multifuncionales. En el estado sólido, estos bloques de construcción orgánicos u organometálicos están organizados en tal forma que ocurren interacciones entre ellos y dan lugar a propiedades físicas tales como conductividad o magnetismo. Por otro lado, una propiedad óptica como fotocromismo es más bien una propiedad molecular [25], la cual puede ser causada a partir de interacciones intermoleculares, de la molécula en sí misma, de materiales moleculares, o de la reducción en tamaño en los componentes nanométricos usados en dispositivos. Como se ha mencionado anteriormente, las propiedades de los materiales están directamente conectadas a su organización estructural. Por ejemplo, en un material molecular fotomagnético, la irradiación cambiaría la estructura de las entidades fotocromicas, modificaría sus interacciones con las entidades magnéticas e induciría una modificación de las interacciones de espín. Tal material puede actuar como un switch óptico. En este sentido, el más interesante material orgánico multifuncional y modulable fue reportado por el grupo de R.C. Haddon en 2002 (Fig. 5); dicho material está basado en un conductor molecular orgánico, un radical espiro-bifenalenil que exhibe biestabilidad simultáneamente en tres propiedades físicas: eléctricas, ópticas y magnéticas. Este tipo de material multifuncional tiene el potencial de ser usado en dispositivos optoelectrónicos y espintrónicos, donde las múltiples

propiedades físicas son usadas para escritura, lectura y transferencia de información [26].

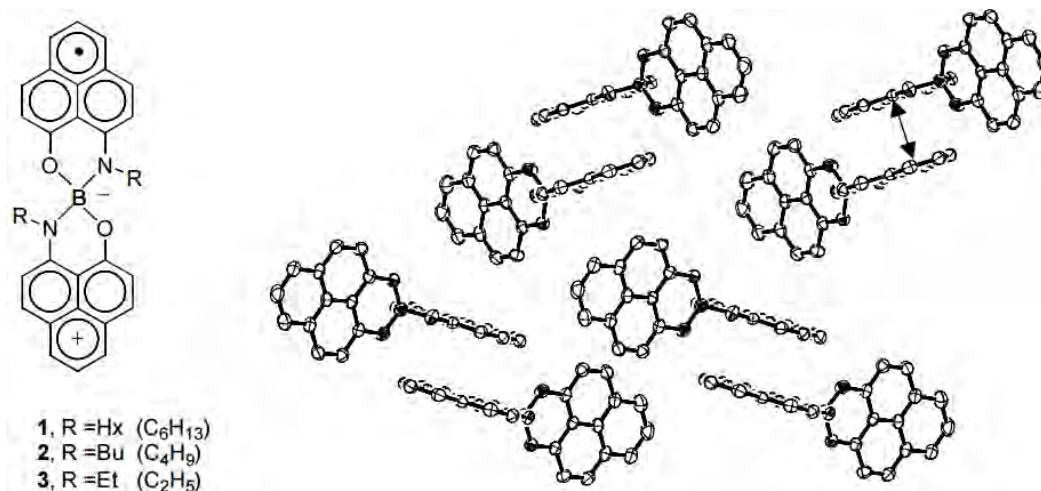


Fig. 5 Estructura del material orgánico multifuncional basado en el radical espiro-bifenalenil. (Tomado de ref. 26).

Los materiales moleculares pueden constituirse a partir de la asociación de dos diferentes bloques de construcción, teniendo cada uno una propiedad diferente. En este tipo de materiales bifuncionales, adicionalmente a la combinación de propiedades, pueden ocurrir interacciones entre ellas y llevar a la obtención de materiales inteligentes.

Un enfoque vislumbrado en la obtención de este tipo de materiales consiste en construir sólidos híbridos formados por dos redes de moléculas distintas de manera que cada una introduzca una propiedad en el material resultante. Dicho enfoque puede dar lugar a materiales bi-funcionales en los que las dos propiedades son quasi-independientes, ya que ambas pueden interactuar entre sí a través de contactos intermoleculares débiles [27].

De esta forma, los bloques moleculares de construcción diseñados proveen a los químicos las herramientas de un poderoso material de construcción a escala molecular, permitiéndoles diseñar materiales que tienen un determinado orden y útiles propiedades de estado sólido. Así, dentro del campo de la química supramolecular el objetivo es seguir una estrategia para la síntesis de materiales que combinen un selecto conjunto de propiedades, ya sean fotofísicas, magnéticas y electrónicas.

## 1.2 Propiedades magnéticas de los materiales

El estudio de sistemas con propiedades magnéticas ha mostrado un crecimiento sostenido en los últimos años, ya sea en el aspecto experimental o en el teórico; tales sistemas se tornan interesantes de estudiar. Durante los últimos veinticinco años, el campo del Magnetismo Molecular ha atraído a un gran número de equipos de investigación a nivel mundial debido a su carácter interdisciplinario, de hecho, dicho campo se ubica en el punto de cruce de varias disciplinas tales como la Química (Inorgánica y Orgánica, Químico-Física), Física (Física del Estado Sólido, Física Aplicada, Física Teórica), Ciencia de Materiales, Nanociencia y Biología (metaloproteínas con centros paramagnéticos). La convergencia en un área de investigación de científicos de perfiles tan diversos ha llevado a un progreso rápido y significativo como consecuencia de la complementariedad entre los conocimientos que poseen y las técnicas que utilizan.

El desarrollo del magnetismo ha sido esencial para el establecimiento de nuestra presente sociedad de alta-tecnología. El magnetismo, ha sido un fenómeno estudiado desde hace mucho tiempo por el hombre, desde que los griegos notaron las interesantes propiedades de la magnetita o piedra imán hace más de 2,500 años hasta los nuevos e interesantes materiales magnéticos de base molecular, la explicación del fenómeno magnético ha supuesto un gran reto intelectual, con valiosas aportaciones de generaciones de científicos que nos han permitido entender a un nivel más profundo el origen y las causas primeras de las propiedades que observamos macroscópicamente. Sin embargo, el reto continúa latente, y aún hace falta generar nuevos conocimientos en el aspecto teórico y experimental que nos permitan comprender nuevos fenómenos.

Históricamente, los fenómenos magnéticos fueron observados en materiales puramente inorgánicos, esto incluye sales, óxidos así como aleaciones de los metales de transición, sin embargo, en la segunda mitad del siglo XX tales comportamientos fueron observados en compuestos de base molecular, estos incluyen a los complejos de metales de transición, compuestos organometálicos, orgánicos, polímeros [28] (Fig. 6). Tales sistemas serán la base para el futuro desarrollo de dispositivos de almacenamiento de información a gran escala, componentes para sensores, transistores, entre muchas otras aplicaciones [29]. El interés en el estudio de las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación está creciendo continuamente debido a las potenciales aplicaciones tecnológicas del comportamiento magnético presentado por estos compuestos, así como el desafío que, a nivel de ciencia básica, representa la comprensión detallada de los mecanismos de interacción magnética. Así, la presencia de electrones desapareados en las moléculas da lugar a una amplia variedad de fenómenos: fotomagnetismo,



comportamiento de mono-imán molecular, magnetorresistencia colosal, superconductividad a alta temperatura.

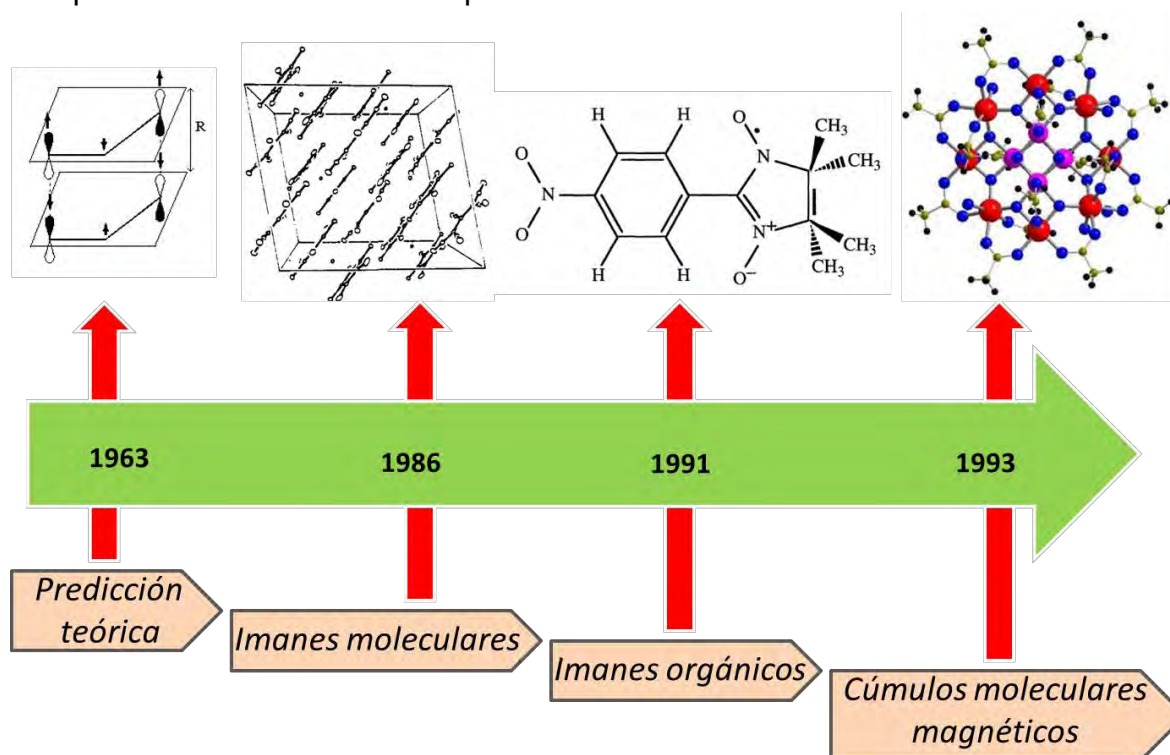


Fig. 6 Desarrollo del magnetismo molecular en el siglo XX.

En 1839 [30], Michael Faraday publicó la primera imagen de las líneas del flujo magnético que rodean a un imán, probablemente el material cilíndrico que aparece al centro de la figura pudo haber sido hierro, material magnético conocido desde la antigüedad. Faraday, además, realizó experimentos en varias sustancias, y por ejemplo, en septiembre de 1845, descubrió que un trozo de bismuto era repelido por un imán, cualquiera que fuese el polo, observando un efecto similar en otros materiales, acuñando entonces el término de diamagnético a todas las sustancias que presentan dicho fenómeno [31].

### 1.2.1 Fenómenos magnéticos

Existen diferentes clases de fenómenos de naturaleza magnética observables en los materiales. Así, al someter a una sustancia bajo la influencia de un campo magnético externo  $H$ , aparece en esta una magnetización  $M$  intrínseca, la cual es directamente proporcional al campo aplicado de tal forma que  $M = \chi H$ ; la constante de proporcionalidad  $\chi$  es conocida como susceptibilidad magnética. Los materiales paramagnéticos mantienen alineado su momento magnético inducido paralelo al campo aplicado, en este caso, los espines localizados no interactúan entre sí, y de esta forma, dicho comportamiento puede ser modelado mediante la expresión de Curie  $\chi = CT^{-1}$ , en donde  $T$  es la



temperatura y la constante de proporcionalidad  $C$  se conoce como constante de Curie [32]. Por el contrario, los compuestos de capa cerrada conocidos como diamagnéticos presentan un comportamiento totalmente distinto de los paramagnéticos: al ser colocados bajo un campo externo, son ligeramente repelidos por este, lo cual significa que sus momentos magnéticos inducidos se encuentran alineados en forma antiparalela a dicho campo  $H$  y su susceptibilidad magnética siempre es negativa e independiente de la temperatura. Si medimos experimentalmente el comportamiento de la susceptibilidad magnética como una función de la temperatura y graficar el inverso de dicha susceptibilidad contra la temperatura para ajustarlo a una línea recta, se obtendrían gráficos mostrados en la figura 7:

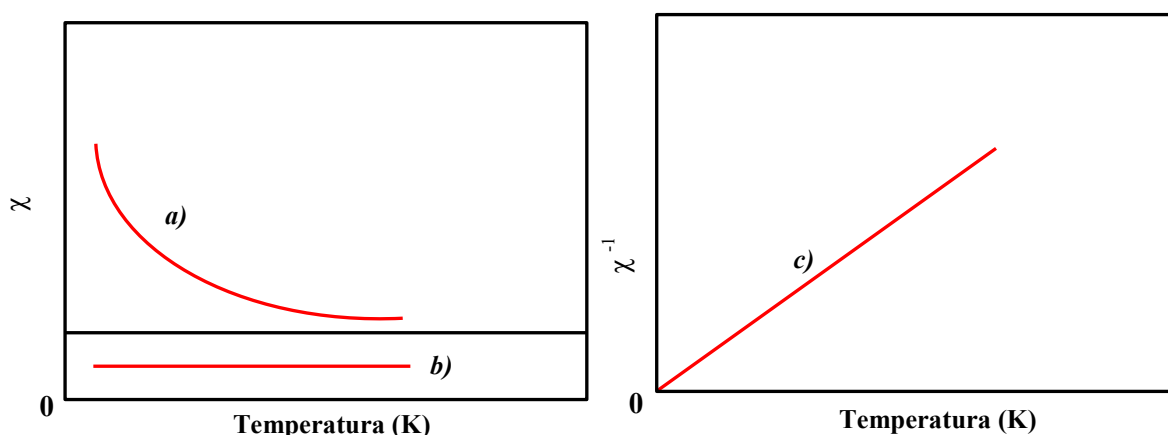


Fig. 7 a) Susceptibilidad magnética vs Temperatura para un material paramagnético y b) diamagnético. c) Susceptibilidad recíproca  $\chi^{-1}$  vs  $T$  para un compuesto paramagnético.

Los fenómenos magnéticos mencionados anteriormente son los más simples, desde un punto de vista físico, sin embargo, pueden darse fenómenos más complejos, cuya existencia es debida a interacciones entre las unidades portadoras de espín, estos, en general se conocen como fenómenos magnéticos cooperativos, ya que las interacciones entre espines dan lugar a una especie de ordenamiento a través de toda la estructura del compuesto, y sus efectos pueden ser en ciertos casos fácilmente percibidos macroscópicamente. Así, de acuerdo al tipo de “ordenamiento” presente, los materiales pueden clasificarse en: ferromagnéticos, antiferromagnéticos, ferrimagnéticos y superparamagnéticos.

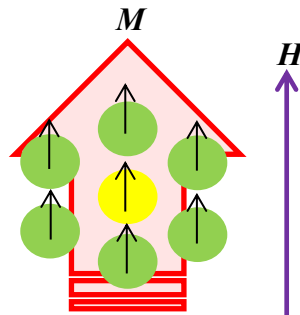
Uno de los primeros tratamientos teóricos a esta clase de fenómenos magnéticos fue dado por Pierre Weiss, quien en 1907 propuso que bajo la influencia de un campo externo, existe un “campo molecular”, el cual actúa sobre cada momento atómico, al cual se conoció como el campo de Weiss [33]. Este campo molecular actúa sobre cada molécula como un campo externo y

sería proporcional a la magnetización (Fig. 8). Por lo que el campo efectivo  $H_e$  experimentado por un momento magnético atómico es la suma de la contribución del campo aplicado y el campo medio de Weiss.

$$\vec{H}_e = \vec{H} + \lambda \vec{M}$$

Donde  $\lambda$  es la constante del campo medio que representa el acoplamiento entre dominios. El campo medio de Weiss tiende a alinear a los momentos vecinos y es lo suficientemente fuerte para que los momentos tiendan a formar dominios, estos es, regiones cuyos momentos magnéticos atómicos se encuentran orientados en la misma dirección, incluso sin aplicar un campo externo, produciéndose la magnetización espontánea, la cual es observable a nivel macroscópico.

La teoría de Weiss del campo medio es puramente fenomenológica, esto significa que el campo medio es completamente empírico, de hecho, el mismo Weiss no supo explicar el origen de este campo molecular.



*Fig. 8 El campo molecular de Weiss. Un centro magnético escogido (amarillo) en un material magnético experimenta un campo debido a los demás centros.*

El modelo de Weiss lleva finalmente a la Ley de Curie-Weiss, la cual logró explicar a los ferromagnetos. Ya anteriormente, Curie había observado que por arriba de una temperatura crítica  $T_c$  cualquier sustancia ferromagnética no mostraba una magnetización espontánea, esto es, una magnetización remanente al remover el campo externo, y que por encima de dicha temperatura el material se comportaba como una sustancia paramagnética, es decir, sin ordenamiento. Al aplicar la teoría del campo medio de Weiss al modelo de Curie, aparece una nueva constante, conocida como constante de Weiss ( $\theta$ ), la cual, en el caso ferromagnético es siempre  $> 0$ , lo cual se ilustra en la figura 9.

En términos físicos modernos, el campo molecular medio de Weiss, se explica gracias a la presencia del momento angular de espín presente en los electrones, el cual, produce un momento magnético intrínseco (el magnetón de Bohr), así, en el caso ferromagnético, los espines están sujetos a un campo

efectivo paralelo debido a los espines vecinos, el cual incrementa la susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) tomada a partir de la expresión de Curie.

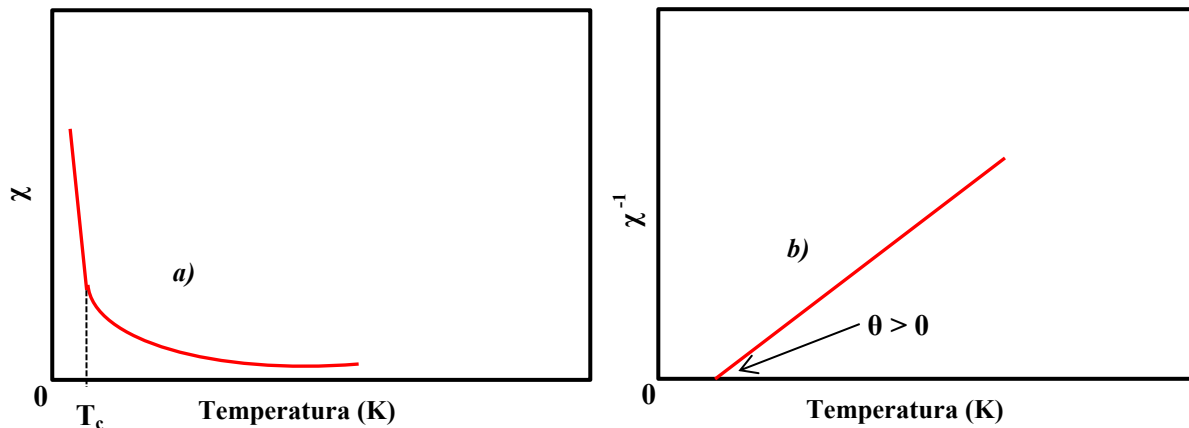


Fig. 9 a) Susceptibilidad magnética a temperatura variable de un material ferromagnético,  $T_c$  es la temperatura de Curie, b)  $\theta > 0$  para un ferromagneto.

Otros fenómenos de naturaleza cooperativa que pueden dar lugar a observaciones experimentales diferentes son el antiferromagnetismo y el ferrimagnetismo. En el caso del primero, la interacción entre las unidades magnéticas adyacentes es tal que los momentos magnéticos se anulan, de tal forma que el material no se magnetiza. El caso ferrimagnético presenta una interacción igual al primero, sin embargo, los momentos magnéticos de las unidades interactuantes adyacentes son diferentes de tal forma que no hay anulación neta y queda un momento magnético  $> 0$ .

En forma experimental, podemos observar que existe una temperatura (temperatura de Neel) por encima de la cual, el antiferromagneto se comporta como un paramagneto, debajo de dicha temperatura, se observa un comportamiento inverso al de Curie-Weiss, es decir, conforme la temperatura descende, la susceptibilidad tiende a disminuir. Por otro lado, para una sustancia antiferromagnética se cumple que  $\theta < 0$  (ver fig. 10) [34].

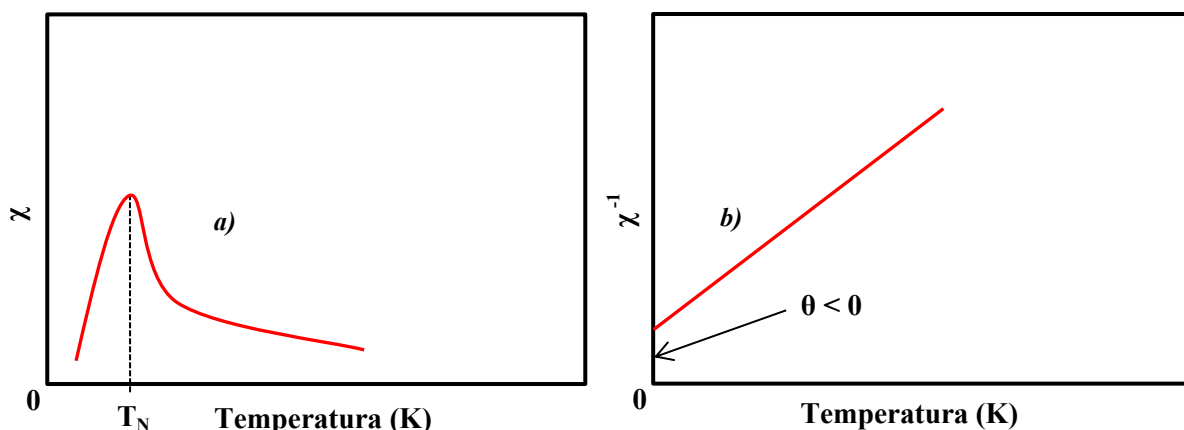


Fig. 10 a) Susceptibilidad magnética a temperatura variable de un material antiferromagnético,  $T_c$  es la temperatura de Curie, b)  $\theta < 0$  para un antiferromagneto.

## 1.2.2 Desarrollo histórico de los materiales magnéticos moleculares

Poco más de siglo y medio después de la explicación por Faraday de las líneas de campo magnético, el número y variedad de sustancias (primordialmente inorgánicas) que exhibían una magnetización espontánea se había incrementado enormemente. A partir de esto y aún en fechas relativamente recientes, el área de los materiales magnéticos había sido confinada exclusivamente a los metales y sus aleaciones, entre los cuales, las aleaciones de Lantánido-Cobalto y Nd-Fe-B habían logrado una gran significancia tecnológica. Por otro lado, las fases no metálicas, es decir, los óxidos de metales de transición hicieron su aparición en los años inmediatos antes y después de la Segunda Guerra Mundial [35]. De tal forma, que conforme se iban dando estos descubrimientos, surge la necesidad de entender y optimizar sus propiedades, lo cual lleva a Neel a formular sus teorías fenomenológicas [36], las cuales fueron complementadas más tarde con los modelos microscópicos de Mott en 1949 [37], de Anderson (1963) [38] y Goodenough (1955) [39]; siendo particularmente este último quien expuso las reglas de simetría orbital, las cuales al final, sentaron firmemente las bases para el entendimiento del magnetismo cooperativo, esto dentro del ámbito de la química del estado sólido.

Por otro lado, además de los óxidos; los haluros y calcogenuros, que son compuestos que muestran estructuras de red continuas, habían mostrado las propiedades magnéticas esperadas por las reglas de Goodenough. No obstante, los sólidos magnéticos construidos a partir de complejos de coordinación moleculares u organometálicos se descubrieron de manera relativamente reciente. Por ejemplo, el trabajo temprano de la escuela holandesa (de Jongh y Miedena 1974) [40], mostró que las sales de halogenuro de tipo perovskita de Cu(II) servían como modelos adecuados de ferromagnetismo en redes bidimensionales, mientras que el grupo de Day y Bellitto en 1976, observó que el reemplazo de los iones de Cu ( $S = 1/2$ ) por Cr ( $S = 3/2$ ) producía ferromagnetos con temperaturas de Curie mayores de 50 K [41]. Estas sales de Cu(II) y Cr(III) fueron ejemplos excelentes del intercambio ferromagnético originado a partir de la ortogonalidad entre los orbitales localizados sobre los centros metálicos vecinos que contenían los electrones desapareados, del tipo subrayado por Goodenough (1963) y Kanamori (1959) [42] para las estructuras continuas de óxidos. Después de esto, se sucedieron las sales de transferencia de carga organometálicas así como los polímeros de coordinación ferrimagnéticos en los años 1980s [43], mientras que los primeros años de la década de 1990, fueron testigos de los primeros ferromagnetos construidos a partir de bloques de construcción moleculares puramente orgánicos, sin la presencia de átomos metálicos, anunciando de esta forma una

nueva forma de magnetismo: el de electrones-p, el cual complementó al magnetismo de los electrones d y f [44].

Los progresos en el campo de los imanes de base molecular han sido rápidos, y se ha encontrado un gran número de compuestos que muestran interesantes comportamientos magnéticos macroscópicos (ferromagnetismo, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo, metamagnetismo, vidrios de espín) [45]. Sin embargo, debido a un conocimiento impropio de las interacciones magnéticas a nivel microscópico, y a la falta de procedimientos rigurosos para calcular las propiedades macroscópicas a partir de interacciones microscópicas, el progreso en este campo ha sido difícil. Consecuentemente, existen procedimientos no rigurosos para diseñar imanes moleculares que muestren un comportamiento magnético macroscópico deseado [46].

### 1.2.3 Origen microscópico del magnetismo molecular

El origen de las propiedades magnéticas de la materia reside en los electrones, los cuales poseen un momento magnético asociado (magnetón de Bohr) en virtud de la propiedad cuántica del espín. De esta forma, un átomo o molécula que posee electrones desapareados puede dar lugar a fenómenos magnéticos observables tales como paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo y antiferromagnetismo, siendo los 3 últimos generados a partir de interacciones entre los electrones desapareados de átomos o moléculas vecinos. Dicha interacción, llamada interacción de intercambio ( $J$ ), de naturaleza puramente cuántica determina las propiedades magnéticas de un material [47]. Así, la existencia de magnetismo en un cristal requiere la existencia de unidades portadoras de espín capaces de interactuar mutuamente. Entre las unidades portadoras de espín tenemos moléculas teniendo electrones desapareados como los radicales libres y los iones de metales de transición. Ha sido observado experimentalmente que unidades idénticas portadoras de espín se pueden empacar en formas diferentes (polimorfos), las cuales en ciertos casos, presentan diferentes propiedades magnéticas [44b, 48]. Por lo tanto, el tipo de interacciones magnéticas depende en gran medida del arreglo espacial de las unidades portadoras de espín en el cristal.

En el caso de la interacción entre dos unidades con  $S = \frac{1}{2}$  (doblete), se pueden obtener dos estados con multiplicidad diferente: singulete y triplete. Cuando el estado triplete es el más bajo en energía, se tiene una interacción ferromagnética, por el contrario, cuando el estado basal es un singulete, se tiene una interacción antiferromagnética. La fuerza de la interacción magnética entre dos unidades portadoras de espín A y B es evaluada mediante el parámetro  $J_{AB}$ , que es proporcional a la diferencia de energía entre los estados

de más alto y más bajo espín. La energía de dicha interacción es evaluada mediante el Hamiltoniano de Heisenberg, Dirac, Van Vleck:

$$\hat{H} = -2 J_{AB} \hat{S}_A \cdot \hat{S}_B$$

Aunque no existe convención en lo referente al signo, se acepta generalmente que  $J_{AB} > 0$  para interacciones ferromagnéticas, mientras  $J_{AB} < 0$  para interacciones antiferromagnéticas. Cuando las unidades portadoras de espín son estructuralmente diferentes y tienen espines totales diferentes,  $S_1$  y  $S_2$ , los estados de espín permitidos para el dímero varían desde  $(S_1 + S_2)$  hasta  $|S_1 - S_2|$  en -1 etapas. En el caso ferromagnético de alto espín, se tienen interacciones ferromagnéticas, pero en el caso de bajo espín, necesariamente diferente de cero, se habla de interacciones ferrimagnéticas. En general, cualquier cristal puede presentar más de un tipo de interacciones magnéticas, estas pueden ser ferromagnéticas entre algunas de las unidades vecinas y antiferromagnéticas entre otras. Algunas veces, una o más de estas interacciones son mucho más grandes que el resto, y entonces se dice que estas son las interacciones magnéticas dominantes.

Las propiedades macroscópicas dependen de la temperatura, así, por arriba de una cierta temperatura llamada temperatura crítica, todos los ferromagnetos se vuelven paramagnetos, aunque son posibles fenómenos más complejos [49]. La dependencia de las propiedades magnéticas macroscópicas con la temperatura puede ayudar a definir el carácter magnético dominante del cristal, esto generalmente se obtiene por medio de un gráfico del inverso de la susceptibilidad magnética vs temperatura, la intersección con las abscisas es el valor de la constante de Weiss ( $\theta$ ), la cual proporciona el carácter magnético dominante del compuesto.

Por otra parte, la interacción entre las unidades portadoras de espín puede ser 0D, 1D, 2D o 3D. En el primer caso (0D), las unidades A y B interactúan, aunque sus interacciones con las otras unidades de los alrededores es despreciable y el cristal puede ser visualizado como un conjunto de pares aislados. En el caso de las interacciones magnéticas 1D, el par A-B interactúa en tal forma que la interacción A-B es extendida a lo largo de una sola dirección cristalográfica, es decir, hay cadenas infinitas ...ABABAB... dentro del cristal, las cuales no interactúan entre ellas. Las interacciones 2D se presentan cuando las cadenas 1D interactúan con cadenas próximas en forma tal que se forman redes infinitas en dos dimensiones. Finalmente, las cadenas pueden interactuar sobre las tres dimensiones del espacio, en este caso se habla de interacciones magnéticas 3D, estos tres tipos de interacciones son ilustradas en la figura 11. Un caso particular de magnetismo 3D es el ferromagnetismo en "volumétrico", en donde las interacciones  $J_{AB}$  dominantes son ferromagnéticas.

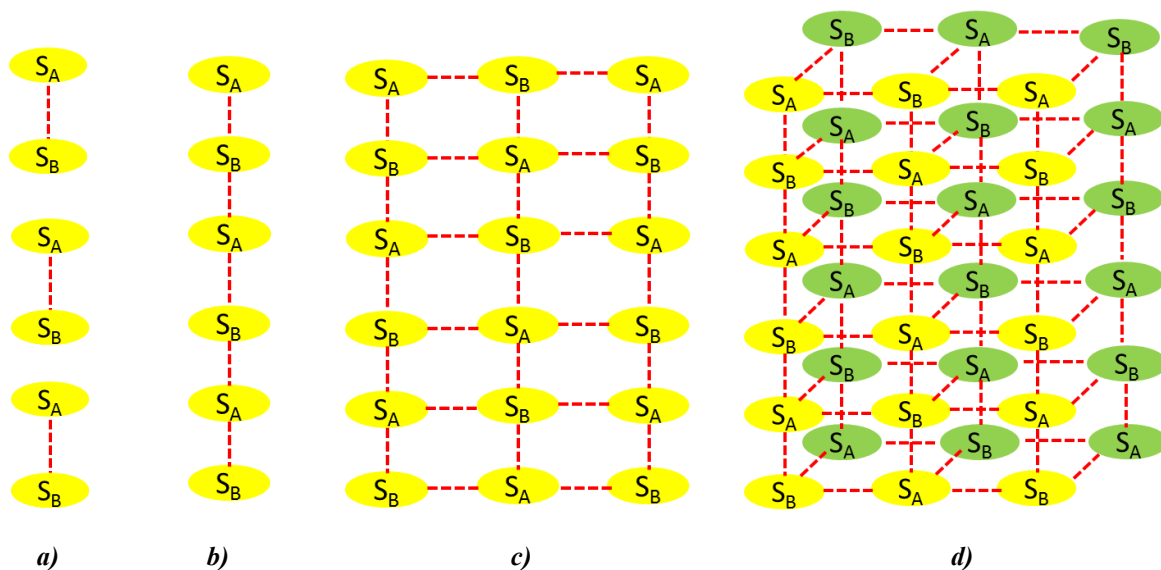
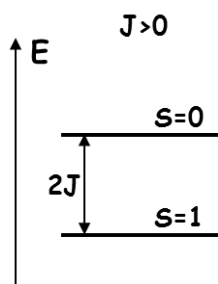


Fig. 11 Vista esquemática de las interacciones magnéticas entre las unidades portadoras de espín que pueden encontrarse en cristales moleculares. a) 0D, b) 1D, c) 2D, d) 3D.

De esta manera, desde un punto de vista microscópico, la causa de la existencia del magnetismo en la materia es la diferencia (desdoblamiento) de energía entre los estados con diferente multiplicidades cuando las unidades portadoras de espín (y por lo tanto, con momentos magnéticos asociados), tales como átomos o moléculas, interactúan entre sí (ver fig. 12). En el caso de moléculas orgánicas, utilizando una visión sencilla del modelo de orbitales moleculares, el desdoblamiento es inducido gracias al solapamiento de los orbitales mono-ocupados (SOMO) de las unidades interactuantes, este tipo de interacciones son identificadas en ocasiones como *magnetismo a través del espacio*, en contraposición a otro tipo de magnetismo llamado *magnetismo a través del enlace*, en el cual las dos unidades interactuantes se encuentran unidas covalentemente por un ligante diamagnético, como en el caso de la interacción Cu-O-Cu, dando lugar a lo que se conoce como *superintercambio*.



Sistema de dos estados

Fig. 12 Desdoblamiento energético de los diferentes estados de espín en un sistema molecular. El caso mostrado corresponde al ferromagnético.

A grandes rasgos, nos podemos formar una imagen de la naturaleza de la interacción de intercambio, la cual, como se ha mencionado anteriormente, da lugar a las propiedades magnéticas macroscópicas de la materia, visualizando a los principios que gobiernan a la interacción entre dos átomos de H para formar una molécula de  $H_2$ . El solapamiento de los dos orbitales  $1s$ , centrados en los átomos  $H_A$  y  $H_B$  a distancias muy grandes da lugar a cuatro estados energéticamente degenerados, resultado de la antisimetrización de las configuraciones:  $1s_A\alpha(1)1s_B\alpha(2)$ ,  $1s_A\alpha(1)1s_B\beta(2)$ ,  $1s_A\beta(1)1s_B\alpha(2)$  y  $1s_A\beta(1)1s_B\beta(2)$ . Tales estados degenerados están igualmente poblados a cualquier temperatura, un hecho que explica el paramagnetismo de un par de átomos  $H_A$  y  $H_B$  no interactuantes; conforme los átomos de H se posicionan más cerca uno de otro, los orbitales  $1s$  de A y B interactúan para formar un orbital molecular enlazante ( $1s_A + 1s_B$ ) y un orbital molecular antienlazante ( $1s_A - 1s_B$ ). Conforme se mueven a distancias más grandes, los MOs (orbitales moleculares) enlazante y antienlazante se vuelven cercanamente degenerados, y de acuerdo a la regla de Hund, el estado basal será el de máxima ocupación orbital y el de más alta multiplicidad, es decir, el estado triplete (T), así en este estado existe un electrón en el MO enlazante y otro reside en el MO antienlazante. , siendo este estado energéticamente repulsivo; se podría tener una situación similar de máxima ocupación orbital, pero con ambos electrones teniendo espines opuestos, esto implica un estado singulete (S) igualmente repulsivo, aunque menos estable que T, de acuerdo a la regla de Hund. Si tratamos de disminuir aún más la distancia entre ambos átomos de H, la diferencia energética entre los MOs enlazante y antienlazante se incrementa, conllevando esto a una configuración de más baja energía con los dos electrones de espín opuesto en el orbital molecular enlazante ( $S_0$ ). Las formas gráficas de estos tres casos pueden verse en la figura 13:

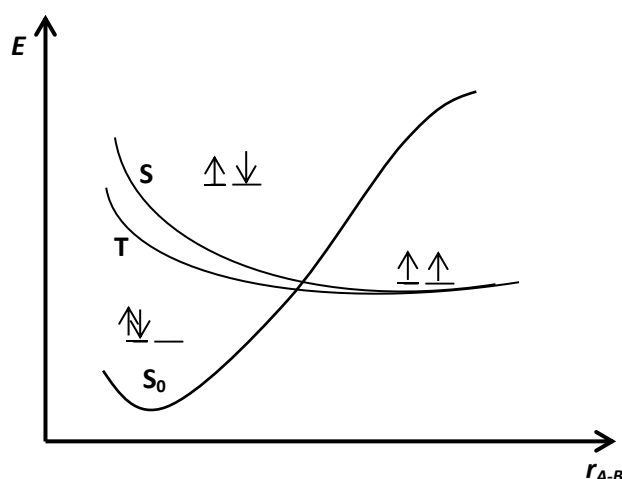


Fig. 13 Curvas energéticas asociadas a estados con multiplicidades y solapamientos orbitales diferentes para el  $H_2$ .



Cuando se trabaja en el diseño de cristales de base molecular que posean propiedades magnéticas, se desea encontrar fragmentos moleculares cuyas curvas tengan las formas de S o T, en tal caso, se tienen interacciones antiferromagnéticas o ferromagnéticas entre los pares de fragmentos, respectivamente. En caso contrario, cuando el estado basal es la curva  $S_0$ , la interacción entre ambos fragmentos sería diamagnética y en consecuencia sin relevancia magnética.

La gráfica anterior puede ser incluso más complejo si se trabaja con unidades moleculares en vez de átomos, así los orbitales que se solapan son moleculares y se encuentran distribuidos sobre muchos átomos [50]. A menudo, dichos orbitales (MOs) presentan nodos entre o sobre los átomos. Algunas teorías cualitativas predicen que estas regiones nodales son orientaciones en donde se pueden inducir posibles interacciones ferromagnéticas [51].

Como se mencionaba anteriormente, se debe evitar que las unidades de radicales formen dímeros unidos covalentemente. Dicha protección puede ser provista gracias a la inserción de grupos voluminosos o que posean diversos pares electrónicos no enlazantes en la molécula del radical. Un buen ejemplo de la última clase es el grupo ONCNO en los nitronil-nitróxidos (conocidos por formar compuestos con propiedades ferromagnéticas), la estructura electrónica de este grupo presenta un centro  $CX_2H$  ( $X = NO$ ) de capa abierta, así como dos grupos NO de capa abierta, teniendo cada grupo NO un electrón en el átomo de O, dos pares no enlazantes sobre el mismo átomo y uno en el átomo de N. La estructura electrónica de este grupo (figura 14) es similar a la del radical  $H_3$ , el cual posee dos electrones en el orbital molecular de enlace (sin nodos) y tiene un electrón en el orbital molecular de anti-enlace (con un nodo en el átomo de H central); como puede observarse, la densidad de espín se encuentra concentrada principalmente sobre los átomos de H de los extremos, de la misma forma que en el caso del radical ONCNO, cuya densidad de espín se encuentra deslocalizada sobre los fragmentos NO laterales. Los cálculos *ab initio* precisos realizados sobre cierto número de nitronil-nitróxidos muestran que dicha topología electrónica es encontrada en la mayoría de estos radicales, aunque puede encontrarse una ligera polarización sobre el átomo central de carbono, la cual es referida como polarización de espín [52].

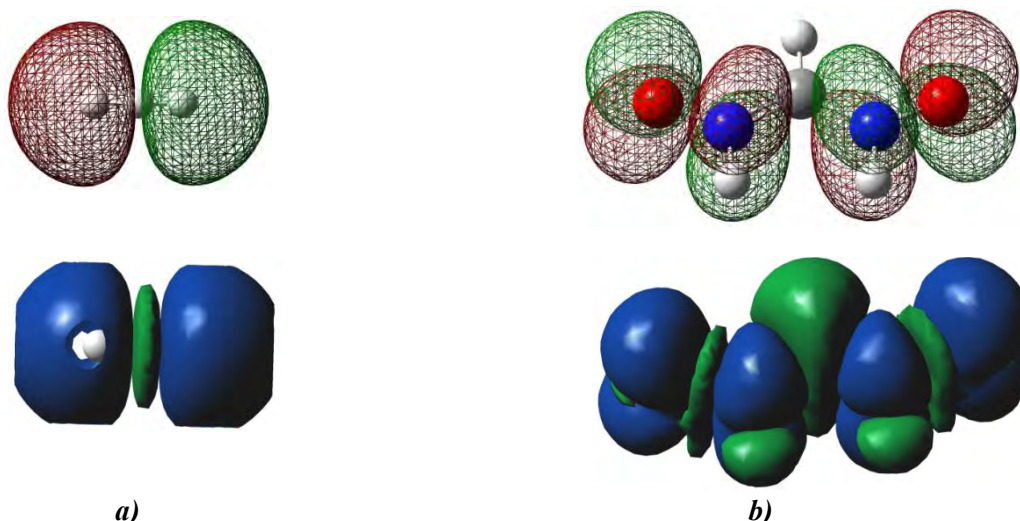


Fig. 14 a) HOMO antienlazante del radical  $H_3$  y densidad de espín. b) HOMO del radical  $OHN-CH-NHO$  cuya densidad de espín está concentrada en los extremos de la molécula.

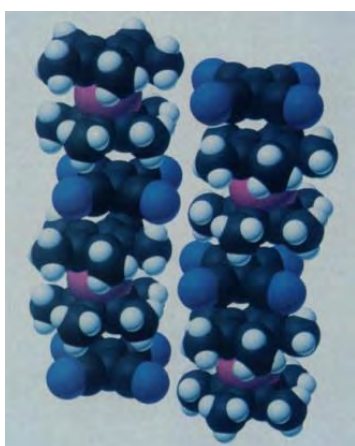
Si se analiza la interacción entre dos grupos  $ONCNO$ , puede verse que la tendencia de dichos grupos de capa abierta a formar un enlace entre ellos, es contrabalanceada debido a las interacciones repulsivas entre los pares electrónicos de los grupos  $NO$ , evitando con esto la formación de dímeros diamagnéticos. Un efecto similar a este es inducido en unidades portadoras de espín que poseen cargas netas del mismo signo (radicales negativos o positivos), en caso de formación del dímero, se tendría un sistema meta-estable, es decir, el mínimo de energía entre ambos fragmentos cargados estaría por encima de la energía de disociación de los fragmentos neutros [53].

De esta forma, al diseñar materiales moleculares con centros portadores de espín, el comportamiento esperado es aquel que permita alinear los espines de las unidades portadoras en forma paralela, es decir, que dicho material se comporte como un ferromagneto. La línea del tiempo de la figura 6, ilustra el desarrollo de esta novedosa rama de la ciencia de los materiales, la cual vio su nacimiento partir de la segunda mitad del siglo XX. En 1963, H. McConell propuso un mecanismo de intercambio magnético en unidades moleculares portadoras de espín [54]; en el año de 1969 se reportó un compuesto puramente orgánico que exhibía magnetismo anómalo, es decir, diferentes comportamientos magnéticos a diferentes temperaturas, entre ellos un tenue ferromagnetismo [55].

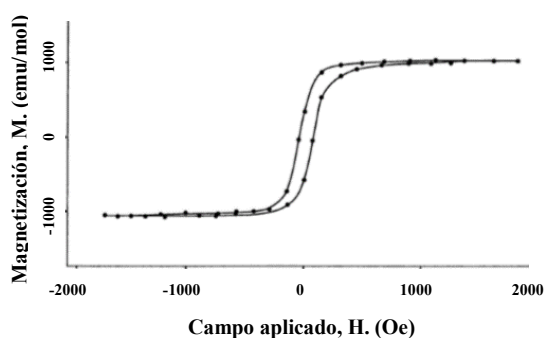
En 1986, Joel Miller y Arthur Epstein reportaron el primer compuesto ferromagnético de base molecular que incorporaba átomos metálicos en su estructura, el  $[Fe^{III}(C_5Me_5)_2]^+[TCNE]^-$  (decametilferroceno-tetracianoetileno) (fig. 15) [56] cuya temperatura de Curie era de 4.8K. A la luz de dichos descubrimientos, se inició unabúsqueda incesante tendiente a encontrar

compuestos moleculares que exhibieran temperaturas de transición mayores. Siguiendo dicho objetivo, se descubrió que los compuestos  $[\text{MnCp}_2]^+[\text{TCNQ}]^-$  y  $[\text{MnCp}_2]^+[\text{TCNE}]^-$  presentan ferromagnetismo con temperaturas de Curie de 6.2 y 8.8 K respectivamente [57].

Es así como en el año de 1991, nuevamente el grupo de Miller y Epstein logra sintetizar el compuesto  $\text{V}(\text{TCNE})_x \cdot \text{y}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  cuya temperatura de transición ( $T_c$ ) excedía la temperatura ambiente ( $> 350\text{K}$ ) (ver fig. 15) [58] (aunque ninguna estructura ha sido reportada a la fecha para este compuesto) representando un gran logro y a su vez reanimando las esperanzas entre la comunidad científica tendientes a sintetizar materiales magnéticos con temperaturas de transición iguales o incluso mayores que la temperatura ambiente.



a)



b)

Fig. 15 a) Estructura de cadena lineal de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{TCNE}]^-$ , b) Curva de histéresis del material a  $T$  ambiental. (Tomado de ref. 57 y 58).

## 1.2.4 Materiales magnéticos moleculares orgánicos

En cuanto al magnetismo de materiales puramente orgánicos, como ya se mencionó líneas arriba, en 1969 se reportó que el compuesto formado por el radical estable galvinoxil (4-[[3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-oxo-2,5-ciclohexadien-1-ylideno]metil]-2,6-bis(1,1)-dimetiletil)fenoxi) presentaba un leve comportamiento ferromagnético con constante de Weiss de 11 K; el interés por materiales magnéticos orgánicos crece durante la década de los ochenta del siglo XX, aunque los resultados favorables en esta área son pocos, y es hasta el año de 1991 que es reportado que el p-nitrofenil nitronil nitróxido es un ferromagneto orgánico con temperatura de transición de 0.6 K, considerado como el primer imán orgánico[44] (fig. 16).

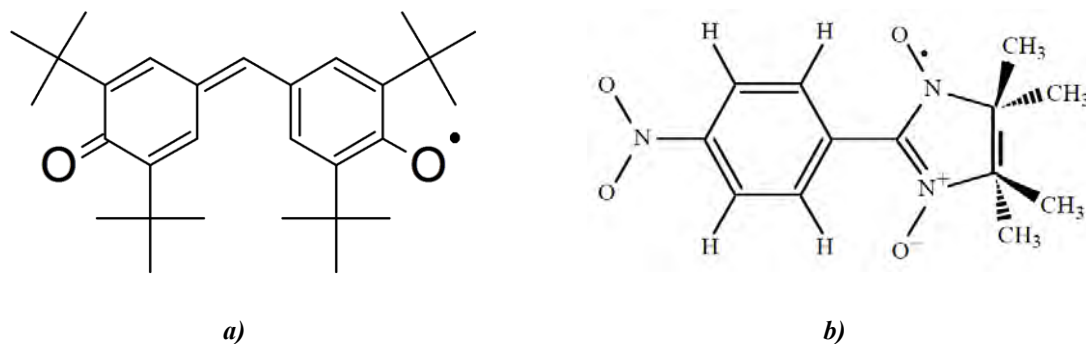


Fig. 16 a) Radical galvinoxil. b) Radical *p*-nitrofenil nitronil nitróxido.

Es así como la década de los noventa del siglo pasado es testigo de un gran crecimiento en la investigación de los materiales magnéticos moleculares, en esta etapa se reportan nuevos materiales moleculares con propiedades magnéticas interesantes incluyendo diferentes clases de compuestos: compuestos puramente orgánicos (incluyendo polímeros), sales de transferencia de carga (organometálicas), cadenas bimetalicas moleculares, complejos de coordinación y cúmulos metálicos moleculares [59].

El desarrollo de materiales ferromagnéticos puramente orgánicos ha impuesto un reto mayor respecto de los materiales moleculares que incorporan iones de metales de transición en su estructura. Por ejemplo, se conocen reportes de observación de comportamiento ferromagnético en muestras de polímeros basados en el poliacetileno, polianilina, a temperatura ambiente e incluso por arriba de esta [60]. Sin embargo, en todos estos casos dichos compuestos no pudieron ser reproducidos, además su caracterización química fue pobre, además que la histéresis observada muestra valores muy pequeños de magnetización de saturación y campo coercitivo.

Luego del reporte de *p*-nitrofenil nitronil nitróxido en 1991, se reportó en 1994 que la fase- $\alpha$  del compuesto HQNN, el cual es un derivado del nitronil nitróxido presentaba ferromagnetismo hasta una  $T_c = 0.5$  K [61]. Sin embargo, en 1993 se anunció el descubrimiento de DOTMDAA (*N,N'*-dioxi-1,3,5,7-tetrametil-2,6-diazaadamantano) con temperatura de Curie de 1.48 K [62], y cuyo orden ferromagnético era 3-D, aunque no mostró histéresis magnética, mientras que en 2001 se reporta el radical  $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{F}_4\text{CNSSN}\cdot$  con temperatura de Curie de 1.3 K [63].

Como podemos darnos cuenta, la mayoría de estos sistemas moleculares orgánicos presentan temperaturas críticas muy bajas 0-2 K, lo que ha supuesto en esta área un reto aún mayor. Aunque, se tienen algunas excepciones, estas incluyen a las sales catión radical  $[\text{C}_{60}][\text{TDAE}]$  (tetrakis-(dimetilamino)etileno- $\text{C}_{60}$ ) con  $T_c = 16.1$  K [64], aunque es más un ferromagneto suave con poco valor práctico, además de  $[\text{BBDTA}]\text{-GaCl}_4$  (BBDTA = benzobis(1,3,2-ditiazolil))

que se ordena como ferromagneto hasta 7 K [65]. Otros ejemplos, incluyen a los radicales neutros, como el ya mencionado birradical basado en nitróxido DOTMDAA (*N,N'*-dioxi-1,3,5,7-tetrametil-2,6-diazaadamantano) el cual se ordena ferromagnéticamente hasta la temperatura de 1.48 K, y el radical ditiadiazolil *p*-NCC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CNSSN se ordena como imán suave a 36 K [66]; estos radicales orgánicos se muestran en la figura 17. Por otro lado, se han obtenido películas delgadas del material polimérico (PVDF)C<sub>60</sub> las cuales exhibieron ferromagnetismo con histéresis medible a temperatura ambiente ( $T_c = 350$  K) [67].

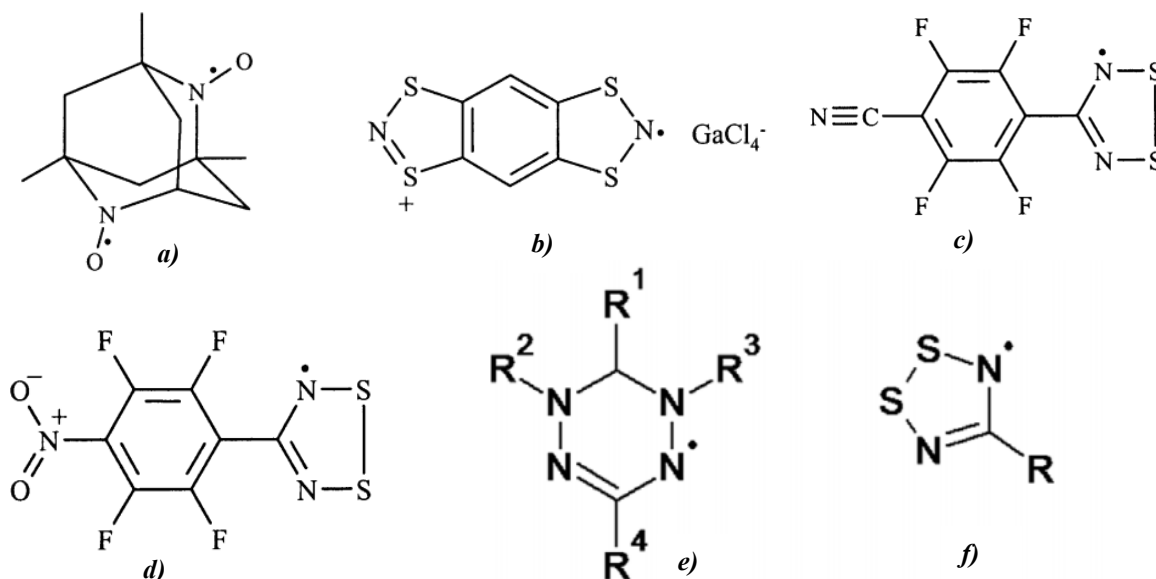


Fig. 17 Algunos radicales utilizados en la síntesis de materiales magnéticos orgánicos. a) DOTMDAA, b) [BBDTA]GaCl<sub>4</sub>, c) NCC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CNSSN, d) *p*-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CNSSN, e) verdazil, f) tiazil.

### 1.2.5 Materiales magnéticos moleculares basados en compuestos de coordinación

Se han desarrollado materiales moleculares magnéticos basados en compuestos de coordinación, estos comenzaron a ser sintetizados a partir de los años 80's del siglo XX. A principios de la década de los noventa, se descubren complejos de metales de transición polinucleares, que mostraban un comportamiento de imanes mono-moleculares (SMMs) [68]. A la fecha, se han reportado una considerable cantidad de compuestos con comportamiento de SSMs (Single Spin Magnets) basados en Mn [69], Fe [70], Ni [71], V [72] y Co [73], o incluso complejos mixtos [74].

El comportamiento esencial de estos sistemas consiste en que presentan una baja relajación de la magnetización, lo cual es debido al efecto combinado de un estado basal de alto espín  $S_T$  y la existencia de anisotropía uniaxial  $D$ . Estos dos efectos crean una barrera de energía  $\Delta = DS_T^2$  entre los estados de bajo y alto espín, la cual lleva a un fenómeno de histéresis con reversibilidad en la magnetización.

Como ejemplos de estos sistemas están el tetrámero de valencia mixta  $Mn_2(III)/Mn_2(II)[Mn_2(III)Mn_2(II)(hmp)_6(MeCN)_4(H_2O)_2](ClO_4)_4 \cdot 2CH_3CN$  ( $hmp = 2$ -hidroximetilpirridina) y el compuesto dimérico de  $Mn(III)[Mn(III)(saltmen)(ReO_4)]_2$  ( $saltmen = N,N'$ -(1,1,2,2 tetrametiletilen) bis(salicilideniminato) (fig. 18). Estos compuestos son prometedores en aplicaciones futuras en el área de electrónicos moleculares [75].

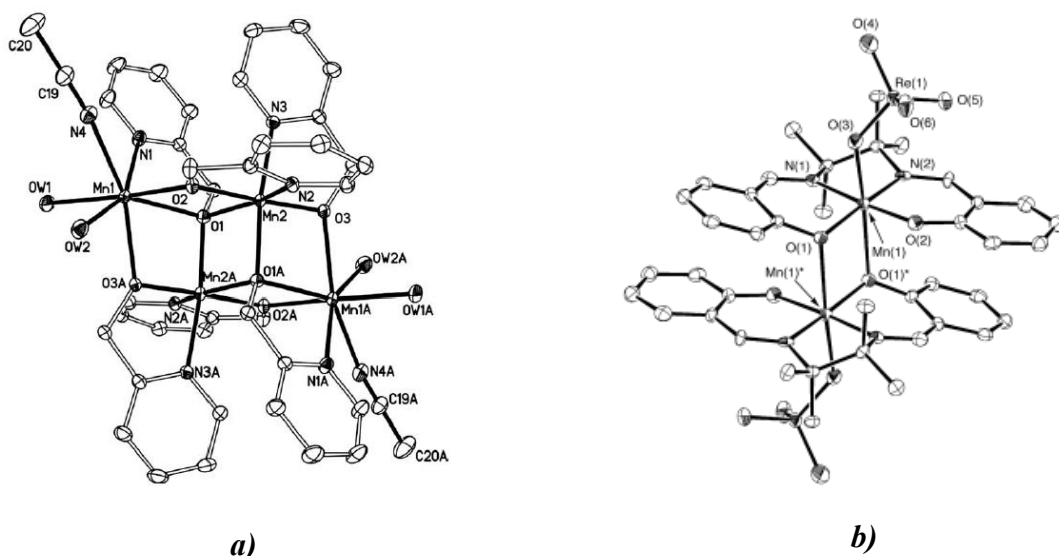


Fig. 18 Estructuras moleculares de a)  $[Mn_2(III)Mn_2(II)(hmp)_6(MeCN)_4(H_2O)_2](ClO_4)_4 \cdot 2CH_3CN$  y b)  $Mn(III) [Mn(III)(saltmen)(ReO_4)]_2$

Por otra parte, el grupo de J. Nishijo ha reportado compuestos con propiedades magnéticas basados en macrociclos de cromo y TCNQ [75c,d]. Los compuestos reportados fueron  $[Cr(ciclam)(C\equiv C-MeEDT-TTF)_2](TCNQ)_3$  ( $MeEDT-TTF = 5$ -metil-4',5'-etileneditiotetrafulvaleno), así como  $[Cr(ciclam)(C\equiv C-6\text{-metoxinaftaleno})_2](TCNQ)_n$  (1,2-dicloroetano) ( $n = 1, 2$ ) NaphOMe = 6-metoxinaftaleno,  $n = 1, 2$ ), los cuales incorporan ligandos de tipo pi, que permiten eficientes interacciones de intercambio entre las unidades de cromo y de TCNQ a través de interacciones de tipo  $\pi-\pi$  (fig. 19).

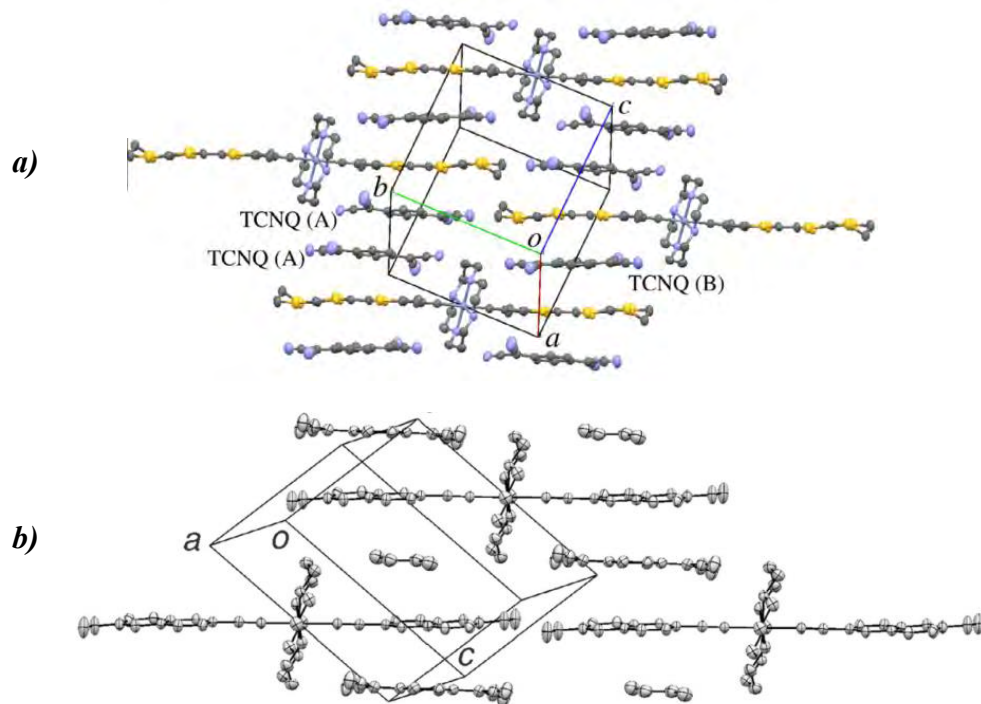


Fig. 19 Estructuras moleculares de a)  $[\text{Cr}(\text{ciclam})(\text{C}\equiv\text{C}\text{-MeEDT-TTF})_2](\text{TCNQ})_3$  y b)  $[\text{Cr}(\text{ciclam})(\text{C}\equiv\text{C}\text{-6-metoxinaftaleno})_2](\text{TCNQ})_1(1,2\text{-dicloroetano})$ .

### 1.3 Propiedades eléctricas de los materiales

#### 1.3.1 Comportamiento eléctrico de los materiales: conductores, semiconductores, aislantes

Hasta antes de los años 50's del siglo pasado, se conocía que los compuestos orgánicos y moleculares en general, se distinguían de sus contrapartes inorgánicas en que estos eran buenos conductores del calor y de la electricidad, así, se tiene a los metales, sus aleaciones y ciertas sales de estos. De manera general y dependiendo de la facilidad con la que dejen pasar la corriente eléctrica en su interior, los materiales pueden clasificarse en una de las siguientes categorías: conductor, semiconductor y aislante.

Los sólidos conductores ofrecen poca resistencia al movimiento de cargas eléctricas, es decir, sus resistencias al paso de la electricidad son muy bajas. Suelen presentar conductividades eléctricas del orden de  $10 - 10^5 \text{ Scm}^{-1}$  a temperatura ambiente. Los mejores conductores eléctricos históricamente conocidos son los metales, por ejemplo, la plata, el cobre, el oro, el hierro, el aluminio, así como sus aleaciones.

Un semiconductor es un material que permite que el movimiento de las cargas eléctricas en su interior se vean menos favorecidas con respecto a los materiales conductores y por lo tanto, ofrecen mayor resistencia al flujo de



corriente eléctrica. Estos materiales suelen presentar conductividades eléctricas comprendidas en el rango de  $10^{-7} - 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  a temperatura ambiental. Los sólidos semiconductores más conocidos son el silicio, el germanio, el cadmio, el selenio, empleándose también en sus formas combinadas.

Asimismo, existe otra clase de materiales llamados superconductores, los cuales muestran resistividad eléctrica de cero a una cierta temperatura, arriba de dicha temperatura, se comportan como conductores eléctricos. De esta forma, el paso de electrones a través de un superconductor por debajo de su temperatura crítica es completamente libre. Además, los superconductores presentan interesantes fenómenos magnéticos característicos.

Finalmente, los aislantes son materiales cuya resistencia al paso de las cargas eléctricas es muy elevada, por lo que sus conductividades eléctricas suelen ser muy pequeñas o nulas. Como ejemplos de materiales aislantes, en su mayor parte tenemos a los compuestos orgánicos, y en general a los sólidos moleculares.

Por otra parte, los conductores se distinguen de los semiconductores en otro aspecto importante, ilustrado en la figura 20; al ir incrementando la temperatura, un semiconductor puede hacerse menos resistivo al paso de la corriente eléctrica y por lo tanto su conductividad eléctrica se incrementa igualmente, sin embargo, con un conductor sucede el fenómeno contrario, es decir, su conductividad eléctrica disminuye conforme se incrementa la temperatura, esto significa que es mejor conductor eléctrico a temperaturas más bajas e incluso puede llegar a ser un superconductor a temperaturas lo suficientemente bajas, en este estado la resistencia eléctrica se ha hecho nula. En consecuencia, un criterio que nos permite discernir si estamos ante un "metal" o un semiconductor es el siguiente: un conductor metálico es aquella sustancia cuya conductividad eléctrica disminuye al aumentar la temperatura. Un semiconductor es aquella sustancia cuya conductividad eléctrica aumenta al hacerlo la temperatura. En el caso de los aislantes, cuando es posible medir su conductividad eléctrica se observa que aumenta con la temperatura, como ocurre en los semiconductores.



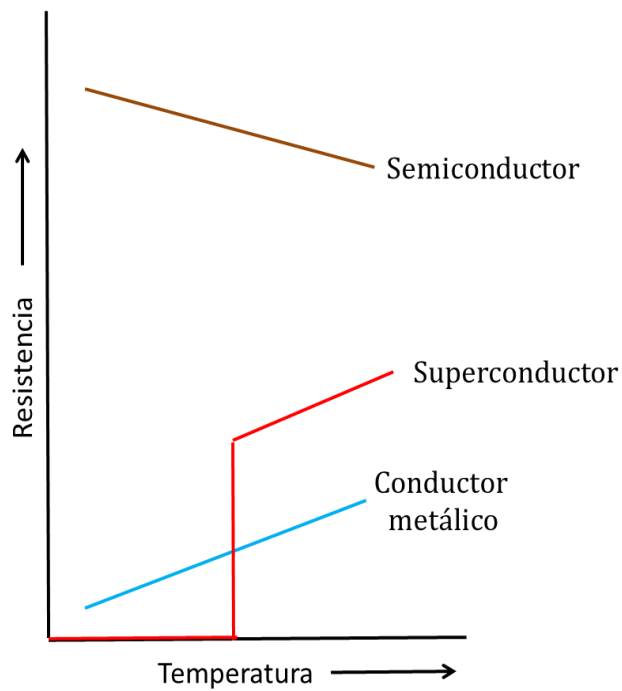


Fig. 20 Variación de la resistencia eléctrica con la temperatura para diferentes clases de materiales conductores de electricidad.

Tabla 1 Conductividades eléctricas de algunos conductores metálicos y semiconductores.

Material	Conductividad eléctrica ( $\text{Scm}^{-1}$ )
<i>Conductores metálicos</i>	
Ag	$6 \times 10^5$
Cu	$5.8 \times 10^5$
Au	$4.5 \times 10^5$
Al	$3.8 \times 10^5$
W	$1.9 \times 10^5$
Fe	$9.9 \times 10^4$
<i>Semiconductores</i>	
Si	$5 \times 10^{-6}$
Ge	0.02
Te	2
Se	$1 \times 10^{-6}$
As	0.03

### 1.3.2 Origen microscópico de los fenómenos eléctricos en los materiales

La explicación de los fenómenos eléctricos en la materia, desde que se comenzó con el estudio de la electricidad en el siglo XVII, desde esa época hasta la actualidad, se sucedieron cambios radicales en la forma de concebir el origen de los fenómenos eléctricos.

El descubrimiento del electrón cambió la forma de concebir a la electricidad, la cual dejó de ser vista como un fluido. Así, a partir del desarrollo de la teoría cuántica y por consiguiente del modelo del átomo, se hicieron esfuerzos por aplicar dicha teoría al estado sólido de la materia, lo cual, posteriormente trajo como consecuencia el “modelo de bandas” aplicable a los sólidos.

La llamada teoría de bandas, explica muchas de las propiedades físicas encontradas en los materiales sólidos, una de ellas es la conductividad eléctrica [76]. Las bases de esta teoría fueron introducidas en 1900 gracias al trabajo del físico alemán Paul Drude, quien estaba intentando explicar la conductividad eléctrica de los metales [77]. Asumiendo que los electrones de valencia de los átomos en un metal eran capaces de moverse libremente a través de toda la pieza metálica, actuando de esta forma como un *gas de electrones libres*, fue capaz de explicar algunas propiedades de los metales. Dicha teoría de Drude, modificada posteriormente en lo que se conoció como *teoría de Drude-Lorentz*, fue sustituida posteriormente en 1928 por el trabajo de A. Sommerfeld, F. Bloch y otros [78], quienes demostraron que la aplicación de la mecánica cuántica a este problema producía una “imagen de bandas”, con muchos detalles finos que llevaron a una explicación completa de las propiedades esenciales de los metales y los semiconductores.

Antes de comenzar la discusión acerca de los aspectos más importantes de la teoría de bandas, se analizarán algunas propiedades presentes en *metales* y *semiconductores*. Es la naturaleza *deslocalizada* de los electrones de valencia, es decir, su habilidad para moverse libremente a través de una pieza de metal o semiconductor, la característica esencial de estas dos clases de materiales. Esto significa que bajo la influencia de un campo eléctrico, dichos electrones al “sentir” la presencia del mismo, pueden viajar a través de toda la pieza del material y concentrarse en determinada área, de forma tal que la energía potencial del sistema se minimiza.

Aunque desarrollada en un principio como una teoría para explicar las propiedades de los metales y los semiconductores, es posible derivar los puntos esenciales de la teoría de bandas a partir de la teoría de orbitales moleculares aplicada a un sólido periódico, entendiéndose la periodicidad como el arreglo regular de átomos en un cristal a distancias fijas. Por ejemplo, la formación de

orbitales moleculares en el enlace entre dos átomos de hidrógeno (Fig. 21). La combinación de dos orbitales atómicos de igual energía, uno de cada átomo de hidrógeno, lleva a la formación de dos orbitales moleculares, uno es el orbital molecular enlazante de más baja energía, mientras que el otro es el orbital antienlazante, el cual tiene una energía más alta respecto del primero. Además, los orbitales moleculares pueden acomodar el mismo número de electrones que los orbitales atómicos de los cuales fueron formados, es decir, dos.

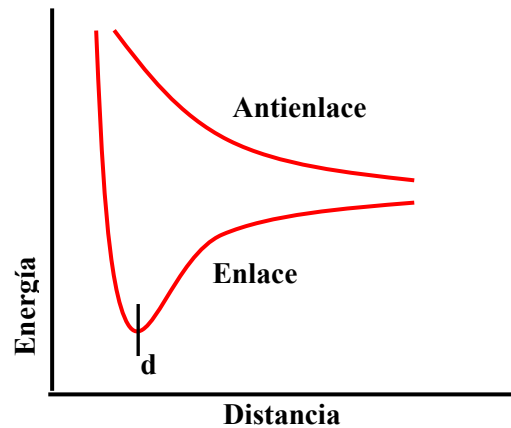


Fig. 21 Energía de los orbitales moleculares de enlace y antienlace de la molécula de  $H_2$ .

Si en vez de dos átomos, se consideran ahora a cuatro átomos, se esperaría encontrar cuatro orbitales moleculares. Extrapolando este planteamiento al enlace atómico dentro de una pieza de metal conteniendo  $10^{23}$  átomos, se encontrarían  $10^{23}$  orbitales moleculares, que conformarían una banda de energía, como se muestra en la Fig. 22. Hay tantos niveles dentro de esta banda, que para efectos prácticos puede ser vista como un continuo. Si la banda tiene un ancho energético de 1 eV, el espaciamiento entre los niveles adyacentes dentro de la misma sería de  $10^{-23}$  eV, una cantidad infinitamente pequeña.

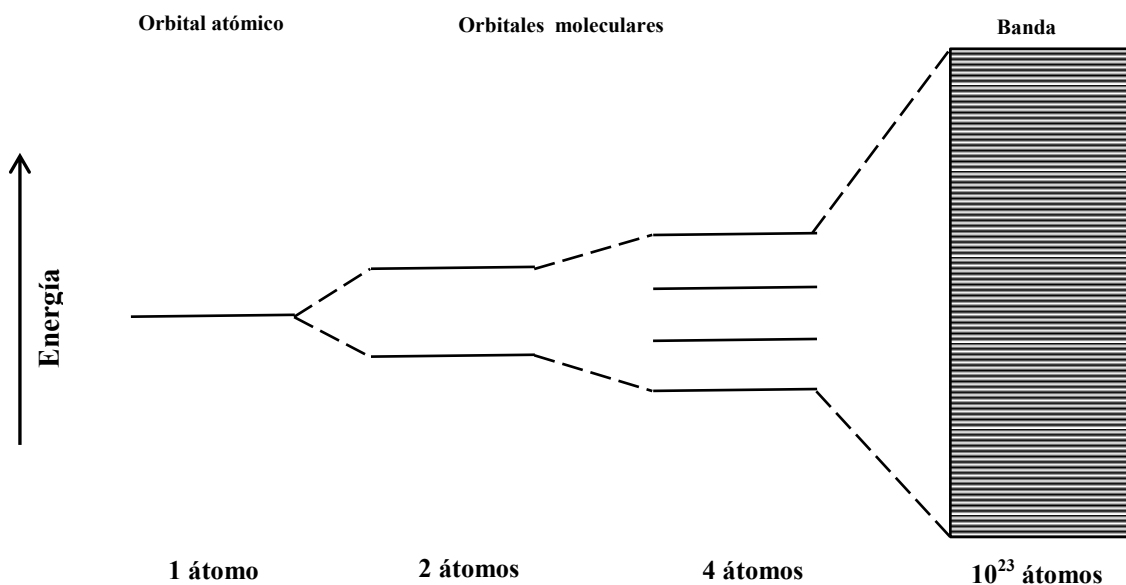


Fig. 22 Conversión de los orbitales atómicos en orbitales moleculares y bandas. 31

El desdoblamiento entre los niveles de energía moleculares depende de la distancia entre los átomos, y debido a la misma condición depende el ancho de las bandas de energía. Así, los orbitales de las capas llenas más internas no tenderán a formar bandas a menos que los átomos se acerquen a distancias muy cortas, por otro lado, los orbitales más externos parcialmente llenos, los cuales están involucrados en el enlace (orbitales de valencia), así como los orbitales vacíos más alto en energía formarán bandas a distancias mucho más grandes. Para el caso de distancias interatómicas típicas, los orbitales no interactúan a excepción de los orbitales de valencia y de más alta energía, los electrones de los orbitales no interactuantes permanecerán localizados en los átomos individuales y no estarán involucrados en la formación de bandas.

Así, en este modelo, se ve a los electrones como si estuvieran deslocalizados, es decir, moviéndose dentro de la pieza de metal como un todo, sin embargo, no son totalmente libres, ya que su movimiento es afectado continuamente por el potencial eléctrico de los núcleos atómicos cargados positivamente, los cuales permanecen fijos en la red periódica del sólido. Es precisamente esta periodicidad de la estructura de los metales y las aleaciones, consistente a menudo de patrones simples basados en el empaquetamiento compacto de esferas lo que lleva a las *funciones de Bloch* como soluciones de la ecuación de onda, ocasionalmente, se aplica el término *orbitales de Bloch* a las bandas.

Al aplicarla a una variedad de sustancias, la teoría de bandas produce dos resultados significativamente diferentes: uno lleva a los metales, el otro a los semiconductores y aislantes. En la Fig. 23 se muestra la estructura de bandas derivada para el litio, dicha estructura está basada en los orbitales 2s y 2p, que son los orbitales de valencia presentes, siendo el último un subnivel vacío, como podemos observar, conforme la distancia interatómica se vuelve más pequeña, los orbitales 2s y 2p se desdoblan en bandas y además dichas bandas se solapan.

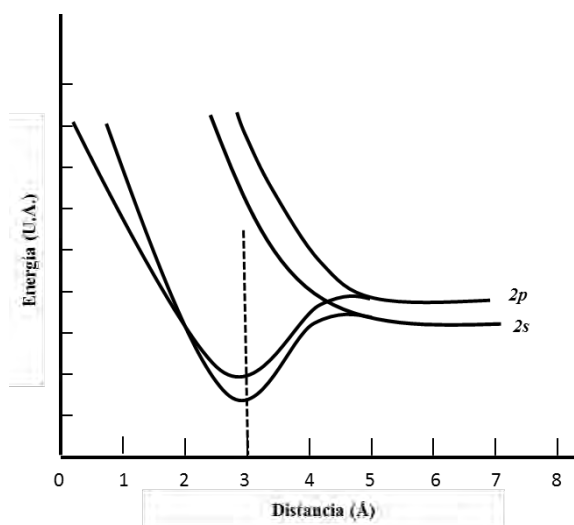


Fig. 23 Ensanchamiento de orbitales en bandas y su solapamiento en litio metálico.

Ya que la configuración del litio es  $1s^2 2s$ , y los electrones más internos no interactúan, habrá un electrón por átomo participando en las bandas de energía disponibles. Los electrones buscarán formar la configuración de más baja energía llenando los estados de más baja energía. Aparejado a la interacción entre las bandas debido al solapamiento, los electrones en el litio metálico tendrán predominantemente carácter  $2s$ , pero con cierta mezcla de carácter  $2p$ , de hecho, hay lugar para albergar a 8 electrones por átomo en la banda combinada  $2s2p$ , sin embargo, solo está presente un electrón por átomo. Esta configuración es la que corresponde a un metal.

Por otro lado, la estructura de bandas del carbono en forma de diamante difiere en un aspecto importante respecto de los metales como el litio. El carbono tiene la configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2$ , y como puede verse tiene cuatro electrones de valencia que participan en las propiedades químicas del mismo, que de igual forma llenan la banda más baja en energía, la cual es llamada *banda de valencia*, mientras que la banda más alta llamada *banda de conducción* está completamente vacía (Fig. 24).

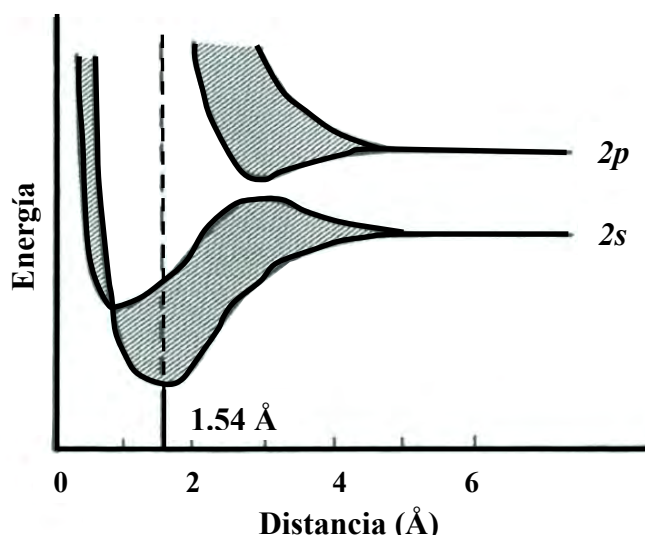


Fig. 24 Estructura de bandas de carbono en forma de diamante.

La interacción entre las bandas  $2s$  y  $2p$  es tal que en la región de traslape hay una “repulsión” entre las bandas, y aparece un espacio o *gap* entre las mismas. Debido a esta interacción, la banda más baja en energía  $1$ , en la región de la distancia de enlace carbono-carbono de  $1.54 \text{ \AA}$  en el diamante, tiene carácter enlazante  $sp^3$ , mientras que la banda más alta, tiene características antienlazantes  $sp^3$ . Cada una de estas dos bandas puede mantener cuatro electrones. Así, el valor de este *gap* para un semiconductor se asigna entre  $0.2 - 4 \text{ eV}$  y para un aislante el valor es  $> 4 \text{ eV}$  [80b].

Por otra parte, en una configuración de bandas el nivel de energía correspondiente a los electrones más altos en energía ( $E_f$ ), es llamado la *energía de Fermi* o el *nivel de Fermi* (Fig. 25). La banda de conducción es llamada así porque permite la conductividad eléctrica y térmica.

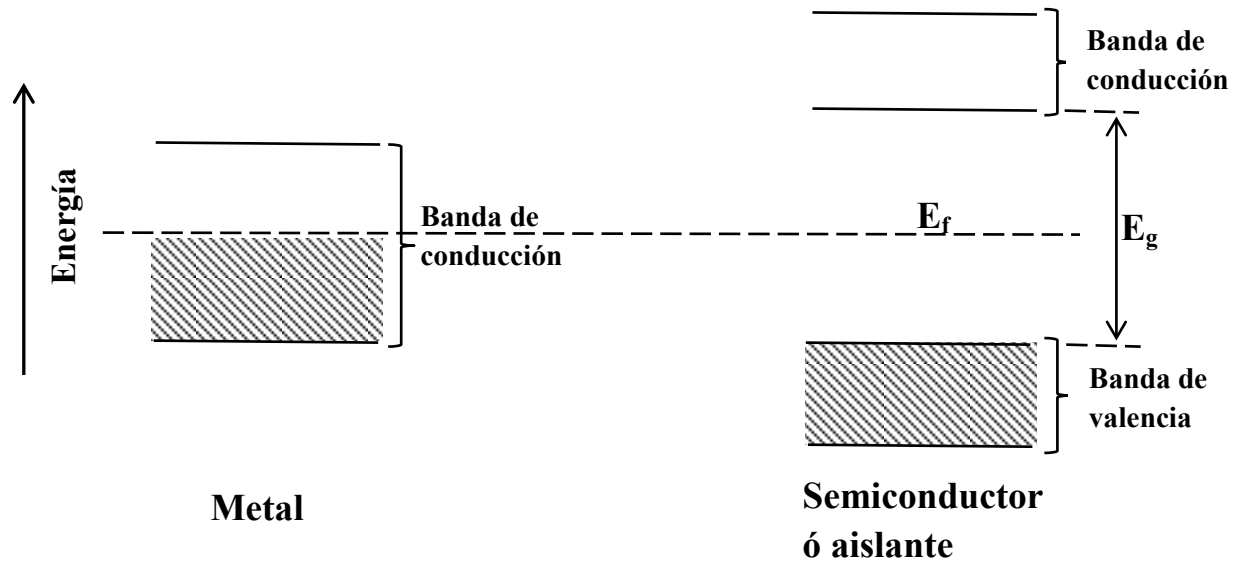


Fig. 25 Configuración de las bandas en un metal y en un aislante o semiconductor.

Los electrones considerados dentro de las bandas en un sólido no están asociados a un sitio específico, ya que tienen probabilidades iguales de estar asociados a cualquier sitio, de esta manera, la función de onda electrónica se encuentra extendida a través de todo el espacio. Además, las bandas de energía no están pobladas uniformemente con niveles que puedan ocupar los electrones. Por ejemplo, el diagrama de densidad de estados para el litio muestra cómo el número de los estados disponibles para los electrones varía con la energía. Por otro lado, el modelo del gas de electrones libres (estadística de Fermi-Dirac) predice una gráfica de tipo parabólico para el diagrama de densidad de estados como se muestra en la figura 26.

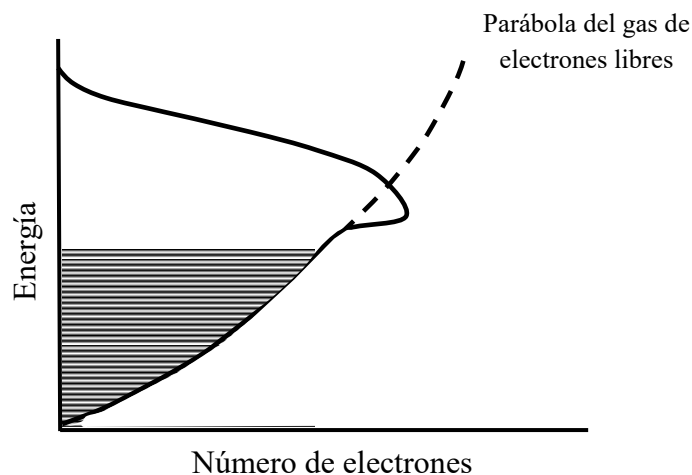


Fig. 26 Diagrama de densidad de estados para litio metálico, mostrando la parábola para un mar de electrones libres.

A temperaturas ordinarias, el movimiento térmico asegurará que algunos electrones se muevan con más energía que otros, así que las superficies de Fermi en los metales se convierten en una región ancha, entonces, por cada electrón que se traslade a un nivel de energía más alto que el nivel de Fermi ( $E_f$ ), permanecerá un *hueco*, esto es, un electrón faltante debajo de  $E_f$ , siendo precisamente el movimiento de estos electrones y huecos lo que explica las excelentes conductividades eléctricas y térmicas de los metales.

En un trozo de metal si se procede a aplicarle un par de electrodos (positivo y negativo), los electrones cargados negativamente serán atraídos hacia el electrodo positivo, mientras que los huecos cargados positivamente se moverán hacia el electrodo negativo; de esta forma, ambas especies conducen la corriente eléctrica.

Si se calienta un extremo de una pieza de metal, se crearán electrones y huecos energéticos adicionales en dicho extremo, conforme los electrones de más alta energía se mueven hacia el extremo frío del metal, portando energía extra consigo, los electrones de más baja energía provenientes del extremo frío se moverán con el fin de llenar el número excesivo de huecos en el extremo caliente.

Conforme la temperatura es elevada más allá de la temperatura ambiente, se forman más pares electrón-hueco, los cuales se espera conduzcan la corriente eléctrica y el calor de manera más eficiente. Este resultado esperado lo considera la "*Ley de Wiedemann-Franz*", la cual predice una conductividad eléctrica de cero a 0 K, y una conductividad proporcional a la temperatura [79]. Sin embargo, estas predicciones no se ajustan a las observaciones y por tanto no son correctas. La razón de ello radica en la existencia de diversos mecanismos de dispersión, los cuales interfieren con el movimiento de los electrones y huecos; a medida que se mueven más rápido, colisionarán más frecuentemente uno con otro así como con los núcleos atómicos en vibración, llevando de esta forma a un incremento en la resistividad eléctrica y un incremento en la conductividad eléctrica conforme se incrementa la temperatura. Ya que la banda de conducción en un metal se encuentra parcialmente ocupada, el número de electrones conductores es por lo tanto, independiente de la temperatura, y la conductividad puede ser reducida por los mecanismos anteriormente descritos.

Por otra parte, en los semiconductores sucede exactamente lo contrario; conforme se incrementa la temperatura de un trozo de semiconductor, la conductividad térmica y eléctrica tienden a incrementarse, esto debido a que la energía de los electrones se va incrementando, de esta forma muchos de ellos tendrán energía suficiente para ser promovidos desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, generándose a su vez pares electrón-hueco que permitirán un incremento en la conductividad eléctrica y térmica.

Ahora bien, la densidad de corriente debida a huecos y electrones es igual al producto de su densidad de carga y velocidades respectivas [80]. La velocidad electrónica promedio es  $-\mu_n \mathbf{E}$  y la velocidad promedio de los huecos es  $\mu_p \mathbf{E}$ , en donde  $\mu_n$  y  $\mu_p$  son las movilidades del electrón y el hueco y  $\mathbf{E}$  es el campo. Por lo cual, la densidad total de corriente eléctrica se puede expresar como:

$$\mathbf{I} = e(n\mu_n + p\mu_p)\mathbf{E} = \sigma\mathbf{E}$$

También se debe observar que  $n$  y  $p$  son los valores instantáneos reales de la concentración de huecos y electrones que no necesariamente son idénticos a las densidades de equilibrio de huecos y electrones  $n_0$  y  $p_0$ . Si las densidades de portadores son las relacionadas con el estado de equilibrio, se tendrá que

$$\sigma_0 = e(n_0\mu_n + p_0\mu_p)$$

es el valor correspondiente de conductividad.

Para un semiconductor intrínseco con densidades de portadores iguales a los valores de equilibrio,  $n_0 = p_0 = n_i$  y la anterior ecuación se convierte en

$$\sigma_0 = en_i(\mu_n + \mu_p) = en_in_p(b + 1)$$

en donde  $b$  se define como la relación entre la movilidad de los electrones y los huecos. Si se usa  $n_i(T) = 2 \left( \frac{2\pi(m_p m_n)^{\frac{1}{2}} kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$ , entonces se puede escribir en la siguiente forma:

$$\sigma = 2e\mu_p(b + 1) \left( \frac{2\pi(m_p^* m_n^*)^{\frac{1}{2}} kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{2kT}}$$

Puesto que la movilidad  $\mu_p$  tiene casi siempre una dependencia de la temperatura que anula en su mayor parte la variación de temperatura  $T^{3/2}$  del término que precede al factor exponencial y, puesto que  $b$  no depende mayormente de la temperatura, la variación anterior de  $\sigma_0$  como una función de  $1/T$  es esencialmente exponencial. De donde, una gráfica semilogarítmica de  $\sigma_0$  en función de  $1/T$  da una línea recta con una pendiente  $\Delta\epsilon/2k$ , y el valor de la banda prohibida  $\Delta\epsilon$  puede determinarse con mucha precisión valorando la pendiente de una gráfica experimentalmente medida de  $\ln\sigma_0$  en función de  $1/T$  en el rango intrínseco.



### 1.3.3 Desarrollo de los materiales moleculares conductores

La investigación dirigida a incorporar propiedades eléctricas a los materiales moleculares ha sido campo recurrente en la investigación de los materiales multifuncionales en los últimos 25 años. Esto ha permitido observar nuevos fenómenos no previstos en esta clase de materiales, raramente encontrados en los materiales de base inorgánica. Así, este campo de investigación es altamente interdisciplinario, envolviendo a químicos, científicos de materiales así como a físicos teóricos y experimentalistas, cuya interacción ha llevado al desarrollo de novedosos e interesantes materiales.

El descubrimiento de compuestos moleculares que presentaban la propiedad de conducir la corriente eléctrica tuvo sus inicios hace 61 años con el reporte del complejo de bromo-perileno, el cual presentaba conductividad  $\sigma = 0.1 \text{ Scm}^{-1}$  a 298 K [81], dando lugar al término "metal orgánico". Después de este primer descubrimiento, se presentó un gran avance en la investigación, estimulado también por la predicción de que la superconductividad también podría encontrarse en sólidos orgánicos a temperaturas relativamente altas (temperatura ambiente) [82]. En el año 1967 se anuncia el descubrimiento del complejo de transferencia de carga, TTF-TCNQ, formado entre el potente aceptor de electrones TCNQ (7,7,8,8-tetracianoquinodimetano) y el potente dador electrónico TTF (tetratiofulvaleno) el cual presentaba conductividad eléctrica de  $10^4 \text{ Scm}^{-1}$  a 59 K [6]. Otro descubrimiento importante por estas fechas fue el de los polímeros orgánicos conductores en 1973, cuando un error en la síntesis de Natta condujo a Shirakawa a la obtención de láminas de poliacetileno que presentaban brillo metálico, las cuales tenían la propiedad de conducir la corriente eléctrica, posteriormente se observó que la conductividad de dichas láminas aumentaba de  $10^{-9}$  a  $500 \text{ Scm}^{-1}$  a temperatura ambiente al exponerlo a fuertes aceptores de electrones como el yodo [83]. Estos materiales se ilustran en la figura 27.

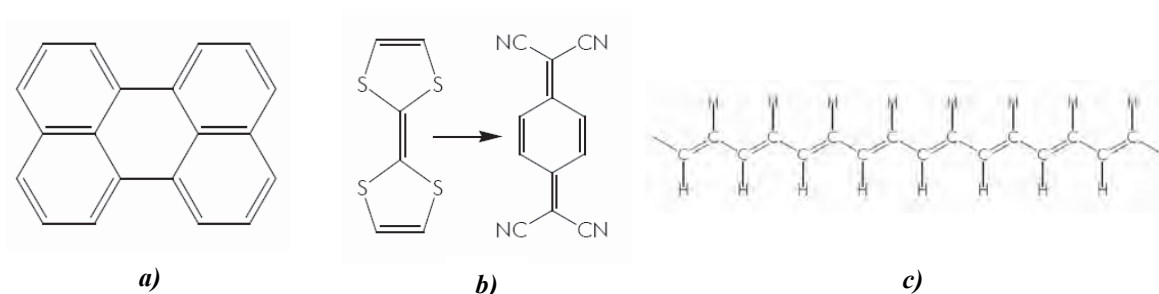


Fig. 27 a) Molécula de perileno, b) complejo de TTF-TCNQ, c) molécula de poliacetileno.

Desde el descubrimiento de los complejos de transferencia de carga (CT) altamente conductores, las sales del tipo anión-radical de TCNQ, así como de los polímeros conductores, han surgido varias propuestas para el diseño de nuevos “metales moleculares” en base a la estructura cristalina y electrónica así como las propiedades presentes en compuestos moleculares anteriormente reportados, por ejemplo, las sales de transferencia de carga y los polímeros conductores tienen muchas características en común desde el punto de vista físico; entre estas: exhiben anisotropía, propiedades cuasi-unidimensionales, es decir, que la conductividad es mucho más grande en una dirección que en las otras; en el caso de los polímeros conductores, la conductividad es más grande a lo largo de la dirección en que crece la cadena, mientras que en las sales CT, la anisotropía está determinada por el apilamiento de las moléculas en la estructura cristalina [82]. Otra característica que tienen en común estos compuestos es que son iónicos en el estado conductor; en el caso de los polímeros la transferencia de carga se da entre la cadena polimérica y un dopante, mientras en el caso de las sales de transferencia de carga, la carga se transfiere desde el donador hacia el aceptor ( $D^+ A^-$ ).

Los compuestos de base molecular con propiedades de conducción eléctrica que se conocen hasta la fecha pueden exhibir dicha propiedad en tres diferentes maneras: semiconductores, conductores y superconductores. Se han tenido que desarrollar modelos que expliquen el origen de tales propiedades, de esta forma, un entendimiento profundo de la materia a este nivel, permitirá esbozar inteligentemente compuestos que presenten una o más propiedades físicas de interés. Siguiendo esta línea, se han previsto numerosos criterios para lograr propiedades de conducción eléctrica en estos sistemas.

Dichos criterios para el caso del estado metálico, se dividen en dos categorías, los cuales fueron tratados por Saito y Ferraris [84]:

#### **Requisitos para la estructura molecular y cristalina:**

- La molécula constituyente responsable del transporte electrónico debe de ser plana en el estado iónico y en el neutro.
- El donador y/o aceptor deben de ser altamente simétricos con el fin de evitar fuertes potenciales aleatorios que pueden hacer aislante al sistema. La presencia de débil desorden electrónico o estructural, en general, no necesariamente destruye el estado metálico e incluso puede ser la fuente de estabilización de la estructura de cadena uniforme.
- El catión (o anión) deben de ser de tamaño relativamente pequeño con el fin de facilitar los efectos de polarización.
- La geometría del aceptor debe de ser tal que los grupos funcionales aceptores de electrones estén localizados en puntos distantes diametrales en la molécula con el fin de mejorar su afinidad

electrónica y minimizar la repulsión Coulómbica de los electrones en el estado doblemente ionizado.

- Dimensiones físicas cercanas para el donador y el aceptor, la cual facilite el empaquetamiento en el cristal. Esto contrario a los sustituyentes voluminosos.
- Los fragmentos de donador y aceptor deben formar apilamientos segregados.
- El espaciamiento entre las moléculas constituyentes en los apilamientos donador-aceptor debe de ser uniforme, lo cual logrará deslocalizar los electrones en una banda metálica sencilla o en bandas parcialmente llenas y vacías que se solapen (semimetal).

### **Requisitos para la estructura electrónica de las moléculas constituyentes y de los complejos:**

- Deben haber electrones desapareados en las moléculas del donador y/o aceptor en el complejo.
- Transferencia de carga incompleta (este criterio será satisfecho con donadores moderadamente fuertes en combinación con aceptores moderadamente fuertes, tales que la diferencia entre sus potenciales redox sean cercanos).
- Mínimo en las energías repulsivas de Coulomb que permitan desestabilizar transiciones hacia un aislante de Mott.
- Polarizabilidad mejorada derivada de la introducción de heteroátomos o átomos pesados.
- Formación de un nuevo sexteto aromático bajo una oxidación o reducción de un electrón y que dicha aromaticidad sea capaz de migrar a través del cristal.
- El momento dipolar de los iones debe de ser pequeño.

La consecución del estado metálico en tales sistemas implica una compleja interacción de muchos factores, muchos de los cuales se prestan a la variabilidad. De entre los puntos mencionados anteriormente, son fundamentales el que la molécula responsable del transporte eléctrico debe ser plana, de que el donador y el aceptor formen apilamientos, espaciamiento uniforme entre D y A, y la presencia de electrones desapareados entre D y/o A. Desafortunadamente, hasta ahora, no se ha podido predecir *a priori* cuáles sistemas cumplirán el segundo y tercer requisito de los anteriores. Adicionalmente, se ha demostrado la necesidad de contar con una transferencia de carga incompleta, si se compara el grado de ionicidad presente en diferentes sales de transferencia de carga puede verse que aquellas que presentan con una transferencia de carga completa, se comportan como aislantes invariablemente.

Algunos ejemplos de moléculas (donadores y aceptores) que permiten obtener las propiedades de conducción eléctrica y que por tanto, cumplen varios de los requisitos anteriormente mencionados se ilustran en las tablas 2 y 3.

Tabla 2 Donadores electrónicos.

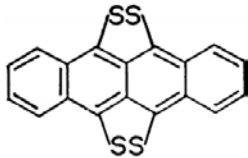
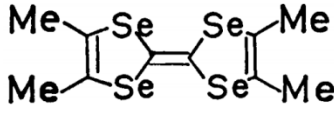
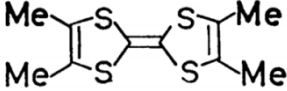
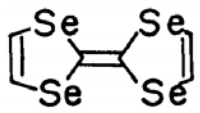
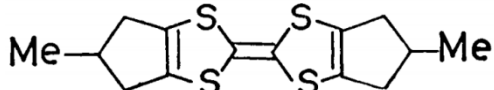
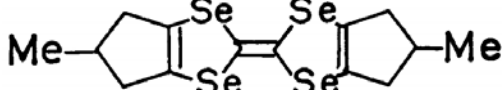
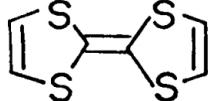
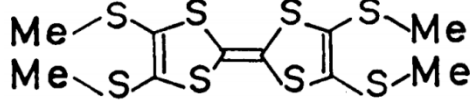
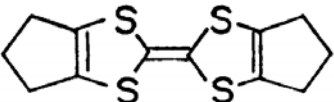
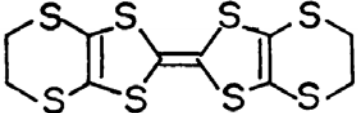
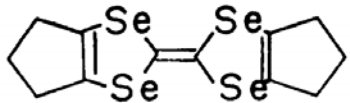
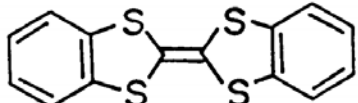
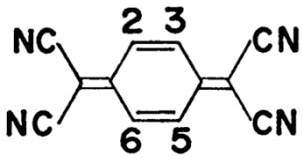
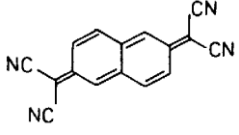
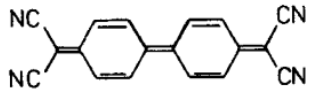
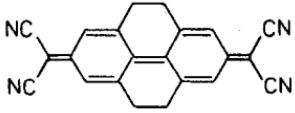

Donadores	
	
	
	
	
	
	

Tabla 3 Aceptores electrónicos.

Aceptores	
	
2,5-(CN) <sub>2</sub>	F <sub>4</sub>
2,5-(Br) <sub>2</sub>	2,5-(Cl) <sub>2</sub>
2,5-(I) <sub>2</sub>	2,5-(F) <sub>2</sub>
2,5- Cl, Me	2,5- Br, Me
	
	

### 1.3.4 Sales de transferencia de carga

Los primeros materiales orgánicos que podían conducir la electricidad como un metal fueron descubiertos en los 60's, específicamente, se trataba de materiales en los que la carga electrónica es transferida entre las moléculas de un donador (como TTF) y las moléculas de un aceptor (como TCNQ) para formar un compuesto de transferencia de carga [4, 85].

En el caso de estas sales, se llega a tener conducción eléctrica debido a que en el estado cristalino, un gran número de moléculas planas pueden apilarse una sobre la otra, lo cual permite que la carga transferida se mueva fácilmente a lo largo del apilamiento formado entre aceptores (A) y donadores (D). En términos de la teoría de bandas de la física del estado sólido, se forma una banda de conducción debido al solapamiento de los orbitales  $\pi$  que se encuentran sobre las moléculas vecinas a lo largo del apilamiento. El llenado

parcial de esta banda con los electrones provenientes de la transferencia de carga del donador hacia el aceptor conlleva a la formación de los niveles metálicos de conductividad observada. Así, las sales de transferencia de carga son metales cuasi-unidimensionales debido a que el solapamiento orbital es mucho más grande a lo largo de los apilamientos entre las moléculas y menor entre esos apilamientos, lo cual hace que la conductividad sea mayor a lo largo de la dirección del apilamiento que en las otras direcciones [82] (ver fig. 28).

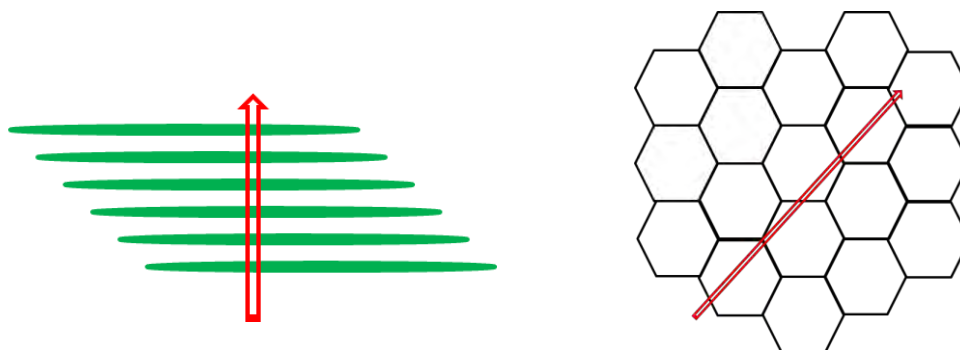


Fig. 28 Esquema de conductividad eléctrica en moléculas, siendo altamente anisotrópicas. El eje de fácil conducción depende de la disposición cristalina de los fragmentos conductores.

A partir de la síntesis de la sal de transferencia de carga TTF-TCNQ en los 60's, hubo un incremento dramático en la investigación sobre metales moleculares. Esta sal presentó una conductividad mucho mayor que las sales de transferencia de carga previamente reportadas. En la siguiente tabla se dan los valores de conductividades eléctricas de algunas de las sales de transferencia de carga del TCNQ:

Tabla 4 Conductividades eléctricas de sales de transferencia de carga, metales y semimetales [4].

Compuesto o elemento	Conductividad ( $\text{Scm}^{-1}$ )
Ag	$6.3 \times 10^5$
Cu	$5.96 \times 10^5$
Si	$5 \times 10^{-6}$
Ge	0.02
TTF-TCNQ	$1 \times 10^4$
Li-TCNQ	$2 \times 10^{-5}$
Na-TCNQ	$3 \times 10^{-4}$
K-TCNQ	$5 \times 10^{-3}$
Cu-(TCNQ) <sub>2</sub>	$2 \times 10^{-2}$
Ag-TCNQ	$8 \times 10^{-5}$
p-FNDA-(TCNQ)	$3 \times 10^{-3}$

La síntesis de nuevas sales de transferencia de carga, permitió que en 1980 se diera a conocer una serie de compuestos del tipo  $(TMTSF)_2X$ , donde TMTSF es tetrametilteraselenfulvaleno y X es un anión inorgánico como  $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $FSO_3^-$ ,  $ReO_4^-$ ,  $ClO_4^-$ . Los descubrimientos más innovadores fueron la presencia de superconductividad a temperaturas bajas, la observación del estado de onda de densidad de espín (SDW), además de transición de fase bajo la aplicación de un campo magnético [86]. Estos materiales tienen transiciones de fase metal-aislante entre 10 y 200 K, pero aplicando cierta presión se vuelven superconductores, con excepción de la sal de  $ClO_4^-$ , que se vuelve superconductora ( $T_c \sim 1.2$  K) a presión atmosférica. Por otra parte, las sales derivadas de  $(BEDT-TTF)_2X$  exhiben superconductividad para el caso en que X =  $ReO_4^-$  y X =  $I_3^-$ , el último tiene  $T_c \sim 2.5$  K a presión ambiente [87].

### 1.3.6 Compuestos de coordinación conductores

Adicionalmente a la presencia de interesantes propiedades magnéticas en los compuestos de coordinación, también es posible encontrar propiedades eléctricas. La idea de la combinación de propiedades magnéticas y de conductividad eléctrica surgió unos 30 años atrás, cuando Alcacer reportó la presencia de ambas propiedades en complejos del tipo  $(perileno)_2[M(mnt)_2]$ , en donde M = Ni, Cu, Pd y mnt = ditiolato de maleonitrilo [88]. Ver fig. 29.

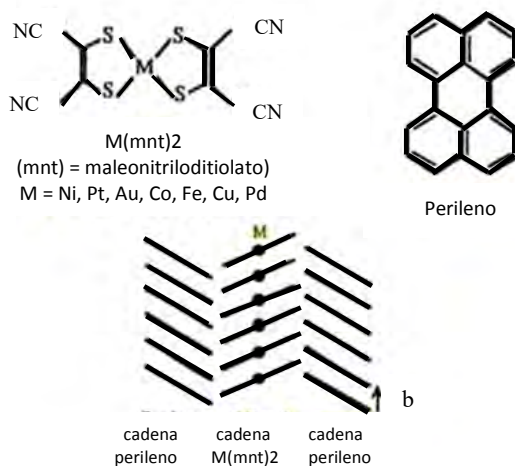


Fig. 29 Familia de los complejos de  $(perileno)_2[M(mnt)_2]$

En este caso, se utilizó al perileno como el medio para proporcionar la parte eléctrica y al fragmento de  $M(mnt)_2$  como el componente magnético. De ese tiempo a la fecha, ha habido numerosos intentos con el objetivo de obtener materiales con propiedades magnéticas y eléctricas acopladas. Por lo que se propuso inicialmente combinar una molécula donadora (como TTF y sus derivados) con un anión paramagnético (halogenuros metálicos, oxalatos

metálicos) o combinar una entidad aceptora (como TCNQ) con un catión paramagnético (como un metaloceno).

Esta estrategia de síntesis ha producido numerosos compuestos que exhiben interesantes propiedades tales como la coexistencia de paramagnetismo (o antiferromagnetismo) y superconductividad [89], o de ferromagnetismo y conductividad metálica [90].

Algunos ejemplos de compuestos de coordinación que han exhibido comportamiento eléctrico *bi* o multifuncional se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 5 Algunos compuestos de coordinación multifuncionales.

Compuesto	Funcionalidad	Ref.
(BEDT-TTF) <sub>4</sub> M[Fe(CN) <sub>5</sub> NO] <sub>2</sub> (M = Na, K, NH <sub>4</sub> , Tl, Rb, Cs)	Conductor, fotocromico	91
(BEDT-TTF) <sub>n</sub> [OsCl <sub>5</sub> NO]	Conductor, fotocromico	92
(BEDO-TTF) <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO]	Conductor, fotocromico	93
(TTF) <sub>7</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] <sub>2</sub>	Conductor, fotocromico	94
(BEST) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO]	Conductor, fotocromico	95
(EDXIY-TTF) <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (X = O, Se)	Conductor, fotocromico	96
{trans-[Ru(ox)(en) <sub>2</sub> NO]} <sub>2</sub> (TCNQ) <sub>3</sub>	Conductor, fotocromico	97
[Fe(abpt) <sub>2</sub> (TCNQ) <sub>2</sub> ]	Conductor, SCO, ST	98
[Fe(acpa) <sub>2</sub> ](TCNQ)	Conductor, SCO, ST	99
[Fe(acpa) <sub>2</sub> ][Ni(dmit) <sub>2</sub> ]	Conductor, SCO, ST	100
[Fe(phen) <sub>3</sub> ][M(dcbdt) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (M = Ni, Au)	Conductor, SCO	101
[Fe(salten)Mepepy][M(dmit) <sub>2</sub> ]·CH <sub>3</sub> CN (M = Ni, Pd, Pt)	Conductor, SCO, ST	102
[Fe(qnal) <sub>2</sub> ][Pd(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> ·(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	Conductor, SCO, ST, efecto LIESST	103
[Fe(HB(pz) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Conductor, SCO, ST	104

SCO = Spin-crossover, ST = Spin Transition, LIESST = Light Induced Excited State Spin Trapping, BEDT-TTF = Bis(etilenditio)tetratiofulvaleno, abpt = 4-Amino-3,5-bis(piridin-2-il)-1,2,4-triazol, acpa = N-(1-acetil-2-propiliden)-2-piridil-metilamina, dcbdt = dicianobenzenoditiolato, phen = fenantrolina, dmit = 1,3-ditiol-2-tion-4,5-ditiolato, salten = 4-azaheptametileno-1,7-bis(salicilideneiminato), qnal = N-(8-quinolil)-2-hidroxi-1-naftaldimina, pz = pirazolil.



## 1.4 Propiedades ópticas de los materiales (luminiscencia)

Hasta hace casi 100 años atrás, las únicas fuentes de “luz” disponibles para iluminar nuestro entorno (incluyendo las fuentes naturales) provenían de la radiación de cuerpo negro. El siglo XX fue testigo de un amplio desarrollo de tecnología basada en materiales capaces de emitir luz visible. Así, la fabricación de lámparas, televisores, monitores, radares, escáneres médicos fueron el resultado de un enorme esfuerzo científico y tecnológico. Los materiales inorgánicos luminiscentes son componentes clave que fueron, son y seguirán siendo prerrequisito para la funcionalidad y creación de numerosos sistemas de iluminación y visualización.

Los materiales luminiscentes (o fósforos) se caracterizan por la emisión de luz con energía más allá del equilibrio térmico. Esto significa que la naturaleza de la luminiscencia es diferente de la radiación de cuerpo negro. La luminiscencia puede presentarse como resultado de diferentes fuentes de excitación, pudiéndose tener a la foto-, electro-, quimio-, termo-, sono-, catodo- o triboluminiscencia. El papel del fósforo es convertir la energía proveniente del estímulo externo en luz visible. Adicionalmente al tipo de excitación, se utilizan otros dos términos para clasificar a los materiales luminiscentes, los cuales están relacionados al tiempo de decaimiento ( $\tau$ ): fluorescencia ( $\tau < 10$  ms) y fosforescencia ( $\tau > 0.1$  s) [105].

La luminiscencia de los materiales inorgánicos se puede tratar dentro de dos mecanismos: luminiscencia de centros localizados y luminiscencia de semiconductores [105, 106].

El primer caso, es ocasionado por transiciones entre los niveles de energía de iones simples (como transiciones *d-d* de  $\text{Cr}^{3+}$  en  $\text{Cr: Al}_2\text{O}_3$ ) o iones complejos (como transiciones de transferencia de carga en  $\text{CaWO}_4$ ). En el caso de los centros luminiscentes, la velocidad de transición está más o menos correlacionada a las reglas de selección mecánico-cuánticas y reflejadas en la intensidad así como en el tiempo de decaimiento de la transición. En este caso, tanto la excitación como la emisión pueden estar localizadas en un centro o separadas una de otra: la excitación sobre un receptor ( $\text{Ce}^{3+}$  en  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ ) es seguida por la emisión en un activador ( $\text{Tb}^{3+}$  en  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ ). Este último fenómeno recibe el nombre de transferencia de energía y es debida a interacciones dipolo-dipolo, multipolo-multipolo o de intercambio [107].

Por otra parte, la luminiscencia de los semiconductores ocurre normalmente, después de haber ocurrido una excitación entre la banda de conducción y la banda de valencia. Este mecanismo está estrechamente relacionado al de la electroluminiscencia, la cual ha recibido un gran interés para múltiples

aplicaciones entre ellas la fabricación de los light-emitting diodes (LEDs). Estos tres casos se ilustran en la figura 30.

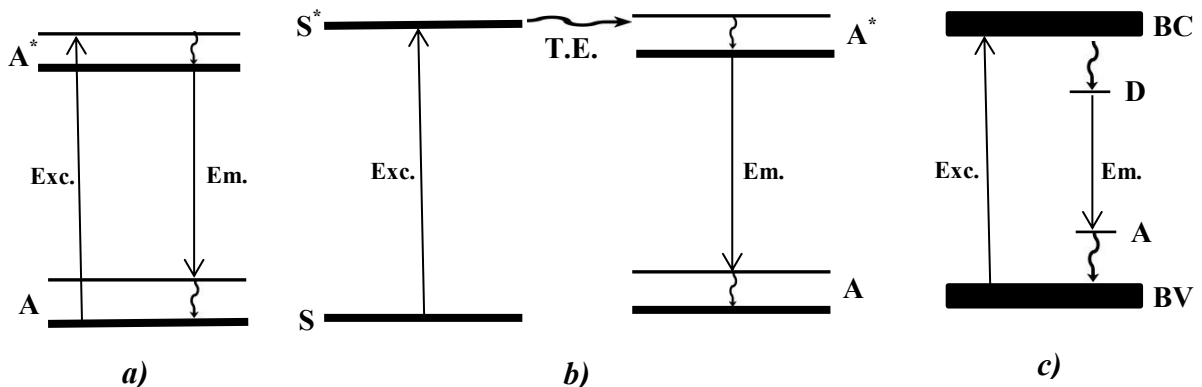


Fig. 30 Esquema que ilustra los procesos físicos de luminiscencia en a), b) centros aislados y c) en semiconductores.

### 1.4.1 Aspectos teóricos de la luminiscencia

Un fenómeno fundamental observado en las mediciones de luminiscencia es conocido como el desplazamiento de Stokes [108]. De acuerdo a este fenómeno, los fotones en una muestra luminiscente son emitidos generalmente con energía más baja que la radiación utilizada para excitarla. Las transiciones ópticas relevantes que llevan a los procesos de absorción y de emisión pueden ser entendidas en el marco de la teoría orbital. La luminiscencia de los iones de metales de transición puede explicarse por medio de la teoría del campo ligante y los diagramas de Tanabe-Sugano [109]. Por otra parte, la luminiscencia de los iones de tierras raras se puede entender a partir de transiciones entre los *eigenestados* del sistema [110]. La transferencia de energía entre centros localizados en materiales luminiscentes fue descrita por vez primera por Förster y Dexter [106, 111]. Además de la teoría orbital, la teoría de bandas (basada en semiconductores) también ha contribuido a la comprensión de las transiciones radiativas, de esta forma, tanto las transiciones banda-banda y aquellas que involucran estados localizados donador y/o aceptor quedan descritas dentro de esta.

La energía absorbida por un sistema puede disiparse en varias formas; emitiendo fotones o en forma de vibraciones. Para entender estos procesos debe tomarse en cuenta primeramente el principio de Franck-Condon [112]. En la figura 31 se han representado los niveles A y G como una función de la coordenada configuracional  $q$ ; cada valor de  $q$  corresponde a una configuración particular de los núcleos en la vecindad del centro de luminiscencia. Durante la absorción de un fotón cuya energía corresponde a la distancia  $\Delta E$  entre G y A, los núcleos permanecen en sus mismas posiciones, y la absorción óptica tiene energía  $h\nu_a$ . Después de la absorción, al no ocupar los núcleos la posición de equilibrio propia del estado excitado, el sistema se moverá gradualmente a la

posición del mínimo de la curva en el punto  $A'$  involucrando la emisión de fonones. El proceso se torna posible ya que la vida media del estado excitado es del orden de  $10^{-8}$  s, comparado a los períodos del orden de  $10^{-13}$  s de las vibraciones de red. El acto de emisión, al igual que la absorción, se da verticalmente, de manera que  $\nu_e < \nu_a$ .

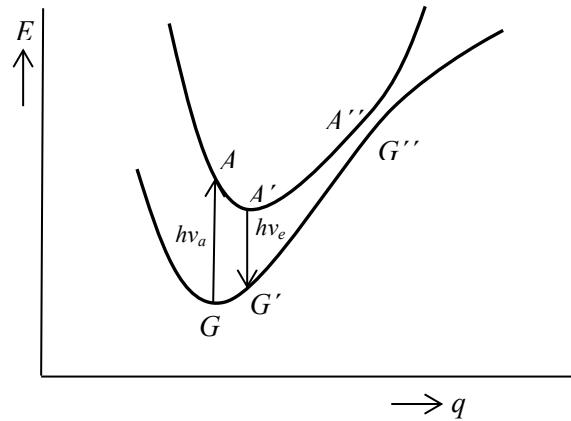


Fig. 31 Energía potencial del estado basal y excitado en función de la coordenada configuracional para una molécula.

Los procesos de fluorescencia y fosforescencia pueden ilustrarse esquemáticamente por medio del diagrama de Jablonski (fig. 32).

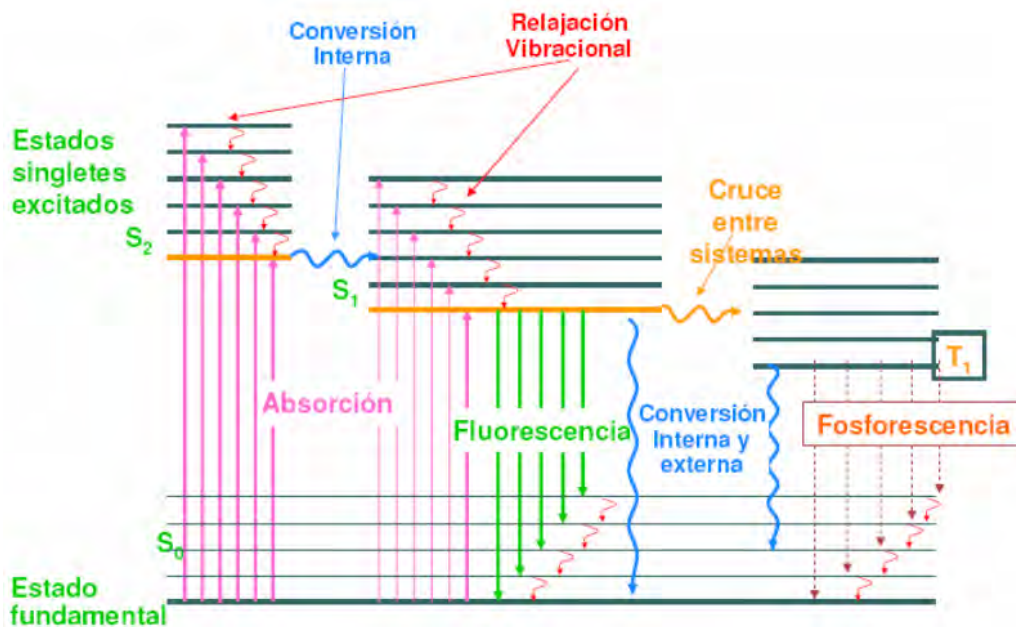


Fig. 32 Diagrama de Jablonski

Por otra parte, un centro excitado en un cristal puede retornar al estado basal sin la emisión de un fotón. Para el caso de materiales no luminiscentes, Seitz propuso un modelo en el cual el retorno al estado basal de un centro excitado

puede lograrse a través de una transición no radiativa [113]. De esta manera, en la fig. 33 se puede ver que el sistema puede moverse después de la absorción desde A hacia A' y cruzar la pequeña brecha hacia el punto G', asociado al estado basal (quizá con la emisión de un fotón de frecuencia muy baja). Así, la energía GA del fotón absorbido se transforma esencialmente en calor, y en consecuencia, en energía vibracional.

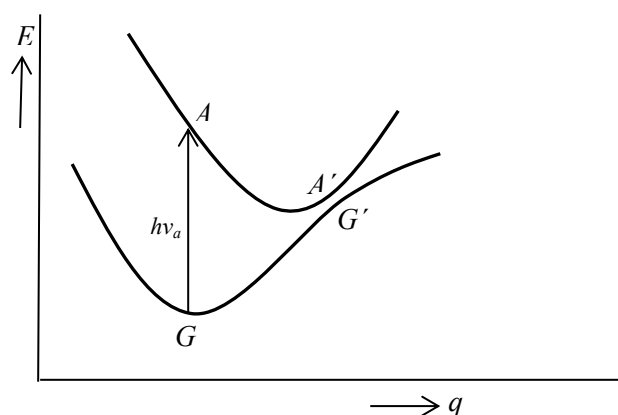


Fig. 33 Energía potencial del estado basal y excitado en función de la coordenada configuracional para una molécula.

### 1.4.2 Propiedades ópticas de Cr(III)

La luminiscencia de Cr(III) se ha conocido por más de 130 años. En 1867, Becquerel describió no solamente el espectro de emisión de muchos sólidos con Cr(III) como centros de impureza, sino que también determinó el tiempo de vida del rubí con un fosforoscopio [114]. En el período de tiempo entre el trabajo de Becquerel y 1940, año en que Van Vleck interpretó el espectro del alumbre de cromo en términos de la teoría del campo cristalino [115], se habían publicado pocos estudios de emisión de Cr(III). Después de la extensión del campo cristalino a la teoría del campo ligante en 1951, se obtuvieron una gran diversidad de espectros de absorción en solución de complejos de metales de transición. El primer reporte de la luminiscencia en un complejo de Cr(III) en 1961 [116], fue seguido rápidamente por estudios en varios laboratorios. El interés en esta área se ha incrementado y la literatura concerniente a emisión de Cr(III) es más extensa que para cualquier otro ion de metal de transición [117].

Los términos que representan los 120 microestados de la configuración  $d^3$  se clasifican como dobletes y cuadrupletes. Los niveles de energía de los iones  $d^3$  en un campo de simetría octaédrica son los siguientes: el nivel basal  $^4A_{2g}$  y los

tres niveles dobles más bajos en energía  ${}^2E$ ,  ${}^2T_{1g}$  y  ${}^2T_{2g}$ , los cuales se derivan de la configuración  $t_2^3$ ; los dos estados cuádrupletes más bajos en energía,  ${}^4T_{2g}$  y  ${}^4T_{1g}$ , los cuales se derivan de la configuración  $t_2^2e$ . Los elementos de  ${}^4A_{2g}$ ,  ${}^2E_g$  y  ${}^2T_{1g}$  son independientes de la fuerza del campo octaédrico  $Dq$ , mientras que las energías de  ${}^4T_{2g}$  y  ${}^4T_{1g}$  son proporcionales a  $Dq$ . Esto puede visualizarse en la figura 34 correspondiente al diagrama de Tanabe-Sugano para una configuración  $d^3$ . La variación de las energías de los estados dobles con el  $Dq$  es pequeña, sin embargo, la energía de  ${}^2E_g$  depende de la repulsión interelectrónica.

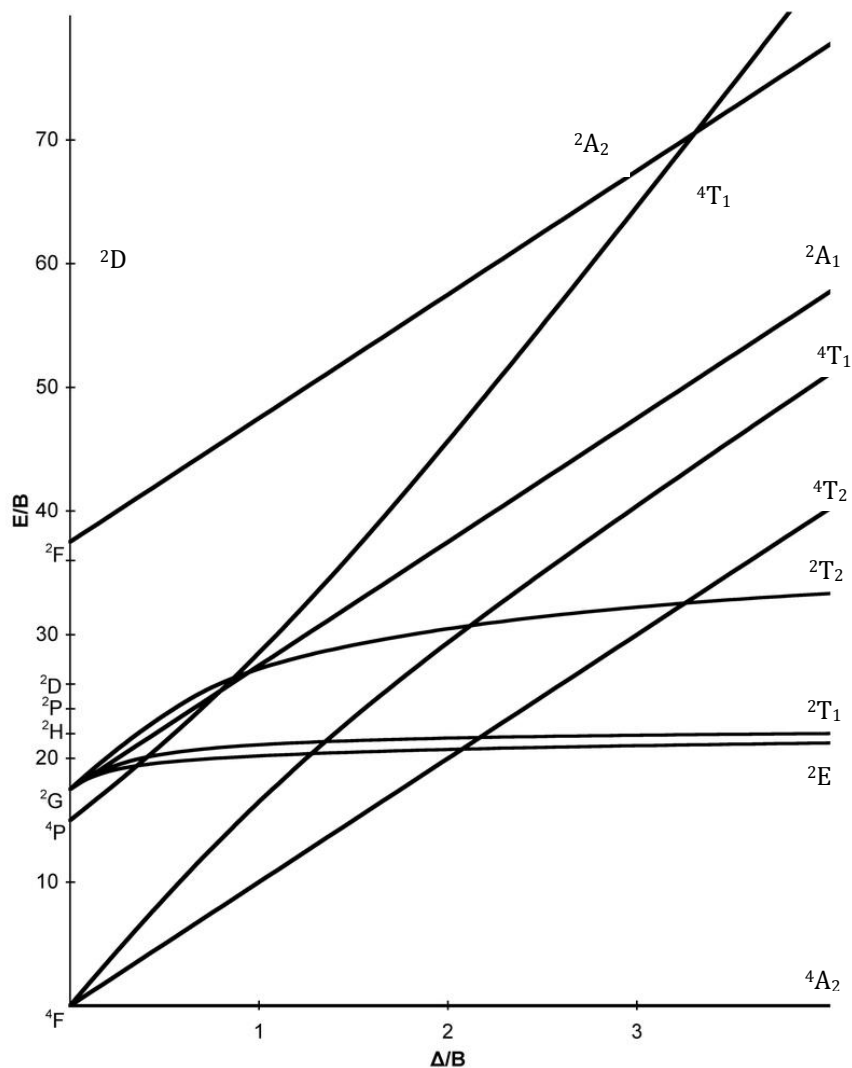


Fig. 34 Diagrama de Tanabe-Sugano para una configuración  $d^3$ .

El espectro de absorción consiste típicamente de dos bandas anchas permitidas por espín:  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  y  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ . En algunas ocasiones puede observarse una tercer banda correspondiente a  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(t_2^2e)$ , sin embargo, esta transición es oscurecida a menudo por las bandas de transferencia de carga más intensas. Las pequeñas bandas prohibidas por espín se deben a las

transiciones intraconfiguracionales ( $t_2^3$ ),  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ ,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ ,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ . No obstante, cuando se tienen ligantes con sistemas electrónicos  $\pi$  deslocalizados, aparecen bandas relativamente intensas a bajas energías y ocultan algunas de las bandas de absorción d-d propias del metal.

Al considerar la emisión radiativa de los complejos metálicos, debe tenerse en cuenta lo siguiente: que la emisión sea originada del nivel excitado más bajo o de aquellos niveles en equilibrio térmico con él [118]. En complejos octaédricos y trigonales, la emisión en el límite de baja temperatura será  ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  (fluorescencia) y  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  (fosforescencia), dependiendo de la magnitud del  $Dq$ .

Para el caso de ligantes donadores de nitrógeno,  ${}^2E_g$  se encuentra invariablemente debajo de  ${}^4T_{2g}$  y la emisión dominante es de tipo fosforescente en complejos  $CrN_6$ . Con grupos halógenos coordinados, el  $Dq$  es suficientemente pequeño como para hacer de la fluorescencia la emisión principal en  $CrCl_6^{3-}$  y  $CrF_6^{3-}$  a 87 K [119]. En el caso de complejos tipo  $CrO_6$  las emisiones pueden ser fluorescentes o fosforescentes, por ejemplo, en  $Cr(H_2O)_6^{3+}$  el nivel  ${}^2E_g$  se encuentra ligeramente debajo de  ${}^4T_{2g}$ , debido a que los niveles  ${}^2E_g$  y  ${}^4T_{2g}$  están cercanos cuando  $Cr^{3+}$  se encuentra rodeado por seis oxígenos, el carácter de la emisión es muy sensible a las distancias Cr-O en cristales iónicos. Así, en el rubí  ${}^4T_{2g}$  está  $2300\text{ cm}^{-1}$  arriba de  ${}^2E_g$  y solo se da la transición  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ , mientras que en esmeralda el nivel  ${}^4T_{2g}$  se encuentra  $400\text{ cm}^{-1}$  debajo de  ${}^2E_g$  y la emisión dominante es fluorescente [120].

Tabla 6 Complejos de Cr(III) con ligantes amínicos a bajas temperaturas.

Complejo	$\Delta E \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$	Ref.
<i>trans</i> -[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	13.9	121
<i>cis</i> -[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	14.2	122
<i>trans</i> -[Cr(ciclam)(NCS) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	14.6	123
<i>trans</i> -[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup>	15.0	121
<i>trans</i> -[Cr(en) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup>	14.9	124
<i>trans</i> -[Cr(ciclam)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup>	14.8	125
<i>cis</i> -[Cr(ciclam)F <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	14.6	125
<i>trans</i> -[Cr(ciclam)Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	14.3	125
<i>cis</i> -[Cr(ciclam)Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	14.2	125

*en* = etilendiamina

### 1.4.3 Propiedades ópticas de TCNQ

Se ha investigado acerca de las propiedades ópticas de TCNQ y de sus complejos desde los años 60's del siglo pasado, década en la que cobró un amplio interés debido a las múltiples propiedades que presentaban sus sales metálicas y orgánicas [126]. El espectro de fotodesprendimiento en fase gaseosa de TCNQ, mostró fuertes absorciones en alrededor de 3.1 eV y 1.2 eV [127], el cual se asemeja al espectro de TCNQ<sup>-</sup> en solución [128]. La banda de más baja energía, la cual es ancha (1.2 – 2.2 eV), proviene de una transición  $\pi^2 1\pi^{*1} \rightarrow \pi^1 1\pi^{*2}$ . Los niveles energéticos mostrados en la fig. 35 etiquetados como D<sub>0</sub>, D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> son los estados dobles del anión y S<sub>0</sub> y T<sub>1</sub> el estado basal y primer estado excitado del TCNQ neutro, respectivamente. La transición D<sub>0</sub> → D<sub>2</sub> en 3.1 eV es una excitación externa que promueve el electrón  $1\pi^{*1}$  al orbital  $2\pi^*$ .

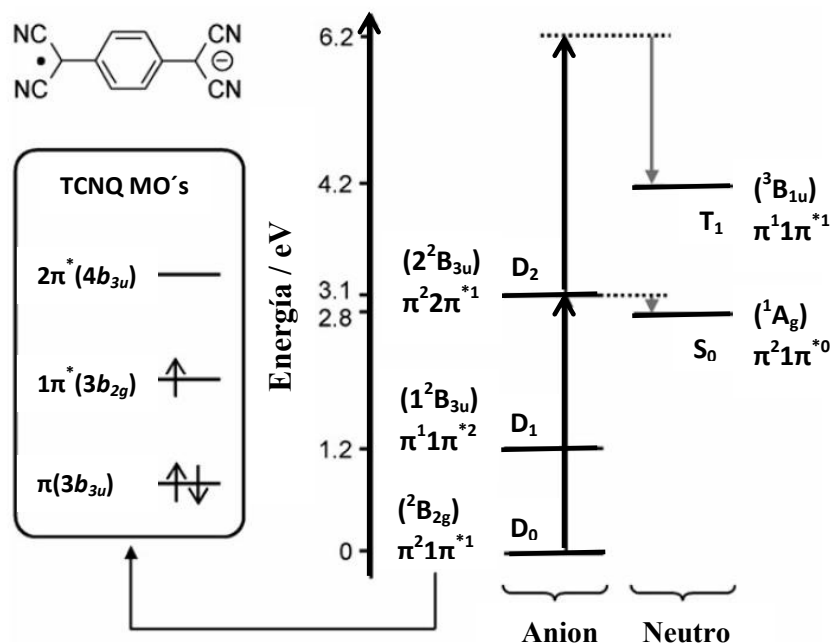


Fig. 35 Diagrama de niveles de energía de TCNQ<sup>-</sup> y TCNQ<sup>0</sup>. (Tomado de ref. 129).

Los procesos de relajación involucran transiciones no radiativas. En base a estudios fotoelectrónicos, se ha concluido que la población del estado excitado es transferida directamente al estado basal a través de un proceso de conversión interna [129]. Inmediatamente después de darse la conversión interna, el TCNQ<sup>-</sup> en su estado D<sub>0</sub> está altamente excitado vibracionalmente, y la energía es redistribuida a través de los modos vibracionales de la molécula.

De forma que se presenta un acoplamiento Franck-Condon entre los estados  $D_1$  y  $D_0$  particularmente fuerte (fig. 36).

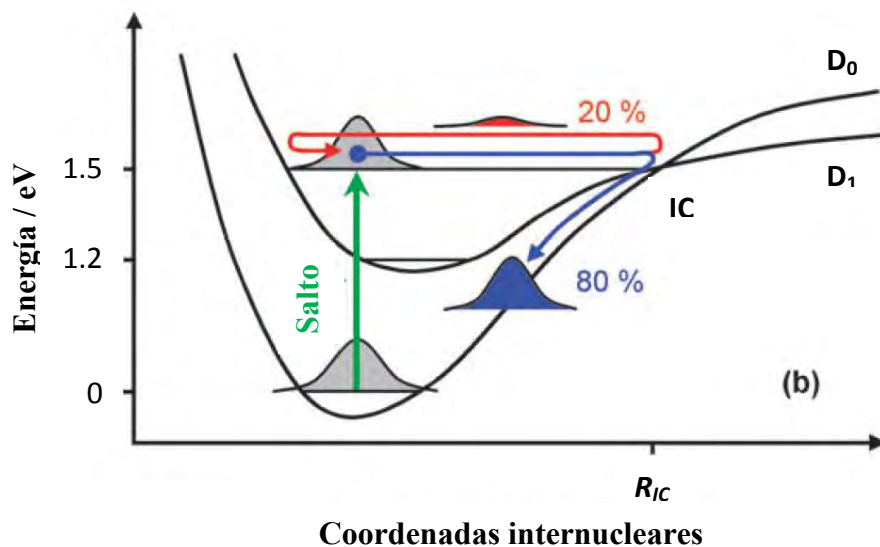


Fig. 36 Curvas de energía potencial de los estados basal  $D_0$  y excitado  $D_1$  de TCNQ- que muestra la conversión (líneas roja y azul) de la energía absorbida (línea verde) a 1.5 eV.  $R_{IC}$  es la geometría a la cual puede ocurrir dicha conversión. (Tomado de ref. 129).



# CAPÍTULO 2

## Objetivos

### 2.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar compuestos de coordinación de Cr(III), TCNQ y el macrociclo ciclam.

### 2.2 Objetivos particulares

- Obtener *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]TCNQ y *trans*-[Cr(*ciclam*)(TCNQ)<sub>2</sub>]Cl.
- Caracterizarlos mediante análisis elemental y técnicas espectroscópicas como infrarrojo, ultravioleta-visible, resonancia paramagnética electrónica y en caso de obtener monocristales, caracterizarlos estructuralmente mediante difracción de rayos-X de monocristal.
- Caracterizarlos magnéticamente mediante la susceptibilidad magnética vs temperatura y la magnetización vs el campo magnético aplicado.
- Determinar su resistencia eléctrica a temperatura variable.
- Obtener la luminiscencia de los compuestos.
- Efectuar estudios teórico-computacionales con el fin de explicar los fenómenos observados en los compuestos sintetizados.

# CAPÍTULO 3

## Parte experimental

El desarrollo experimental del proyecto se efectuó en tres etapas principales: síntesis de los compuestos de partida y de los productos deseados, caracterización de los productos obtenidos, y mediciones de las propiedades de interés.

En la primera etapa se sintetizaron y caracterizaron las materias primas que servirían como compuestos de partida en la síntesis de los productos deseados. Los compuestos de partida sintetizados fueron: *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl, *trans*-[Cr(*ciclam*)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl y Li-TCNQ. Asimismo, las reacciones efectuadas entre los compuestos de Cr<sup>+3</sup> y la sal de Li-TCNQ dieron como resultado cuatro compuestos: *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]TCNQ [1] y *trans*-[Cr(*ciclam*)(TCNQ)<sub>2</sub>]Cl [2], *trans*-[Cr(*ciclam*)(TCNQ)<sub>2</sub>] [3] y *trans*-[Cr(*ciclam*)(DCNQE)<sub>2</sub>]OH [4].

Posteriormente, se caracterizaron los productos obtenidos valiéndose de técnicas como el análisis elemental, la espectroscopia de infrarrojo, análisis termogravimétrico, espectroscopia UV-visible, absorción atómica, espectroscopia de resonancia paramagnéticas electrónica (RPE) y la difracción de rayos-X de monocristal, por medio de la cual pudieron ser comprobadas las fórmulas propuestas así como el conocimiento de las estructuras de los compuestos en el estado sólido.

Finalmente, se procedió a la etapa de mediciones de las propiedades físicas de interés, entonces se realizaron los siguientes experimentos: mediciones de las propiedades magnéticas, mediciones de las propiedades eléctricas y mediciones de luminiscencia. En esta última etapa cabe mencionar la realización de cálculos *ab-initio* que permitieron explicar el origen de las propiedades macroscópicas de nuestros sistemas.

### 3.1 Técnicas empleadas

Se usaron diferentes técnicas para conocer la composición elemental y estructura de los nuevos compuestos.

#### 3.1.1 Análisis Elemental

Se llevaron a cabo en un equipo *Analyzer Perkin Elmer CNHS/O serie II modelo 2400* y se obtuvieron los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno con un estándar de cistina, en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

#### 3.1.2 Espectroscopía de infrarrojo

Se obtuvieron espectros en el infrarrojo medio ( $4,000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) por reflectancia en un espectrofómeto FT-IR por reflectancia ATR modelo *Spectrum 400 Perkin Elmer*, en la USAI de la Facultad de Química de la UNAM.

#### 3.1.3 Difracción de Rayos-X de monocristal

Se efectuaron los experimentos de difracción de rayos-X de monocristal a 123 K con un difractómetro *Bruker Smart Apex CCD* ( $\lambda_{\text{Mo}} = 0.71073 \text{ \AA}$ ) en el Instituto de Química de la UNAM. La resolución de las estructuras así como la salida de datos se realizaron utilizando el software SIR97 y refinadas por medio de SHELX97 [130], los átomos diferentes a hidrógeno se refinaron anisotrópicamente, mientras que los átomos de hidrógeno de los enlaces C-H se colocaron en posiciones calculadas geométricamente usando un modelo de montaje ( $0.95\text{\AA}$ ).

#### 3.1.4 Absorción Atómica

Los experimentos de absorción atómica se realizaron en un Espectrómetro de Absorción Atómica marca *Perkin Elmer* modelo 3100 en la Facultad de Química de la UNAM. Los estándares utilizados fueron Continuing Check Verification Standard 1, Solution A marca *High Purity Standards* en una matriz 4 %  $\text{HNO}_3$  + TR HF y pureza de 99.98 % – 99.9999 %.

### 3.1.5 Resonancia Paramagnética Electrónica

Los espectros de RPE se obtuvieron en un equipo *Bruker Elexys E500* en la USAI de la Facultad de Química de la UNAM, los experimentos se hicieron en banda-X (9.4 GHz) y 100 KHz de modulación usando un resonador ER-4102ST a temperatura ambiente, los espectros fueron evaluados por medio del software de Bruker.

### 3.1.6 Análisis termogravimétrico

Los estudios termogravimétricos (TG/SDTA) se hicieron empleando una termobalanza *Mettler Toledo* modelo *TGA/SDTA 851<sup>e</sup>*, mientras que para la calorimetría diferencial de barrido (DSC) se empleó un equipo *Mettler Toledo* modelo *DSC1/700* en la USAI de la Facultad de Química de la UNAM. En ambos casos se utilizó un estándar de referencia de Indio (In).

### 3.1.7 Espectroscopía electrónica

Fueron obtenidos los espectros de los compuestos por reflectancia difusa en estado sólido por medio de un espectrómetro de UV-Visible marca *Varian Cary-5000* en la Facultad de Química de la UNAM. Las muestras fueron preparadas colocando el compuesto en una placa de cerámica y fijándolo con un cubre objetos.

### 3.1.8 Mediciones de las propiedades magnéticas

Se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente por medio de una balanza de susceptibilidad magnética de Evans modelo *Johnson-Matthey* en la Facultad de Química de la UNAM. Las muestras, previamente molidas, fueron empacadas perfectamente en tubos delgados de cuarzo. El equipo fue calibrado utilizando un estándar de referencia de  $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$ . Los momentos magnéticos fueron calculados de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\text{Momento magnético experimental: } \mu_{\text{ef}} = 2.84 \sqrt{\chi_{\text{g}}^{\text{M.C.D.T}}}$$

y comparados con los valores obtenidos teóricamente:

$$\text{Momento magnético teórico: } \mu_{\text{ef}} = 2\sqrt{S(S+1)}$$

[136]

También, se efectuaron mediciones magnéticas usando un *magnetómetro MPMS* (Magnetic Properties Measurements System) en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, en el cual se determinó la susceptibilidad magnética en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K bajo un campo aplicado de 5 T, así como mediciones magnéticas isotérmicas de magnetización a campo variable en un rango de  $\pm 5$  T a 2 K.

### 3.1.9 Mediciones de las propiedades eléctricas

La resistencia eléctrica fue medida en función de la temperatura en un intervalo de (254-298) K por el método de dos puntas para una barra de  $1 \text{ mm}^2 \times 1 \text{ cm}$ . La muestra se colocó en un portamuestras de fabricación casera; las lecturas de la resistencia eléctrica se efectuaron por medio de un multímetro marca *Hewlett Packard* modelo 3478 A y la temperatura se tomó con un equipo marca *LakeShare* modelo 330. Los datos fueron tomados y graficados utilizando un programa de adquisición de datos creado en *LabView*. Los electrodos utilizados fueron de cobre, los cuales se pegaron a la muestra con pasta de plata. Estas mediciones se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

### 3.1.10 Mediciones de las propiedades ópticas (luminiscencia)

Los espectros de emisión en el estado sólido se obtuvieron con un espectrofotómetro *InVia* acoplado a un microscopio *Leica*, con una  $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm a temperatura ambiente. Las mediciones fueron realizadas en la *Université de Montréal, Département de Chimie*.

### 3.1.11 Cálculos teóricos

Se efectuaron cálculos de estructura electrónica utilizando teoría de funcionales de la densidad (DFT), siendo B3LYP el funcional empleado, así como el conjunto de base 6-311+g(d,p). Se empleó el paquete de software Gaussian-09 [131]. Las corridas se llevaron a cabo en la supercomputadora "Miztli" como parte del programa de supercómputo de la UNAM. La visualización de los vectores y estructuras moleculares se hizo con el visualizador GaussView 5.0.

## 3.2 Síntesis de las materias primas y de los productos nuevos

Se describe a continuación los reactivos empleados así como las técnicas utilizadas en la síntesis de los compuestos de partida y de los nuevos compuestos sintetizados.

### 3.2.1 Reactivos

A continuación se enlistan los reactivos utilizados para la realización de este trabajo, así como sus propiedades físicas, los cuales se emplearon sin purificación posterior.

#### 3.2.1.1 Líquidos

*Alcohol etílico absoluto, etanol anhidro* ( $CH_3CH_2OH$ ). T.E. = 78.3 °C, P.M. = 46.07 g/mol,  $\rho^{25^\circ} = 0.793$  g/ml. Merck.

*Acetonitrilo* ( $CH_3CN$ ). T.E. = 82 °C, P.M. = 41.05 g/mol,  $\rho^{25^\circ} = 0.8$  g/mol. Aldrich.

*Alcohol metílico* ( $CH_3OH$ ). T.E. = 64.5 °C, P.M. = 32.04 g/mol,  $\rho^{20^\circ} = 0.79$  g/ml. Merck.

*Agua desionizada* ( $H_2O$ ). T.E. = 100 °C, P.M. = 18 g/mol,  $\rho^{25^\circ} = 1$  g/ml.

#### 3.2.1.2 Sólidos

*Cloruro de cromo anhidro* ( $CrCl_3$ ). T.F. = 1152 °C, P.M. = 158.3 g/mol. Aldrich 98%. Es un sólido violeta, higroscópico, insoluble en agua, metanol, etanol.

*Ciclám, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano* ( $C_{10}H_{24}N_4$ ). T.F. = 184 – 186 °C, P.M. = 200.3 g/mol. Aldrich 98%. Es un sólido blanco, higroscópico y soluble en agua, etanol, metanol, acetonitrilo.

*Zinc granulado* ( $Zn$ ). T.F. = 692.7 °C, P.M. = 64.4 g/mol. Aldrich 99.8%.

*Mercurio* ( $Hg$ ). T.F. = -39 °C, P.M. = 200.6 g/mol. Aldrich 99.8%.

*Yoduro de litio* ( $Lil$ ). T.F. = 446 °C, P.M. = 133.8 g/mol. Aldrich 98%.

*TCNQ, 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano* ( $C_{12}H_4N_4$ ). T.F. = 290 °C, P.M. = 204.2 g/mol. Aldrich 98%. Es un sólido verde, soluble en acetonitrilo, metanol, etanol,

## 3.2.2 Síntesis de las materias primas

### 3.2.2.1 Preparación de la amalgama de Zn/Hg.

Se midieron 5 g de zinc granulado, el cual se añadió posteriormente en un vaso de precipitados; luego, al mismo le fueron añadidos unos 10 ml de mercurio, dicha mezcla fue agitada vigorosamente con un agitador de vidrio hasta que la mayor parte del zinc se había disuelto en el mercurio. Seguidamente se le añadieron 50 ml de una disolución de  $H_2SO_4$  (1:4), y se mantuvo así hasta que la mayor parte de los gránulos de zinc se disolvieron en el ácido. La amalgama obtenida se filtró y se lavó con agua y acetona.

### 3.2.2.2 Síntesis de *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl

Se sintetizó de acuerdo a procedimientos ya publicados [132]. Se disolvieron 1.4 g (7 mmol) de ligante ciclam en 300 ml de etanol seco. Fueron colocados 1 g (7 mmol) de  $CrCl_3$  junto con 3 g de amalgama de Zn/Hg dentro de un dedal en un dispositivo Soxhlet. El sistema, fue purgado con  $N_2$  y mantenido a reflujo por 24 h. Se filtraron la mezcla de reacción y el precipitado obtenido, el cual se lavó con etanol, recuperándose (62.9%). El filtrado se concentró a la mitad de donde se recuperó otra parte del compuesto. El compuesto se recrystalizó con 1M HCl. Anal. Calc.  $C_{10}H_{24}N_4Cl_3Cr$ , (%): C, 33.48; H, 6.74; N, 15.62; encontrado: C, 34.24; H, 6.12; N, 15.13.

### 3.2.2.3 Síntesis de *trans*-[Cr(*ciclam*)( $H_2O$ )<sub>2</sub>]Cl

Se obtuvo de una manera similar a la técnica empleada para la síntesis de *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl. Fueron disueltos 1.4 g (7 mmol) de ligante ciclam en 300 ml de etanol seco. Posteriormente se añadieron 1 g (7 mmol) de  $CrCl_3$  junto con 3 g de amalgama de Zn/Hg en un dedal dentro de un dispositivo Soxhlet. Seguidamente, se purgó el sistema con  $N_2$  y se mantuvo a reflujo por un tiempo de 24 h. Una vez pasado ese tiempo, se dejó en reposo la mezcla de reacción a temperatura ambiente por 48 h durante este tiempo se observó un cambio de color en la solución de púrpura-violáceo a naranja-salmón. Esta solución se concentró hasta observar un precipitado del mismo color, el cual fue recuperado (70%) por filtración y lavado con etanol. Anal. Calc.  $C_{34}H_{32}N_{12}ClCr$ , (%): C, 37.09; H, 8.72; N, 17.30; encontrado: C, 38.10; H, 8.21; N, 16.95.

### 3.2.2.4 Síntesis de Li-TCNQ.

Fue sintetizado de acuerdo a la técnica reportada por Melby, Harder, et.al. [4a]. Fueron disueltos 4.02 g (0.03 mol) de Lil en 20 ml de acetonitrilo, luego se disolvieron 2.04 g (0.01 mol) de TCNQ en 200 ml de acetonitrilo. Posteriormente, se agregó la disolución de Lil dentro de un matraz seguida por la de TCNQ, el sistema fue purgado con N<sub>2</sub> y mantenido a reflujo por un lapso de 40 min. El precipitado morado oscuro se filtró, se lavó con acetonitrilo y se recuperó (79.3%). Anal. Calc. LiC<sub>12</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, (%): C, 68.27; H, 1.91; N, 26.54; encontrado: C, 67.21; H, 1.74; N, 25.59.

### 3.2.3 Síntesis de los compuestos nuevos

#### 3.2.3.1 Síntesis de 7,7,8,8-tetracianoquinodimetanato de *trans*-dicloro-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]TCNQ·H<sub>2</sub>O [1].

Se disolvieron 0.3587 g (1 mmol) de *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl en la mínima cantidad de agua, a dicha disolución se le añadieron algunas gotas de una disolución concentrada de LiOH caliente, entonces, la disolución, rosa originalmente, cambió a color naranja. Por otra parte, se disolvieron 0.4222 g (2 mmol) de LiTCNQ en 200ml de una mezcla 2:1 de acetonitrilo/metanol, dicha disolución fue posteriormente mezclada en un matraz con la de *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl tratada con LiOH. El sistema fue purgado con N<sub>2</sub> y calentado por 4 h. La mezcla de reacción se enfrió y filtró (aunque no se observó precipitado) el filtrado entonces, fue dejado a evaporación lenta durante varios días. De éste, se obtuvieron cristales color morado intenso, los cuales fueron lavados con agua fría y recuperados. Anal. Calc. C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cr, (%): C, 48.44; H, 5.35; N, 20.54; Cr, 9.53; encontrado: C, 49.68; H, 5.18; N, 20.63; Cr, 8.71. Rend.: 65 %.

#### 3.2.3.2 Síntesis de cloruro de *trans*-di(7,7,8,8-tetracianoquinodimetano)-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): *trans*-[Cr(*ciclam*)(TCNQ)<sub>2</sub>]Cl [2].

Fueron disueltos 0.7644 g (4 mmol) de LiTCNQ en 150 ml de una mezcla 2:1 de acetonitrilo/metanol. Posteriormente, se disolvieron 0.6494 g (2 mmol) de *trans*-[Cr(*ciclam*)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl en la mínima cantidad de agua, después se le añadieron 2 gotas de disolución de LiOH concentrado caliente, no observándose cambio aparente en el color original de la disolución (naranja-



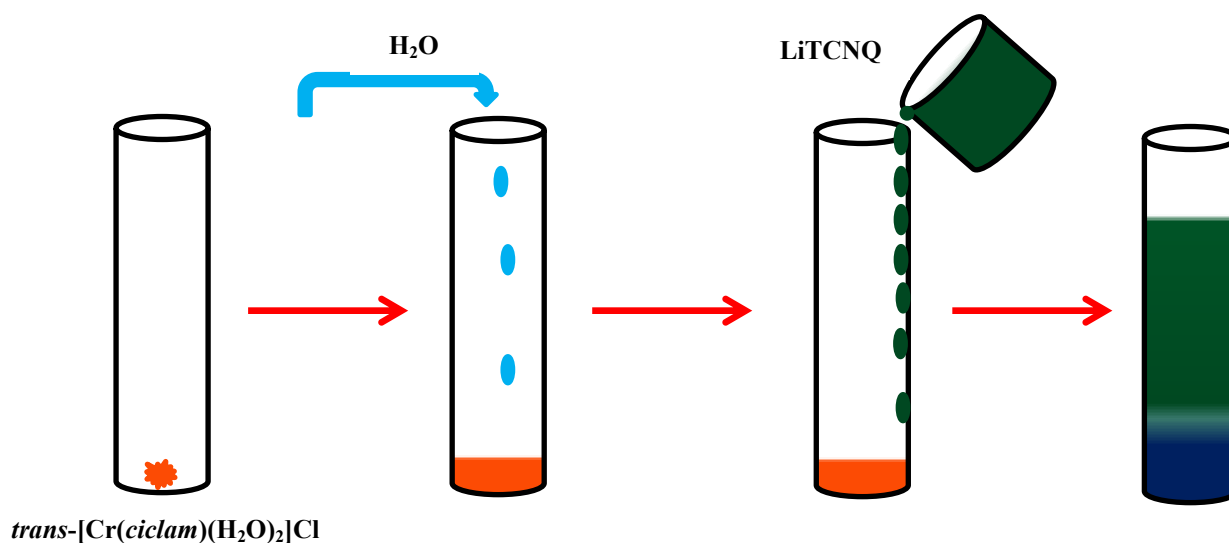
## Parte experimental

rojizo). Se agregó la disolución de *trans*-[Cr(ciclam)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl a un matraz de tres bocas y posteriormente la de Li-TCNQ. El sistema fue purgado con N<sub>2</sub> y posteriormente se mantuvo a reflujo por un tiempo de 4 h. La mezcla de reacción cambió de color verde bandera originalmente a color azul. Luego, se dejó enfriar en hielo por 15 min y se filtró obteniéndose un sólido color morado, el cual se lavó con acetonitrilo, etanol y agua. Anal. Calc. C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>12</sub>ClCr, (%): C, 58.66; H, 4.63; N, 24.14; Cr, 7.47; encontrado: C, 58.97; H, 4.61; N, 23.81; Cr, 5.10. Rend.: 25%.

Por otra parte, el compuesto *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)<sub>2</sub>]Cl (2) mostró ser prácticamente insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos y en agua, a excepción de DMSO y piridina; sin embargo, en éstos presenta cambios de color conforme transcurre el tiempo. Por lo que las opciones para tratar de obtener cristales del complejo recrystalizándolo eran mínimas. En vista de tal situación, se decidió efectuar una síntesis en frío del complejo que permitiera obtener cristales directamente de la mezcla de reacción. El procedimiento empleado fue el de síntesis por difusión, el cual consiste en colocar dos soluciones de los reactivos en un recipiente que permita que se vayan mezclando paulatinamente, que reaccionen y que finalmente se obtengan cristales de compuesto deseado. Para ello se siguió el método de cristalización por difusión:

Se preparó una disolución de 0.06494 g (0.1 mmol) de *trans*-[Cr(ciclam)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl en la mínima cantidad de agua, añadiendo primero el compuesto dentro de un tubo de ensayo de 20 ml y posteriormente se le fue agregando el agua lentamente hasta observar que se hubo disuelto completamente (disolución naranja). A dicha disolución se le añadió una gota de disolución hirviendo de LiOH concentrado, no observándose cambio alguno en el color. Posteriormente, se fue añadiendo en forma muy lenta una disolución color verde de 0.07644 g (0.35 mmol) de LiTCNQ en 15 ml de acetonitrilo/metanol (2:1). Al entrar en contacto las disoluciones de ambos reactivos, se observó un cambio de color súbito, al pasar de color naranja a morado en forma de suspensión. Se terminó de añadir el resto de disolución de LiTCNQ, quedando dos fases en el tubo de ensayo, la de abajo, color morado y la de la parte superior color verde intenso. El sistema se dejó a evaporación lenta y al cabo de un mes y medio se observó la presencia de cristales de tamaño considerable, los cuales se recuperaron y se estudiaron.

## Parte experimental



Esquema 1 Procedimiento de la síntesis por difusión.

De esta reacción de cristalización, se encontraron dos diferentes tipos de cristales, los cuales fueron estudiados y analizados por difracción de rayos-X. El resultado del experimento pudo demostrar la presencia de dos compuestos diferentes:  $trans-[Cr(ciclam)TCNQ_2]$  y  $trans-[Cr(ciclam)(DCNQE)_2]OH$ .

### 3.2.3.3 Síntesis de *trans*-Di(7,7,8,8-tetracianoquinodimetano)-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): $trans-[Cr(ciclam)(TCNQ)_2]$ [3].

Se preparó una disolución de 0.06494 g (0.1 mmol) de  $trans-[Cr(ciclam)(H_2O)_2]Cl$  en la mínima cantidad de agua, añadiendo primero el compuesto dentro de un tubo de ensayo de 20 ml y posteriormente se le fue agregando el agua lentamente hasta observar que se hubiera disuelto completamente (disolución naranja). A dicha disolución se le añadió una gota de disolución hirviendo de LiOH concentrado, no observándose cambio alguno en el color. Posteriormente, se fue añadiendo en forma muy lenta una disolución color verde de 0.07644 g (0.35 mmol) de LiTCNQ en 15 ml de acetonitrilo/metanol (2:1). Al entrar en contacto las disoluciones de ambos reactivos, se observó un cambio de color súbito, al pasar de color naranja a morado en forma de suspensión. Se terminó de añadir el resto de disolución de LiTCNQ, quedando dos fases en el tubo de ensayo, la de abajo, color morado y la de la parte superior color verde intenso. El sistema se dejó a evaporación lenta y al cabo de un mes y medio se observó la presencia de cristales de tamaño considerable, los cuales se recuperaron y se estudiaron.

**3.2.3.4 Síntesis de hidróxido de *trans*-Di((4-dicianometil)benzoato de metilo)-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): *trans*-[Cr(ciclam)(DCNQE)<sub>2</sub>]OH [4].**

El procedimiento empleado para la síntesis de este compuesto fue el mismo que para la obtención del compuesto 3. De la cosecha de cristales de la que se obtuvo el compuesto 3, se observó la presencia de una forma cristalina diferente, la cual correspondió al compuesto 4. Así, este compuesto fue obtenido como un producto secundario de dicho procedimiento sintético. Dicha reacción involucraría un proceso redox, consistiendo en la oxidación de una molécula de TCNQ para producir este compuesto.

## CAPÍTULO 4

### Resultados y discusión

A continuación se presentarán los resultados obtenidos en el desarrollo de este proyecto, los cuales serán dados a conocer en el orden siguiente: resultados correspondientes a las materias primas, caracterización de los nuevos compuestos sintetizados, y resultados de las mediciones de las propiedades físicas de interés de los nuevos compuestos.

#### 4.1 Materias primas

##### 4.1.1 *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl

A partir de la reacción entre CrCl<sub>3</sub> con el ligante ciclam (1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano) en etanol se obtienen dos compuestos diferentes: uno, cuyo color es púrpura-liláceo, corresponde al isómero *cis* y es soluble en etanol y queda soluble en el filtrado de las aguas madre; el otro compuesto, color gris-rosáceo es el isómero *trans* y se obtiene como un sólido precipitado. Este isómero *trans* se recrystaliza con HCl 1M, obteniéndose cristales alargados rosáceos que corresponden a la forma cristalina monoclinica, presentando además fotocromismo. El análisis elemental experimental se ajustó muy bien al análisis teórico.

##### 4.1.1.1 Espectroscopía de infrarrojo

Por medio del espectro de IR del compuesto, pudo corroborarse que se trataba del isómero *trans*. Siendo observables las bandas características de este compuesto en 3160, correspondientes a las vibraciones del grupo amina y en 2954-2869, atribuibles a las vibraciones de la parte alifática del ciclam. La tabla 7 muestra las bandas características de este espectro.

Tabla 7 Bandas características del espectro de IR de *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Modo de vibración
3160	N-H v
2954, 2937, 2869	C-H v
1441, 1457	C-H <sub>2</sub> δ <sub>asim</sub>
1381	C-H <sub>2</sub> δ <sub>sim</sub>
1010, 1055, 1090	C-N v

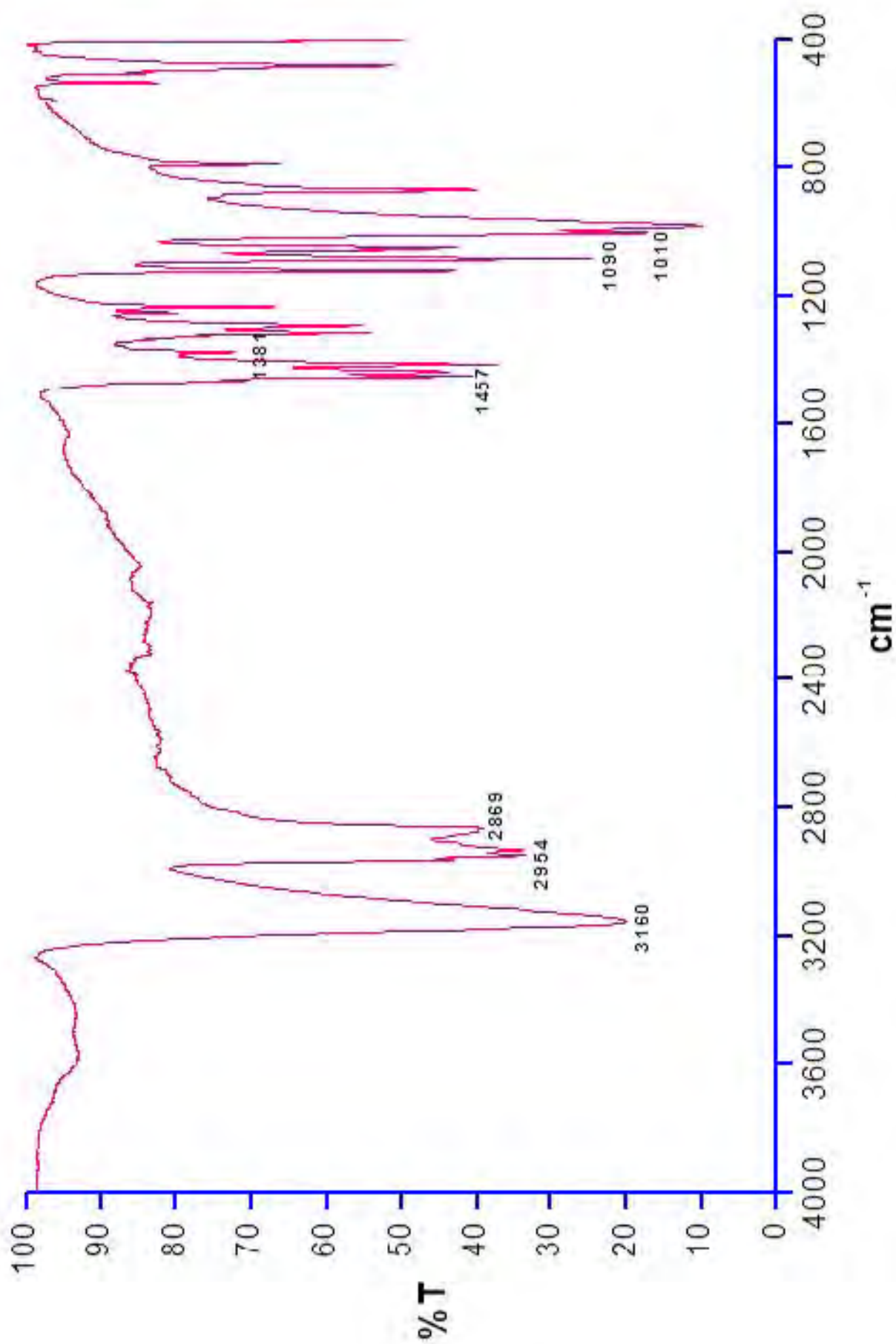


Fig. 37 Espectro IR de *trans*-[Cr(ciclam)Cl<sub>2</sub>]Cl.

### 4.1.1.2 Espectroscopía electrónica

Se tomó el espectro de UV-Visible por reflectancia difusa para el compuesto en polvo. Pueden observarse dos banda anchas, debidas a las transiciones electrónicas de Cr(III). La banda de mayor energía presenta un máximo de absorción en 404 nm y es debida a la transición  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  mientras que la de menor energía está centrada en 567 nm, la cual proviene de la transición  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ; ambas se corresponden para un sistema de Cr(III) en un campo octaédrico. Es importante señalar la presencia de tres pequeñas bandas en el intervalo de 670 – 710 nm, las cuales se deben a las transiciones prohibidas por espín y por Laporte:  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ ,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ , las cuales se esperan para este compuesto [1a].

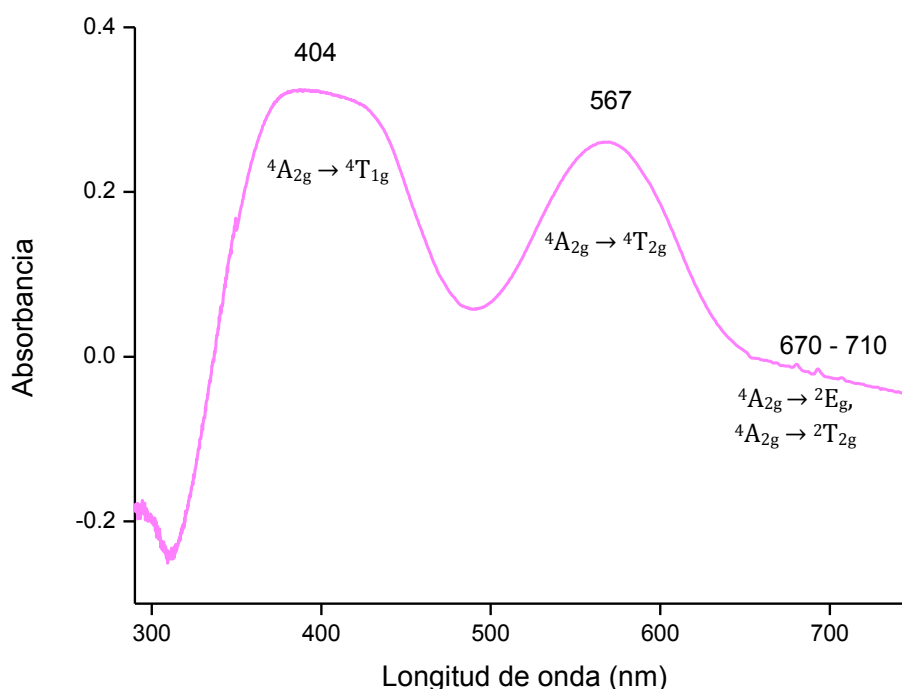


Fig. 38 Espectro UV-Visible de *trans*-[Cr(ciclam)Cl<sub>2</sub>]Cl.

### 4.1.2 *trans*-[Cr(ciclam)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl

Este compuesto se obtuvo por medio de una pequeña modificación de la técnica de síntesis de *trans*-[Cr(ciclam)Cl<sub>2</sub>]Cl. Se siguieron los pasos iniciales de síntesis para dicho compuesto, sin embargo, una vez obtenido el *trans*, se dejó en disolución durante dos días, la cual cambió de un color rosa hacia un naranja, luego se llevó a sequedad y se recuperó un sólido color naranja-salmón, correspondiente a *trans*-[Cr(ciclam)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl. Aunque inicialmente no se había contemplado sintetizar este compuesto para ser utilizado como un reactivo de partida, en el transcurso de la investigación demostró ser bastante útil para lograr la síntesis del producto que incorporara al TCNQ dentro de la esfera de coordinación del Cr. Este compuesto además, mantiene aguas de

solvatación como pudo probarse a través del IR y el análisis elemental. Asimismo, el análisis elemental de este compuesto confirmó su pureza.

#### 4.1.2.1 Espectroscopia de infrarrojo

El espectro de IR del compuesto muestra bandas de mediana intensidad que corresponden a las vibraciones O-H, pueden verse en la región de 3500 – 3300  $\text{cm}^{-1}$  dos bandas cercanas que indican la presencia de dos moléculas de agua no equivalentes, la banda en 1638 demuestra que en efecto se trata de  $\text{H}_2\text{O}$ , asimismo, estas bandas no están presentes en los espectros de infrarrojo de los isómeros *cis* y *trans* de  $\text{Cr}[(\text{ciclám})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ . Un análisis comparativo de dicho espectro con lo reportado para este compuesto corrobora que en efecto se trata de *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclám})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ . La tabla 8 muestra las principales bandas encontradas en el espectro de IR.

Tabla 8 Bandas características del espectro de IR de *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclám})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo de vibración
3459, 3374	O-H $\nu$
3156	N-H $\nu$
2929, 2866	C-H $\nu$
1638	H-O-H $\delta$
1456, 1428	C-H <sub>2</sub> $\delta_{\text{asim}}$
1387	C-H $\delta_{\text{sim}}$
1011, 1057, 1093	C-N $\nu$

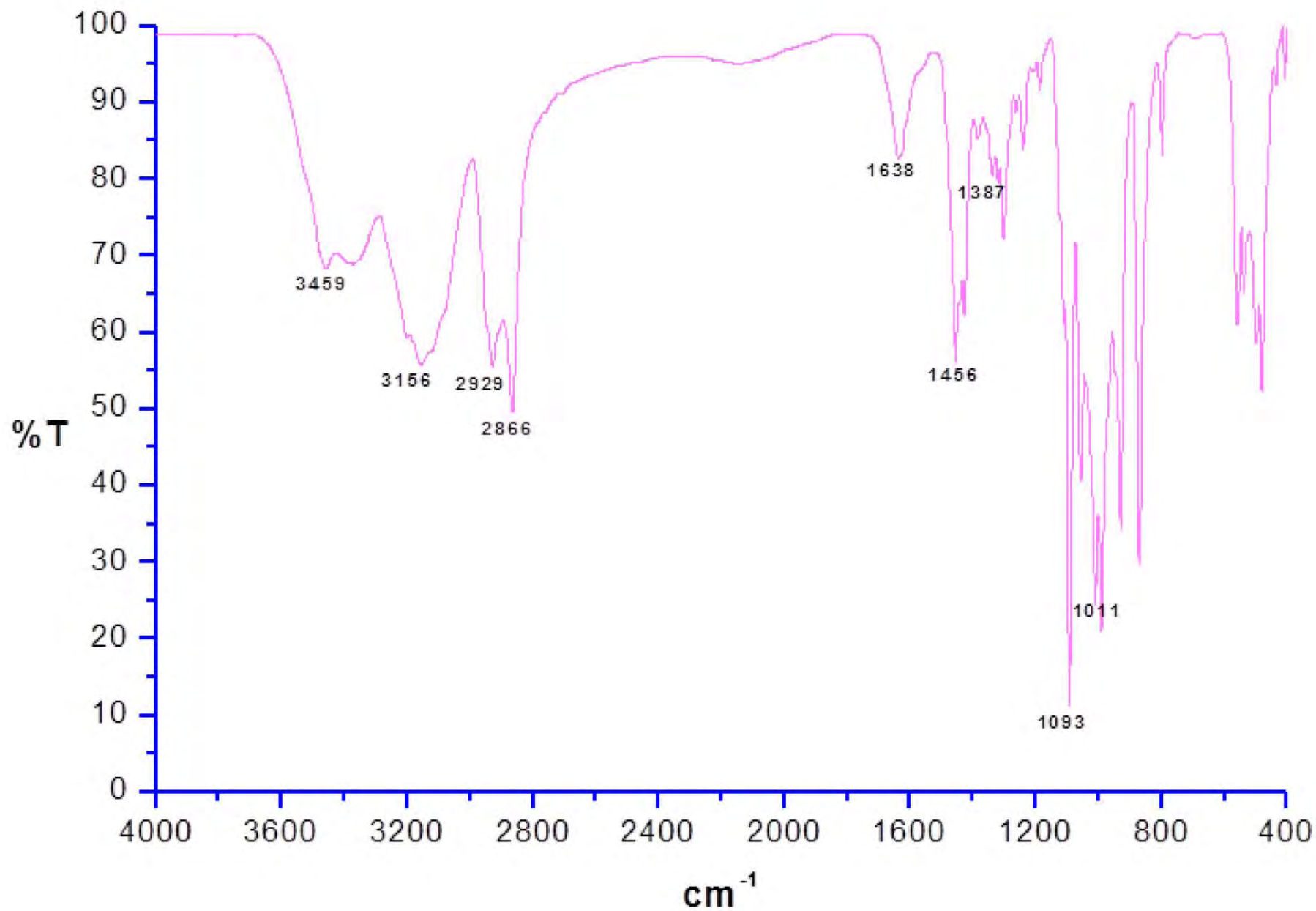


Fig. 39 Espectro IR de  $\text{trans-[Cr(ciclam)(H}_2\text{O)}_2\text{]Cl}$ .



### 4.1.2.2 Espectroscopía electrónica

El espectro de UV-Visible por reflectancia difusa exhibe dos bandas muy anchas. La banda de mayor energía centrada en 403 nm, correspondiente a la transición  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ , mantiene una posición en la región violeta del espectro mientras que la banda de menor energía presenta un máximo en 543 nm y se debe a la transición  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ , presenta un desplazamiento hacia el azul, debido a la presencia de un campo cristalino más fuerte. Estas bandas son más anchas que las exhibidas por *trans*-[Cr(ciclam)Cl<sub>2</sub>]Cl. Ambos picos son característicos de las transiciones de un complejo de Cr(III) en un campo octaédrico. Por otra parte, también son visibles las tres pequeñas bandas en el intervalo entre 675 y 710 nm, debidas a las transiciones  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ ,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ .

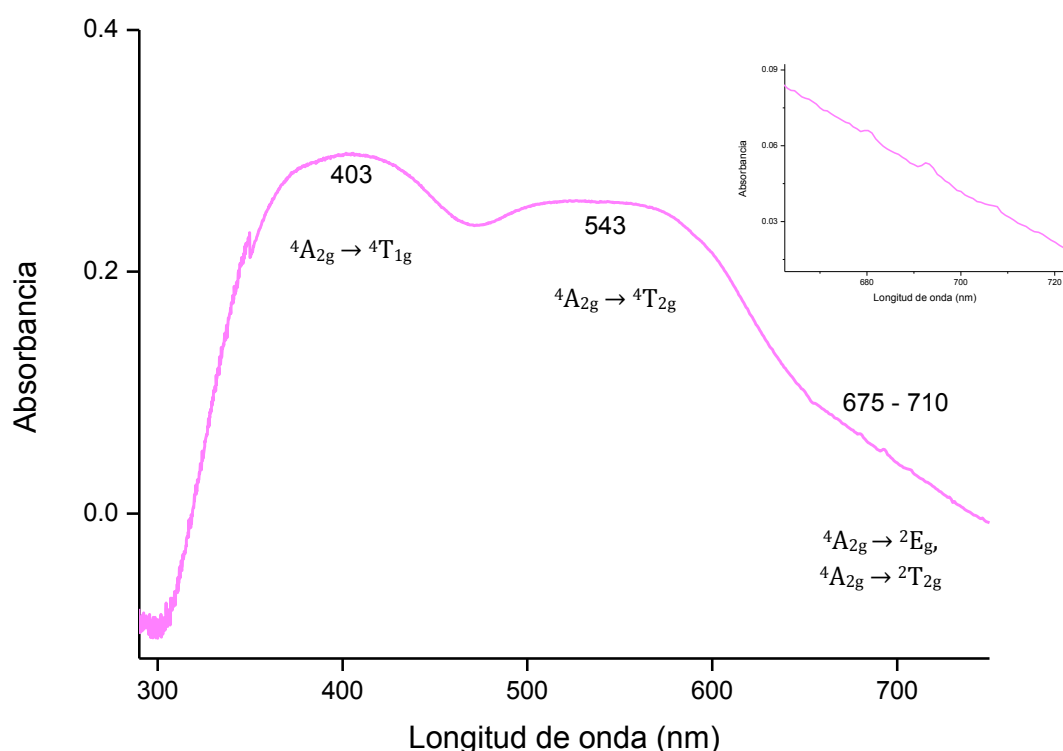


Fig. 40 Espectro UV-Visible de *trans*-[Cr(ciclam)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl.

### 4.1.3 Li-TCNQ

Se obtuvo esta sal a partir de la reacción entre LiI y TCNQ, bajo condiciones suaves de reacción y en un tiempo relativamente corto. El precipitado obtenido es un sólido color morado oscuro, el cual se lavó con acetonitrilo y éter etílico, luego se dejó secar en la estufa. No obstante, el filtrado obtenido de las aguas madre consiste en una disolución de color azul intenso, constituida principalmente por una forma dimérica del TCNQ. Por medio del análisis elemental pudo confirmarse la pureza de este compuesto.

#### 4.1.3.1 Espectroscopía de infrarrojo

Por otro lado, el espectro IR de esta sal, muestra las bandas características de las vibraciones de tensión de los grupos nitrilo, las cuales son más intensas que respecto al TCNQ en estado neutro, además de observarse las vibraciones características de tensión C=C y de flexión fuera del plano de los grupos C-H que corresponden a un anillo aromático para-sustituido. En la tabla 9 se muestran las bandas más importantes de dicho espectro.

*Tabla 9 Bandas características del espectro de IR de Li-TCNQ*

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Modo de vibración
2208, 2180	C≡N v
1580, 1510	C=C v
1347	C-H <sub>2</sub> δ <sub>sim</sub>
828	C-H δ <sub>arom</sub>

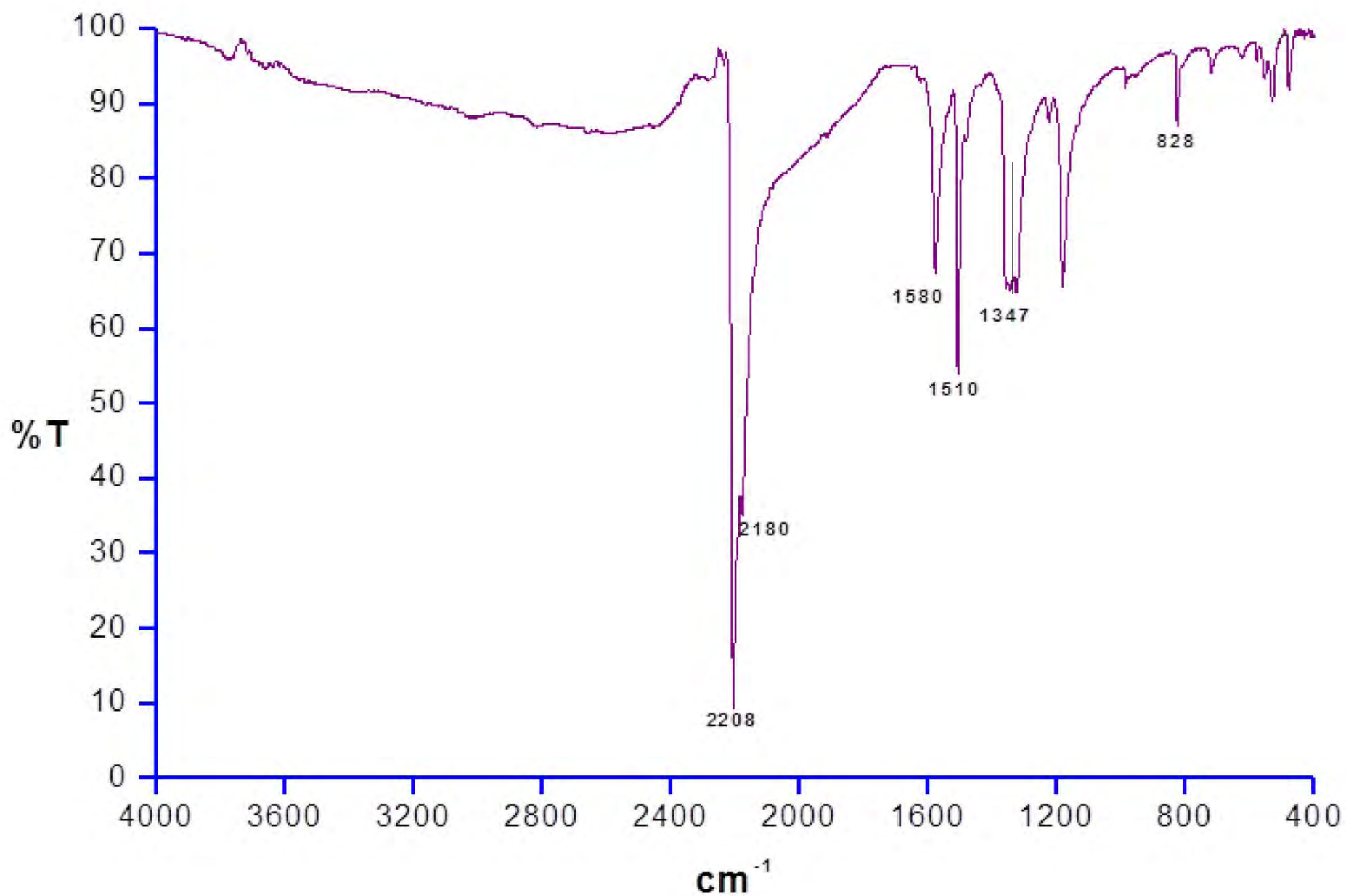


Fig. 41 Espectro IR de LiTCNQ.

### 4.1.3.2 Espectroscopía electrónica

Se obtuvo el espectro de UV-Visible de la sal por reflectancia difusa. En el mismo pueden observarse dos bandas centradas en 394 y 606 nm. Ambas son características del anión TCNQ<sup>-</sup>. La banda de menor energía presenta un ancho considerable abarcando un intervalo entre 458 y 1000 nm, la cual se atribuye a la transición  $\pi^2 1\pi^{*1} (^2B_{2g}) \rightarrow \pi^1 1\pi^{*2} (1^2B_{3u})$ , que es la transición del estado basal doblete al primer estado excitado doblete del electrón libre en el TCNQ<sup>-</sup>. Por otra parte, la banda en 394 nm, localizada en la región violeta, se corresponde con la transición  $\pi^2 1\pi^{*1} (^2B_{2g}) \rightarrow \pi^2 2\pi^{*1} (2^2B_{3u})$ , resultado de la promoción del electrón libre en su estado basal doblete a un orbital más alto en energía. Como puede notarse, ambas bandas son permitidas por espín y por simetría, por tanto presentan intensidades particularmente altas, haciendo que las sales de TCNQ<sup>-</sup> presenten colores intensos.

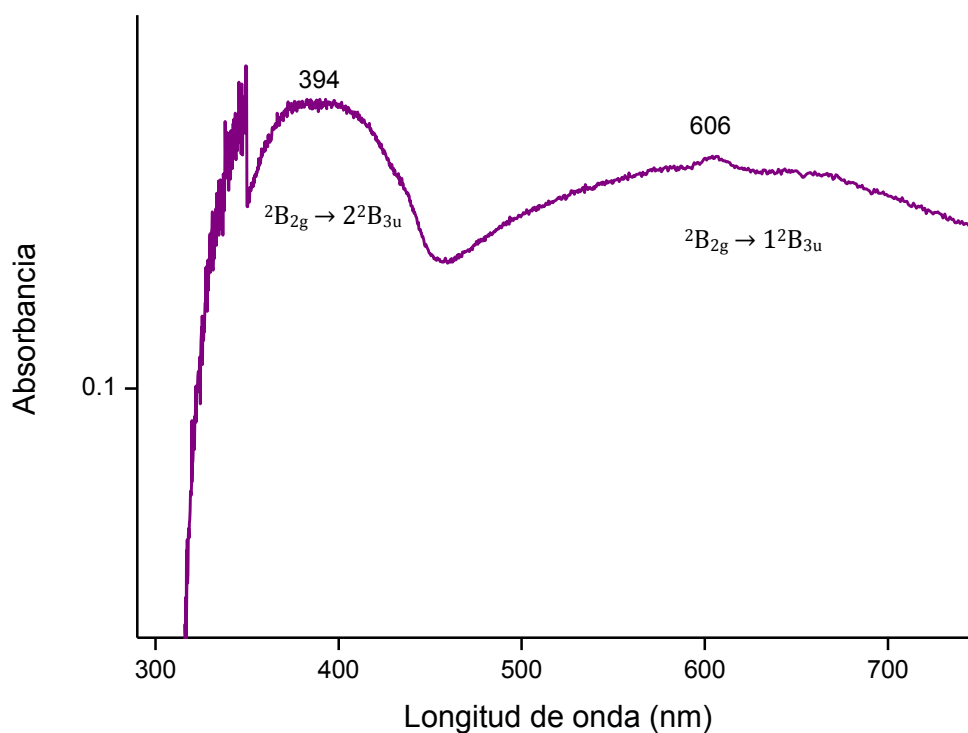


Fig. 42 Espectro UV-Visible de LiTCNQ.

## 4.2 Compuestos nuevos

### 4.2.1 *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]TCNQ·H<sub>2</sub>O [1]

La reacción entre *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl con la sal de Li-TCNQ bajo las condiciones descritas, produjo cristales con forma de prismas alargados, provenientes de las aguas madre de la reacción, los cuales una vez lavados, presentaban a simple vista una apariencia de color morado muy intenso, casi negro; sin embargo, al ser observados bajo el microscopio, se notaban de color verde y morado dependiendo de la dirección en la cual se observaban, de esta forma, los cristales son dicroicos, aunado a un intenso brillo metálico.



Fig. 43 Cristales de *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]TCNQ

#### 4.2.1.1 Espectroscopía de infrarrojo

A partir del espectro de IR del compuesto pudo asignarse inicialmente la presencia de grupos –OH correspondientes al agua de cristalización, así como del TCNQ, por otra parte, se mantienen las bandas características de las vibraciones correspondientes a la parte amínica y alifática del *ciclam*, con ciertas modificaciones en la región  $< 1600 \text{ cm}^{-1}$  si se comparan con las del complejo sin TCNQ. En dicha región se observan nuevas bandas tales como en  $1575 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la tensión de C=C y en  $823 \text{ cm}^{-1}$  asociada a deformación fuera del plano de C-H del anillo de TCNQ para-disustituido, además de que esta última banda se hace menos intensa cuando el TCNQ se encuentra en estado reducido que cuando está en estado neutro. La tabla 10 muestra a continuación las bandas más importantes asignadas para este compuesto.

Tabla 10 Bandas características del espectro de IR de *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]TCNQ·H<sub>2</sub>O

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Modo de vibración
3531	O-H v
3209	N-H v
2945, 2907, 2878	C-H v
2190, 2166, 2175	C≡N v
1575	C=C v
1466, 1451, 1425	C-H <sub>2</sub> δ <sub>asim</sub>
1338	C-H <sub>2</sub> δ <sub>sim</sub>
823	C-H δ <sub>arom</sub>

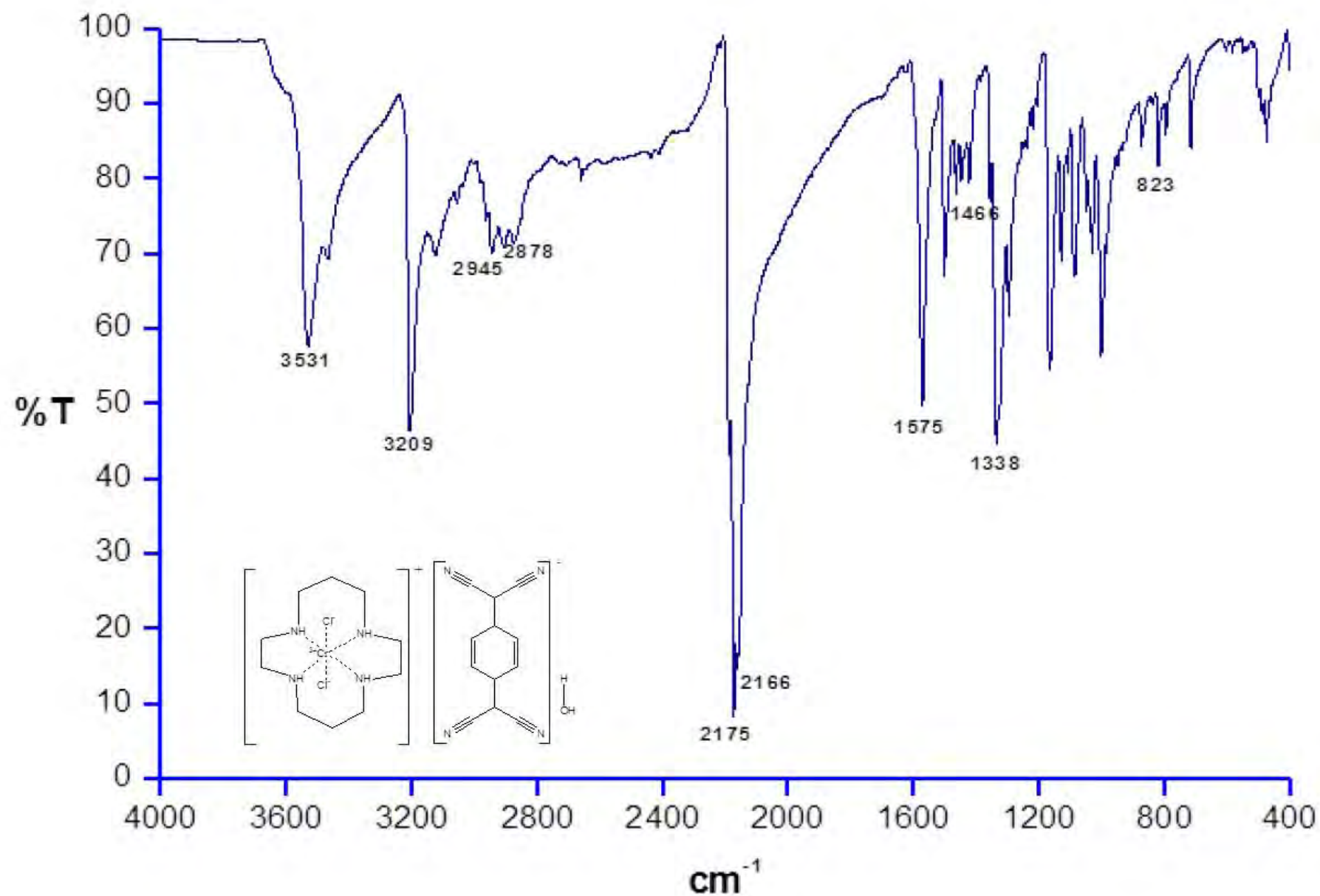


Fig. 44 Espectro IR de *trans*-[Cr(cyclam)Cl<sub>2</sub>]TCNQ.

#### 4.2.1.2 Análisis termogravimétrico

Con el fin de evaluar la fórmula del complejo propuesta inicialmente, así como su estabilidad en diferentes intervalos de temperatura se emplearon diferentes técnicas de análisis térmico. Las técnicas utilizadas fueron de termogravimetría, termogravimetría Diferencial y Análisis Térmico Diferencial. Dicho análisis se efectuó en un intervalo de temperatura de 0 – 500 °C con una masa inicial de muestra de 2.638 mg, dicha masa fue perdiéndose en tres etapas sucesivas como puede verse en la Fig. 45. La primera etapa de pérdida de masa se dio en el intervalo de 0 a 270 °C, en la misma pueden observarse pérdidas sucesivas en 110 °C, 235 °C y 270 °C. La primera se atribuyó a la pérdida de las moléculas de H<sub>2</sub>O a 110 °C (3.3%), la segunda de 235 a 270 °C, a la pérdida de 2 átomos de Cl (12.84%). Posteriormente, se observa una disminución en la velocidad de pérdida, aunada a una ligera estabilización, al alcanzar aproximadamente los 275 °C, en donde comienza a perderse en forma continua hasta los 370 °C, que se atribuye a la pérdida del ciclam (36.7%). Explicación coherente si se tiene en cuenta que los enlaces más fuertes son los Cr-N. Inmediatamente después, se observa un decaimiento brusco alrededor de 370 °C, luego pierde constantemente hasta 420 °C, manteniéndose estable hasta los 500 °C. La pérdida de masa observada en este intervalo fue de 41 %, esta última pérdida se asigna principalmente a la descomposición del TCNQ (37.43%). El residuo de 7.8 % correspondería al cromo metálico.

Los porcentajes correspondientes a los fragmentos moleculares del compuesto se muestran en la tabla 11, considerando que el peso molecular de **1** es: 545 g/mol.

*Tabla 11 Porcentajes en peso de los fragmentos de trans-[Cr(ciclam)Cl<sub>2</sub>]TCNQ.*

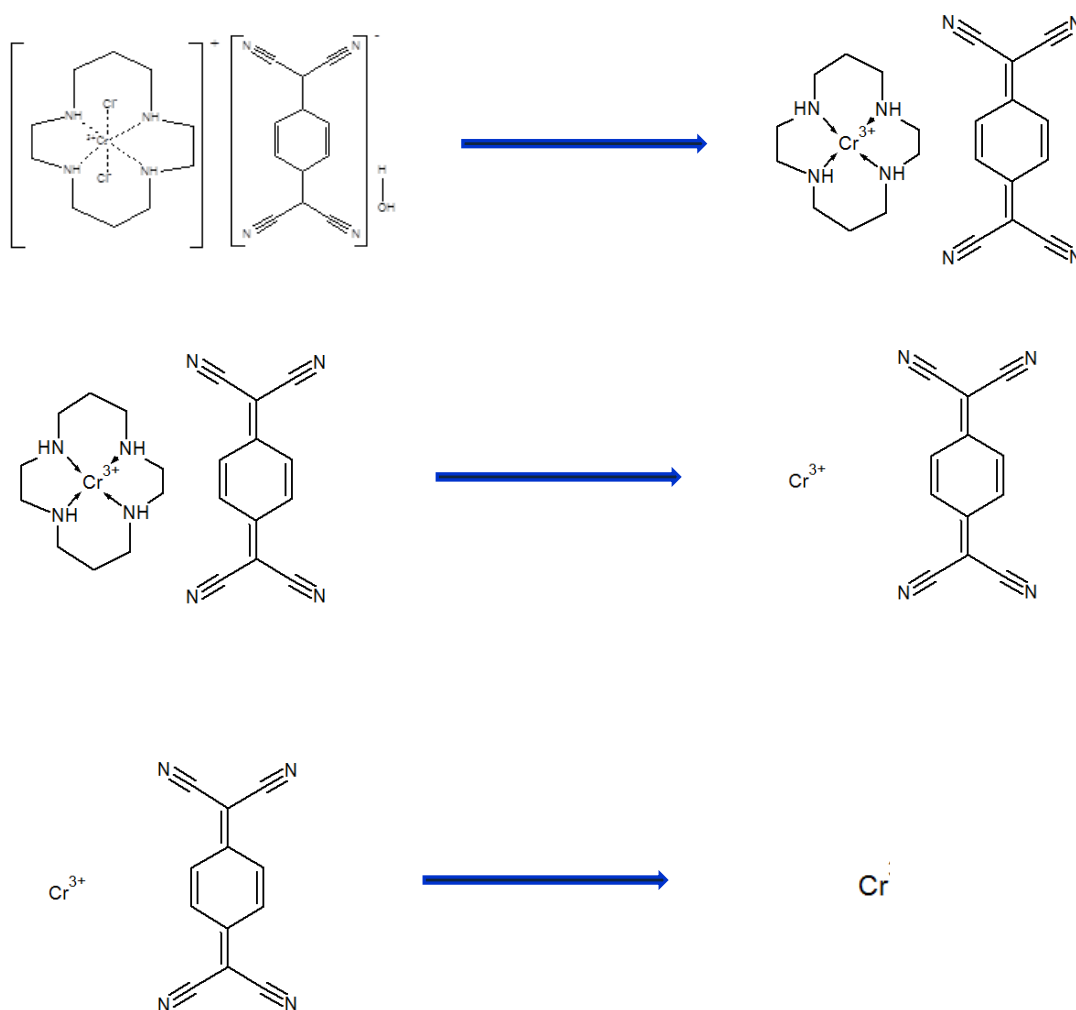
Fragmento	Porcentaje P/P
H <sub>2</sub> O	3.3 %
Cl	12.84 %
TCNQ	37.43 %
Ciclam	36.7 %
Cr	9.7 %

La primera fase de descomposición en el termograma muestra tres pérdidas entre 105 y 270 °C que sumadas dan un porcentaje de 12.5 %, en la segunda etapa se observa una ligera estabilización en 370 °C, en esta se obtuvo una pérdida de 58.2 %, y por último se observa la descomposición final con porcentaje de pérdida de 21.5%. Como puede verse en el termograma

## Resultados y discusión

diferencial, las últimas etapas de pérdida, llevan asociado un cambio en la velocidad de pérdida respecto del tiempo mucho más pronunciado que en las primeras etapas, lo cual, es coherente si se toma en cuenta que es en esta última en la cual se descomponen los dos fragmentos más pesados del complejo: el ciclam y el TCNQ.

En forma gráfica podemos representar el proceso de descomposición del complejo, a través del siguiente diagrama:



Esquema 2 Etapas de descomposición térmica de  $trans-[Cr(ciclam)Cl_2]TCNQ \cdot H_2O$



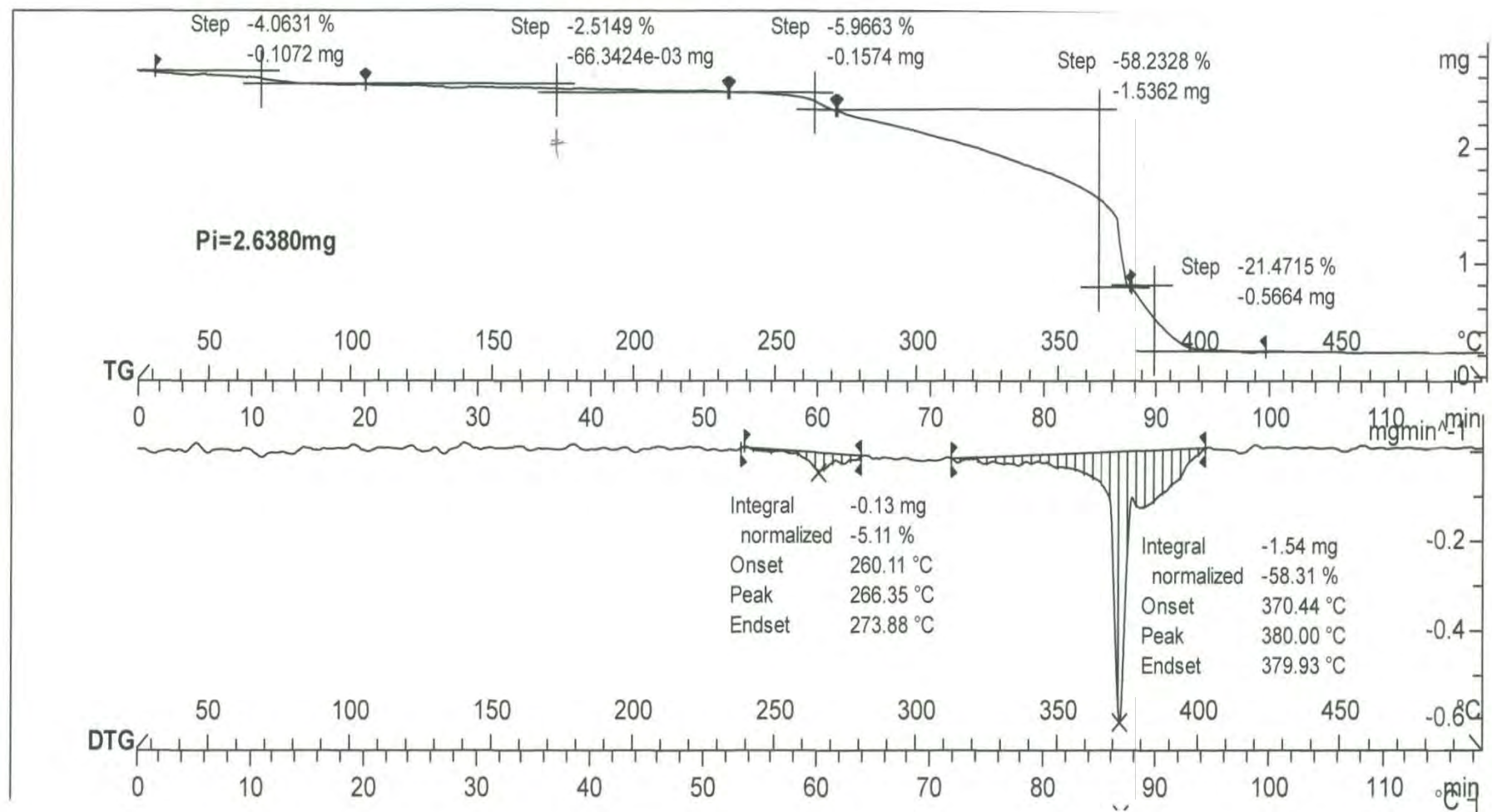


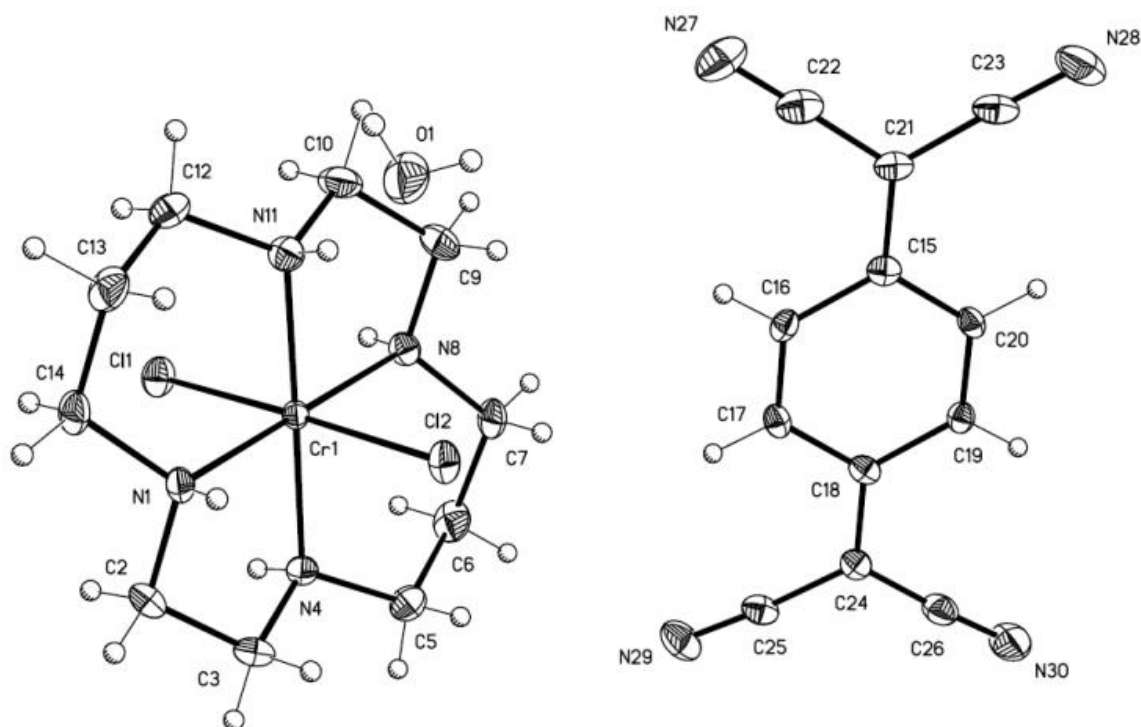
Fig. 45 Termogramas TG y DTG de  $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{TCNQ}\cdot\text{H}_2\text{O}$

### 4.2.1.3 Difracción de Rayos-X de monocristal

Se llevó a cabo el experimento de difracción de rayos-X en los cristales de **1**. Los mismos, presentaban tonalidad morada y verde dependiendo de la dirección en la cual se observaran además de poseer un intenso brillo metálico, esto debido a la pronunciada anisotropía del compuesto, la cual es debida al arreglo cristalino que presenta. La morfología de los cristales era del tipo de prismas alargados. Dicho estudio se efectuó a 123 K y la estructura fue resuelta con un índice de resolución de 4.81 %. En la tabla 12 se muestran los datos del experimento y del cristal.

Tabla 12 Datos cristalográficos de *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]TCNQ·H<sub>2</sub>O

Temperatura	123 K
Fórmula	CrC <sub>22</sub> H <sub>30</sub> N <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O
Peso fórmula	545.43 g/mol
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /C
Parámetros de celda	a = 13.988 Å     α = 90° b = 6.486 Å     β = 99.08° c = 28.008 Å     γ = 90°
Volumen de celda	2509.2 Å <sup>3</sup>
Índices R finales	R1 = 0.0481, wR2 = 0.0855



*trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]TCNQ·H<sub>2</sub>O

## Resultados y discusión

Tabla 13 Distancias y ángulos de enlace seleccionados de la estructura de *trans*-[Cr(ciclam)Cl<sub>2</sub>]TCNQ.H<sub>2</sub>O

	Distancia (Å)
Cr(1)-N(1)	2.048
Cr(1)-N(11)	2.050
Cr(1)-N(8)	2.063
Cr(1)-N(4)	2.067
Cr(1)-Cl(1)	2.330
Cr(1)-Cl(2)	2.331
N(1)-C(14)	1.483
N(1)-C(2)	1.494
N(1)-H(1)	0.851
N(4)-C(5)	1.485
N(4)-H(4)	0.856
C(2)-C(3)	1.516
C(2)-H(2A)	0.990

	Ángulo (°)
N(1)-Cr(1)-N(11)	93.85
N(1)-Cr(1)-N(8)	178.37
N(11)-Cr(1)-N(8)	85.34
N(1)-Cr(1)-Cl(1)	92.53
N(1)-Cr(1)-Cl(2)	87.07
N(27)-C(22)C(21)	178.10
C(26)-C(24)-C(18)	120.90
H(1a)O(1)H(1b)	102.12

Como puede verse, los átomos de cloro se han conservado dentro de la esfera de coordinación del cromo al igual que el ciclam, sin embargo, se sustituyó el cloro que actuaba como contraión por una molécula de TCNQ<sup>-</sup>, la estructura también incorpora una molécula de agua de solvatación, de esta forma, la fórmula propuesta originalmente, fue confirmada posteriormente con el estudio de difracción de rayos-X.

En el cristal, las unidades de TCNQ se encuentran apiladas paralelamente en la dirección del eje b, sin embargo, dicho apilamiento no es completamente paralelo entre las moléculas de TCNQ, sino que hay un ligero desplazamiento de tal forma que no se eclipsan completamente una con otra. Este tipo de acomodo es favorecido por las interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares TCNQ – TCNQ, que al ser un anillo quinoide aromático, presenta una considerable deslocalización electrónica de tipo  $\pi$  sobre la molécula, la cual favorecería este tipo de interacciones. En el caso particular de la estructura cristalina, se presenta el tipo de arreglo  $\pi$ - $\pi$  conocido como pi-paralelo desplazado, debido a que no hay un eclipsamiento perfecto entre las unidades moleculares pi interactuantes.

## Resultados y discusión

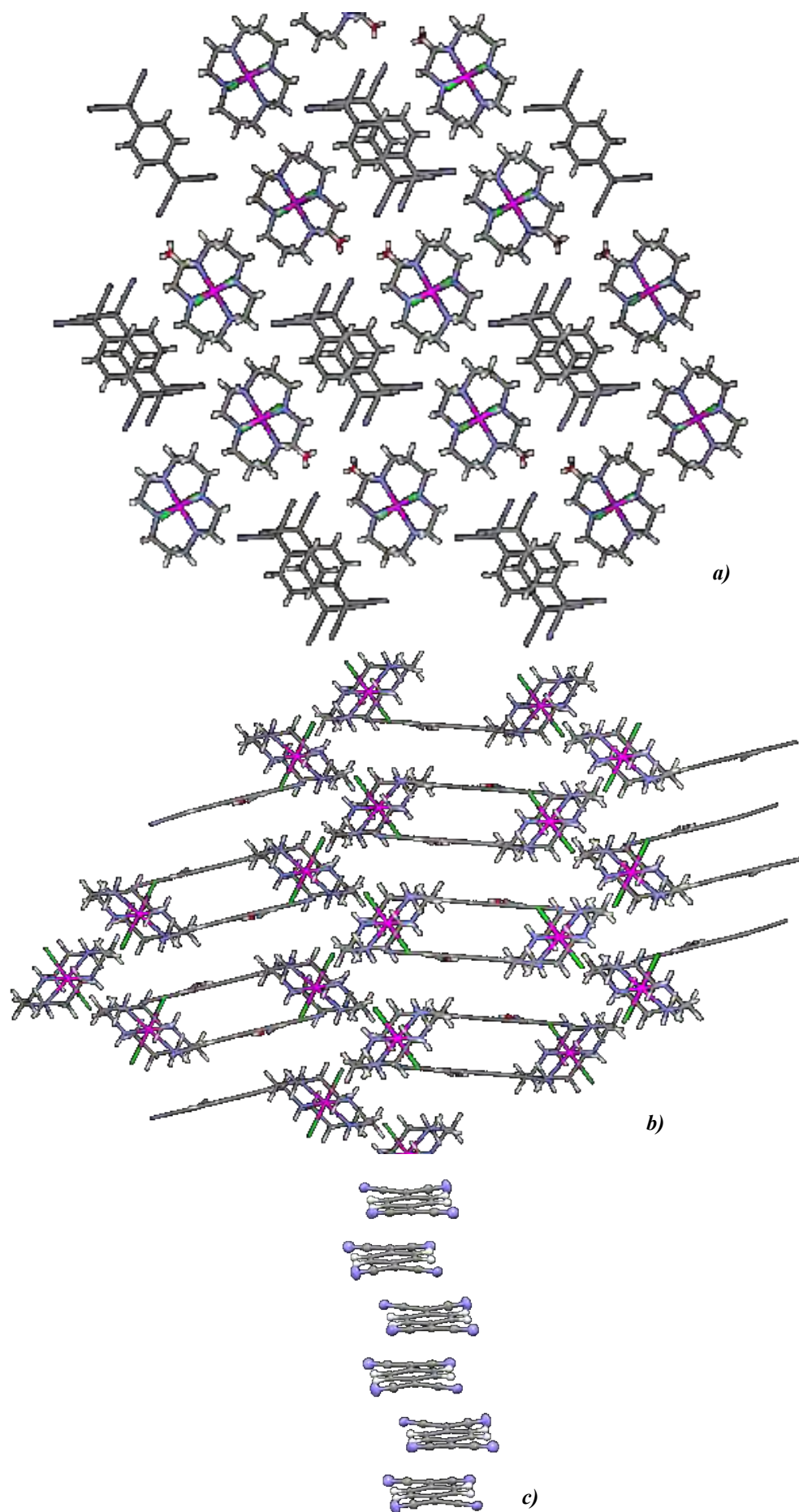
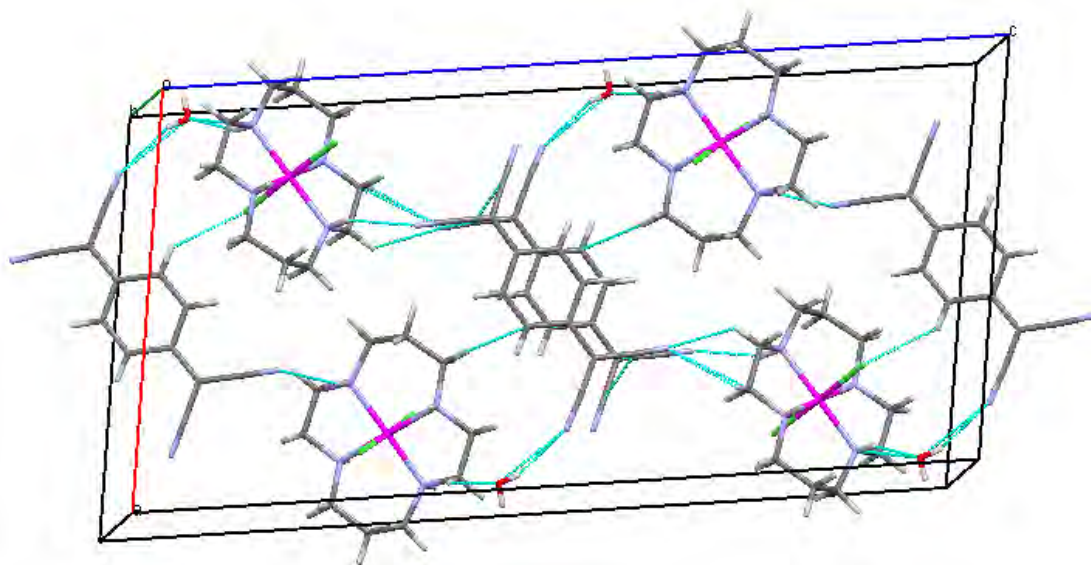


Fig. 46 Vista en la dirección de a) eje b, b) eje a de  $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{TCNQ}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .  
c) Apilamiento  $\pi$  paralelo desplazado entre las unidades de TCNQ.

## Resultados y discusión

El arreglo cristalino del compuesto, muestra además interacciones por puente de hidrógeno entre las unidades de  $\text{TCNQ}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}]^+$ , favorecidas entre los grupos ciano, amino,  $-\text{CH}$  y  $\text{H}^+$ , estos últimos pertenecientes al agua. Cabe resaltar también la presencia de interacciones del tipo  $-\text{CH}-\pi$  entre la parte alifática del ciclám y el anillo de  $\text{TCNQ}^-$ , al igual que pudieron visualizarse interacciones  $\text{Cl}^--\pi$  entre  $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}]^+$  y  $\text{TCNQ}^-$ , un análisis profundo de todas y cada una de estas interacciones permitió el posterior estudio teórico con el fin de explicar las propiedades magnéticas del compuesto. La figura siguiente muestra las interacciones presentes en la estructura cristalina del complejo.



*Fig. 47 Interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno,  $\text{CH}-\pi$  y  $\pi-\pi$  en la estructura cristalina de  $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]\text{TCNQ}\cdot\text{H}_2\text{O}$*

De los cristales obtenidos de la síntesis original de **1** se realizaron los diferentes estudios con el fin de medir las propiedades físicas de interés esperadas en los nuevos compuestos. Las muestras utilizadas para realizar todos los experimentos fueron previamente molidas, el polvo obtenido presentaba un color azul-verdáceo oscuro, el cual, al verse al microscopio se podían distinguir pequeños “puntos” brillantes de color rojo.

#### 4.2.1.4 Propiedades ópticas

##### 4.2.1.4.1 Espectro de Absorción

Se obtuvo el espectro de UV-visible para este compuesto en polvo por reflectancia difusa a 298 K.

En el espectro UV-Visible de *trans*-[Cr(ciclam)Cl<sub>2</sub>]Cl se obtienen dos bandas intensas centradas en 404, atribuida a la transición  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  y en 567 nm atribuida a la transición  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  ambas d-d del Cr(III).

El espectro de *trans*-[Cr(ciclam)Cl<sub>2</sub>]TCNQ exhibe dos bandas; una en la región de 400 nm y la segunda en la región de 600 nm, en tanto la forma y ubicación de las bandas de absorción de este compuesto son similares a las de la sal de LiTCNQ. La banda de mayor energía presenta un máximo en 394 nm (LiTCNQ = 394 nm) es atribuida a la transición  $\pi^2 1\pi^* 1 ({}^2B_{2g}) \rightarrow \pi^2 2\pi^* 1 ({}^2B_{3u})$ , asimismo es la más intensa. La banda de menor energía, centrada en 604 nm (LiTCNQ = 606 nm), la cual presenta un ensanchamiento debido probablemente a interacciones vibracionales tiene su origen en la transición  $\pi^2 1\pi^* 1 ({}^2B_{2g}) \rightarrow \pi^1 1\pi^* 2 ({}^1B_{3u})$ , esta banda abarca un amplio espectro de longitudes de onda que va desde 480 y hasta 1000 nm. La forma y posición de las bandas del complejo indicaron que se trata de las transiciones electrónicas del anión TCNQ<sup>-</sup> ya que son las esperadas para el anión de TCNQ<sup>-</sup>, las cuales tienen su origen en transiciones permitidas por Laporte y por espín, por lo que sus intensidades son mayores, ocultando a las del Cr(III).

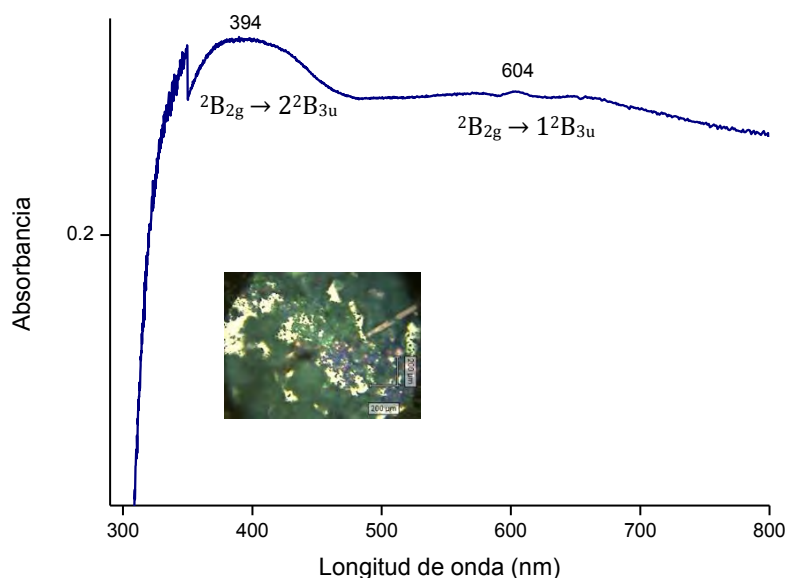


Fig. 48 Espectro de UV-visible en estado sólido de *trans*-[Cr(ciclam)Cl<sub>2</sub>]TCNQ·H<sub>2</sub>O a 298 K.

#### 4.2.1.4.2 Espectro de emisión (Luminiscencia)

Se realizaron los experimentos de luminiscencia para la muestra en polvo. Los espectros de emisión se obtuvieron utilizándose una longitud de onda de excitación de 488 nm y a temperatura ambiente. El espectro presentó un máximo de emisión en 764 nm, indicando un desplazamiento de Stokes, y que el compuesto emite luz en la región del rojo. De esta forma, es posible explicar la presencia de los pequeños puntos brillantes color rojo que pueden verse a través del microscopio. Si bien hasta el momento no se determinaron los tiempos de emisión del compuesto, a partir de datos encontrados en la literatura, puede suponerse una transición  ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_g$ , cuya emisión es de tipo fluorescente, esto debido quizá a que los niveles  ${}^4T_{2g}$  y  ${}^2E_g$  sean degenerados, lo cual puede verse también si se compara dicha banda con la encontrada en otros complejos de Cr(III) [135]. Sería necesario efectuar experimentos a más bajas temperaturas con el fin de observar una estructura que permita interpretar con mayor precisión el espectro de emisión de nuestro complejo, así como medir las respuestas en la emisión por medio de haces de luz pulsados que permitan obtener los tiempos de vida media de las transiciones.

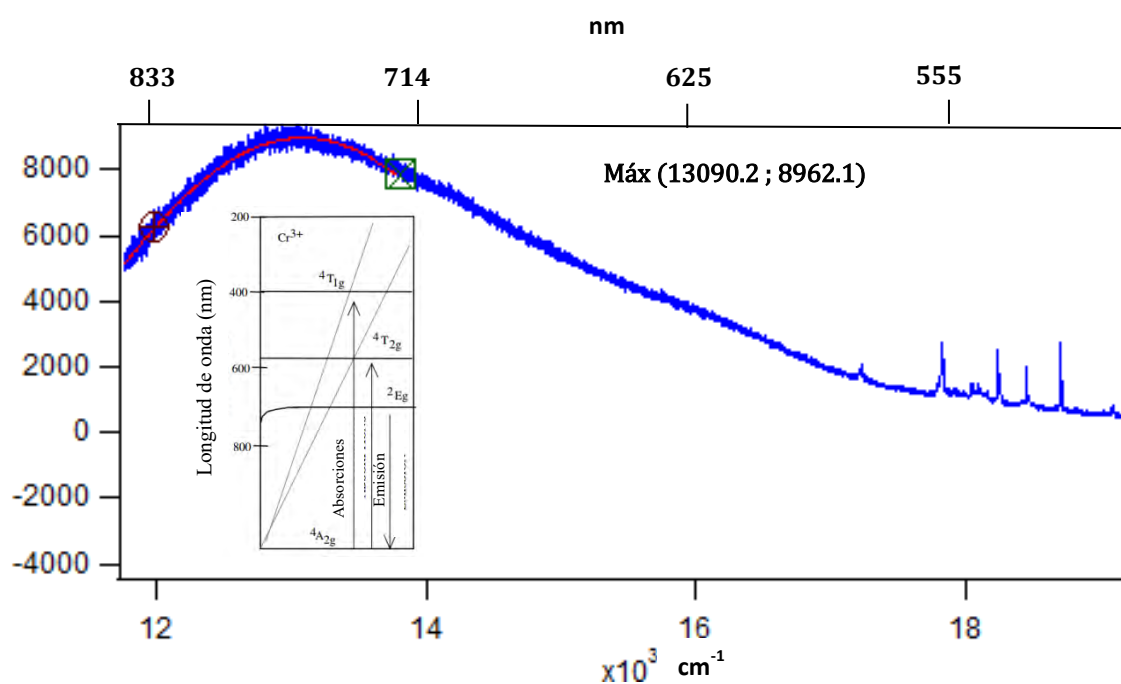


Fig. 49 a) Espectro de emisión de trans-[Cr(ciclam)Cl<sub>2</sub>]TCNQ y diagrama propuesto para la luminiscencia de cromo(III).



#### 4.2.1.5 Propiedades magnéticas

La susceptibilidad magnética obtenida para este compuesto con el método de Evans fue de  $8.3 \times 10^{-6}$  emu/mol a 295 K, la cual fue calculada utilizando correcciones diamagnéticas con las constantes de Pascal [133], el momento magnético experimental es de 3.5 M.B. que comparado con el momento magnético calculado de 4.89 M.B., puso de manifiesto un acoplamiento antiferromagnético.

Las mediciones magnéticas a temperatura y campo magnético variables se realizaron utilizando un Magnetómetro (MPMS), para ello, la muestra se empacó adecuadamente en una cápsula de plástico y posteriormente se colocó dentro del equipo con el fin de medir las propiedades magnéticas de interés. De esta forma, se midió la magnetización del material a diferentes temperaturas en el intervalo de 2 – 300 K y viceversa bajo un campo magnético constante de 1000 Oe, a partir de estas variables, se calculó el valor de susceptibilidad magnética dado por el cociente  $M/H$  graficándose cada valor medido de la susceptibilidad magnética a determinada temperatura, valores que fueron corregidos con las constantes de Pascal. Como resultado de esto, el conjunto de puntos graficados se ajustaron a una hipérbola, lo cual indicaba un comportamiento concordante con la Ley de Curie- Weiss, no observándose una temperatura de transición de fase magnética en el intervalo de temperatura utilizado.

Con estos datos obtenidos, se realizó una gráfica del recíproco de la susceptibilidad magnética ( $1/\chi$ ) en función de la temperatura (T), de este modo, es posible obtener los valores de las constantes de Curie (C) y de Weiss ( $\theta$ ). Al graficar  $1/\chi$  vs T se observa si efectivamente el comportamiento magnético de la muestra es ajustable a la Ley de Curie o de Curie-Weiss, lo cual permite obtener los parámetros incluidos en ambos modelos. La forma como se procedió en este trabajo fue la siguiente: una vez obtenida la gráfica de  $1/\chi$  vs T, se determinó si el conjunto de puntos se ajustaban a una línea recta, haciéndose un análisis de regresión lineal por mínimos cuadrados, el cual arrojó un coeficiente de correlación de 0.999.

La ecuación de la recta obtenida a partir de dicho análisis se comparó con el modelo de Curie-Weiss, de forma que:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta}{C} = \frac{T}{C} - \frac{\theta}{C}$$

Siendo,  $1/C = m$ , la pendiente de la recta y  $\theta/C = -b$ , la ordenada al origen. El valor arrojado para la constante de Curie fue de  $C = 1.898 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  y para la constante de Weiss de  $\theta = -15.38 \text{ K}$ . EL valor calculado del espín total fue de 1.51, lo cual es equivalente para un sistema con  $S = 3/2$ .



## Resultados y discusión

El valor negativo de la constante de Weiss asimismo, indicó que el compuesto presenta en el estado sólido cristalino un ordenamiento preponderante de tipo antiferromagnético. Además, dado el valor absoluto relativamente pequeño de dicha constante, la energía necesaria para romper el ordenamiento magnético sería relativamente pequeña.

Se obtuvo la gráfica del momento magnético efectivo en función de la temperatura, si se analiza el gráfico de derecha a izquierda se observa que el valor del momento magnético permanece casi constante o con poca variación a medida que disminuye la temperatura, el valor de  $\mu_{\text{ef}}$  a 300 K fue de 3.84 MB, sin embargo, en torno a 50 K, hay una caída brusca del valor de  $\mu_{\text{ef}}$ , al llegar a 2 K el valor fue de 1.53 MB. Este comportamiento del momento magnético con respecto a la temperatura es característico de materiales antiferromagnéticos.

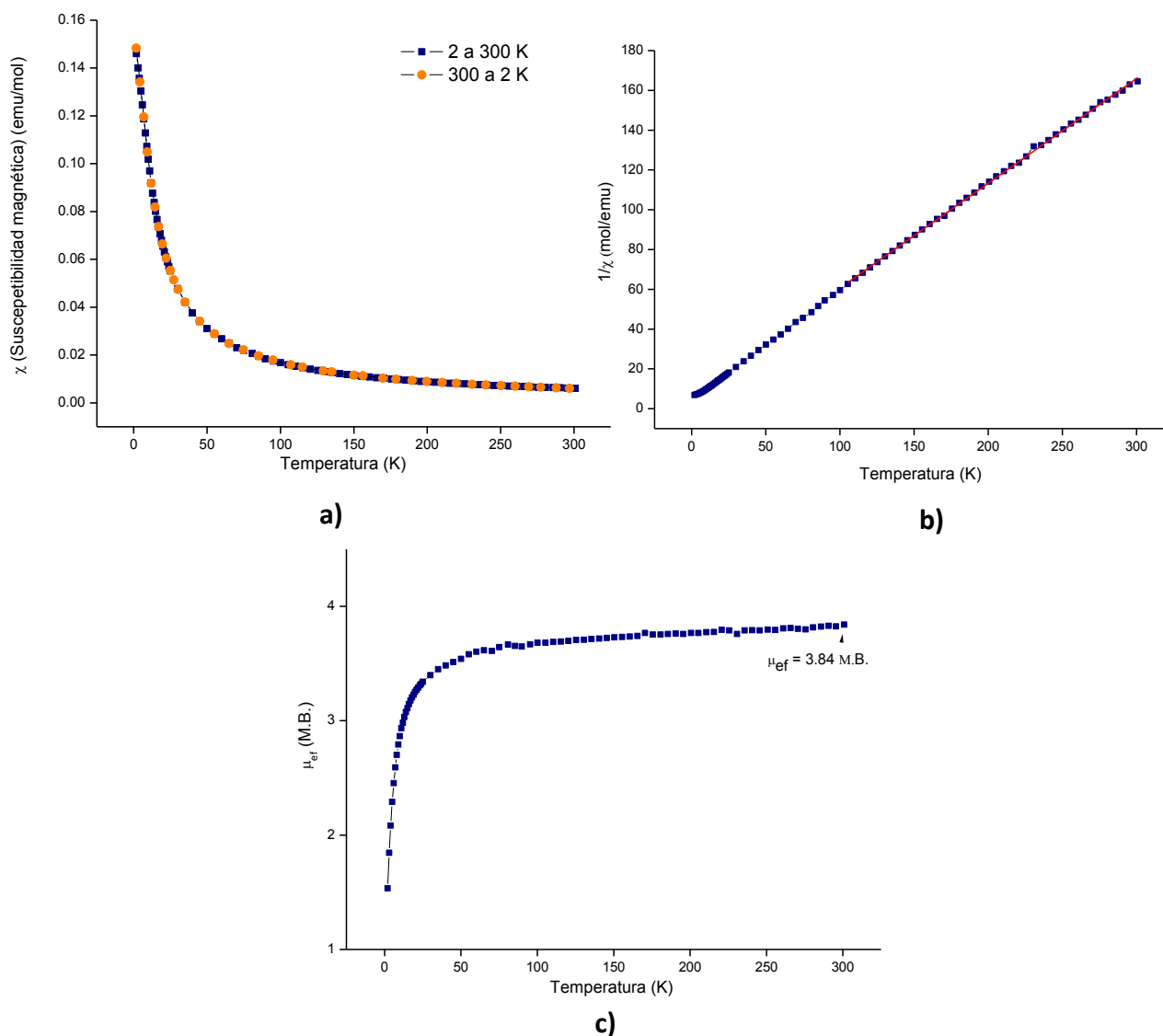


Fig. 50 a) Susceptibilidad magnética vs temperatura, b)  $X^{-1}$  vs temperatura, c) Momento magnético vs temperatura de  $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{TCNQ}\cdot\text{H}_2\text{O}$

## Resultados y discusión

Las mediciones bajo campo magnético variable se realizaron a una temperatura de 2 K y el barrido de campo magnético fue de  $\pm 50000$  Oe. La magnitud medida, en este caso la Magnetización de la muestra, presentó una variación lineal con respecto al campo magnético aplicado, típico de materiales paramagnéticos. Además, en el intervalo de campo magnético empleado, no se observó que el compuesto se saturara magnéticamente ( $M = 7743$  emu/mol en  $H = 5 \times 10^4$  Oe).

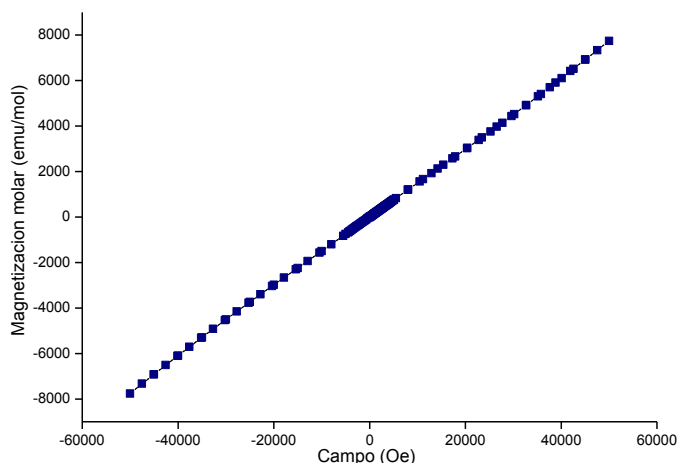


Fig. 51 Magnetización vs campo magnético aplicado de *trans*-[Cr(ciclam)Cl<sub>2</sub>]TCNQ·H<sub>2</sub>O a 2 K.

### 4.2.1.6 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica

El espectro de RPE se obtuvo a 298 K para la muestra en polvo, el mismo se efectuó en banda-X bajo una radiación de  $9.86715 \times 10^9$  Hz. La señal obtenida es isotrópica con un ancho de línea de 684 Gauss, indicando la presencia de una muestra magnéticamente concentrada, la cual a su vez es típica de sustancias con centros paramagnéticos de Cr(III). Para la señal, centrada en 3478 Gauss, el valor encontrado del factor giromagnético  $g$  es de 2.025.

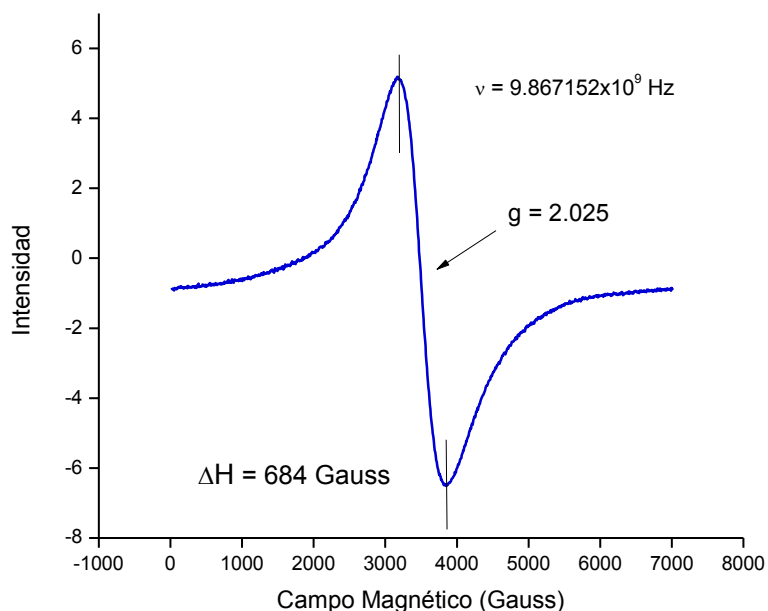
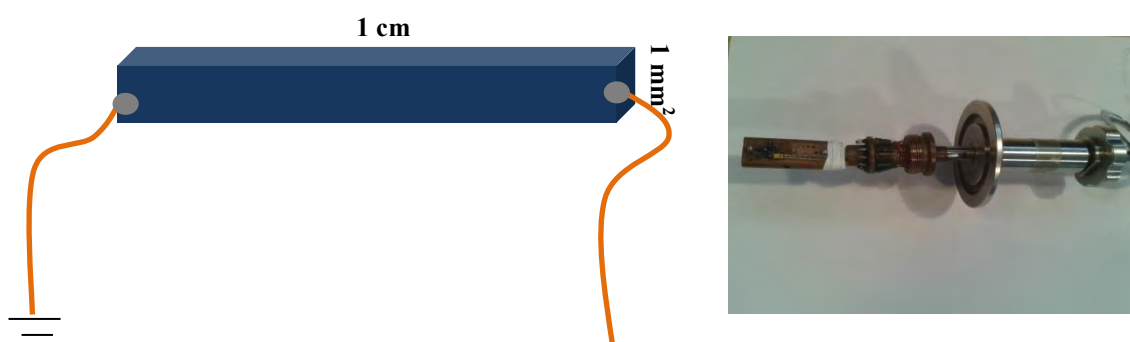


Fig. 52 Espectro de RPE en polvo de *trans*-[Cr(ciclam)Cl<sub>2</sub>]TCNQ a 298 K.

#### 4.2.1.7 Propiedades eléctricas

Se midió la resistencia eléctrica de **1** en polvo. Se preparó una pastilla del compuesto en forma de barra con dimensiones de  $1 \text{ mm}^2 \times 1 \text{ cm}$ , midiéndose posteriormente la resistencia eléctrica en función de la temperatura por el método de las dos puntas, el cual consiste en conectar dos electrodos provenientes del equipo de medición a cada extremo de la pastilla, el equipo cuenta con una fuente de nitrógeno líquido que va enfriando paulatinamente la muestra, a su vez se van registrando los valores de la resistencia eléctrica cada  $0.5 \text{ K}$ . En este caso, la medición se realizó en orden descendente de temperatura dentro del intervalo de  $254 - 298 \text{ K}$ .



*Fig. 53 Medición a dos puntas y portamuestras utilizado para la medición de la resistencia eléctrica.*

Una vez obtenido el gráfico de resistencia eléctrica vs temperatura, se graficó la conductividad eléctrica en función de la temperatura, a partir de dichos datos se observó una variación directamente proporcional de la conductividad con respecto a la temperatura, comportamiento que es característico de los materiales semiconductores, sin embargo, se observa una ligera desviación en torno a  $293 \text{ K}$  (Fig. 54).

El valor de la conductividad eléctrica a  $298 \text{ K}$  fue de  $1.941 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ .

A partir de la gráfica de la figura 54, se obtuvo una gráfica de  $\ln(\sigma)$  vs  $1/T$ , el conjunto de estos puntos se ajustaron a una línea recta por regresión lineal, los cuales presentaron una correlación de  $R = 0.999$ . De esta forma, pudo aplicarse el modelo de conductividad eléctrica para semiconductores intrínsecos. En el caso de un semiconductor, se puede expresar su conductividad como:

$$\sigma = e(\mu_n n + \mu_{ef} p)$$

## Resultados y discusión

siendo,  $e$  la carga del electrón,  $n$  y  $p$  son las densidades de electrones y huecos respectivamente,  $\mu_n$  y  $\mu_{ef}$  las movilidades de los electrones y los huecos respectivamente. Si además,  $n$  y  $p$  son directamente proporcionales a  $T^{3/2}$  y a  $e^{-E_g/kT}$ , la expresión completa que expresa la conductividad es:

$$\sigma = 2e\mu_p(b + 1) \left( \frac{2\pi(m_p^*m_n^*)^{1/2}kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2kT}}$$

En dicha expresión, el factor  $T^{3/2}$  varía lentamente con la temperatura en comparación con el factor exponencial, siempre y cuando  $E_g \gg kT$ . Por lo que para temperaturas no muy altas, vale considerar a la expresión antes del exponencial como una constante, y por tanto:

$$\sigma = K \cdot e^{-\frac{E_g}{2kT}}$$

Y de esta se puede obtener la siguiente relación:

$$\ln(\sigma) = \ln(K) - \frac{E_g}{2kT}$$

Teniendo el gráfico de  $\ln(\sigma)$  vs  $1/T$  y a partir de la pendiente de la recta ajustada, se calculó el valor de la banda prohibida (band gap):

Ecuación	$y = a + bx$		
Ajuste	0.99861		
		Valor	Error estándar
Ln (conductividad)	Intersección	-0.47966	0.04605
Ln (conductividad)	Pendiente	-3093.16808	12.66656

$$E_g = 0.53 \pm 0.04 \text{ eV}$$

Siendo este valor, relativamente pequeño, si se compara con los valores de band gap de otros semiconductores, tales como como Ge (0.7 eV) y Si (1.1 eV).

## Resultados y discusión

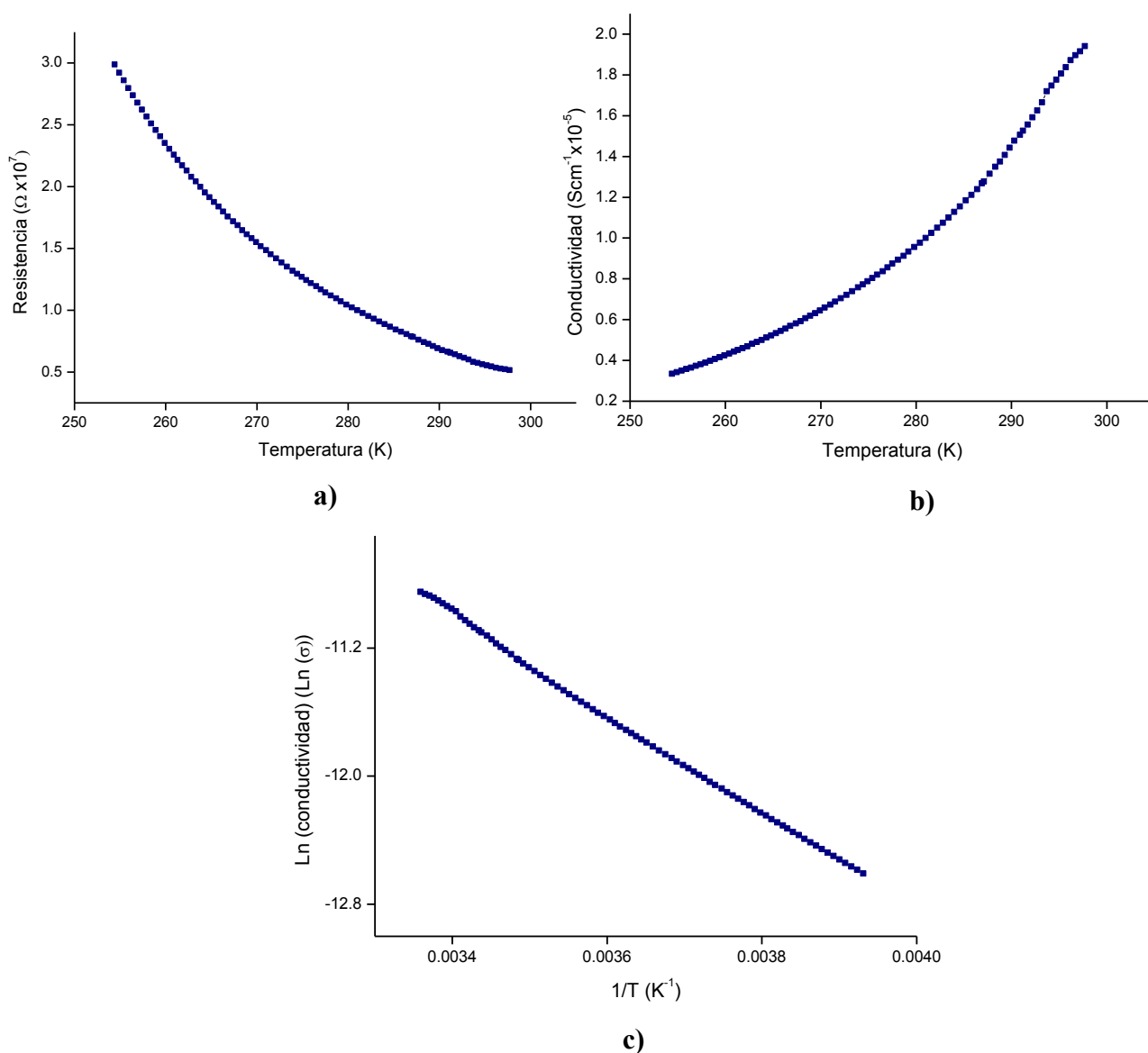


Fig. 54 a) Resistencia eléctrica vs temperatura, b) Conductividad eléctrica vs temperatura, c)  $\ln(\sigma)$  vs  $1/T$  de  $trans-[Cr(ciclam)Cl_2]TCNQ \cdot H_2O$

### 4.2.1.8 Cálculos teóricos

Se realizaron cálculos mecánico-cuánticos de  $trans-[Cr(ciclam)Cl_2]TCNQ \cdot H_2O$  por medio de teoría de los funcionales de la densidad (DFT), bajo el nivel de teoría B3LYP, 6-311+G(d,p), con el fin de explicar principalmente las propiedades magnéticas presentes en el compuesto. Los cálculos se llevaron a cabo utilizando el paquete de software Gaussian-09 y para la visualización de las geometrías y los resultados gráficos se empleó el visualizador GaussView-5.0.

## Resultados y discusión

En primer lugar, se tomaron aisladamente los tres diferentes fragmentos moleculares de  $trans\text{-}[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$ ,  $\text{TCNQ}^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$  y se efectuaron cálculos sobre ellos.

El análisis de los orbitales moleculares de los fragmentos arrojó lo siguiente: en el  $\text{TCNQ}^-$ , se evidenció la localización del HOMO principalmente hacia la parte troncal del anillo aromático, manifestando el que las posibles interacciones de canje magnético se vean favorecidas principalmente por la parte aromática del  $\text{TCNQ}^-$ . Un análisis similar de los orbitales moleculares del fragmento  $trans\text{-}[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$  muestra que el HOMO, así como los orbitales moleculares mono-ocupados más bajos, poseen un fuerte carácter de tipo  $p$ , y se encuentran localizados principalmente sobre los átomos de  $\text{Cl}^-$ , permitiendo que las interacciones magnéticas de  $\text{Cr}(\text{III})$  con otro centro paramagnético sean más probables a través de este ligante. El agua, por el contrario, presenta contribución orbital más baja (carácter  $p$ ), concluyéndose que las interacciones de esta con los fragmentos  $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^{+1}$  y  $\text{TCNQ}^{-1}$  no contribuyan significativamente al ordenamiento antiferromagnético del material.

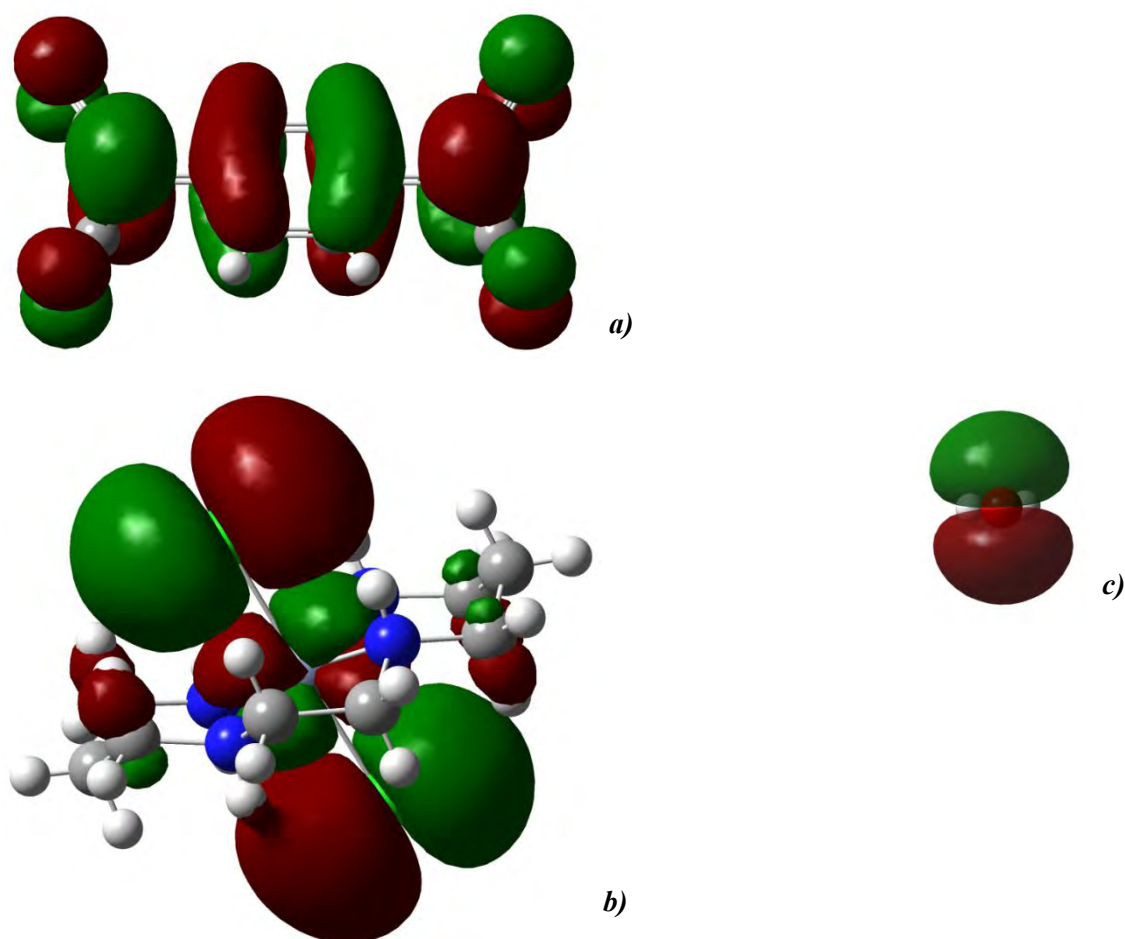


Fig. 55 HOMO's de a)  $\text{TCNQ}^-$ , b)  $trans\text{-}[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$ , c)  $\text{H}_2\text{O}$ . Se muestran en color azul los átomos de N, en gris los C, en blanco los H y en rojo el O.

Pudieron visualizarse las superficies de potencial electrostático (EPS) para cada uno de los fragmentos. En el caso del anión de  $\text{TCNQ}$ , la mayor parte de la carga eléctrica se halla situada principalmente sobre los cuatro extremos de

## Resultados y discusión

la molécula, en los cuales se encuentran los grupos ciano, altamente desactivadores; hacia la parte central de la molécula se observa una menor presencia de carga negativa, siendo la región situada sobre los grupos C-H del anillo, la más positiva; de tal forma que en el arreglo cristalino del compuesto, las interacciones cohesivas entre las regiones más positivas y las medianamente negativas compensan a las interacciones repulsivas entre los extremos negativos de la molécula, de este modo, puede explicarse el apilamiento  $\pi$ -paralelo desplazado presente en el cristal entre las unidades de TCNQ. Al analizar al catión de *trans*-[Cr(ciclam)Cl<sub>2</sub>] se pudo ver que la región con potencial electrostático más negativo del mismo se halla localizada sobre los átomos de cloro axiales, por otra parte, el potencial más positivo del catión se encuentra sobre la parte alifática, siendo dentro de esta región, los grupos N-H los más positivos. Por el lado del H<sub>2</sub>O, se encontró una típica EPS característica de las moléculas altamente polares, a saber, la presencia de regiones con notables diferencias en carga eléctrica, en nuestro caso, como era de esperarse, la parte más electronegativa de la molécula se localiza principalmente sobre el átomo de oxígeno, mientras que el potencial más positivo está sobre los átomos de hidrógeno, en el otro extremo.

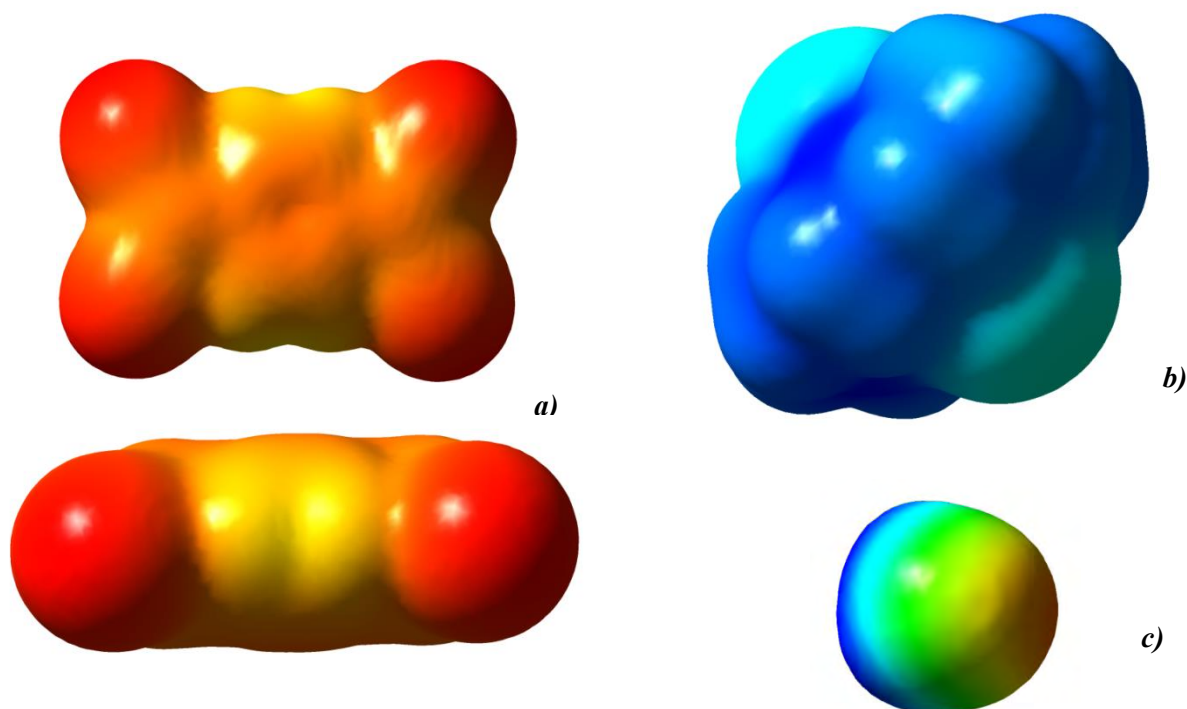


Fig. 56 EPS's de a) TCNQ<sup>-</sup>, b) *trans*-[Cr(ciclam)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, c) H<sub>2</sub>O

Como siguiente etapa del estudio teórico, se efectuó un análisis topológico exhaustivo sobre la estructura de rayos-X, que permitió ver el ordenamiento así como las diferentes interacciones intermoleculares con ayuda del programa Mercury. Posteriormente, se eligieron las interacciones de mayor importancia, las cuales serían incluidas en el cálculo, esto se hizo basado en el hecho de que la magnitud de las interacciones magnéticas entre dos diferentes centros

## Resultados y discusión

de espín disminuye exponencialmente conforme se incrementa la distancia entre ellos.

El siguiente paso consistió en calcular las interacciones de canje  $J_{AB}$  sobre todos los pares  $S_A$ - $S_B$  elegidos. El valor del parámetro  $J_{AB}$  para cada par se obtuvo a partir de la diferencia de energía de los estados con diferente multiplicidad de espín con la geometría que presentó cada par en el cristal. En este caso, el modelo basado en la interacción a pares, resumido en la fórmula de Heisenberg-Dirac-VanVleck:

$$\hat{H} = -2J_{AB}\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B ,$$

que se traduce a:

$$E^l - E^h = 2J_{AB}$$

En la anterior expresión,  $E^l$  y  $E^h$  denotan la energía de los estados de menor y de mayor multiplicidad de espín respectivamente, siendo  $S_A$  y  $S_B$  operadores de espín. En nuestro sistema, se tienen dos centros con multiplicidades de espín diferentes:  $\text{Cr}^{3+}$  con  $S = 3/2$  y  $\text{TCNQ}^-$  con  $S = 1/2$ , cuya interacción produciría dos estados con  $S = 2$  y  $S = 1$ , es decir, un estado quintuplete y un estado triplete. Así, los cálculos se realizaron sobre 12 pares diferentes. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 14. De estas, solo 7 tuvieron relevancia en cuanto a que fueron las de mayor magnitud, y de estas 7, solo una correspondió a una interacción ferromagnética.

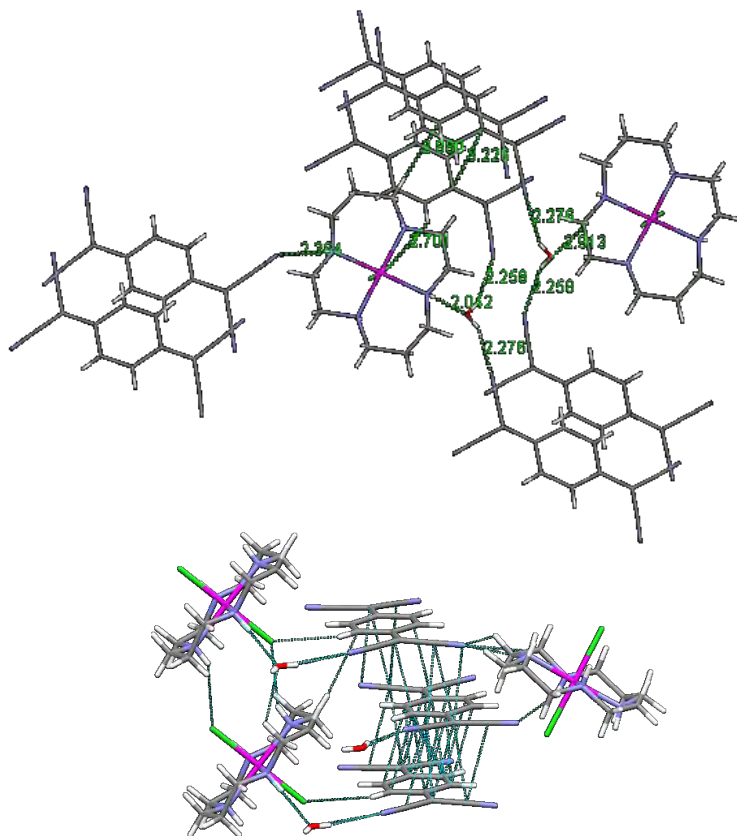


Fig. 57 Principales interacciones intermoleculares en  $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{TCNQ}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , en color verde se muestran las distancias interatómicas.



## Resultados y discusión

Tabla 14 Energías y parámetros  $J_{AB}$  calculados de los pares del compuesto  $trans-[Cr(ciclam)Cl_2]TCNQ \cdot H_2O$ .

Par	$E^l$	$E^h$	$2J_{AB}$ (u.a.)	$J_{AB}$ (u.a.)	$J_{AB}$ (K)
TCNQ...TCNQ (1)	-1357.25775	-1357.24421	-0.01353804	-0.00676902	-2137.487497
CrciCl2...TCNQ (2)	-3257.85847	-3257.85847	-1.65E-06	-8.25E-07	-0.260514374
CrciCl2...TCNQ (3)	-3257.85543	-3257.85543	-4.1E-07	-2.05E-07	-0.064733915
CrciCl2...TCNQ (4)	-3257.86187	-3257.86187	4.35E-06	2.175E-06	0.68681068
CrciCl2...TCNQ (5)	-3257.85741	-3257.8574	-2.64E-06	-1.32E-06	-0.416823084
CrciCl2...TCNQ(6)	-3257.85702	-3257.85702	-3.7E-07	-1.85E-07	-0.058418337
CrciCl2...TCNQ(7)	-3257.85847	-3257.85847	-1.66E-06	-8.3E-07	-0.262093232
CrciCl2...TCNQ(8)	-3257.85702	-3257.85702	-3.6E-07	-1.8E-07	-0.056839479
Crci..H2O..TCNQ (9)	-3334.0576	-3334.0576	1.5E-07	7.5E-08	0.023683092
Crci..H2O..TCNQ(10)	-3334.06307	-3334.06307	-1.73E-06	-8.65E-07	-0.273145385
Crci..H2O..TCNQ(11)	-3334.04106	-3334.04106	3E-07	1.5E-07	0.047366256
Crci..H2O..TCNQ(12)	-3334.05588	-3334.05587	-1.86E-06	-9.3E-07	-0.29367076

Como puede verse en la tabla, del total de pares, 4 incluyeron el agua en el cálculo correspondiente, a partir de allí, se pudo mostrar la influencia del agua sobre las interacciones magnéticas entre el fragmento con  $Cr^{3+}$  y el  $TCNQ^-$ , observándose que el  $H_2O$  promueve interacciones ferromagnéticas entre ambos.

Las interacciones magnéticas de mayor relevancia fueron: 1, 2, 4, 5, 7, 10, 12, despreciando aquellas interacciones cuyos valores de  $J_{AB} < 10^{-2}$  K:

Tabla 15 Distancias y parámetros  $J_{AB}$  más relevantes calculados de  $trans-[Cr(ciclam)Cl_2]TCNQ \cdot H_2O$ .

Par	Distancia (Å)	$J_{AB}$ (K)
TCNQ...TCNQ ( $d_1$ )	3.10	-2137.487497
CrciCl2...TCNQ ( $d_2$ )	2.70	-0.260514374
CrciCl2...TCNQ ( $d_3$ )	2.36	0.68681068
CrciCl2...TCNQ ( $d_4$ )	2.88	-0.416823084
CrciCl2...TCNQ( $d_5$ )	2.55	-0.262093232
Crci..H2O..TCNQ( $d_6$ )	2.69	-0.273145385
Crci..H2O..TCNQ( $d_7$ )	2.70	-0.29367076

De esta manera, tomando en cuenta las interacciones de intercambio más fuertes, pudo construirse la topología magnética del cristal.

En el caso del par  $d_1$  constituido por dos unidades de  $TCNQ$  interaccionando cara a cara, la cual produjo la constante de intercambio más grande, se observó un excelente solapamiento a través de los orbitales  $\pi$  de ambas

## Resultados y discusión

moléculas, promoviéndose de esta manera que el estado basal en este par sea aquel con la menor multiplicidad de espín. Por el lado del par  $d_2$ , conformado por un centro con  $\text{Cr}^{3+}$  y un radical de  $\text{TCNQ}^-$  se encontró una interacción antiferromagnética entre ambos promovida por el átomo de  $\text{Cl}^-$  coordinado a  $\text{Cr}^{3+}$ , actuando aquel como un ligante puente, siendo localizada dicha interacción a través de la región C-H del anillo aromático de  $\text{TCNQ}^-$  y el átomo de  $\text{Cl}^-$  involucrado; en este caso, el fuerte carácter  $p$  del HOMO y SOMO de  $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]$ , con sobresalientes lóbulos concentrados sobre los átomos de cloro, coadyuva a que se dé la interacción de superintercambio por medio de estos. En el par  $d_6$  se encontró que dicha interacción se efectúa a través de un camino similar al de  $d_2$  a través del  $\text{Cl}^-$ .

Al analizar los orbitales involucrados en los pares  $d_4$ ,  $d_5$  y  $d_7$  se encontró que entre  $\text{TCNQ}^-$  y el  $\text{Cr}^{3+}$  hay solapamiento orbital a través de la parte alifática del ciclam y la parte aromática del  $\text{TCNQ}$ , por lo que puede concluirse que las interacciones antiferromagnéticas en dichos pares son promovidas por medio de interacciones del tipo C-H... $\pi$ . Por otra parte, el par  $d_3$  formado por los fragmentos de  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{TCNQ}^-$  presentó un estado basal ferromagnético, el HOMO de dicho sistema se halla localizado principalmente sobre el  $\text{TCNQ}^-$  y entre ambos fragmentos hay un solapamiento orbital despreciable.

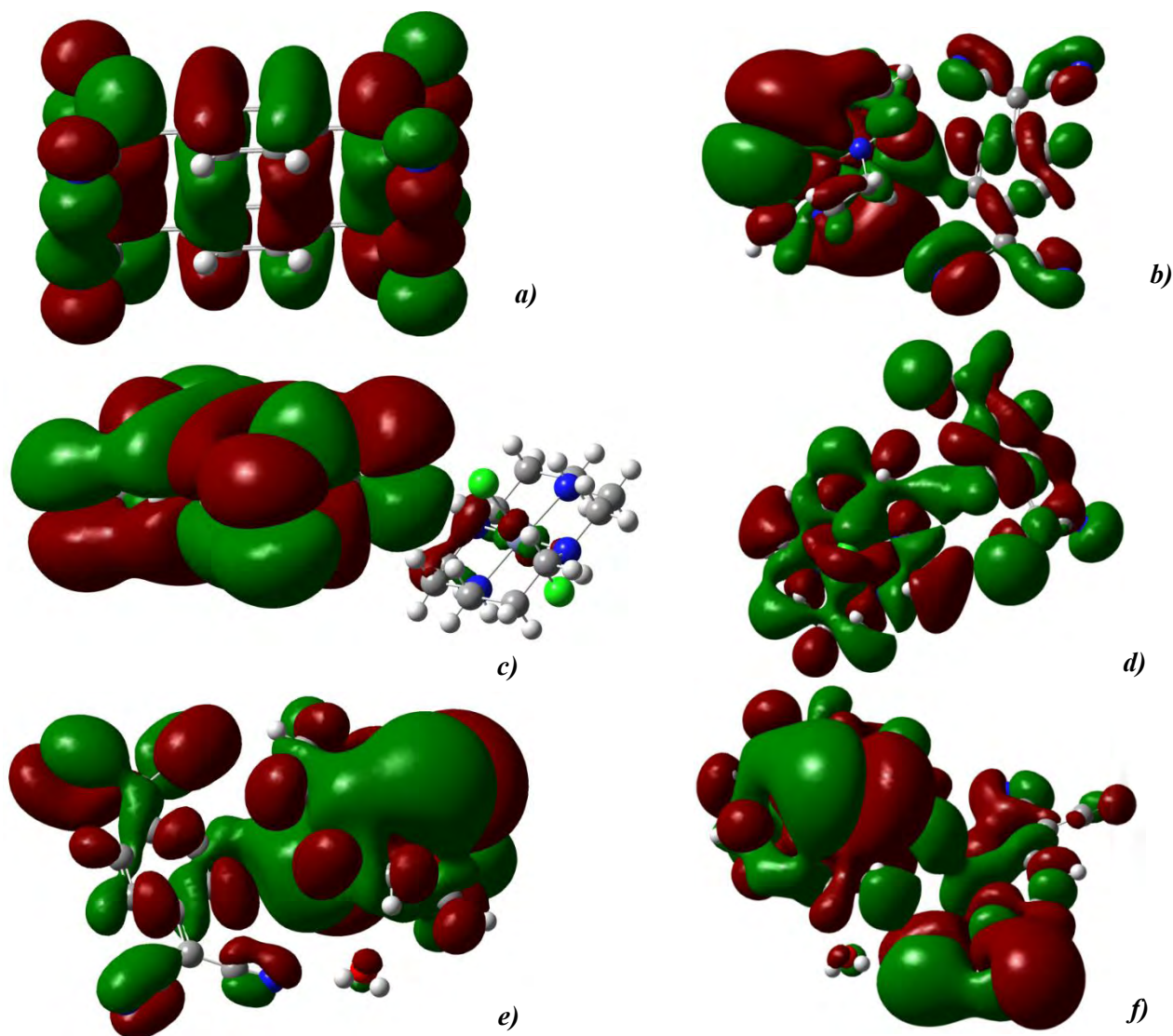


Fig. 58 Vista de los MO's de los pares de  $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+\text{TCNQ}^-$  a) HOMO de  $d_1$  b) FOMO 135 de  $d_2$  c) HOMO de  $d_3$  d) FOMO 121 de  $d_4$  e) FOMO 135 de  $d_6$  94 f) FOMO 135 de  $d_7$ .

#### 4.2.2 *trans*-[Cr(*ciclam*)(TCNQ)<sub>2</sub>]Cl [2]

El producto obtenido de la reacción entre *trans*-[Cr(*ciclam*)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl y Li-TCNQ fue un sólido color morado brillante, precipitado directamente de la mezcla de reacción. Al ser observado bajo un microscopio, se pueden observar pequeños puntos brillantes de color rojo, este sólido además es insoluble en varios disolventes orgánicos y en agua, lo cual, nos dio pauta en un principio de proponer que se trataba de un polímero. Por otro lado, se llevó a cabo una síntesis en frío de este nuevo material, intentando con ello obtener cristales a partir de la mezcla de reacción, los cuales se obtuvieron satisfactoriamente al cabo de un mes y medio.



Fig. 59 Sólido precipitado de *trans*-[Cr(*ciclam*)(TCNQ)<sub>2</sub>]Cl

##### 4.2.2.1 Espectroscopía de infrarrojo

El espectro IR muestra dos bandas muy cercanas entre sí en 3262 y 3213 cm<sup>-1</sup>, las cuales corresponden a las vibraciones -NH de las aminas secundarias presentes en el *ciclam*, y que al mostrar dos bandas se infiere que no son equivalentes; las bandas en 2941 y 2877 cm<sup>-1</sup> corresponden a la parte alifática del *ciclam*. Por otra parte, se observa una banda doblete con picos en 2175 y 2159 cm<sup>-1</sup> pertenecientes a las vibraciones del grupo -C≡N del TCNQ, mientras que las bandas en 1578 y 1503 cm<sup>-1</sup> se asignaron a las vibraciones C=C presentes en el anillo aromático de TCNQ, las cuales, no obstante, son más intensas en este compuesto que en **1**. Una banda intensa en 1335 cm<sup>-1</sup> fue asignada a las vibraciones de deformación de H-C-H pertenecientes al *ciclam*. A frecuencias menores, se observa la banda característica en 824 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración de deformación fuera del plano C-H para un anillo para-disustituido, el cual correspondería a TCNQ. En la tabla 16 pueden verse las bandas características de este compuesto.

Tabla 16 Bandas características del espectro de IR de *trans*-[Cr(*ciclam*)(TCNQ)<sub>2</sub>]Cl.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Modo de vibración
3262, 3212	N-H v
2941, 2877	C-H v
2175, 2159	C≡N v
1578, 1503	C=C v
1471, 1425	C-H <sub>2</sub> δ <sub>asim</sub>
1335	C-H <sub>2</sub> δ <sub>sim</sub>
824	C-H δ <sub>arom</sub>

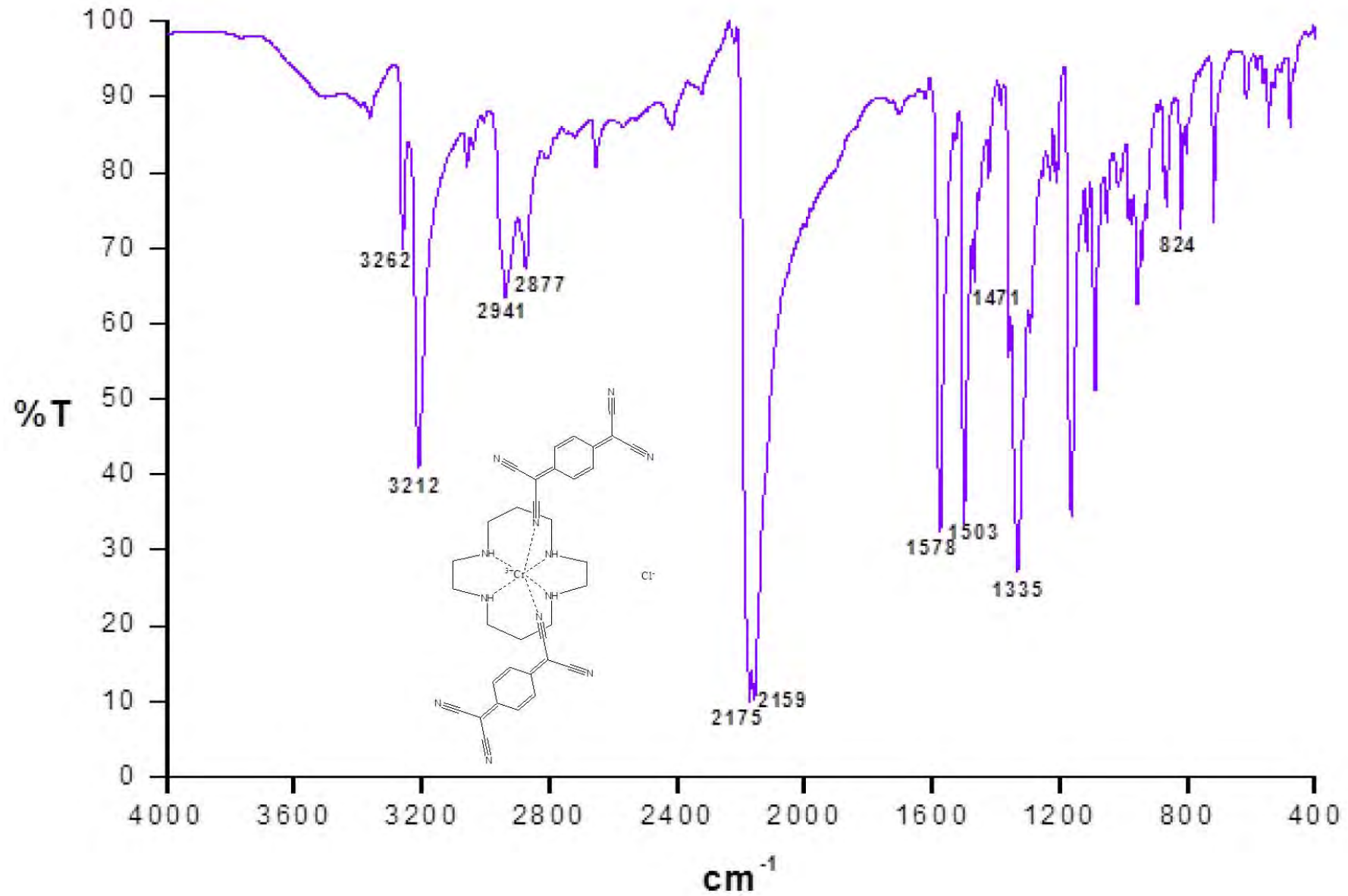


Fig. 60 Espectro IR de *trans*-[Cr(cyclam)(TCNQ)<sub>2</sub>]Cl.

#### 4.2.2.2 Análisis termogravimétrico

Se emplearon técnicas de análisis térmico (Termogravimetría, Termogravimetría Diferencial y Análisis Térmico Diferencial) para este compuesto con el fin de tener evidencia acerca de la composición y la estabilidad del mismo a diferentes temperaturas. Las mediciones se realizaron en una termobalanza Mettler-Toledo modelo TGA/SDTA851<sup>e</sup> la cual se encuentra en la USAI de la Facultad de Química. Se montó una masa inicial de muestra de 1.264 mg y se observó su variación gravimétrica en un rango de temperatura de (0 – 500) °C; en dicho intervalo se observaron dos etapas sucesivas de descomposición de la muestra, la primera desde 0 a 230 °C y la segunda cubriendo el intervalo de 240 a 460 °C. En la primera etapa se perdió un 10 % de la masa del compuesto, dicha pérdida correspondería a la evaporación de una molécula de acetonitrilo de solvatación (5.56%) a un átomo de cloro (4.82%) presente como contraión en el complejo. Por otra parte, una vez alcanzada esta etapa en torno a 230 °C, se observa una muy ligera estabilización hasta que en 240 °C inicia una segunda etapa, la cual, no obstante, presenta una pendiente mayor respecto a la primera, llevando consigo paralelamente una velocidad de pérdida mayor, cubriendo su intervalo hasta llegar a 460 °C, asimismo, la pérdida de masa asociada con esta última etapa es del 84.7 %, la cual puede ser asociada a la pérdida de las moléculas de ciclám (27.2%) y las dos de TCNQ (55.4%), estas últimas, de acuerdo a nuestro modelo propuesto se encontrarían coordinadas al átomo de cromo al igual que el ciclám; además, el rango de temperatura en el que queda definida esta etapa, se encuentra dentro del encontrado para la evaporación-descomposición del ciclám y el TCNQ en el compuesto **1**, no obstante que en el caso de **1**, hay un cambio brusco en 370 °C, mientras que en el caso del compuesto que nos compete ahora, hay una caída constante de la masa del mismo, debido probablemente a que ambos ligantes (ciclám y TCNQ) se hallan coordinados al átomo de cromo. Finalmente, se pudo observar que queda un residuo estable (en el rango experimental de temperatura empleado) cuya masa corresponde al 5.3 % de la masa original de la muestra, dicho porcentaje sería el correspondiente al cromo metálico residual.

La tabla 17 muestra los porcentajes en peso correspondientes a cada una de las moléculas presentes en el compuesto **2**.

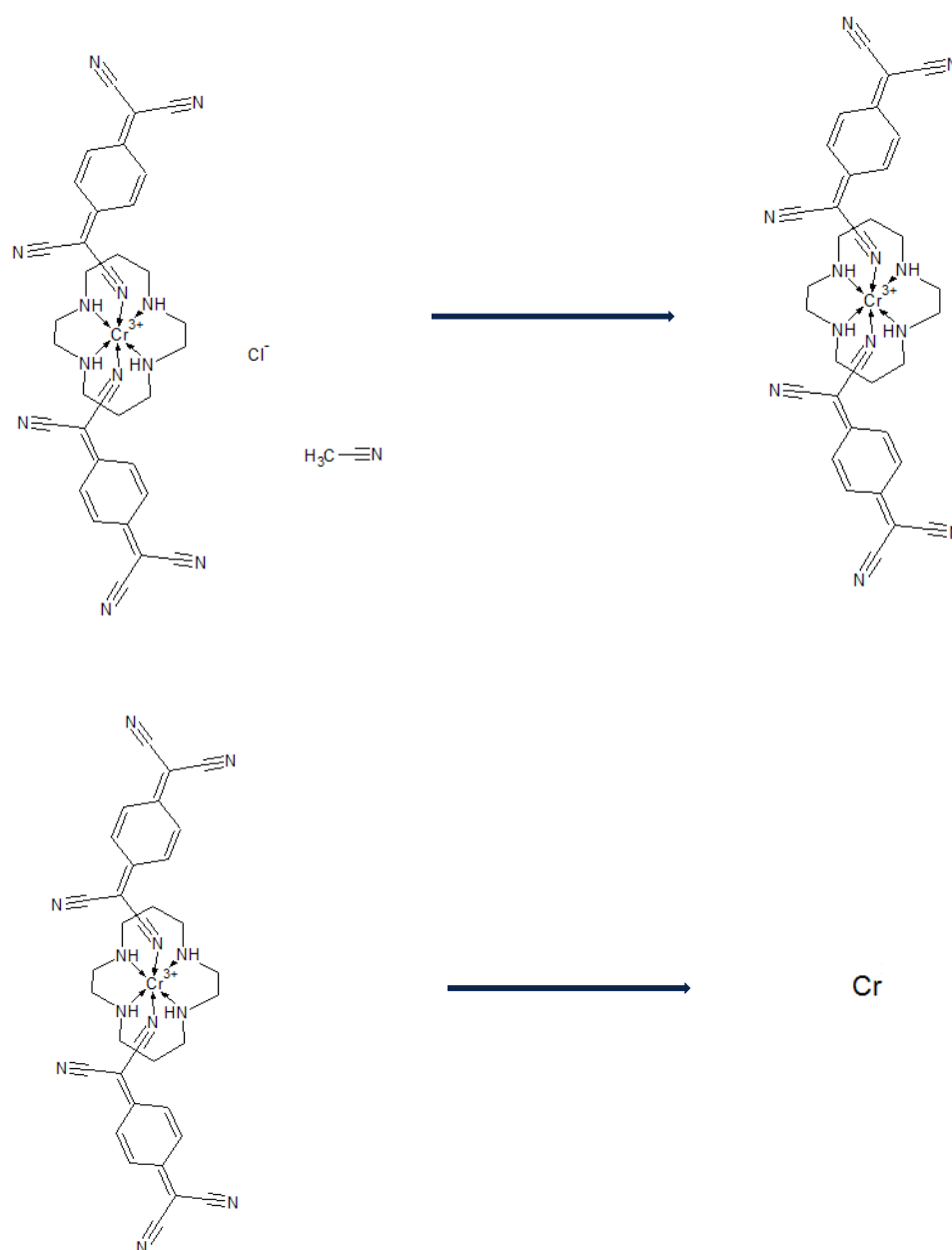
*Tabla 17 Porcentajes en peso de los fragmentos de trans-[Cr(ciclám)(TCNQ)<sub>2</sub>]Cl.*

Fragmento	Porcentaje %
CH <sub>3</sub> CN	5.56
Cl	4.82
TCNQ	55.4
Ciclám	27.2
Cr	7

## Resultados y discusión

Por otro lado, el termograma diferencial muestra que la velocidad de pérdida de masa del material es muy variable con mínimos y máximos locales a intervalos de 5 °C antes de comenzar la segunda etapa de descomposición, sin embargo, al comenzar esta, hay un aumento paulatino en la velocidad sin llegar a formar un mínimo global, mostrando también variabilidad. Este comportamiento muestra en primer lugar que la pérdida de masa del compuesto no es constante, lo que significa que la descomposición de los fragmentos moleculares no es equitativa en todos los puntos de la muestra.

En el siguiente esquema se ilustran las etapas de descomposición del compuesto **2**.



Esquema 3 Etapas de descomposición térmica de  $\text{trans-[Cr(ciclam)(TCNQ)}_2\text{]Cl}$ .



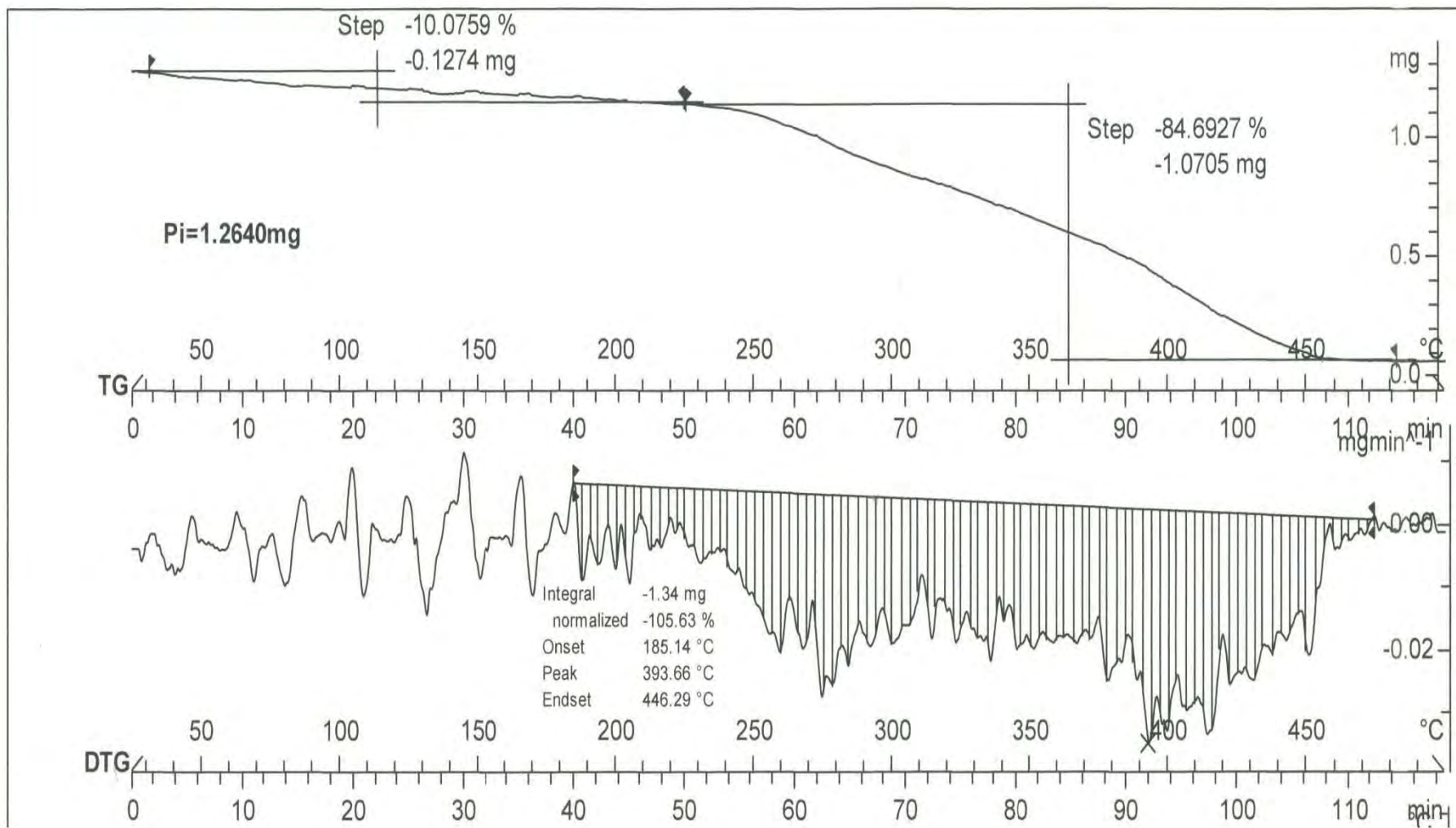


Fig. 61 Termogramas TG y DTG de *trans*-[Cr(cyclam)(TCNQ)<sub>2</sub>]Cl.

Del sólido precipitado de la síntesis del producto **2** se midieron las propiedades físicas de interés. Todas las mediciones se realizaron sobre muestras en polvo, el cual era color morado, que al observarse bajo el microscopio podían advertirse pequeños destellos luminosos de color rojo.

### 4.2.2.3 Propiedades ópticas

#### 4.2.2.3.1 Espectro de absorción

El espectro de UV-Visible fue tomado para la muestra en polvo por reflectancia difusa. Mientras en el espectro de la muestra de *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]Cl pueden observarse dos bandas características en 404 y 567 nm debidas a las transiciones d-d de Cr(III), el espectro de este compuesto (*trans*-[Cr(*ciclam*)(TCNQ)<sub>2</sub>]Cl) exhibe dos bandas: una centrada en 408 nm y la otra en 603 nm, siendo particularmente ensanchada esta última y abarcando un intervalo entre 456 y 1000 nm. Comparada esta banda con la de LiTCNQ (606 nm), es posible atribuir su existencia en el nuevo compuesto debido a una transición dentro de los orbitales del TCNQ<sup>-</sup>, la transición involucrada  $\pi^2 1\pi^{*1} ({}^2B_{2g}) \rightarrow \pi^1 1\pi^{*2} ({}^1B_{3u})$ , es permitida por Laporte y por espín, de allí que sea una banda intensa ocultando a la banda permitida por espín debida a la transición  ${}^4A_g \rightarrow {}^4T_{2g}$  del cromo. La banda de mayor energía observada en 408 nm, presenta una anchura menor a la observada en el compuesto **1**. La forma y posición de esta banda sugieren que se trata de la transición más energética de Cr(III)  ${}^4A_g \rightarrow {}^4T_{1g}$ . La presencia de esta banda, puede explicarse debido a un cambio en los niveles energéticos al formar un nuevo enlace de Cromo con TCNQ.

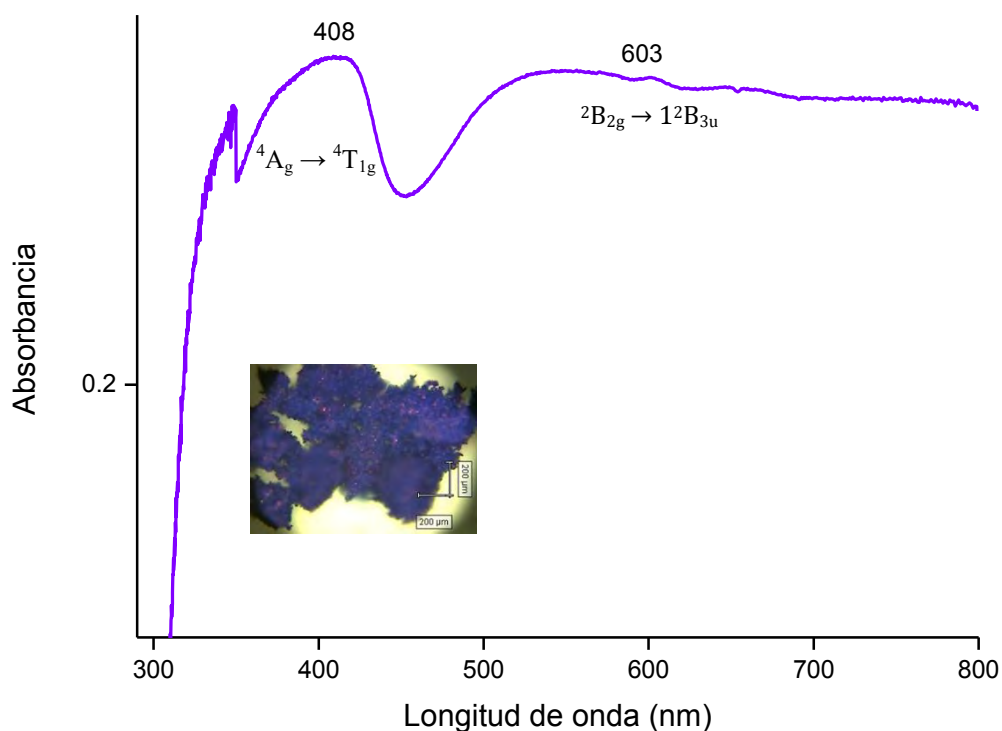


Fig. 62 Espectro de UV-visible en estado sólido de *trans*-[Cr(*ciclam*)(TCNQ)<sub>2</sub>]Cl a 298 K.



#### 4.2.2.3.2 Espectro de emisión (Luminiscencia)

Se hicieron experimentos de luminiscencia en **2**. La muestra en polvo fue irradiada con una longitud de onda de 488 nm a temperatura ambiente. El espectro de emisión obtenido exhibió una banda ancha en el intervalo comprendido entre 530 y 900 nm cuyo máximo estuvo centrado en 749 nm, mostrando desplazamiento de Stokes e indicando un desplazamiento hacia el azul respecto al máximo de emisión del compuesto **1**. De igual forma, permite ver que el compuesto irradia luz de componente roja principalmente, lo cual se hace patente al observarlo bajo un microscopio y notarse la presencia de pequeños puntos luminosos de color rojo. La banda ancha de emisión, puede estar enmascarando a dos tipos de emisiones:  ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_g$  y  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_g$ , sin embargo, en vista de encontrarse el Cr(III) rodeado por un ambiente de ligantes donadores de N, es probable que el nivel  ${}^2E_g$  se encuentre por debajo de  ${}^4T_{2g}$ , en base a esto, puede proponerse que la emisión sea principalmente de tipo fosforescente, así, la emisión puede atribuirse por tanto a una emisión desde el nivel  ${}^2E_g$  hacia el nivel  ${}^4A_g$ , sin embargo, dada la temperatura a la que se efectuó el experimento, no es posible obtener información detallada acerca de las bandas de emisión.

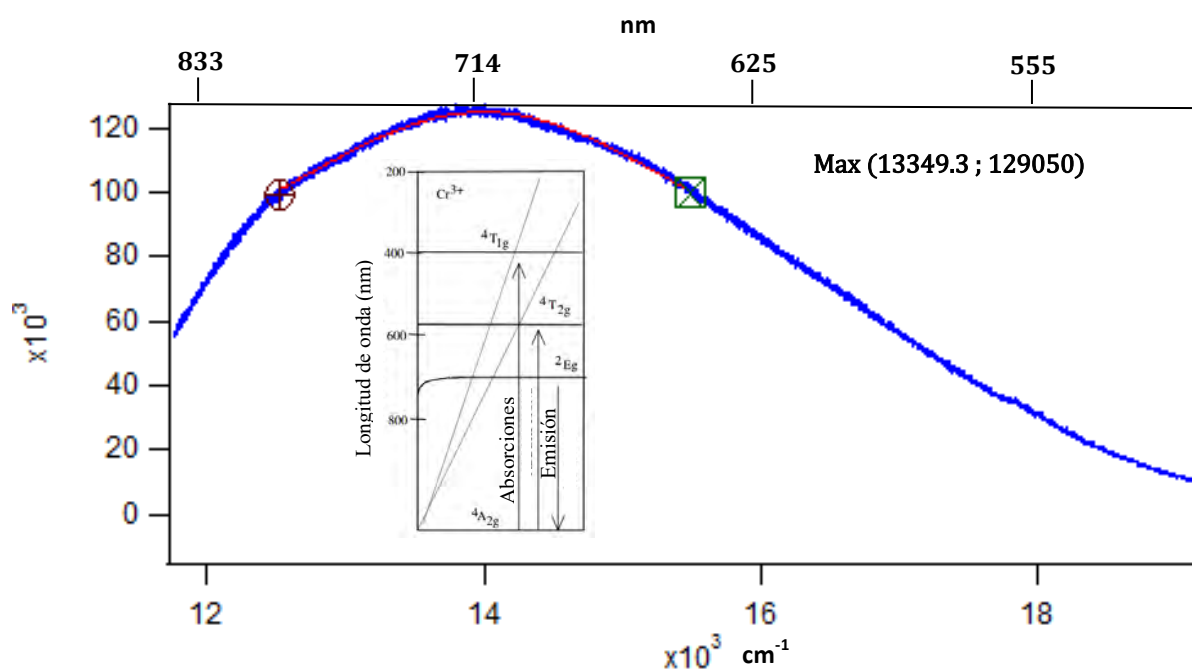


Fig. 63 Espectro de emisión de *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)<sub>2</sub>]Cl y mecanismo propuesto para la luminiscencia.

### 4.2.2.4 Propiedades magnéticas

Se midió la susceptibilidad magnética del compuesto por medio del método de Evans a 298 K utilizándose las constantes de Pascal [131] con el fin de incluir las correcciones diamagnéticas, el valor arrojado fue de  $2.0175 \times 10^{-6}$  emu/g, obteniéndose una susceptibilidad magnética molar de  $1.4045 \times 10^{-3}$  emu/mol si se considera la fórmula propuesta. El momento magnético efectivo obtenido es de 1.84 M.B., el cual si se compara con el momento magnético esperado de 5.92 M.B. se tendría un material con un fuerte acoplamiento antiferromagnético.

Se midieron las propiedades magnéticas del compuesto 2 por medio de un Magnetómetro (MPMS). Las muestras se empacaron perfectamente dentro de un cápsula de plástico, la cual se colocó posteriormente dentro del equipo. Las propiedades medidas fueron la Magnetización (M) y el campo aplicado (H), registrándose la variación de la susceptibilidad magnética  $\chi$  (definida como  $M/H$ ) con la temperatura y de M con el campo magnético aplicado.

Para la susceptibilidad magnética se fueron registrando los valores de dicha magnitud a intervalos aproximados de 20 K. El conjunto de puntos graficado evidenció una variación inversa de  $\chi$  con respecto de T, sin embargo, a más bajas temperaturas, aproximadamente a partir de 25 K, la pendiente de la curva tiende a incrementarse a un ritmo mayor que lo que muestra a temperaturas más altas, este comportamiento hace que el gráfico tienda a presentar una forma de L. Esto mostraba que el comportamiento magnético del compuesto no se ajustaba adecuadamente a la Ley de Curie-Weiss.

Se graficó el recíproco de la susceptibilidad magnética ( $1/\chi$ ) con la temperatura (T); el gráfico obtenido se comporta de manera lineal a temperaturas altas, sin embargo, a  $T < 100$  K, comienza una desviación de la linealidad, de tal forma que tiene lugar una variación súbita de  $1/\chi$  con respecto a T. Esto, comprobó que en efecto hay un desajuste del comportamiento magnético de la muestra con el modelo de Curie-Weiss, por lo menos, a temperaturas más bajas.

Obtenida esta gráfica, se aplicó sobre el mismo el modelo de Curie-Weiss a altas temperaturas ( $>100$  K) y se obtuvieron los parámetros implícitos.

La obtención de estos parámetros se realizó haciendo primeramente el ajuste por regresión lineal de la región rectilínea de la gráfica de  $1/\chi$  vs T, esto generó la ecuación de la recta correspondiente, arrojando un coeficiente de correlación  $R = 0.999$ . A partir de la ecuación que describe la Ley de Curie-Weiss se tiene:

## Resultados y discusión

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta}{C}$$

En la cual la pendiente es:  $m = 1/C$  y la ordenada al origen:  $-b = \theta/C$ . De los datos arrojados por el ajuste por mínimos cuadrados, se obtuvo para la constante de Curie  $C = 0.94 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  y para la constante de Weiss  $\theta = -183.8 \text{ K}$ .

El valor de la constante de Weiss en este compuesto, muestra la existencia de un acoplamiento antiferromagnético sobre la estructura cristalina, dada la existencia de una fuerte desviación de este comportamiento a temperaturas más bajas, es probable que existan interacciones de tipo ferromagnético. En base a la estructura propuesta para el compuesto, estas interacciones magnéticas estarían mediadas principalmente a través de interacciones pi entre las unidades de  $\text{TCNQ}^-$ , así esta interacción, podría ayudar a explicar el comportamiento magnético del compuesto.

El momento magnético efectivo ( $\mu_{\text{ef}}$ ) presenta una variación constante y casi lineal con respecto a la temperatura por arriba de 195 K, a partir de dicha temperatura hacia abajo la variación entre ambas variables se va haciendo progresivamente mayor, presentándose una disminución de  $\mu$  al hacerse T más pequeña. Este comportamiento muestra la presencia de interacciones de tipo ferro y antiferromagnético, siendo dicho comportamiento típico de materiales ferrimagnéticos. Así, es probable que este compuesto sea un material ferrimagnético.

## Resultados y discusión

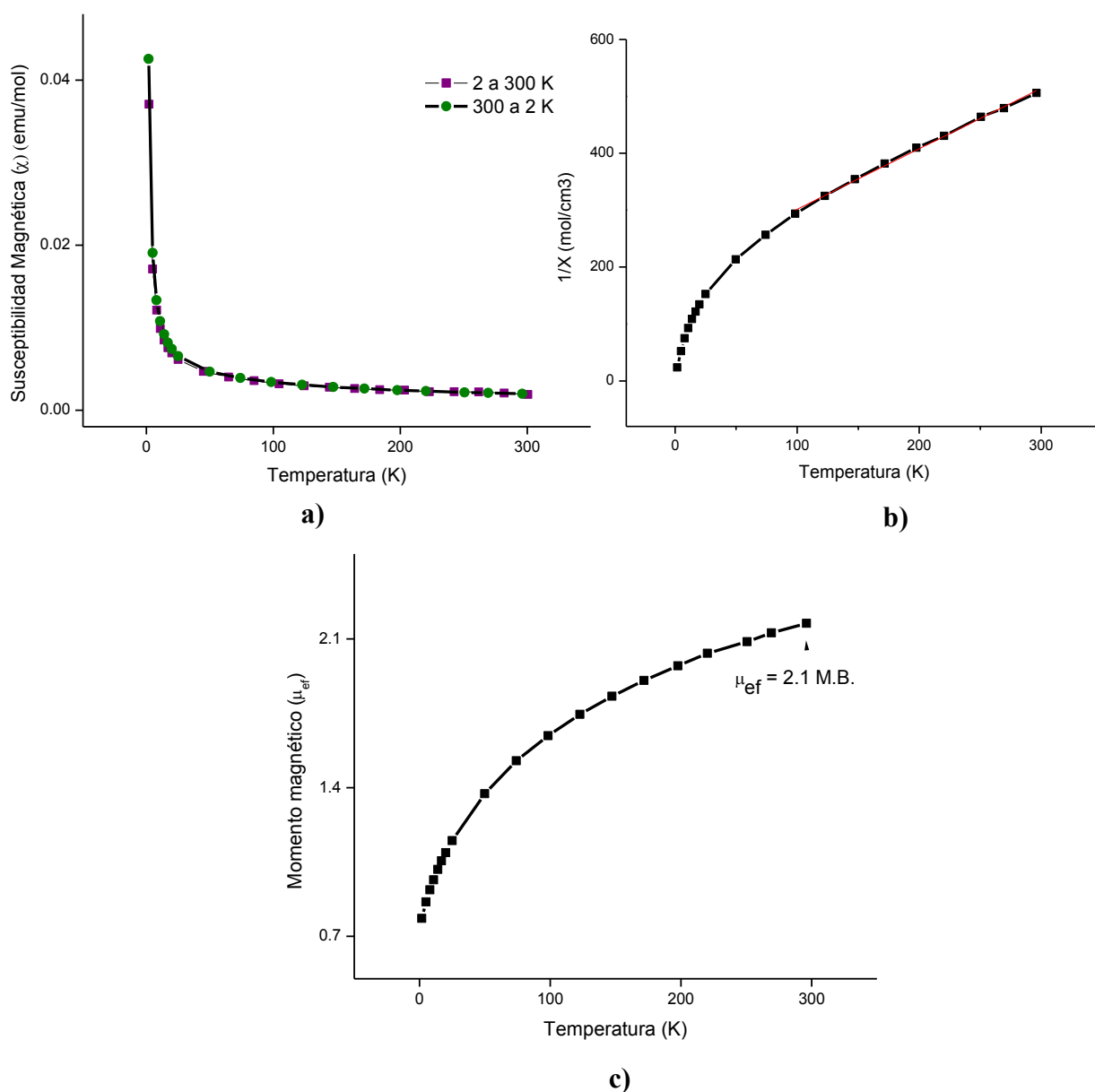


Fig. 64 a) Susceptibilidad magnética vs temperatura, b)  $X^{-1}$  vs temperatura, c) Momento magnético vs temperatura de  $trans\text{-}[\text{Cr}(\text{ciclam})(\text{TCNQ})_2]\text{Cl}$ .

Se obtuvo el comportamiento de la magnetización ( $M$ ) de la muestra con respecto al campo magnético aplicado a una temperatura de 2 K, el campo se varió en el intervalo de  $\pm 40000$  Oe. El resultado fue una curva, en la cual puede observarse un incremento paulatino en el ritmo de cambio de la magnetización con respecto al campo a bajos campos, y al llegar aproximadamente a 5000 Oe, comienza a haber una disminución en dicho ritmo de cambio ( $\partial M/\partial H$ ) hasta llegar paulatinamente a un máximo en la magnetización, que sin embargo, no se logró observar en el intervalo de campo empleado. A medida que la muestra fue magnetizándose paulatinamente y al barrer nuevamente el campo pero en dirección contraria, pudieron registrarse los mismos valores de magnetización para los mismos campos invertidos, es

## Resultados y discusión

decir, el registro de  $M$  vs  $H$  recorrió el mismo camino en ambos sentidos, por lo tanto, no se registró histéresis asociada, por lo menos a esta temperatura; gracias a esta medición pudo verse el comportamiento superparamagnético del compuesto **2**. En el intervalo de campo magnético empleado, no se observó que el compuesto se saturara magnéticamente ( $M = 637$  emu/mol en  $H = 4 \times 10^4$  Oe).

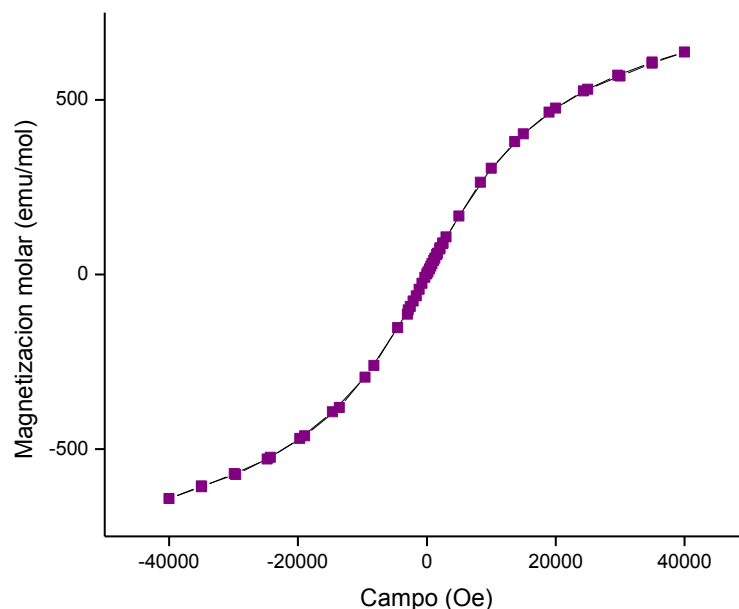


Fig. 65 Magnetización vs campo magnético aplicado de *trans*-[Cr(ciclam)Cl<sub>2</sub>]TCNQ a 2 K.

### 4.2.2.5 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica

Se obtuvo el espectro de RPE para una muestra en polvo del compuesto **2** a una temperatura de 298 K, el mismo se corrió en banda-X utilizando una radiación de  $9.868313 \times 10^9$  Hz. Se obtuvo una señal isotrópica muy delgada con un ancho de línea de 4 Gauss y se encuentra centrada en torno a 3524 Gauss, esta arroja un valor para la constante giromagnética  $g = 2.0092$ . Este sorprendente resultado indicaba la presencia de un radical libre orgánico, sin embargo, dada la evidencia del  $\text{Cr}^{3+}$ , así como del resto de constituyentes (ciclam, TCNQ), se pensó que el modelo estructural propuesto (dos TCNQ's coordinados al átomo de  $\text{Cr}^{3+}$ ) explicaría estos resultados, además de hacer lo mismo con el momento magnético tan bajo encontrado para este compuesto. Esta hipótesis se sustenta en el hecho de que dos aniones radicales de  $\text{TCNQ}^-$  al encontrarse coordinados al átomo de cromo en forma  $\sigma$ , mantendrían apareados a dos de los electrones de cromo en dichos orbitales moleculares, quedando un solo electrón en un orbital molecular altamente deslocalizado. De esta forma, dos electrones desapareados del cromo se aparearían con los dos

## Resultados y discusión

electrones desapareados provenientes de cada uno de los TCNQ's al formar el enlace de coordinación (de acuerdo a la teoría del campo de los ligantes), quedando un solo electrón desapareado, el cual estaría deslocalizado en un orbital molecular sobre todo el complejo.

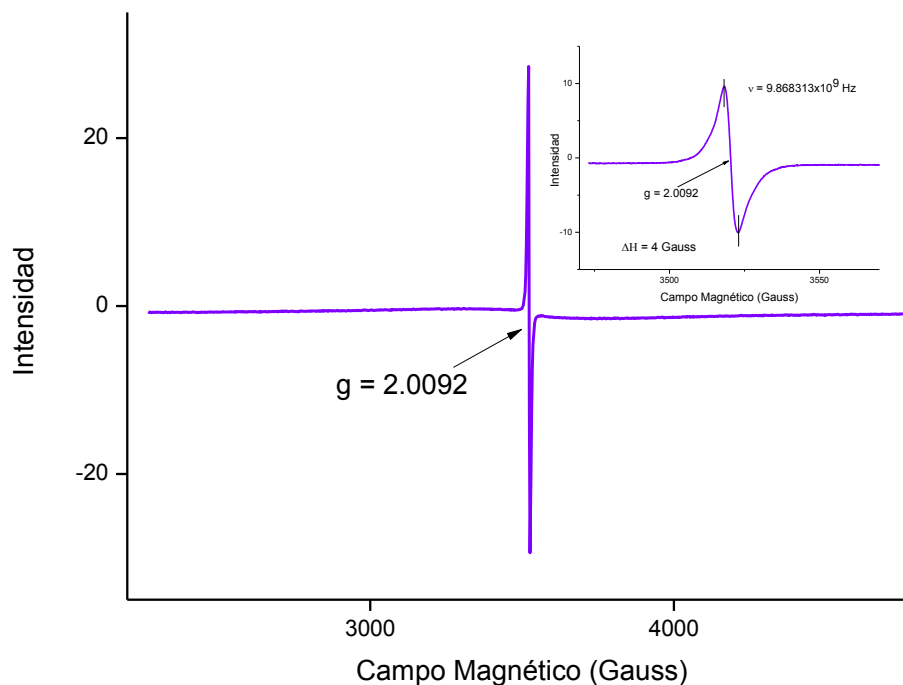


Fig. 66 Espectro de RPE en polvo de  $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{cyclam})(\text{TCNQ})_2]\text{Cl}$  a 298 K.

### 4.2.2.6 Propiedades eléctricas

Fue medida la resistencia eléctrica del compuesto **2** en forma de polvo por el método de las dos puntas. Se preparó una pastilla de la muestra con dimensiones de  $1 \text{ mm}^2 \times 1 \text{ cm}$  a la cual fueron conectados dos pequeños electrodos de cobre en ambos extremos los cuales van conectados al registrador del equipo. Posteriormente, se introdujo la muestra dentro del equipo, el cual lleva una fuente de nitrógeno líquido dentro de la que se introduce la parte del equipo que porta la muestra. La muestra entonces fue enfriada paulatinamente en el intervalo comprendido en 235 – 295 K. El mínimo se tomó hasta ese punto debido a la sensibilidad del equipo. La preparación de la muestra se realizó de acuerdo a la figura 53.

A partir de los valores obtenidos gráficamente de la resistencia eléctrica en función de la temperatura (T), se obtuvieron análogamente los de conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) vs T. esto permitió observar una variación de la conductividad de la

## Resultados y discusión

muestra de tipo exponencial con la temperatura. Este comportamiento es característico de los materiales semiconductores.

El valor de la conductividad eléctrica a 295 K fue de  $4.99 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ , el cual es un valor comparativamente cercano al de otros compuestos de TCNQ (Tabla 4).

Se calculó el valor de la banda prohibida (band gap). En primer lugar se trataron los datos experimentales de  $\sigma$  vs T de manera que se obtuvo una nueva gráfica en la que aparecen  $\ln(\sigma)$  vs T. La gráfica obtenida es lineal en todo el intervalo de temperatura empleado, ajustándose al modelo que describe el comportamiento de la conductividad con respecto a la temperatura para un semiconductor intrínseco.

El conjunto de puntos graficados se ajustó por medio de regresión lineal simple, obteniéndose la ecuación de la recta correspondiente. La correlación entre ambas variables arrojó un coeficiente de  $R = 0.999$ . Teniendo que la variación de la conductividad eléctrica de un semiconductor con respecto a la temperatura queda descrita por la ecuación para un semiconductor intrínseco, y que en dicha expresión, el factor  $T^{3/2}$  varía lentamente con la temperatura en comparación con el factor exponencial, siempre y cuando  $E_g \gg kT$ . Por lo que para temperaturas no muy altas se considera a la expresión antes del exponencial como una constante.

Y de esta se puede obtener la siguiente relación:

$$\ln(\sigma) = \ln(K) - \frac{E_g}{2kT}$$

Que se ajusta a la ecuación de una línea recta cuya pendiente  $m = -E_g/2k$  proporciona el valor de la banda prohibida. Así, a partir de los datos obtenidos de la regresión, pudo calcularse el band gap.

Ecuación	y = a + bx		
Ajuste	0.9991		
		Valor	Error estándar
Ln (conductividad)	Intersección	0.49821	0.0321
Ln (conductividad)	Pendiente	-3077.46814	8.44589

$$E_g = 0.53 \pm 0.03 \text{ eV}$$

$$E_g (\text{Ge}) \approx 0,7 \text{ eV}$$

$$E_g (\text{Si}) \approx 1,1 \text{ eV}$$

## Resultados y discusión

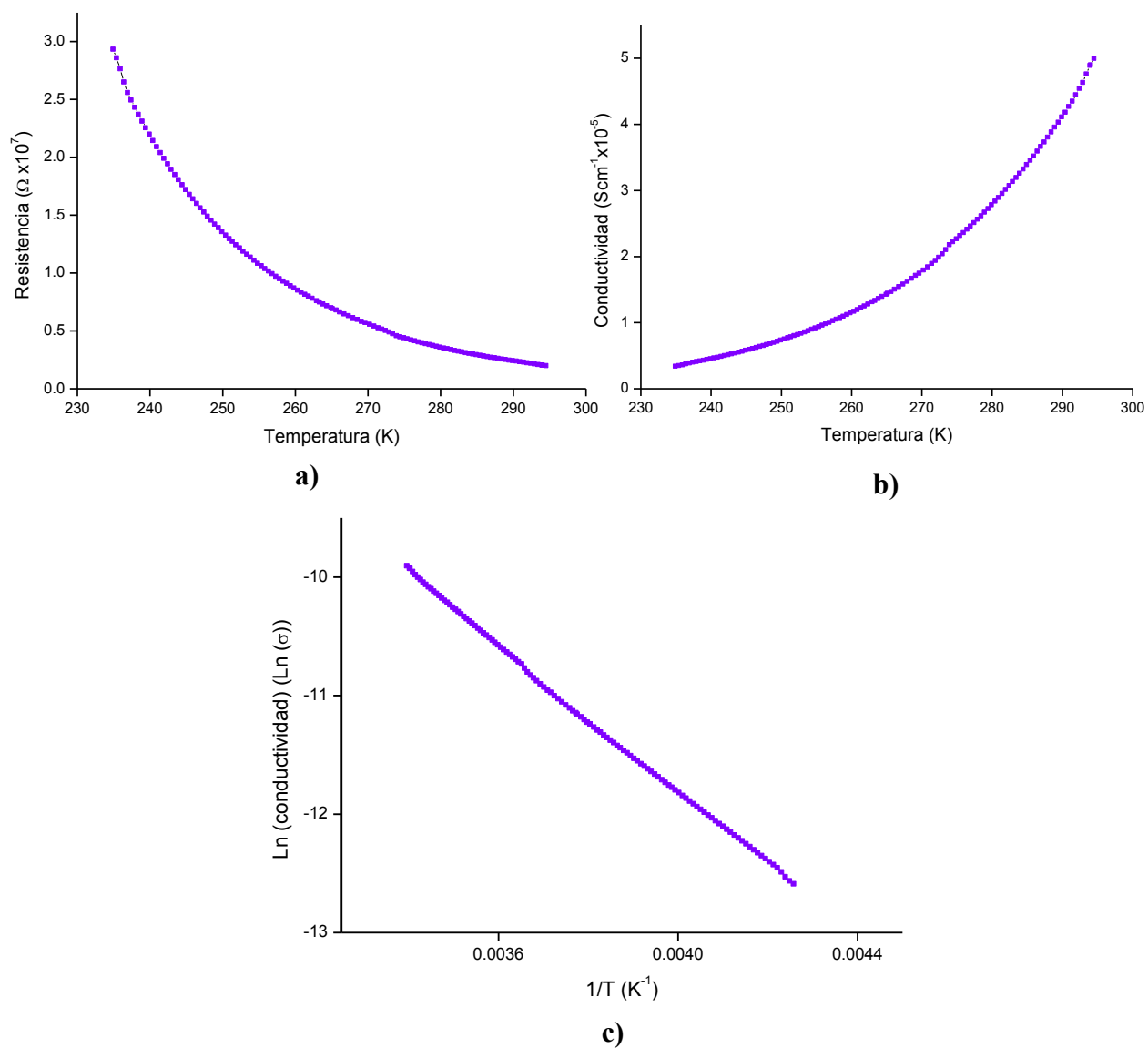


Fig. 67 Conductividad eléctrica vs temperatura, b) Resistencia eléctrica vs temperatura, c)  $\ln(\sigma)$  vs  $1/T$  de  $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{ciclam})(\text{TCNQ})_2]\text{Cl}$ .



### 4.2.3 *trans*-[Cr(*ciclam*)(TCNQ)<sub>2</sub>] [3]

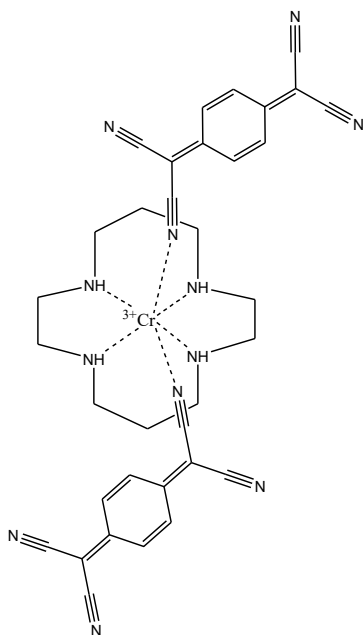
De los cristales obtenidos del procedimiento de síntesis en frío, uno de los compuestos obtenidos en forma cristalina fue *trans*-[Cr(*ciclam*)(TCNQ)<sub>2</sub>]. Estos cristales presentaban un tamaño de aproximadamente 1 cm de largo y en forma de paralelepípedos, los cuales fueron analizados por difracción de rayos-X.

#### 4.2.3.1 Difracción de Rayos-X de monocristal

Se efectuó la difracción de rayos-X del compuesto **3** a una temperatura de 298 K utilizándose radiación  $K_{\alpha}$  de molibdeno. La resolución de la estructura se logró con un índice  $R = 0.0643$ .

Tabla 18 Datos cristalográficos de *trans*-[Cr(*ciclam*)(TCNQ)<sub>2</sub>].

Temperatura	298 K
Fórmula	CrC <sub>34</sub> H <sub>32</sub> N <sub>12</sub>
Peso fórmula	660.71 g/mol
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
Parámetros de celda	a = 8.5506 Å      α = 87.345° b = 9.9396 Å      β = 77.368° c = 10.1977 Å     γ = 75.911°
Volumen de celda	820.26 Å <sup>3</sup>
Índices R finales	R1 = 0.0643, wR2 = 0.1977



*trans*-[Cr(*ciclam*)(TCNQ)<sub>2</sub>]

## Resultados y discusión

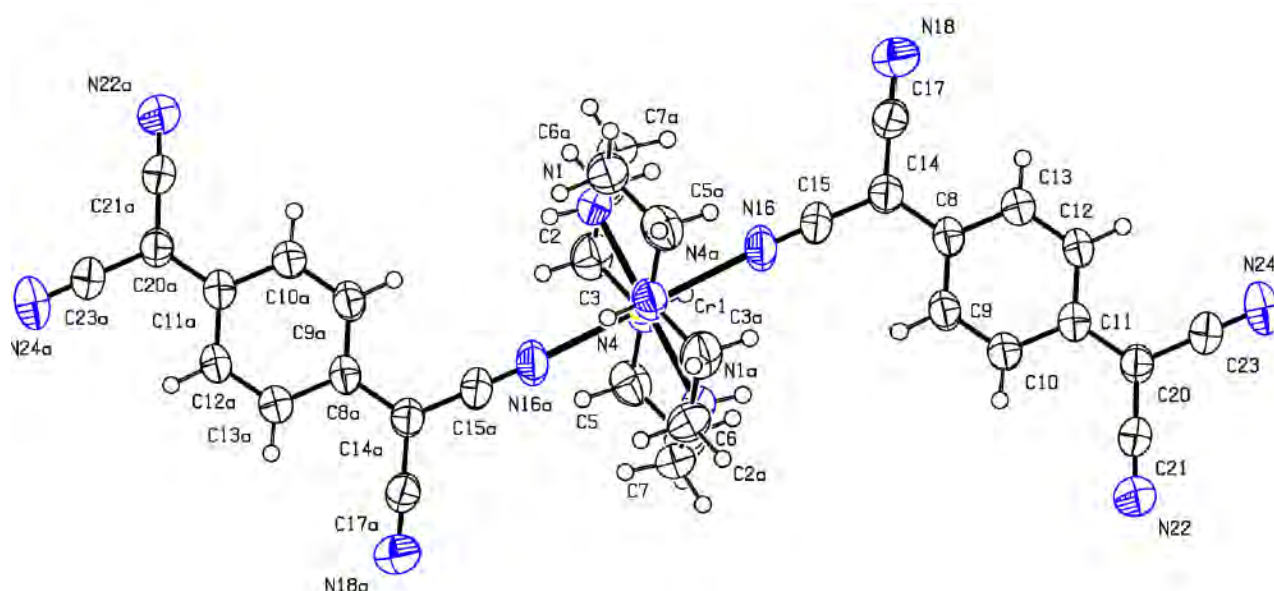


Fig. 68 Estructura obtenida de la difracción de rayos-X del compuesto *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)<sub>2</sub>].

Tabla 19 Distancias y ángulos de enlace seleccionados de la estructura de *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)<sub>2</sub>].

	Distancia (Å)
Cr(1)-N(1)	2.109
Cr(1)-N(4)	2.078
Cr(1)-N(1a)	2.109
Cr(1)-N(4a)	2.078
Cr(1)-N(16)	2.391
Cr(1)-N(16a)	2.391
N(16)-C(15)	1.148
N(16a)-C(15a)	1.148
N(18)-C(17)	1.160
N(22)-C(21)	1.159
N(24)-C(23)	1.146
C(9)-C(10)	1.361
C(12)-C(13)	1.362
C(8)-C(9)	1.408
C(8)-C(13)	1.418
C(10)-C(11)	1.426
C(11)-C(12)	1.408
	Ángulo (°)
N(16a)-Cr(1)-N(1)	89.52
N(16)-Cr(1)-N(1)	90.48
N(11)-Cr(1)-N(8)	85.34
N(16)-Cr(1)-N(4a)	90.68
N(16a)-Cr(1)-N(4a)	89.32
N(16a)-Cr(1)-N(1a)	90.48
C(16a)-Cr(1)-N(4)	90.68
Cr(1)-N(16)-C(15)	177.11
C(20)-C(21)-N(22)	177.83

## Resultados y discusión

La estructura de este compuesto, muestra a dos iones de  $\text{TCNQ}^-$  coordinados al átomo de cromo en las posiciones axiales a través de los átomos de nitrógeno del grupo ciano. Además, en la estructura del complejo, no hay presente un contraión, por lo que la carga del átomo de  $\text{Cr(III)}$  debe estar balanceada necesariamente por los aniones radicales de  $\text{TCNQ}^-$  dentro de la esfera de coordinación, por lo que uno de ellos ha debido sufrir una doble reducción. Esta doble reducción del  $\text{TCNQ}$  ha sido documentada en muchas sales y complejos del mismo [134].

A partir de los valores de las longitudes de enlace, se observa que existe una alta simetría en el complejo. Particularmente las distancias entre los átomos de ambas unidades de  $\text{TCNQ}^-$  se encontraron simétricamente equivalentes, de esta forma, ambos aniones ocupan posiciones centrosimétricas dentro del complejo.

En la estructura puede observarse que las unidades de *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})(\text{TCNQ})_2]$  se apilan por pares, lo cual es favorecido por interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  entre sus respectivos aniones de  $\text{TCNQ}^-$ , habiendo entre ambos una fuerte interacción cara a cara. También se presentan algunas interacciones por puente de hidrógeno entre grupos  $\text{CN}$  y  $\text{N-H}$  adyacentes.

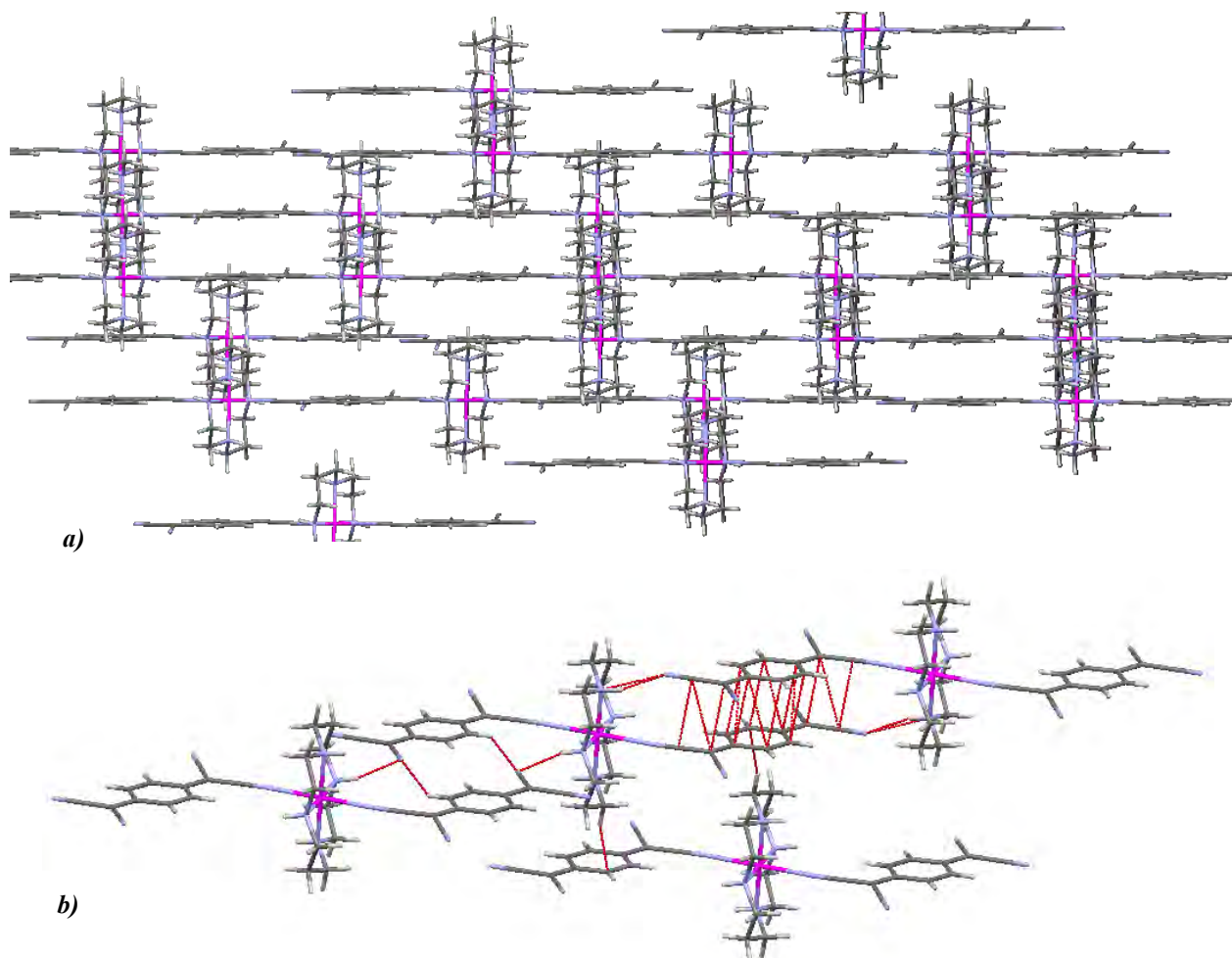


Fig. 69 a) Vista en la dirección ortogonal al apilamiento y b) interacciones  $\pi$ - $\pi$ ,  $\text{CH}$ - $\pi$  y puente de hidrógeno de *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})(\text{TCNQ})_2]$ .

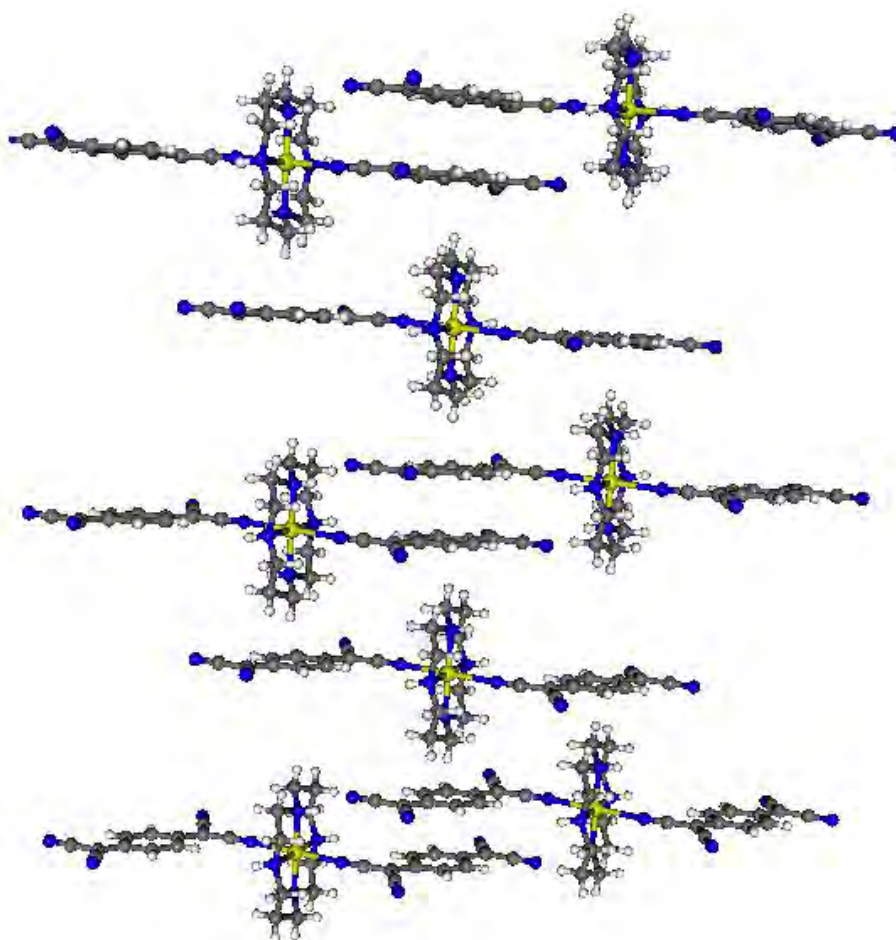


Fig. 70 Apilamiento por pares entre las unidades de *trans*-[Cr(*ciclam*)(TCNQ)<sub>2</sub>].

#### 4.2.4 *trans*-[Cr(*ciclam*)(DCNQE)<sub>2</sub>]OH [4]

De los cristales obtenidos de la síntesis por difusión en frío se obtuvieron otros cristales diferentes que se estudiaron por difracción de rayos-X. La fórmula encontrada es: *trans*-[Cr(*ciclam*)(DCNQE)<sub>2</sub>]OH.

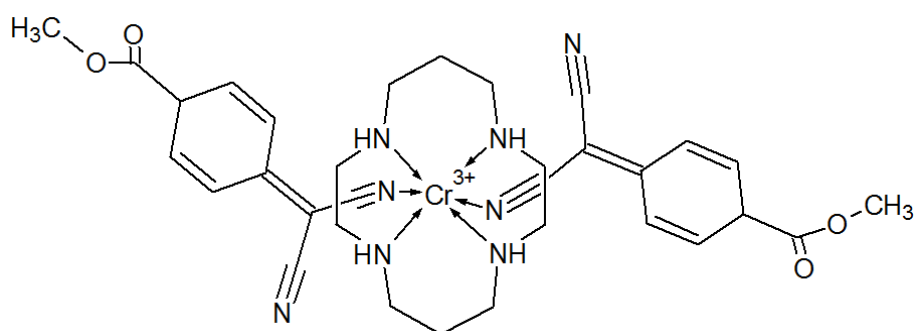
##### 4.2.4.1 Difracción de rayos-X de monocristal

El experimento de difracción de rayos-X se realizó a 298 K, empleando radiación K<sub>α</sub> de Mo. La resolución de la estructura cristalina se alcanzó con un índice de resolución  $R = 0.0797$ .

## Resultados y discusión

Tabla 20 Datos cristalográficos de *trans*-[Cr(*ciclam*)(DCNQE)<sub>2</sub>OH].

Temperatura	298 K
Fórmula	CrC <sub>32</sub> H <sub>40</sub> N <sub>8</sub> O <sub>5</sub>
Peso fórmula	668.71 g/mol
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C 2/c
Parámetros de celda	a = 16.395 Å    α = 90° b = 13.618 Å    β = 116.023° c = 16.350 Å    γ = 90°
Volumen de celda	3280.3 Å <sup>3</sup>
Índices R finales	R1 = 0.0797, wR2 = 0.2800



*trans*-[Cr(*ciclam*)(DCNQE)<sub>2</sub>OH]

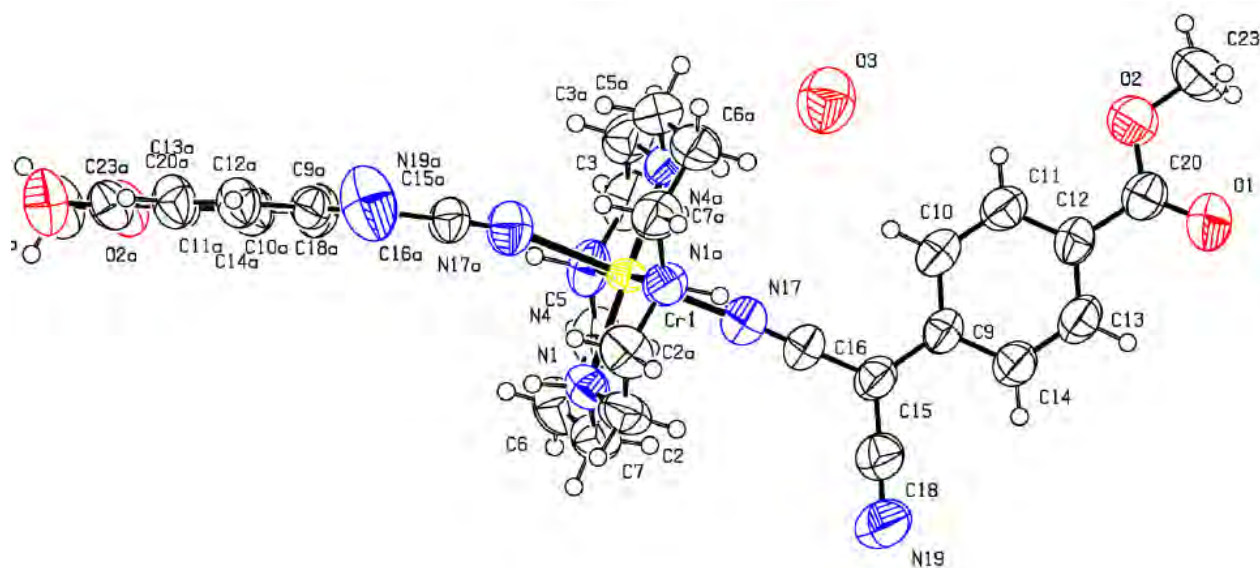


Fig. 71 Estructura obtenida de la difracción de rayos-X del compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)(DCNQE)<sub>2</sub>]OH.

## Resultados y discusión

Tabla. 21 Distancias y ángulos de enlace seleccionados de la estructura de *trans*-[Cr(*ciclam*)(DCNQE)<sub>2</sub>]OH.

	Distancia (Å)
Cr(1)-N(17)	2.328
Cr(1)-N(17a)	2.328
Cr(1)-N(1a)	2.100
Cr(1)-N(4a)	2.075
Cr(1)-N(4)	2.075
Cr(1)-N(1)	2.100
N(17)-C(16)	1.156
C(20)-O(1)	1.220
C(20)-O(2)	1.338
C(23)-O(2)	1.427
N(19)-C(18)	1.186
C(20a)-O(1a)	1.220
C(20a)-O(2a)	1.338
C(23a)-O(2a)	1.427
	Ángulo (°)
N(17)-Cr(1)-N(17a)	179.03
N(17)-Cr(1)-N(4a)	89.72
N(17)-Cr(1)-N(4)	89.29
N(17)-Cr(1)-N(1)	90.00
N(17)-Cr(1)-N(1a)	91.00
C(15)-C(16)-N(17)	179.60
C(15a)-C(16a)-N(17a)	179.60
N(1)-Cr(1)-N(4)	85.86
N(1)-Cr(1)-N(4a)	89.72

La estructura del compuesto muestra al ligante *ciclam* unido en el plano ecuatorial del complejo, mientras que dos moléculas de dicianoquinoéster o DCNQE (4-(dicianometil) benzoato de etilo) se coordinaron covalentemente al átomo de cromo en las posiciones axiales, de tal forma que hay un ángulo de torsión de 90° entre ambos y siendo mutuamente centrosimétricas.

En el arreglo cristalino, las unidades de *trans*-[Cr(*ciclam*)(DCNQE)<sub>2</sub>] van acomodándose de tal forma que tratan de encontrar sus respectivos ligantes DCNQE cara a cara, promovidas por interacciones de tipo π-π, habiendo una distancia de 3.59 Å entre DCNQE-DCNQE. Por otra parte, también hay interacciones por puente de hidrógeno entre los grupos OH, CN y NH.



## Resultados y discusión

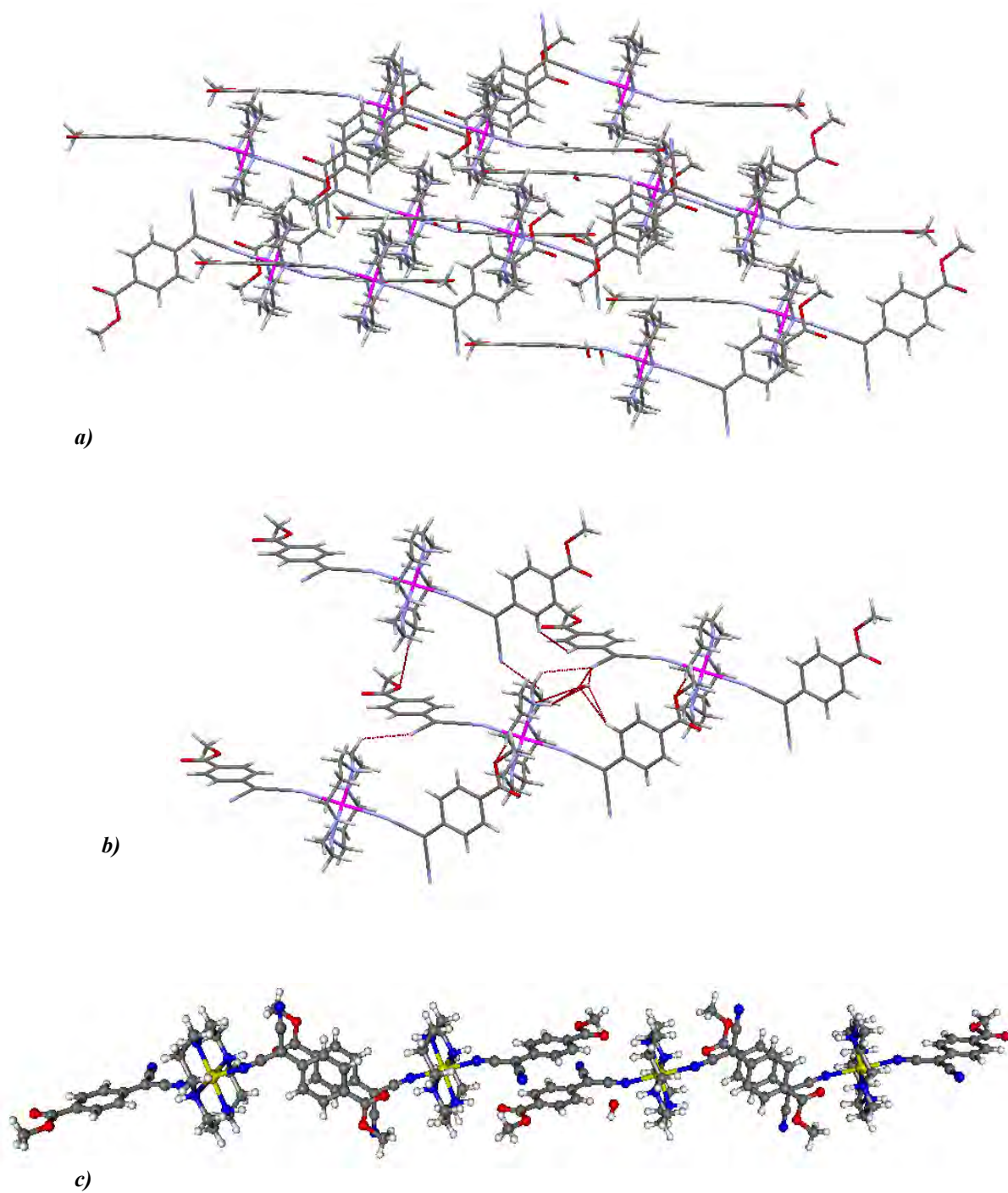


Fig. 72 Vista de a) estructura cristalina de  $\text{trans-[Cr(ciclam)(DCNQE)}_2\text{]OH}$ , b) interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno y c) apilamientos alternados.

## CAPÍTULO 5

### Conclusiones

Se sintetizaron cuatro nuevos complejos basados en Cr y TCNQ.

1) *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]TCNQ·H<sub>2</sub>O

2) *trans*-[Cr(*ciclam*)(TCNQ)<sub>2</sub>]Cl

3) *trans*-[Cr(*ciclam*)(TCNQ)<sub>2</sub>]

4) *trans*-[Cr(*ciclam*)(DCNQE)<sub>2</sub>]OH

Los nuevos materiales sintetizados resultan particularmente novedosos en virtud de la existencia de escasos reportes en la literatura de sistemas que incorporen cromo y TCNQ. Además, la obtención de los compuestos requirió un énfasis especial en la química sintética debida en gran parte a la alta versatilidad química del TCNQ. Los dos primeros compuestos incorporan propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas que los convierten en materiales multifuncionales, especialmente el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)(TCNQ)<sub>2</sub>]Cl [2].

El compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl<sub>2</sub>]TCNQ en forma cristalina es dicróico, de acuerdo a la dirección en la cual sean vistos los cristales muestran color verde o morado intenso, asimismo, presenta destellos de color rojo intenso. El compuesto muestra comportamiento antiferromagnético (AF) al medirse la susceptibilidad magnética a temperatura variable, con una constante de Weiss de -15.37 K. No se observa transición de fase por arriba de 2 K. Al medir la magnetización en función del campo magnético aplicado a 2 K, se comporta como un material paramagnético. Por medio de cálculos teóricos se encontró que AF se halla favorecido mayormente por interacciones de tipo CH- $\pi$  y Cl- $\pi$ , entre los centros de Cr(III) y TCNQ<sup>-</sup>, además la interacción  $\pi$ - $\pi$  entre las unidades adyacentes de TCNQ<sup>-</sup> permiten la formación de dímeros diamagnéticos y así no se observa contribución magnética por parte del TCNQ. Adicionalmente, se encontró que el agua favorece ligeramente interacciones ferromagnéticas. El  $\mu_{ef} = 3.84$  M.B. obtenido a 300 K está por debajo del esperado para un centro de Cr<sup>3+</sup> y un radical de TCNQ<sup>-</sup>  $\mu_{ef} = 4.86$  M.B. Asimismo, el compuesto presenta conductividad eléctrica de  $1.94 \times 10^{-5}$  Scm<sup>-1</sup> a 298 K y la misma presenta una variación exponencial con la temperatura, por lo que se clasifica como un semiconductor, asimismo el valor de la banda prohibida es de 0.53 eV, este comportamiento tiene su origen en las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre las unidades de TCNQ<sup>-</sup> que permiten una fuerte deslocalización electrónica de los electrones desapareados, la cual favorece la conductividad eléctrica en este material. Este material además es luminiscente



## Resultados y discusión

y presenta un máximo de emisión en 764 nm a T ambiente, la cual podría deberse a una emisión fluorescente originada por el cromo.

La estructura de *trans*-[Cr(*ciclam*)(TCNQ)<sub>2</sub>]Cl representa un raro caso en el que las unidades de TCNQ se encuentran coordinadas a un centro de Cr(III), en este compuesto, las moléculas de TCNQ presentan una coordinación de tipo  $\sigma$ . El complejo es un sólido color morado que presenta destellos de color rojo intenso. Las mediciones de susceptibilidad magnética vs temperatura para el complejo *trans*-[Cr(*ciclam*)(TCNQ)<sub>2</sub>]Cl mostraron una desviación considerable del modelo de Curie-Weiss, arrojando el ajuste a altas temperaturas una constante de Weiss de -183.8 K. La variación del momento magnético respecto a la temperatura evidenció la presencia de interacciones ferro y antiferromagnéticas, por lo que es posible que dicho material pueda ser ferrimagnético. El momento magnético efectivo observado de 1.84 M.B. puede explicarse si se considera un centro de Cr<sup>3+</sup> (S = 3/2) enlazándose con dos centros con S = 1/2 de TCNQ<sup>-</sup>. El espectro de EPR del compuesto mostró una señal delgada ( $\Delta = 4$  Gauss) con una g = 2.0092. Este material es un semiconductor eléctrico cuya conductividad eléctrica a 298 K fue de  $4.99 \times 10^{-5}$  Scm<sup>-1</sup>, la cual varía proporcionalmente con la temperatura, asimismo su valor de banda prohibida es de 0.53 eV. Este material presenta luminiscencia, emitiendo luz de componente roja principalmente con un máximo de emisión en 749 nm a T ambiental, atribuida a una transición fluorescente proveniente del cromo.

La síntesis en frío para obtener *trans*-[Cr(*ciclam*)(TCNQ)<sub>2</sub>]Cl produjo dos compuestos con fórmulas *trans*-[Cr(*ciclam*)(TCNQ)<sub>2</sub>] y *trans*-[Cr(*ciclam*)(DCNQE)<sub>2</sub>]OH. Estas estructuras presentan formas de coordinación similares a la propuesta para el compuesto 2, en la que dos moléculas de TCNQ se hallan coordinadas a un centro metálico de Cr(III) en forma  $\sigma$ . El primero de estos presenta a uno de los aniones de TCNQ dentro de la esfera de coordinación de Cr<sup>3+</sup> doblemente reducido en su forma TCNQ<sup>-2</sup>, mientras que el segundo contiene a una forma oxidada de TCNQ en su forma 4-(dicianometil) benzoato de metilo.

Las propiedades presentes en los compuestos 1 y 2, los hace factibles en aplicaciones tales como IR-LED's, utilizados principalmente en los dispositivos de control remoto, el compuesto 2 es factible de aplicarse en el diseño de dispositivos de almacenamiento de información (memorias magnéticas). Además, podrían encontrar campo en aplicaciones como lámparas fluorescentes. La futura investigación de estos compuestos, podría abrir campo a su uso como sensores moleculares.

## CAPÍTULO 6

### Bibliografía

- [1]. (a) Marcos Flores-Álamo, Martha E. Sosa-Torres, Alejandro Solano-Peralta, Roberto Escudero, Rubén A. Toscano, Miguel Castro, Enrique Camarillo, José M. Hernández, Héctor Murrieta, *Inorganica Chimica Acta*, 2004, **357**, 4596. (b) Marcos Flores-Álamo, Martha E. Sosa-Torres, Rubén A. Toscano, Enrique Camarillo, José M. Hernández, Héctor Murrieta, *Inorg. Chem. Comm.*, 2004, **7**, 1087.
- [2]. Marcos Flores Álamo, Tesis doctoral: *Efecto de algunos contraiones en las propiedades ópticas y magnéticas de los complejos del tipo trans-[Cr(ciclam)Cl<sub>2</sub>]X*, UNAM, 2004.
- [3]. Alejandro Solano Peralta, Tesis doctoral: *Estudio de Resonancia Paramagnética Electrónica y de susceptibilidad Magnética de compuestos de Cromo(III) con ligantes tetraazamacrocíclicos*, UNAM, 2007.
- [4]. (a) D.S. Acker, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, L.R. Melby, R.E. Benson, W.E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 6408. (b) L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, R.E. Benson, W.E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 3374. (c) R. P. Shibaeva and L.O. Atovman, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, 1972, **13** (3), 546-566. (d) Sheng-Gao Liu, Yung-Qi Liu, Dao-Ben Zhu, *Thin Solid Films*, 1996, **280**, 271-277. (e) R.S Potember, T.O. Pochler, D.O. Cowan, *Appl. Phys. Lett.*, 1979, **34**, 405. (f) R.B. Aust, G.A. Samara, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, 1964, **41** (7), 2003. (g) R.G. Kepler, P.E. Bierstedt, R.E. Merrifield, *Phys. Rev. Lett.*, 1960, **5** (11), 503. (h) R.G. Kepler, *J. Chem. Phys.* 1963, **39** (12), 3528. (i) A. Brau, J.-P. Farges, H. Ghezal, A. Mammou, *Solid State Ionics*, 1996, **91**, 137. (j) Xiao-Liang Mo, Guo-Rong Chen, Qin-Jia Cai, Zhi-Yong Fan, Hua-Hua Xu, Yan Yao, Jian Yang, Hai-Hua Gu, Zhong-Yi Hua, *Thin Solid Films*, 2003, **436**, 259. (k) R.E. Long, R.A. Sparks, K.N. Trueblood, *Acta Cryst.*, 1965, **18**, 932-939. (l) J. Kulys, V. Simkeviciene, I.J. Higgins, *Biosens Bioelectron.*, 1992, **7** (7), 495-501. (m) I. Shokaryev, A.J.C. Buurma, O.D. Jurchescu, M.A. Uijtewaal, G.A. de Wijs, T.T.M. Palstra, R.A. de Groot, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 2497. (n)
- [5]. A.J. Epstein and E.M. Conwell, *Solid State Communications*, 1977, **24**, 627.
- [6]. J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 948.
- [7]. (a) W.E. Broderick, B.M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 6334. (b) D.M. Eichhorn, D.C. Skee, W.E. Broderick, B.M. Hoffman, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 491. (c) W.E. Broderick, J.A. Thomson, E.P. Day, B.M. Hoffman, *Science*, 1990, **249**, 401. (d) G.A. Candela, L.J. Swartzandruher, J.S. Miller, M.J. Rice, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 2755. (e) J.S. Miller, A.H. Jr. Reis, E. Gebert, J.J. Ritsko, W.R. Salaneck, L.

## Resultados y discusión

Kovnat, T.W. Cape, R.P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 7111. (f) A.H. Jr. Reis, L.D. Preston, J.M. Williams, S.W. Petterson, G.A. Candela, L.J. Swartzandruber, J.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 2756. (g) J.S. Miller, J.H. Zhang, W.M. Reiff, D.A. Dixon, L.D. Preston, A.H. Jr. Reis, E. Gebert, M. Extine, J. Troup, A.J. Epstein, M.D. Ward, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 4344. (h) W.E. Broderick, D.M. Eichhorn, X. Liu, P.J. Toscano, S.M. Owens, B.M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 3641. J.S. Miller, A.J. Epstein, W.M. Reiff, *Science*, 1988, **240**, 40.

[8]. (a) J.B. Torrance, *Acc. Chem. Res.*, 1979, **12**, 79 (b) R.C. Wheland and J.L. Gillson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 3916.

[9]. (a) J.L. Segura, and N. Martin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 1372. (b) D.F. Perepichka, M.R. Bryce, C. Pearson, M.C. Petty, E.J.L. McInnes, J.P., Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 4636.

[10]. J.M. Cole, R.C. B. Copley, G.J. McIntyre, J.A. K. Howard, M. Szablewski, G.H. Cross, *Phys. Rev. B.: Condens. Matter*, 2002, **65**, 125107.

[11]. L.O. Palsson, M. Szablewski, A. Roberts, A. Masutani, G.D. Love, G.H. Cross, D. Bloor, A.J. Kay, A.D. Woolhouse, A. Masutani, A. Yasuda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2003, **402**, 279.

[12]. D. Bloor, Y. Kagawa, M. Szablewski, M. Ravi, S.J. Clark, G.H. Cross, L.O. Palsson, A. Beeby, C. Parmer, G. Rumbles, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 3053.

[13]. W. Kaim, M. Moscherosch, *Coord. Chem. Rev.*, 1994, **129**, 157.

[14]. (a) A. Nafady, A.P. O'Mullane, A.M. Bond, *Coord. Chem. Rev.* 2014, **268**, 101. (b) N. Abdurakhmanova, A. Floris, T.-Z. Tseng, A. Comisso, S. Stepanow, A. De Vita, K. Kern, *Nature communications*, 2012, **3**, 940. (c) X. Zhang, M.R. Saber, A.P. Prosvirin, J.H. Reibenspies, L. Sun, M. Ballesteros-Rivas, H. Zhao, K.R. Dunbar, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 904.

[15]. (a) D. Stepanenko, M. Trif, D. Loss, *Inorganica Chimica Acta*, 2008, **361**, 3740. (b) J. Fraxedas, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 1603. (c) M.J. Zaworotko, *Nature*, 1997, **386**, 220.

[16]. S. Decurtins, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 1999, **357**, 3025.

[17]. S.C. Zimmerman, *Science*, 1997, **276**, 543.

[18]. (a) H. Chen, M.B. Müller, K.J. Gilmore, G.G. Wallace, D. Li, *Advanced Materials*, 2008, **20**, 3557. (b) J.V. Yakhmi, *Bull. Mater. Sci.*, 2009, **32** (3), 217. (c) E. Coronado and D. Gatteschi, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 2513. (d) C. Cha, S.R. Shin, N. Annabi, M.R. Dokmeci, A. Khademhosseini, *ACS Nano*, 2013, **7** (4), 2891.

[19]. E. Coronado, *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 2003, **99**, 151.

[20]. L. Cambi, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, 1931, **13**, 809.

## Resultados y discusión

- [21]. J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.H. Whangbo, *Organic Superconductors*, Prentice Hall, 1992.
- [22]. J.S. Miller, M. Drillon, *Magnetism: Molecules to Materials*, Wiley-VCHs, 2004, Vol. 1-4.
- [23]. (a) P.N. Prasad, D.J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects In Molecules And Polymers*, J. Willey and Sons, 1991. (b) D.S. Chemla, J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, 1987, Academic Press, Vol. 1,2.
- [24]. (a) R.J. Curry and W.P. Gillin, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**, 1380. (b) W.P. Gillin and R.J. Curry, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**, 798. (c) U. Mitscke and P. Bauerle, *J. Mater. Chem.* 2000, **10**, 1471.
- [25]. H. Dürr and H. Bouas-Laurent, *Photocromism: Molecules and Systems*, ELSEVIER, 2003.
- [26]. M.E. Itkis, X. Chi, A.W. Cordes, R.C. Haddon, *Science*, 2002, **296** (5572), 1443.
- [27]. L. Ouahab, *Multifunctional Molecular Materials*, Pan Stanford Publishing, 2013.
- [28]. (a) J.S. Miller, *The Electrochemical Society Interface*, 2002, 21. (b) P. Day, *Notes Rec. R. Soc. Lond.*, 2002, **56** (1), 95.
- [29]. (a) J.S. Miller, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 4392. (b) A. Zehe, J.G. Robles Martinez, *Journal of Molecular Structure (Techoem)*, 2004, **709**, 215.
- [30]. M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 1832, **122**, 125.
- [31]. M. Faraday, *Journal of the Franklin Institute*, 1846, **42** (1), 66.
- [32]. P. Curie, THÈSES: *Propriétés magnétiques des corps a diverses températures*, Paris, 1895.
- [33]. P. Weiss, *J. Phys. Theor. Appl.*, 1907, **6** (1), 661.
- [34]. J.M.D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, 2009.
- [35]. P. Day and A.E. Underhill, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 1999, **357**, 2851.
- [36]. M.L. Néel, THÈSES: *Influence des fluctuations du champ moléculaire sur les propriétés magnétiques des corps*, Paris, 1932.
- [37]. N.F. Mott, *Proc. Phys. Soc. A*, 1949, **62**, 416.

## Resultados y discusión

- [38]. P.W. Anderson, *Sol. State Phys.*, 1963, **14**, 99.
- [39]. J.B. Goodenough, *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 564.
- [40]. L.J. de Jongh and A.R. Miedema, *Adv. Phys.*, 1974, **23**, 1.
- [41]. (a) C. Bellito and P. Day, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1976, 870. (b) P. Day, *J. Mag. Mag. Mat.*, 1986, **54-57**, 1273. (c) C. Bellito and P. Day, *J. Mater. Chem.*, 1992, **2**, 265.
- [42]. J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, **10**, 87.
- [43]. (a) J.S. Miller, A.J. Epstein, W.M. Reiff, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 201. (b) K. Nakatami, P. Bergerat, E. Codjovi, C. Mathionière, Y. Pei, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 3977.
- [44]. (a) M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **186**, 401. (b) M. Kinoshita, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 1999, **357**, 2855.
- [45]. (a) J.S. Miller and A.J. Epstein, *MRS Bulletin*, 2000, 25 (11), 21. (b) J.S. Miller and A.J. Epstein, *ACS Symposium Series*, **644**, 1.
- [46]. (a) S.A. Chavan, J.V. Yakhmi, I.K. Gopalakrishnan, *Materials Science and Engineering: C*, 1995, **3**, 175. (b) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Acc. Chem. Res.*, 1989, **22**, 392. (c) D. Gatteschi, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1996, **1**, 192. (d) J.S. Miller and J.L. Manson, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 563. (e) J.A. Crayston, J.N. Devine, J.C. Walton, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 7829.
- [47]. H.E. Hall, *Física del Estado Sólido*, Limusa, 1978.
- [48]. M. Kinoshita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, **33**, 5718. (b) M. Kinoshita, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Wiley, Vol. 1, 1997.
- [49]. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley VCH, 1993
- [50]. A. Liberles, *Introduction to Molecular-Orbital Theory*, Holt, Rinehart and Winston, Inc., 1966.
- [51]. P.J. Hay, J.C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 4884.
- [52]. M. Deumal, P. Lafuente, F. Mota, J.J. Novoa, *Synth. Met.*, 2001, **122**, 477.

## Resultados y discusión

- [53]. J.J. Novoa, P. Lafuente, R.E. Del Sesto, J.S. Miller, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 2001, **40**, 2540.
- [54]. (a) H.M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 1910. (b) H.M. McConnell, *Found. Conf. Chem. Res.*, 1967, **11**, 144.
- [55]. (a) K. Mukai, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1969, **42**, 40. (b) K. Mukai, H. Nishigushi, Y. Deguchi, *J. Phys. Soc. Jap.*, 1967, **23**, 125.
- [56]. J.S. Miller, J.C. Calabrese, A.J. Epstein, R.W. Bigelow, J.H. Zhang, W.M. Reiff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1026.
- [57]. (a) W.E. Broderick, J.A. Thompson, E.P. Day, B.M. Hoffman, *Science*, 1990, **249**, 410. (b) J.S. Miller, D.A. Dixon, R.S. McLean, D.M. Groski, R.B. Flippen, J.M. Manriquez, G.T. Yee, K.S. Narayan, A.J. Epstein, *Adv. Mater.*, 1991, **3**, 309.
- [58]. J.M. Manríquez, G.T. Yee, R. S. McLean, A.J. Epstein, J.S. Miller, *Science*, 1991, **252**, 1415.
- [59]. J.S. Miller, M. Drillon, *Magnetism: Molecules to Materials*, Wiley, 2006.
- [60]. (a) Y.V. Korshak, A.A. Ovchinnikov, A.M. Shapiro, T.V. Medvedeva, V.N. Spector, *JETP Lett.*, 1986, **43**, 399. (b) M. Ota, S. Otani, M. Igarashi, *Chem. Lett.*, 1989, 1183. (c) H. Tanaka, K. Tokuyama, T. Sato, T. Ota, *Chem. Lett.*, 1990, 1813. (d) Y.A. Katulevskii, M.A. Magrupov, A.A. Muminov, *Phys. Stat. Sol. A*, 1991, **127**, 223.
- [61]. T. Sugawara, M. Matsushita, A. Izuoka, N. Wada, N. Takada, M. Ishikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1723.
- [62]. R. Chiarelli, M.A. Novak, A. Rassat, J.L. Tolence, *Nature*, 1993, **363**, 147.
- [63]. C.M. Pask, R.J. Less, J.M. Rawson, F. Palacio, P. Oliete, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2001, **169** (1), 133.
- [64]. P. Allemand, K. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Grüner, J.D. Thompson, *Science*, 1991, **253**, 301.
- [65]. W. Fujita, K. Awaga, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **338** (1-3), 186. (b) W. Fujita, K. Awaga, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **357** (5-6), 385.
- [66]. A.J. Banister, N. Bricklebank, W. Clegg, M.R.J. Elsegood, C.I. Gregory, I. Lavender, J.M. Rawson, B.K. Tanner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 679.

## Resultados y discusión

- [67]. M. Ata, M. Machida, H. Watanabe, J. Seto. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1994, **33** (4R), 1865.
- [68]. (a) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak, *Nature*, 1993, **365**, 141. (b) G. Christou, D. Gatteschi, D.N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.*, 2000, **25**, 66. (c) D. Gatteschi and R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 268.
- [69]. (a) S.M.J. Aubin, M.W. Wemple, D.M. Adams, H. Tsai, G. Christou, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 7746. (b) J. Yoo, E.K. Brechin, A. Yamaguchi, M. Nakano, J.C. Huffman, A.L. Maniero, L.C. Brunel, K. Awaga, H. Ishimoto, G. Christou, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 3615. (c) J. Yoo, A. Yamaguchi, M. Nakano, J. Krzystek, W.E. Streib, L.C. Brunel, H. Ishimoto, G. Christou, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 4604. (d) D.N. Hendrickson, G. Christou, H. Ishimoto, J. Yoo, E.K. Brechin, A. Yamaguchi, E.M. Rumberger, S.M.J. Aubin, Z. Sun, G. Aromi, *Polyhedron*, 2001, **20**, 1479. (e) C. Boskovic, E.K. Brechin, W.E. Streib, K. Folting, D.N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 3725. (f) E.K. Brechin, M. Soler, J. Davidson, D.N. Hendrickson, S. Parsons, G. Christou, *Chem. Commun.*, 2002, 2252.
- [70]. (a) C. Delfs, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, K. Wieghardt, D. Hanke, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 3099. (b) A.L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. Fabrizi de Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 5302. (c) H. Oshio, N. Hoshino, T. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 12602.
- [71]. (a) C. Cadiou, M. Murrie, C. Paulsen, V. Villar, W. Wernsdorfer, R.E.P. Winpenny, *Chem. Commun.*, 2001, 2666. (b) H. Andres, R. Basler, A.J. Blake, C. Cadiou, G. Chaboussant, C.M. Grant, H.U. Güdel, M. Murrie, S. Parsons, C. Paulsen, F. Semadini, V. Villar, W. Wernsdorfer, R.E.P. Winpenny, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 4867.
- [72]. S.L. Castro, Z. Sun, C.M. Grant, J.C. Bollinger, D.N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 2365.
- [73]. E. Yang, D.N. Hendrickson, W. Wernsdorfer, M. Nakano, L.N. Zakharov, R.D. Sommer, A.L. Rheingold, M. Ledezma-Gairaud, G. Christou, *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**, 7382.
- [74]. (a) A.R. Schake, H. Tsai, R.J. Webb, K. Folting, G. Christou, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 6020. (b) J.J. Sokol, A.G. Hee, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 7656.

## Resultados y discusión

- [75]. (a) L. Lecren, Y.G. Li, W. Wernsdorfer, O. Roubeau, H. Miyasaka, R. Clérac, *Inorg. Chem. Commun.*, 2005, **8**, 626. (b) H. Miyasaka, R. Clérac, W. Wernsdorfer, L. Lecren, C. Bonhomme, K. Sugiura, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2801. (c) J. Nishijo, *Polyhedron*, 2013, **66**, 43. (d) J. Nishijo, M. Enomoto, *Inorg. Chim. Acta*, 2015, **437**, 59.
- [76]. A.J. Decker, *Solid State Physics*, Prentice-Hall, 1965.
- [77]. P. Drude, *Annalen der Physik*, 1900, **303** (6), 566.
- [78]. F. Bloch, *Zeitschrift für Physik*, 1929, **52** (7), 555.
- [79]. R. Franz, G. Wiedemann, *Annalen der Physik*, 1853, **165** (8), 497.
- [80]. (a) J.P. McKelvey, *Física del Estado Sólido y de Semiconductores*, Noriega-Limusa, 1991. (b) C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, 1993.
- [81]. H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature*, 1954, **173**, 168.
- [82]. (a) R.L. Greene and G.B. Street, *Science*, 1984, **226**, 651. (b) D. Jérôme, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 1985, **314**, 69.
- [83]. H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1977, 578.
- [84]. G. Saito and J.P. Ferraris, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1980, **53**, 2141.
- [85]. W.J. Siemons, P.E. Bierstedt, R.G. Kepler, *J. Chem. Phys.*, 1963, **39** (12), 3523. (b) O.W. Webster, W. Mahler, R.E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84** (19), 3678.
- [86]. (a) S.S. Parkin, M. Ribault, D. Jerome, K. Bechgaard, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1981, **14** (34), 5305. (b) H. Inokuchi, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1985, **125** (1), 51. (c) R.L. Greene, P. Haen, S.Z. Huang, E.M. Engler, M.Y. Choi, P.M. Chaikin, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1982, **79** (1), 539.
- [87]. J.M. Williams, M.A. Beno, H.H. Wang, P.E. Reed, L.J. Azevedo, J.E. Schirber, *Inorg. Chem.*, 1984, **23** (13), 1790.
- [88]. L. Alcacer and A.H. Maki, *J. Phys. Chem.*, 1976, **80**, 1912.
- [89]. (a) A.W. Graham, M. Kurmoo, P. Day, *J. C. S., Chem. Soc.*, 1995, 2061. (b) H. Kobayashi, H. Tomita, T. Naito, A. Kobayashi, F. Sakai, T. Watanabe, P. Cassoux, *J.*



## Resultados y discusión

*Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 368. (c) F. Goze, V.N. Laukhin, L. Brossard, A. Audouard, J.P. Ulmet, S. Askenazy, T. Naito, H. Kobayashi, A. Kobayashi, M. Tokumoto, P. Cassoux, *Europhys. Lett.*, 1994, **28**, 427. (d) H. Kobayashi, T. Udagawa, H. Tomita, K. Bun, T. Naito, A. Kobayashi, *Chem. Lett.*, 1993, 559.

[90]. E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García, V. Laukhin, *Nature*, 2000, **408**, 447.

[91]. (a) S.S. Khasanov, L.V. Zorina, R.P. Shibaeva, *Russ. J. Coordinat. Chem.*, 2001, **27**, 259. (b) M. Gener, E. Canadell, S.S. Khasanov, L.V. Zorina, R.P. Shibaeva, L.A. Kushch, E.B. Yugubskii, *Solid State Commun.*, 1999, **111**, 329.

[92]. S.V. Simonov, I.Y. Shevyakova, L.V. Zorina, S.S. Khasanov, L.L. Buravov, V.A. Emel'yanov, E. Canadell, R.P. Shibaeva, E.B. Yugubskii, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 2476.

[93]. (a) L.V. Zorina, S.S. Khasanov, R.P. Shibaeva, M. Gener, R. Rousseau, E. Canadell, L.A. Cushch, E.B. Yugubskii, O.O. Drozdova, K. Yakushi, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 2017. (b) O. Drozdova, H. Yamochi, K. Yakushi, M. Uruichi, S. Horiuchi, G. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 4436.

[94]. M. Clemente-Leon, E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C.J. Gomez-Garcia, E. Canadell, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 5394.

[95]. M. Clemente-Leon, E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, C.J. Gomez-Garcia, E. Ribera, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, E. Canadell, V. Lauthkhin, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 3526.

[96]. K. Ueda, T. Sugimoto, C. Faulmann, P. Cassoux, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 2333.

[97]. K. Ueda, M. Takahashi, H. Tomizawa, E. Miki, C. Faulmann, *J. Mol. Str.*, 2005, **751**, 12.

[98]. Z. Chen, B. Zhao, P. Cheng, X.-Q. Zhao, W. Shi, Y. Song, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 3493.

[99]. N. Sabbatini and M. Guardigli, I. Manet, *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, Vol. **23**, 1996.

## Resultados y discusión

- [100]. S. Comby and J.-C.G. Bünzli, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, 2007.
- [101]. A. Lempicki and H. Samelson, *Phys. Lett.*, 1936, **4**, 133.
- [102]. S. Faulkner, B.P. Burton-Pye, T. Khan, L.R. Martin, S.D. Wray, P.J. Skabara, *Chem. Commun.*, 2002, **16**, 1668.
- [103]. M.F. Richardson, W.F. Wagner, D.E. Sands, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, **30**, 1275.
- [104]. (a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 441. (b) F. Pointillart, T. Cauchy, O. Maury, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 11926.
- [105]. G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer, 1994.
- [106]. G. Blasse and A. Bril, *Philips Tech. Rundsch.*, 1970, **10**, 320.
- [107]. T. Förster, *Annalen der Physik*, 1948, **437**, 55.
- [108]. G.Q. Stokes, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 1852, A142II, 463.
- [109]. Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1954, **9**, 753.
- [110]. (a) H. Bethe, *Annalen der Physik*, 1929, **395** (2), 135. (b) J.H. van Vleck, *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 208.
- [111]. (a) D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 836, (b) T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.*, 1959, **27**, 7.
- [112]. J. Franck, *Trans. Faraday Soc.*, 1926, **21**, 536. (b) E. Condon, *Phys. Rev.*, 1926, **27**, 640.
- [113]. F. Seitz, *Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 74.
- [114]. E. Becquerel, *La lumière, ses causes et ses effets*, Gauthier-Villars, 1867.
- [115]. R. Finkelstein and J.H. van Vleck, *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 790.
- [116]. K. DeArmond and L.S. Forster, *J. Chem. Phys.*, 1961, **55**, 2193.
- [117]. V. Balzani and S. Campagna, *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds*, Springer, 2007.

## Resultados y discusión

- [118]. J.N. Demas and G.A. Crosby, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 7762.
- [119]. H.L. Schläfer, H. Gausmann, H.U. Zander, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 1528. (b) H.L. Schläfer, *Z. Chem.*, 1970, **10**, 9.
- [120]. P. Kisliuk and C.A. Moore, *Phys. Rev.*, 1967, **160**, 307.
- [121]. A.F. Fucaloro, L.S. Forster, J.V. Rund, S.H. Lin, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 1796.
- [122]. M. Mvele and F. Wasgestian, *Inorg. Chim. Acta*, 1986, **119**, 25.
- [123]. C.K. Riu, R.B. Lessard, D. Lynch, J.F. Endicott, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 1752.
- [124]. L.S. Forster, J.V. Rund, A.F. Fucaloro, S.H. Lin, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 5017.
- [125]. L.S. Forster, O. Monsted, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 513.
- [126]. J.P. Farges, *Organic Conductors Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, 1994.
- [127]. E.A. Brinkman, E. Gunther, O. Schafer, J.I. Brauman, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 1840.
- [128]. I. Haller and F.B. Kaufman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 1464.
- [129]. G.M. Roberts, J. Lecointre, D.A. Horke, J.R.R. Verlet, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 6226.
- [130]. G. M. Sheldrick, *SHELX97. Programs for Crystal Structure Analysis (Release 972)* (Univ. of Göttingen, Göttingen, 1997).
- [131]. Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K.

## Resultados y discusión

Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

[132]. Martha E. Sosa and Martin L. Tobe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1986, 427.

[133]. G.A. Bain and J.F. Berry, *Journal of Chemical Education*, 2008, **85** (4), 532.

[134]. M.C. Gossel, A.J. Duke, D.B. Hibbert, I.K. Lewis, E.A. Seddon, P.N. Horton, S.C. Weston, *Chem, Mater.*, 2000, **12**, 2319.

[135]. L.S. Forster, *Chemical Reviews*, 1990, **90** (2), 331.