



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

MATERIALES MULTIFUNCIONALES MOLECULARES
TETRAAZAMACROCÍCLICOS BASADOS EN CROMO(III), 7,7,8,8-
TETRACIANOQUINODIMETANO Y TETRACIANOETILENO.

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. JUAN PABLO LEÓN GÓMEZ

TUTOR: DRA. MARTHA ELENA SOSA TORRES
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. AGOSTO DE 2021



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

**MATERIALES MULTIFUNCIONALES MOLECULARES
TETRAAZAMACROCÍCLICOS BASADOS EN CROMO(III), 7,7,8,8-
TETRACIANOQUINODIMETANO Y TETRACIANOETILENO.**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. JUAN PABLO LEÓN GÓMEZ

**TUTOR: DRA. MARTHA ELENA SOSA TORRES
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**



Ciudad Universitaria, CD. MX. 2021

Jurado asignado:

Presidente:	Dr. José Norberto Farfán García	Facultad de Química, UNAM
Vocal:	Dra. Leticia Lomas Romero	UAM - Iztapalapa
Vocal:	Dr. Francisco Miguel Catro Martínez	Facultad de Química, UNAM
Vocal:	Dr. Gustavo Tavizón Alvarado	Facultad de Química, UNAM
Secretario:	Dr. José Guadalupe López Cortés	Instituto de Química, 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: M. en C. 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 Doctorado.

A la USAI de la Facultad de Química por los análisis realizados.

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

A los miembros del Comité Tutor, Dra. Martha E. Sosa Torres, Dr. Francisco Morales Leal y Dr. Norberto Farfán García por su empeño en el seguimiento y evaluación del presente trabajo de investigación.

A los Dres. Rubén A. Toscano y Marcos Flores Álamo por su contribución en la resolución de las estructuras por difracción de Rayos-X de monocristal.

Al Dr. José Jara Cortés por su valiosa colaboración y sugerencias para la realización de los cálculos computacionales realizados.

A Dr. Enrique Camarillo García por las facilidades otorgadas para la obtención de los espectros electrónicos de absorción y de emisión en el estado sólido.

Al Dr. Francisco Morales Leal por su colaboración en las mediciones de resistencia eléctrica a temperatura variable.

Al Dr. Roberto Escudero Derat por su colaboración para la realización de las mediciones de magnetización a temperatura y campo magnético variables, así como para la realización de los experimentos de fotomagnetización.

Dedicatoria:

Dedico esta tesis con especial cariño y gratitud a mis padres por el apoyo incondicional que han sido siempre para mí. A ellos agradezco estar hoy en esta etapa de mi vida.

“Pense pour toi-même et laisse aux autres le privilège de le faire aussi.”

Voltaire.

“Rien n'est plus dangereux qu'une idée quand on n'en a qu'une.”

Alain.

ÍNDICE

Agradecimientos	ii
Índice general	v
Tabla de abreviaturas, constantes y magnitudes físicas	ix
Resumen	x
Abstract	xii
Introducción	xiv
Capítulo 1 Antecedentes	
1.1 Introducción	1
1.2 Propiedades de los materiales	3
1.2.1 Magnetismo	3
1.2.1.1 Diamagnetismo	8
1.2.1.2 Paramagnetismo	10
1.2.1.3 Sistemas paramagnéticos con cromo(III)	25
1.2.1.4 Ordenamientos magnéticos	27
1.2.1.4.1 Ferromagnetismo	27
1.2.1.4.2 Antiferromagnetismo	30
1.2.2 Conductividad eléctrica	
1.2.2.1 Propiedades eléctricas de los materiales	32
1.2.2.2 Estructura de bandas	33
1.2.2.3 Conducción electrónica	36
1.2.2.4 Conduccion electrónica por salto de rango variable	40
1.2.2.5 Transiciones de fase en materiales conductores (Peierls)	41
1.2.3 Luminiscencia	42
1.2.3.1 Fotoluminiscencia	43
1.2.3.2 Luminiscencia en compuestos de cromo(III)	46
1.3 Materiales funcionales de base molecular	
1.3.1 Polinitrilos como bloques de construcción empleados en la síntesis de materiales funcionales de base molecular	50
1.3.2 Propiedades físicas y químicas del TCNQ y el TCNE	52
1.3.3 Magnetos moleculares	54
1.3.4 Conductores eléctricos moleculares	60
1.3.5 Materiales multifuncionales de base molecular	68

1.3.6 Magnetismo fotoinducido	75
-------------------------------	----

Capítulo 2 Objetivos

2.1 General	80
2.2 Específicos	80

Capítulo 3 Parte experimental

3.1 Técnicas empleadas

3.1.1 Análisis elemental	81
3.1.2 Espectroscopia de infrarrojo	81
3.1.3 Espectroscopia de UV-Visible	81
3.1.4 Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica	81
3.1.5 Difracción de Rayos-X de monocristal	82
3.1.6 Mediciones de luminiscencia	82
3.1.7 Mediciones de las propiedades eléctricas	82
3.1.8 Mediciones de las propiedades magnéticas	83
3.1.9 Cálculos computacionales	83

3.2 Materiales y reactivos

3.2.1 Líquidos	85
3.2.2 Sólidos	85

3.3 Síntesis de los precursores

3.3.1 Síntesis de cloruro de <i>trans</i> -dicloro-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): $trans-[Cr(ciclam)Cl_2]Cl$	86
3.3.2 Síntesis de cloruro de <i>trans</i> -diacuo-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): $trans-[Cr(ciclam)(H_2O)_2]Cl_3$	86
3.3.3 Síntesis de 7,7,8,8-tetracianoquinodimetanato de litio: LiTCNQ	86
3.3.4 Síntesis de 1,1,2,2-tetracianoetilenato de litio: LiTCNE	87
3.3.5 Síntesis de dicloruro de <i>trans</i> -hidroxoacuo-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III) monohidratado: <i>trans</i> - $[Cr(ciclam)(H_2O)(OH)]Cl_2 \cdot H_2O$	87

3.4 Síntesis de los nuevos compuestos

3.4.1 Síntesis de 7,7,8,8-tetracianoquinodimetanato de <i>trans</i> -dicloro-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III) monohidratado: $trans-[Cr(ciclam)Cl_2]TCNQ \cdot H_2O$	88
3.4.2 Síntesis de 7,7,8,8-tetracianoquinodimetanato de <i>trans</i> -hidroxocloro-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): $trans-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ$	88

3.4.3	Síntesis de di-7,7,8,8-tetracianoquinodimetanato de <i>trans</i> -hidroxocloro-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): <i>trans</i> -[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ ₂	89
3.4.4	Síntesis de hidróxido de <i>trans</i> -bis(4-dicianometil benzoato de metilo)-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): <i>trans</i> -[Cr(ciclam)(DCNB) ₂]OH	89
3.4.5	Síntesis de 1,2,2-tricianoetenolato de <i>trans</i> -dicloro-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): <i>trans</i> -[Cr(ciclam)Cl ₂]TCEA	90
3.4.6	Síntesis de 1,1,2,3,3-pentacianopropilenato de <i>trans</i> -dicloro-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): <i>trans</i> -[Cr(ciclam)Cl ₂]PCP	90
3.4.7	Síntesis cristalina de cloruro de <i>trans</i> -dicloro-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): <i>trans</i> -[Cr(ciclam)Cl ₂]Cl	91

Capítulo 4 Resultados y discusión

4.1 Caracterización química de los precursores

4.1.1	<i>trans</i> -[Cr(ciclam)Cl ₂]Cl	92
4.1.2	<i>trans</i> -[Cr(ciclam)(H ₂ O) ₂]Cl ₃	94
4.1.3	LiTCNQ	95
4.1.4	LiTCNE	97
4.1.5	<i>trans</i> -[Cr(ciclam)(H ₂ O)(OH)]Cl ₂ ·H ₂ O	99

4.2 Caracterización química, estructural y propiedades físicas de los nuevos compuestos estudiados

4.2.1	<i>trans</i>-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ·H₂O	104
4.2.1.1	Espectro de Infrarrojo	104
4.2.1.2	Espectro electrónico de emisión	105
4.2.2	<i>trans</i>-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ	107
4.2.2.1	Espectro de infrarrojo	108
4.2.2.2	Difracción de rayos-X de monocristal	109
4.2.2.3	Espectro de resonancia paramagnética electronica	115
4.2.2.4	Espectro electrónico de absorción	116
4.2.2.5	Conductividad eléctrica	117
4.2.2.6	Cálculos computacionales de estructura electronica	120
4.2.3	<i>trans</i>-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ₂	129
4.2.3.1	Espectro de infrarrojo	129
4.2.3.2	Espectro de resonancia paramagnetica electronica	132
4.2.3.3	Espectro electrónico de absroci3n	133

4.2.3.4	Conductividad eléctrica	134
4.2.4	<i>trans</i>-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH	138
4.2.4.1	Espectro de infrarrojo	139
4.2.4.2	Espectro de resonancia paramagnética electronica	141
4.2.4.3	Espectro electrónico de absorción	142
4.2.4.4	Propiedades magnéticas	143
4.2.4.5	Cálculos computacionales de estructura electronica	146
4.2.5	<i>trans</i>-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂]	150
4.2.5.1	Cálculos computacionales de estructura electronica	150
4.2.6	Mecanismo de reacción propuesto para la formación de <i>trans</i>-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH y <i>trans</i>-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂]	151
4.2.7	<i>trans</i>-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA	155
4.2.7.1	Espectro de infrarrojo	155
4.2.7.2	Difracción de rayos-X de monocristal	157
4.2.7.3	Espectro de resonancia paramagnética electronica	161
4.2.7.4	Espectro electrónico de absorción	161
4.2.7.5	Conductividad eléctrica	162
4.2.7.6	Propiedades magnéticas	163
4.2.8	<i>trans</i>-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP	165
4.2.8.1	Espectro de infrarrojo	165
4.2.8.2	Difracción de rayos-X de monocristal	167
4.2.8.3	Espectro de resonancia paramagnética electronica	171
4.2.8.4	Espectro electrónico de absorción	171
4.2.8.5	Conductividad eléctrica	172
4.2.8.6	Propiedades magnéticas	173
4.2.9	Monocristales de <i>trans</i>-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl	175
4.2.9.1	Magnetismo fotoinducido	175
4.2.10	<i>trans</i>-[Cr(ciclam)Cl₂]₂ZnCl₄	
4.2.10.1	Cálculos computacionales de estructura electronica	180
	Resumen de las propiedades exhibidas por los compuestos derivados del TCNQ	185
	Capítulo 5 Resumen y conclusiones	186
	Capítulo 6 Bibliografía	190
	Artículo	209

Tabla de abreviaturas, constantes y magnitudes físicas

Abreviaturas

TCNQ	7,7,8,8-tetracianoquinodimetano
TCNE	1,1,2,2-tetracianoetileno
TCEA	1,2,2-tricianoetenolato
PCP	1,1,2,3,3-pentacianopropileno
CICLAM	1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano
VRH	Conducción por saltos de rango variable

Constantes	Unidades (SI)	Unidades (cgs)
Constante de Planck (h)	6.626×10^{-34} J·s	6.626×10^{-27} erg·s
Carga del electrón (e)	1.602×10^{-19} C	4.803×10^{-10} Fr
Masa del electrón (m)	9.109×10^{-31} Kg	9.109×10^{-29} g
Magnetón de Bohr (μ_B)	9.274×10^{-24} J/T	9.274×10^{-21} erg/Oe
Constante de Boltzmann (k)	1.381×10^{-23} J/K	1.381×10^{-16} erg/K
Energía de Hartree (E_h)	4.360×10^{-18} J	4.360×10^{-11} erg
Número de Avogadro (N_A)	6.022×10^{23}	6.022×10^{23}

Magnitudes

Susceptibilidad magnética másica (χ_m)	m^3/Kg	emu/gOe
Conductividad eléctrica (σ)	S/m	S/cm
Intensidad de corriente (I)	A	statA
Inducción magnética (B)	T	G
Campo magnético (H)	A/m	Oe
Magnetización másica (M_m)	$\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{Kg}$	emu/g
Momento magnético efectivo (μ_{ef})	J/T ($\text{A} \cdot \text{m}^2$)	erg/Oe (emu)
Campo eléctrico (ε)	N/C	statV/c

Resumen

La investigación teórica y experimental enfocada en los materiales funcionales de base molecular se ha incrementado notablemente en las últimas décadas. El interés está basado en las propiedades específicas, así como en las ventajas de estos nuevos materiales comparados con los materiales inorgánicos convencionales, tales como ligereza, síntesis a temperaturas más bajas, flexibilidad, multifuncionalidad, entre otras. El estudio de estos sistemas es también atractivo en vista de sus potenciales aplicaciones tecnológicas en campos como la espintrónica, sensores moleculares, almacenamiento masivo de información, optoelectrónica, etc. El estudio y la síntesis de moléculas que combinen dos o más propiedades funcionales, ya sean magnéticas, eléctricas u ópticas, representa un gran reto para muchos científicos.

El presente trabajo de investigación estuvo enfocado en la síntesis de nuevos materiales de base molecular, basados en compuestos de coordinación de cromo(III) que presentasen propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas funcionales. Los compuestos obtenidos incorporaron al ligante ciclam coordinado ecuatorialmente al átomo de cromo, con otros ligantes axiales y contraiones. Los ligantes axiales y los contraiones incorporados en estos compuestos fueron el cloruro, el oxhidrilo, el TCNQ (7,7,8,8-tetracianoquinodimeno), el derivado oxidado del TCNQ: DCNB (4-dicianometil benzoato de metilo), así como los derivados del TCNE: PCP (pentacianopropileno) y TCEA (tricianoetenolato). Se reportan los resultados de 4 nuevos compuestos sintetizados en el desarrollo de este trabajo, así como los resultados de 3 compuestos cuya síntesis fue reproducida satisfactoriamente a partir de reportes previos de nuestro grupo de investigación, con el fin de dar continuidad al estudio de sus propiedades. Los nuevos compuestos derivados del TCNQ, *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ y *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ₂, mostraron ser semiconductores eléctricos, con conductividades eléctricas a T. A. de $7.57 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ y $3.26 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$, respectivamente. El último compuesto, muestra además un mecanismo de conducción por saltos a más bajas temperaturas. Las propiedades ópticas de absorción de estos materiales están determinadas por los dímeros que forma el TCNQ en las estructuras cristalinas de ambos compuestos, a como pudo demostrarse a partir de cálculos de sus estados excitados. Los nuevos compuestos derivados de las especies PCP y TCEA, fueron antiferromagnéticos, presentando momentos magnéticos bajos, menores a los valores encontrados en muchos sistemas con Cr(III). Estos materiales son aislantes eléctricos. Las propiedades ópticas de absorción de estos compuestos están determinadas por los aniones PCP⁻ y TCEA⁻.

Dentro de los compuestos reproducidos en este trabajo, *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ exhibió fotoluminiscencia a 17 K, la cual va desapareciendo gradualmente hasta hacerse cero a temperatura ambiente. El compuesto *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH

exhibió comportamiento antiferromagnético con un momento magnético ligeramente menor al reportado en compuestos de Cr(III), mostrando un espectro de EPR expandido sobre un amplio intervalo de campo magnético, observado en otros compuestos de Cr(III) disueltos en matrices diamagnéticas. Las propiedades ópticas de absorción de este material están determinadas por las transiciones de transferencia de carga desde el anión DCNB⁻ y el ciclam hacia el átomo de cromo, a como pudo demostrarse a partir de cálculos de sus estados excitados. Finalmente, el compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl exhibió magnetismo fotoinducido al ser irradiado con luz de 532 nm, mostrando irreversibilidad en sus curvas de magnetización FC y ZFC antes y después de ser irradiado, lo cual indicó un comportamiento de un vidrio de espín en ambos casos. La irreversibilidad de la magnetización se hace más fuerte cuando el material es irradiado, lo cual sugirió un cambio en la interacción de intercambio.

Adicionalmente, se realizó un estudio teórico del compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]₂ZnCl₄, cuya fotomagnetización ha sido estudiada con anterioridad en nuestro grupo de investigación. A partir de los cálculos de sus estados excitados, se dio un fundamento teórico al mecanismo fotofísico que explica la caída en su momento magnético, confirmando que los estados ²E_g y ²T_{1g} están involucrados en la disminución del momento magnético del material.

Las propiedades exhibidas por los materiales reportados en este trabajo los hacen susceptibles de ser aplicados en el campo de la optoelectrónica y de los sensores moleculares. Estudios posteriores de fotoconductividad, magnetoresistencia y de eficiencia cuántica, permitirán confirmar la idoneidad para su aplicación en la optoelectrónica y en el diseño de dispositivos de almacenamiento de información.

Abstract

The theoretical and experimental research focused on molecular-based functional materials has increased notably in the last decades. The interest is based on the specific properties, as well as on the advantages of these new materials compared to conventional inorganic materials, such as lightness, synthesis at lower temperatures, flexibility, multifunctionality, among others. The study of these systems is also attractive in view of their potential technological applications in fields such as spintronics, molecular sensors, massive information storage, optoelectronics, etc. The study and synthesis of molecules that combine two or more functional properties, whether magnetic, electrical or optical, represents a great challenge for many scientists.

The present work was focused on the synthesis of new molecular based materials, based on chromium(III) coordination compounds, presenting functional magnetic, electrical and optical properties. The compounds obtained incorporated the cyclam ligand equatorially coordinated to the chromium atom, with other axial ligands and counterions. The axial ligands and counterions incorporated in these compounds were chloride, oxhydryl, TCNQ, the oxidized derivative of TCNQ: DCNB, as well as the TCNE derivatives: PCP and TCEA. The results of 4 new compounds synthesized in the development of this work are reported, as well as the results of 3 compounds whose synthesis was successfully reproduced from previous reports of our research group, in order to give continuity to the study of their properties. The new compounds derived from TCNQ, *trans*-[Cr(cyclam)Cl(OH)]TCNQ and *trans*-[Cr(cyclam)Cl(OH)]TCNQ₂, showed to be electrical semiconductors, with electrical conductivities at R. T. of $7.57 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ and $3.26 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$, respectively. The latter compound also shows a hopping conduction mechanism at lower temperatures. The optical absorption properties of these materials are determined by the dimers formed by TCNQ⁻ in the crystal structures of both compounds, as could be demonstrated from calculations of their excited states. The new compounds derived from PCP and TCEA species, exhibited to be antiferromagnetic, presenting low magnetic moments, lower than the values found in many systems with Cr(III). These materials were shown to be electrically insulating. The optical absorption properties of these compounds are determined by the PCP⁻ and TCEA⁻ anions.

Among the compounds reproduced in this work, *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]TCNQ exhibited photoluminescence at 17 K, which gradually disappears to zero at room temperature. The *trans*-[Cr(cyclam)(DCNB)₂]OH compound, exhibited antiferromagnetic behavior with a magnetic moment slightly lower than reported in Cr(III) compounds, showing an expanded EPR spectrum over a wide magnetic field range, observed in other Cr(III) compounds dissolved in diamagnetic matrices. The optical absorption properties of this material are determined by the charge transfer transitions from the DCNB⁻ anion and cyclam to the chromium atom, as

could be demonstrated from calculations of its excited states. Finally, the *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]Cl compound exhibited photoinduced magnetism upon irradiation with 532 nm light, showing irreversibility in its FC and ZFC magnetization curves before and after irradiation, which indicated a behavior of a spin glass in both cases. The irreversibility of the magnetization becomes stronger when the material is irradiated, which suggested a change in the exchange interaction.

Additionally, a theoretical study of the compound *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]₂ZnCl₄, whose photomagnetization has been previously studied in our research group, was carried out. From the calculations of its excited states, a theoretical foundation was given to the photophysical mechanism that explains the drop in its magnetic moment, confirming that the ²E_g and ²T_{1g} states are involved in the decrease of the magnetic moment of the material.

The properties exhibited by the materials reported in this work make them suitable to application in the field of optoelectronics and molecular sensors. Further studies of photoconductivity, magnetoresistance and quantum efficiency will confirm their suitability for application in optoelectronics and in the design of information storage devices.

Introducción

En este manuscrito se plasman los resultados de un trabajo de investigación dirigido en la búsqueda de nuevos materiales de base molecular basados en compuestos de coordinación tetraazamacrocíclicos de Cr(III) con los ligantes TCNQ y TCNE. La síntesis de los compuestos deseados implicó un enorme reto de química sintética en vista de la versatilidad química de las especies TCNQ y TCNE. En el caso de esta última molécula, la obtención de materiales basados en la misma, fue difícil de lograr en vista de su mayor reactividad comparada con el TCNQ.

Los nuevos compuestos sintetizados presentaron múltiples propiedades funcionales. Los compuestos basados en el TCNQ, fueron semiconductores eléctricos y asimismo, exhibieron fotoluminiscencia, como pudo medirse en el compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ. Los compuestos basados en los derivados del TCNE (PCP y TCEA) fueron aislantes eléctricos y en vista de las propiedades de emisión que presentan estas moléculas *per se*, podrían exhibir fotoluminiscencia. Todos los materiales obtenidos fueron antiferromagnéticos. El trabajo desarrollado en esta investigación, se amplió al estudio teórico computacional de la estructura electrónica de los materiales sintetizados. Dichos estudios permitieron explicar las propiedades ópticas de absorción de los compuestos obtenidos, así como explicar sus propiedades magnéticas. Dichos cálculos, además permitieron elucidar un mecanismo de desactivación fotofísica del momento magnético observado en el compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]₂ZnCl₄ cuando es irradiado con un láser de 514 nm. Adicionalmente, se estudió el comportamiento fotomagnético del compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl al ser irradiado con un haz de luz de 532 nm. Los resultados de dichas mediciones mostraron magnetismo fotoinducido en dicho material, el cual mostró un comportamiento de vidrio de espín que se intensifica cuando es irradiado.

El trabajo desarrollado en esta investigación permite incrementar el conocimiento relacionado al área de los materiales basados en moléculas y aporta puntos de vista en la explicación de sus propiedades físicas. Los materiales estudiados en el presente trabajo son candidatos idóneos para su aplicación en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos y sensores moleculares.

CAPÍTULO 1

Antecedentes

1.1 Introducción

El estudio de compuestos basados en moléculas con propiedades funcionales ha sido tema de interés creciente en los últimos años. Estos compuestos se han visualizado para ser aplicados como materiales en el diseño y construcción de nuevas tecnologías. Entre estas, se hallan la espintrónica, la optoelectrónica, la computación cuántica, dispositivos de almacenamiento masivo de la información, entre otras.

Los materiales basados en moléculas se constituyen primordialmente por elementos ligeros del grupo principal, asimismo pueden incorporar en algunos casos, elementos de transición o lantánidos. De esta forma, dentro del grupo de los materiales de base molecular se encuentran los compuestos orgánicos, organometálicos y complejos de metales de transición y lantánidos. Así, debido a su composición elemental, los compuestos basados en moléculas tienden a ser más ligeros que aquellos basados en átomos, presentando además otras ventajas, tales como, síntesis a temperaturas más bajas, flexibilidad mecánica, multifuncionalidad, modulación de las propiedades de interés por medio de eficientes metodologías de síntesis, transparencia óptica, entre otras. Además de las potenciales aplicaciones visualizadas para estos materiales, el estudio de sus propiedades constituye además un reto a nivel de ciencia básica.

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 esto, permite 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 [1]. De esta forma, 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 sumamente difíciles de lograr en sólidos inorgánicos convencionales (Fig. 1). 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.

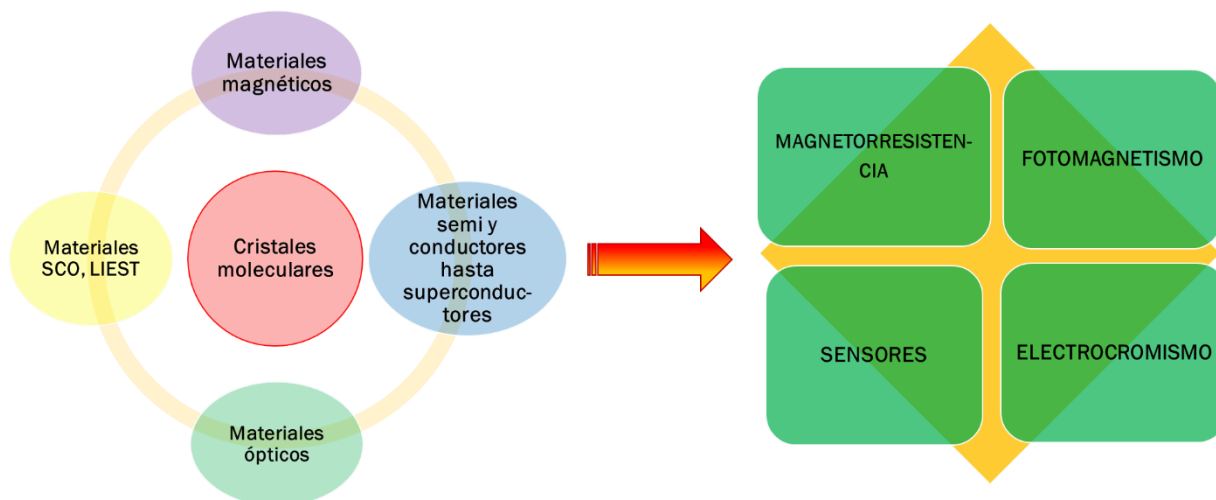


Fig. 1 Los compuestos basados en moléculas pueden poseer dos o más propiedades funcionales, las cuales pueden estar interconectadas y dar lugar a nuevas propiedades físicas.

Los compuestos de base molecular se distinguen de aquellos basados en átomos, en que los puntos reticulares de la red cristalina de los últimos, son átomos o iones metálicos, mientras que, en el caso de los primeros, los puntos reticulares de la red cristalina son moléculas, de allí que también sean conocidos como cristales moleculares (Fig. 2).

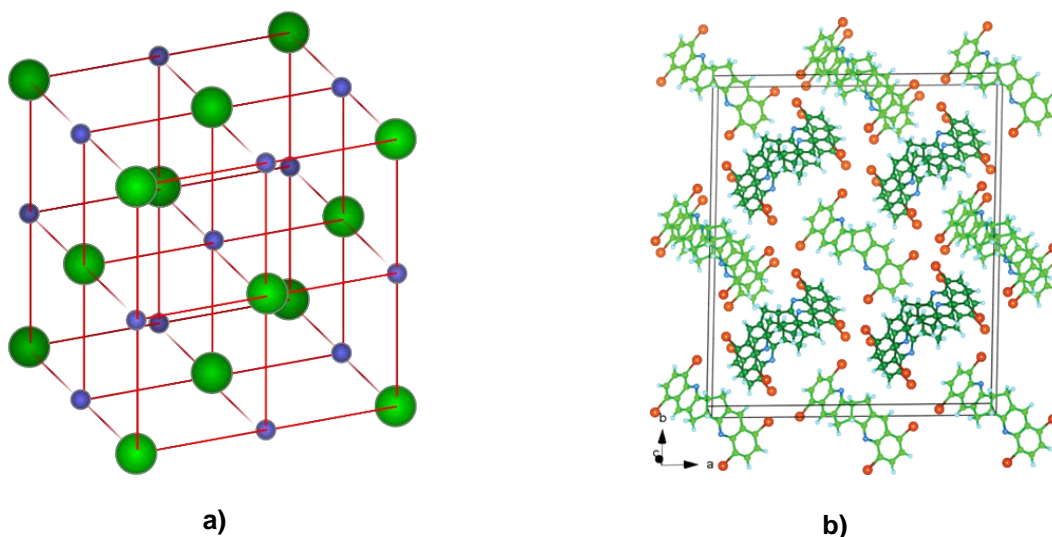


Fig. 2 a) Red cristalina de un compuesto inorgánico (cada punto reticular representa un átomo). b) Red cristalina de un compuesto molecular (cada punto reticular representa una molécula).

La síntesis de compuestos que combinen dos o más propiedades funcionales representa un importante reto para muchos científicos. La relevancia que estos compuestos representan en la ciencia de materiales es debido a la modulación casi infinita de sus propiedades físicas haciendo uso de métodos convencionales de química sintética a través de rutas suaves, abarcando desde la química de coordinación, orgánica y supramolecular.

El interés en los materiales funcionales de base molecular 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 [2]. 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 [3].

1.2 Propiedades de los materiales

Los materiales pueden clasificarse como naturales o artificiales, siendo estos últimos correspondientes a aquellos materiales que no se encuentran en la naturaleza, y que son preparados por el hombre. Algunos materiales naturales importantes han incluido materiales orgánicos como la madera, el marfil, el hueso y el caucho, junto con materiales inorgánicos como los minerales y cerámicos (piedra, pedernal, mica, cuarzo, arcilla y diamante) y metales como el cobre y el oro. Recientemente, han sido manufacturados materiales tecnológicos de amplio uso, tales como los aceros, así como los materiales estructurales y semiconductores utilizados en los electrónicos.

Aunque el uso de los materiales sólidos comenzó desde la prehistoria, tanto el estudio sistemático como el desarrollo de los materiales dio comienzo en fechas más recientes, en los últimos 100 años. El desarrollo de la tabla periódica de los elementos en el siglo XIX y el agrupamiento resultante de los elementos con propiedades similares jugó un importante papel en la obtención de materiales con las propiedades deseadas.

1.2.1 Magnetismo

El magnetismo es una propiedad general de la materia que se hace presente en sus diferentes estados de agregación. El fenómeno del magnetismo ha sido conocido por el hombre desde hace miles de años. Las referencias más antiguas acerca del magnetismo provienen de la Antigua Grecia, en la que existió la región de Magnesia

de la cual, se extraía la magnetita (Fe_3O_4), mineral de hierro conocido por sus propiedades para atraer objetos de hierro. Las propiedades de la magnetita fueron estudiadas por Tales de Mileto alrededor del año 600 a.C. Asimismo, Platón en su diálogo *Lón*, explica que la magnetita no solamente atrae anillos de hierro, sino que, además les imparte un poder similar para atraer a otros anillos, formándose de esta forma, cadenas de anillos colgando unos de otros, los llamados anillos de Samotracia. El origen del término magnetismo se atribuye a dos versiones, una de ellas lo atribuye al pastor Magnes, el cual, quedó pegado a la tierra, debido a que los clavos de sus zapatos fueron atraídos por la magnetita. La otra versión, lo atribuye a Magnesia, región en la cual se hallaba abundante la magnetita [4].

Al ser puestas bajo un campo magnético, las sustancias pueden experimentar una fuerza de atracción o de repulsión hacia el mismo. De esta manera, se dice que una sustancia es *diamagnética* cuando es repelida por un campo magnético y es *paramagnética* cuando es atraída hacia el campo.

Una sustancia diamagnética es aquella que exhibe un magnetismo negativo. El diamagnetismo es una forma muy débil de magnetismo, el cual, no es permanente y persiste únicamente mientras está siendo aplicado un campo magnético externo. Las sustancias paramagnéticas, muestran un magnetismo positivo, pudiendo ser varios órdenes de magnitud más grande que el de las sustancias diamagnéticas y en ciertos casos, persistir aún sin la presencia de un campo magnético externo (Tabla 1).

Las fuerzas de atracción y de repulsión que experimentan las sustancias hacia un campo magnético tienen su origen en el movimiento de las partículas eléctricamente cargadas que constituyen a los átomos, los electrones. Los electrones presentan dos tipos de movimiento, orbital y de espín y cada uno tiene un momento magnético asociado con él. El movimiento orbital de un electrón alrededor del núcleo atómico se asemeja al de una corriente eléctrica fluyendo sobre un cable en un circuito radial. El efecto de este movimiento, es equivalente al de una corriente eléctrica circulando en un cable, la cual, genera un campo magnético.

Tabla 1. Susceptibilidades magnéticas de materiales diamagnéticos y paramagnéticos a temperatura ambiente [Ref. 18].

<i>Diamagnéticos</i>		<i>Paramagnéticos</i>	
<i>Material</i>	<i>Susceptibilidad χ_m (Volumen) (Unidades SI)</i>	<i>Material</i>	<i>Susceptibilidad χ_m (Volumen) (Unidades SI)</i>
Óxido de aluminio	-1.81×10^{-5}	Aluminio	2.07×10^{-5}
Cobre	-0.96×10^{-5}	Cromo	3.13×10^{-4}
Oro	-3.44×10^{-5}	Cloruro de cromo	1.51×10^{-3}
Mercurio	-2.85×10^{-5}	Sulfato de manganeso	3.70×10^{-3}
Silicio	-0.41×10^{-5}	Molibdeno	1.19×10^{-4}
Plata	-2.38×10^{-5}	Sodio	8.48×10^{-6}
Cloruro de sodio	-1.41×10^{-5}	Titanio	1.81×10^{-4}
Zinc	-1.56×10^{-5}	Zirconio	1.09×10^{-4}
Diamante	-2.2×10^{-5}	Hierro	2×10^5

Así, el movimiento circular del electrón genera un momento angular y este a su vez, produce un campo magnético, haciendo que el electrón se comporte como un imán. Este campo magnético tiene asociado un momento magnético, una magnitud que determina la fuerza que el dipolo magnético experimenta al encontrarse dentro de un campo magnético externo. Clásicamente, el momento magnético está definido por el producto de la corriente eléctrica y el área del círculo en el que se circunscribe esta corriente, así:

$$\mu = I \cdot A \quad (\text{Ec. 1})$$

En el caso de un electrón girando en una órbita, es necesario conocer el tamaño y la forma de la órbita. En la teoría original de Bohr sobre el átomo (1913), el electrón se movía con una velocidad v en una órbita de radio r . En unidades SI, la carga del electrón se mide en coulombs. Así, la corriente, es decir, la carga que pasa por un punto por unidad de tiempo es entonces, $ev/2\pi r$ y así:

$$\mu(\text{órbita}) = \pi r^2 \left(\frac{ev}{2\pi r} \right) = \frac{evr}{2} \text{ (SI)} \quad (\text{Ec. 2})$$

Un postulado adicional de la teoría indicaba que el momento angular del electrón debía ser un múltiplo entero de $h/2\pi$, siendo h la constante de Planck, entonces:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (\text{Ec. 3})$$

Así, combinando ambas ecuaciones, se tiene:

$$\mu(\text{órbita}) = \frac{eh}{4\pi m} \quad (\text{Ec. 4})$$

para el momento magnético del electrón en la primera órbita de Bohr ($n = 1$).

El espín es una propiedad intrínseca del electrón. Esta propiedad consiste en el movimiento de rotación del electrón alrededor de su propio eje, el cual, conlleva a un momento angular asociado al espín. El espín fue postulado en 1925 con el fin de explicar ciertas características de los espectros ópticos de gases calientes bajo un campo magnético (efecto Zeeman), confirmándose teóricamente años después con la mecánica ondulatoria. Así, el momento angular asociado al espín genera un momento magnético, el cual, teórica y experimentalmente, es igual a:

$$\begin{aligned} \mu(\text{espín}) &= \frac{eh}{4\pi m} \quad (\text{Ec. 5}) \\ &= \frac{(1.60 \times 10^{-19} \text{ C})(6.62 \times 10^{-34} \text{ Js})}{4\pi(9.11 \times 10^{-31} \text{ Kg})} \quad (\text{SI}) \\ &= 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T} \end{aligned}$$

Así, el momento magnético debido al espín y al movimiento en la primera órbita de Bohr son exactamente iguales (Fig. 3). Dado que este valor es una constante fundamental, recibe un nombre especial, el magnetón de Bohr, cuyo símbolo es μ_B . Esta es una unidad natural de momento magnético y al igual que la carga e , es una unidad fundamental.

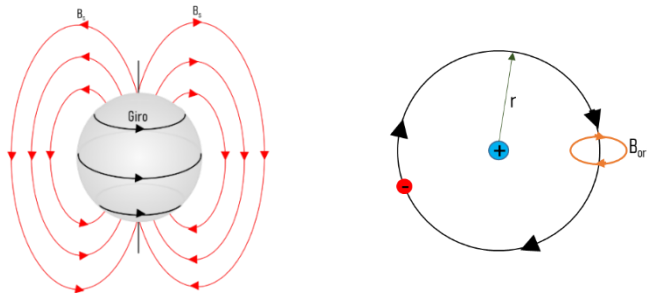


Fig. 3 Visualización del espín y el movimiento orbital del electrón. Al igual que la Tierra, el electrón tiene movimiento de rotación y de traslación. En cada caso, el movimiento de la carga eléctrica genera un campo magnético.

Los átomos pueden contener muchos electrones, cada uno girando alrededor de su propio eje y sobre su propia órbita. El momento magnético asociado con cada tipo

de movimiento es una cantidad vectorial, paralelo al eje del espín y normal al plano de la órbita, respectivamente. El momento magnético del átomo es el vector suma de todos sus momentos electrónicos pudiendo haber dos posibilidades:

1. Que los momentos magnéticos de todos los electrones estén orientados de forma tal que se cancelen uno con otro y que el átomo no tenga momento magnético neto. Esta condición lleva al diamagnetismo.
2. Que la cancelación de los momentos electrónicos sea solamente parcial y que el átomo quede con un momento magnético neto. Dicho átomo se conoce como átomo magnético. Las sustancias compuestas por átomos de esta clase son: para-, ferro-, antiferro- o ferrimagnéticas.

Los electrones que se encuentran en un átomo de capa cerrada usualmente tienen sus momentos orbitales y de espín orientados en forma tal que el átomo como un todo, no tiene momento neto. Así los gases nobles monoatómicos (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), que tienen estructuras electrónicas de capa cerrada, son diamagnéticos, lo mismo que algunos gases poliatómicos, como H₂, N₂, Cl₂, y el mismo argumento aplica para algunos sólidos iónicos como NaCl, KI, LiBr. Asimismo, la mayoría de los compuestos orgánicos son diamagnéticos. La teoría clásica del diamagnetismo fue formulada por el físico francés Paul Langevin en un artículo publicado en 1905 [5]. Su trabajo refinó y trató cuantitativamente algunas de las ideas formuladas por André-Marie Ampère y Wilhelm Weber [6].

En 1820, el físico danés Hans Christian Oersted descubrió que una corriente eléctrica desviaba la aguja magnetizada de una brújula, lo cual, puso de manifiesto la estrecha relación entre la electricidad y el magnetismo [7]. De esta forma, pudo revelarse la verdadera naturaleza del magnetismo, cuyo origen debió situarse en el movimiento de cargas eléctricas. Posteriormente, Ampère estableció que el magnetismo es “electricidad en movimiento”, así “los fenómenos magnéticos dependen solo de la existencia y el movimiento de cargas eléctricas [8]. En su formulación inicial, Ampère explicó la existencia de imanes permanentes suponiendo la existencia de pequeñísimas corrientes eléctricas al interior de los sólidos, a las cuales, él se refirió como *moléculas electrodinámicas*, que producen a su vez, una corriente superficial, la *corriente amperiana*, similar a la corriente que fluye a través de un solenoide. Así, el efecto combinado de las corrientes moleculares serían la causa de la aparición del magnetismo permanente en la materia (Fig. 4).

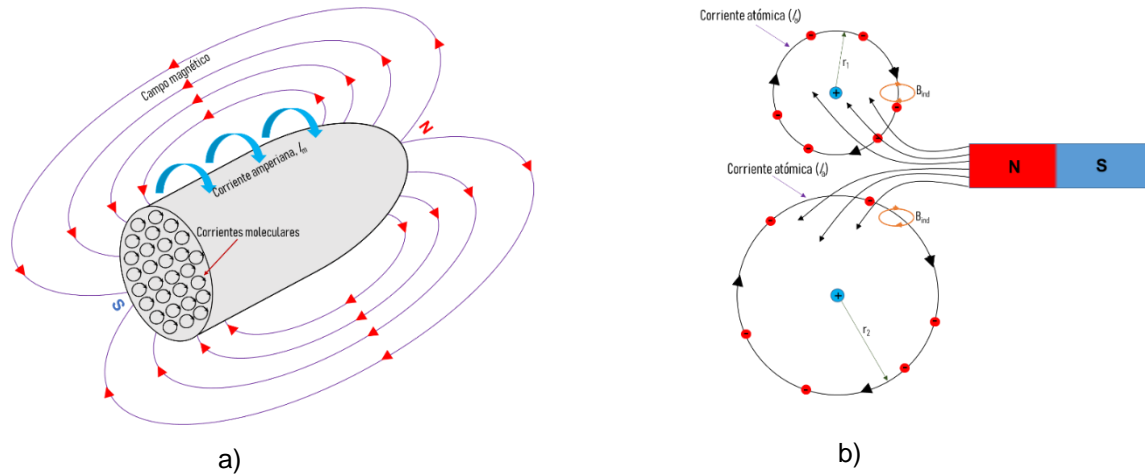


Fig. 4 a) Visualización de las corrientes de Ampère que intentaban explicar la existencia del magnetismo en la materia, b) Un campo magnético externo produce una corriente sobre un átomo diamagnético, cuyo momento magnético es proporcional al tamaño del átomo y se opone al campo que la produce.

1.2.1.1 Diamagnetismo

La teoría del diamagnetismo propuesta por Langevin, asume la existencia de cargas eléctricas girando alrededor de los átomos. Cuando dichas cargas en movimiento se encuentran bajo el influjo de un campo magnético externo, se genera una corriente eléctrica atómica en un sentido tal, que el efecto de su campo magnético se opone al campo que la produjo. Así, el efecto sumado de las corrientes eléctricas generadas sobre cada átomo genera un campo magnético de dirección opuesta al campo magnético externo, por lo cual, a nivel macroscópico, se observa que la sustancia experimenta una fuerza de repulsión al estar bajo la influencia de un imán. Un electrón experimenta una perturbación en su movimiento orbital al encontrarse bajo un campo magnético, el cual, induce un momento de fuerza sobre dicho electrón, sufriendo una precesión de Larmor (Fig. 5), la cual, induce un cambio en su velocidad orbital angular. Así, el momento angular precesa alrededor del campo magnético B con una velocidad angular: $\omega = \frac{eB}{2m}$ (frecuencia de Larmor). Ya que el número de revoluciones por unidad de tiempo es igual a $\frac{\omega}{2\pi}$, la frecuencia es entonces:

$$f = \frac{eB}{4m\pi} \quad (\text{Ec. 6})$$

La intensidad de corriente es el flujo de carga por unidad de tiempo, así:

$$I = -e \left(\frac{eB}{4m\pi} \right) = -\frac{e^2 B}{4\pi m} \quad (\text{Ec. 7})$$

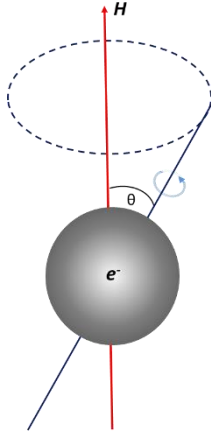


Fig. 5 *Precesión de Larmor.* Un campo magnético externo induce una precesión sobre el vector momento angular del electrón que gira alrededor del vector campo magnético a una frecuencia $\omega = \frac{eB}{2m}$

El momento magnético de una espira de corriente eléctrica es igual al producto de la intensidad de corriente por el área que encierra la espira, siendo el radio de la espira ρ , para Z electrones circulando, el momento magnético es:

$$\mu = I \cdot A = \left(-\frac{Ze^2B}{4\pi m} \right) (\pi\rho^2) = -\frac{Ze^2B}{4m} (\rho^2) \quad (\text{Ec. 8})$$

En esta derivación, se ha asumido que el plano orbital de los electrones es perpendicular a la dirección del campo. Así, el cuadrado medio de la distancia perpendicular del electrón desde el eje del campo a través del núcleo es: $\rho^2 = x^2 + y^2$, y para una distribución simétricamente esférica de la carga se tiene que $x^2 = y^2 = z^2$ y por lo tanto, $\rho^2 = \frac{2}{3}r^2$. Entonces:

$$\mu = -\frac{Ze^2B}{6m} (r^2) \quad (\text{Ec. 9})$$

La magnetización de un material es igual al momento magnético de cada uno de sus átomos y dividido por el volumen que ocupa. Si N es el número de átomos por unidad de volumen, se define una magnitud llamada la *susceptibilidad magnética*, que es igual al cociente de la magnetización del material sobre el campo magnético externo. Teniendo que $B = \mu_0 H$, de este modo:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N\mu}{H} = -\frac{N\mu_0 Ze^2}{6m} (r^2) \quad (\text{Ec. 10})$$

Este es el resultado clásico de Langevin que explica el diamagnetismo.

Como puede verse, el problema para el cálculo de la susceptibilidad diamagnética de un átomo aislado se reduce al conocimiento del radio (r^2) de la distribución electrónica del átomo. Un material diamagnético perfecto, tal como un superconductor, excluye todo flujo de su interior, de modo que para estos materiales $B = 0$ y $\chi = -1$. Sin embargo, para materiales diamagnéticos no superconductores, la magnetización de χ es generalmente menor que 10^{-5} . Todas

las sustancias exhiben diamagnetismo, pero los momentos magnéticos dipolares inducidos causantes de este están apantallados en la mayoría de las sustancias debido a la existencia de un momento magnético dipolar permanente.

1.2.1.2 Paramagnetismo

Las primeras mediciones sistemáticas de la susceptibilidad magnética de diversas sustancias en un amplio intervalo de temperaturas fueron realizadas por Pierre Curie en 1895 [9]. Encontrando que, para las sustancias diamagnéticas, la susceptibilidad (χ_m) era independiente de la temperatura, pero variaba inversamente para las paramagnéticas en la forma:

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (\text{Ec. 11})$$

Esta relación es la llamada ley de Curie, siendo C la constante de Curie por gramo.

Los resultados de Curie permanecieron sin explicación durante 10 años, hasta que Langevin aterrizó el problema en el mismo artículo en el que dio a conocer su teoría del diamagnetismo [5]. Langevin asumió que un paramagneto estaba formado por átomos o moléculas, teniendo cada uno el mismo momento magnético neto μ . En ausencia de un campo magnético externo, estos momentos atómicos apuntan al azar cancelándose uno con otro, por lo que la magnetización de la sustancia es cero. Al aplicarse un campo magnético, cada momento mostraría una tendencia a alinearse en la dirección del campo, y así, sin la presencia de fuerzas externas actuando, se produciría un alineamiento de todos los momentos atómicos, observándose un momento magnético muy grande en el sólido en la dirección del campo. No obstante, la agitación térmica de los átomos se opone a esta tendencia, procurando mantener a los momentos magnéticos apuntando al azar y la consecuencia es que solo hay un alineamiento parcial en la dirección del campo, dando como resultado una susceptibilidad positiva pequeña. Así, un incremento de la temperatura tiende a aumentar el desorden de la agitación térmica, disminuyendo la susceptibilidad.

La teoría de Langevin considera que en un determinado volumen de un material conteniendo n átomos, cada uno posee un momento magnético μ . Si cada momento es representado por un vector, cada uno partiendo desde el centro de una esfera de radio unitario (Fig. 6), lo que se busca es encontrar el número de átomos dn con momentos inclinados a un ángulo entre θ y $\theta + d\theta$ con respecto al campo H . en ausencia de un campo, el número de vectores μ que pasan a través del área de la esfera es el mismo en cualquier punto sobre la superficie de la esfera y dn solamente es proporcional al área dA , que es dada por $2\pi \sin \theta d\theta$ para una esfera de radio unitario. No obstante, cuando se aplica un campo, los vectores μ tienden

a orientarse en la dirección del campo. Ahora, cada momento magnético atómico tiene entonces una cierta energía potencial en la dirección del campo, la cual, está definida como:

$$E_p = -\mu H \cos \theta \quad (\text{Ec. 12})$$

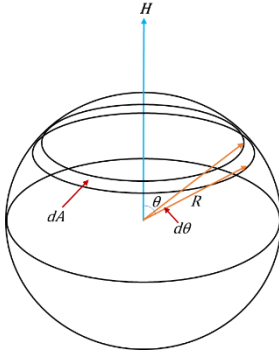


Fig. 6 Efecto de un campo magnético externo sobre un momento magnético atómico. Visualización con respecto a una esfera de radio unitario R .

En un estado de equilibrio térmico, a una temperatura T , la probabilidad de que un átomo esté en el estado E_p es proporcional al factor de Boltzmann $e^{-E_p/kT}$. El número de momentos entre θ y $\theta + d\theta$, ahora será proporcional a dA multiplicado por el factor de Boltzmann, por lo tanto:

$$dn = K dA e^{-E_p/kT} = K 2\pi e^{(\mu H \cos \theta/kT)} \sin \theta d\theta \quad (\text{Ec. 13})$$

Siendo K una constante de proporcionalidad. La expresión $\mu H/kT$ puede sustituirse por a , e integrando la expresión se tiene:

$$\int_0^n dn = 2\pi K \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta d\theta = n \quad (\text{Ec. 14})$$

La magnetización es el momento magnético total en la dirección del campo externo del volumen total de átomos de la sustancia, esto es, el producto de la contribución de cada átomo $\mu \cos \theta$ por el número de átomos dn . Así, integrando sobre el número total se tiene:

$$M = \int_0^n \mu \cos \theta dn \quad (\text{Ec. 15})$$

Sustituyendo la ecuación 14 en 15, se tiene:

$$M = 2\pi K \mu \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta \cos \theta d\theta \quad (\text{Ec. 16})$$

Multiplicando por n y dividiendo nuevamente por n , se tiene:

$$M = \frac{n\mu \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta \cos \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta d\theta} \quad (\text{Ec. 17})$$

Sustituyendo en las integrales: $x = \cos \theta$ y $dx = -\sin \theta d\theta$, se tiene:

$$M = \frac{n\mu \int_1^{-1} e^{ax} x dx}{\int_1^{-1} e^{ax} dx}$$

Al resolver ambas integrales y evaluarlas en sus límites, se obtiene.

$$M = n\mu \left(\frac{\frac{e^a}{a} - \frac{e^{-a}}{a} - e^{-a} - e^a}{e^{-a} - e^a} \right) = n\mu \left(\frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} \right) - \frac{1}{a} = \coth a - \frac{1}{a}$$

La cantidad $n\mu$ es el máximo momento que puede tener el material, esto es, cuando todos los momentos se encuentran alineados paralelamente al campo, alcanzando de esta forma, la saturación completa. Nombrando como M_0 a esta cantidad, se tiene:

$$\frac{M}{M_0} = \coth a - \frac{1}{a} \quad (\text{Ec. 18})$$

Esta expresión es conocida como la Función de Langevin, abreviada como $L(a)$. La función es válida siempre que $a \leq 1$. Como se muestra en la Fig. 7, a medida que a tiende a valores más grandes, $L(a)$ tiende a 1, mientras que para valores menores que 0.5, $L(a)$ es prácticamente una línea recta con pendiente igual a $1/3$.

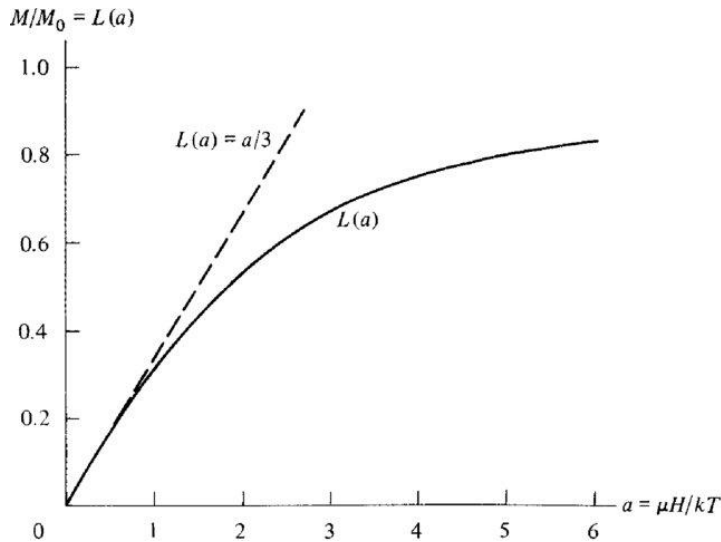


Fig. 7 Función de Langevin [10]

De lo anterior, la teoría de Langevin permite sacar dos conclusiones:

- a) La saturación ocurrirá si $a = \mu H/kT$ es suficientemente grande, esto es, en el caso de que H sea muy grande y/o T muy pequeña. Es decir, cuando el efecto del campo en ordenar a los momentos, supera al efecto de la temperatura que tiende a desordenarlos.
- b) Cuando $a = \mu H/kT$ es pequeña, la magnetización varía linealmente con el campo, esto es, siempre que H sea pequeño y T grande. Bajos estas condiciones “normales”, la curva de M vs H seguirá una tendencia lineal.

Los resultados de la teoría de Langevin conducen a la ley de Curie cuando a es pequeña. En estas condiciones, la función de Langevin es una línea recta con pendiente igual a $1/3$, de tal forma que:

$$M = \frac{n\mu a}{3} = \frac{n\mu^2 H}{3kT} \quad (\text{Ec. 19})$$

De esta forma, la susceptibilidad será entonces:

$$\chi_v = \frac{M}{H} = \frac{n\mu^2}{3kT}$$

$$\chi_m = \frac{\chi_v}{\rho} = \frac{n\mu^2}{3kT\rho} \quad (\text{Ec. 20})$$

Siendo ρ la densidad de la sustancia. Ya que n , el número de átomos por unidad de volumen es igual a $N\rho/A$, en el cual, N es el número de Avogadro y A el peso atómico, entonces:

$$\chi_m = \frac{N\mu^2}{3AkT} \quad (\text{Ec. 21})$$

De la fórmula anterior y a partir de la ley de Curie, la constante de Curie es igual a:

$$C = \frac{N\mu^2}{3Ak} \quad (\text{Ec. 22})$$

Así, se puede calcular el momento magnético de los átomos de una sustancia paramagnética a partir de mediciones experimentales, siempre que a sea suficientemente pequeña. Asimismo, cabe observar que el efecto de un campo magnético suficientemente intenso en alinear los momentos magnéticos atómicos de una sustancia paramagnética es muy débil comparado con el efecto de la energía térmica a temperatura ambiente que tiende a desordenarlos.

Por otra parte, el efecto del diamagnetismo, no está reservado únicamente a las sustancias que contienen átomos sin momento magnético permanente. De hecho, el diamagnetismo está presente en todos los átomos, no importando si tienen o no momento magnético. De esta manera, la susceptibilidad magnética neta de una sustancia es igual a la suma de las contribuciones diamagnética y paramagnética:

$$\chi_T = \chi_D + \chi_P \quad (\text{Ec. 23})$$

Por lo que, el cálculo de la susceptibilidad de una sustancia paramagnética debe ser corregida restándole la contribución diamagnética a la susceptibilidad medida experimentalmente [11]. Esta corrección es usualmente pequeña (-0.5×10^{-6} emu/g Oe) y a menudo puede ser despreciable en comparación con el término paramagnético.

La teoría de Langevin significó un gran avance en la comprensión del magnetismo de las sustancias paramagnéticas y la misma, lleva a la ley de Curie. No obstante, asume que los portadores individuales de momento magnético (átomos y moléculas) no interactúan entre sí, siendo afectados únicamente por el campo magnético externo y por la agitación térmica. Sin embargo, muchas sustancias paramagnéticas no obedecen a esta ley y se ajustan a una más general, conocida como ley de Curie-Weiss. En 1907, Pierre Weiss apuntó que este comportamiento podría explicarse si se postulaba que los momentos magnéticos atómicos interactuaban entre sí [12].

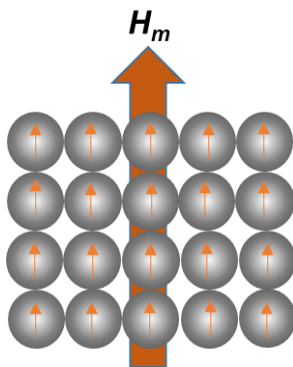


Fig. 8 Visualización del campo molecular de Weiss (H_m). Un campo magnético de origen molecular tiende a orientar los momentos magnéticos atómicos en dirección paralela.

Para explicar el hecho de que algunas sustancias paramagnéticas presentan una mayor o menor magnetización a la que se esperaría que tuvieran debido al efecto del campo aplicado y de la temperatura, Weiss asumió que, ya que un campo magnético externo tiende a ordenar los momentos atómicos, en el caso en el que estos momentos interactúen mutuamente, es razonable entonces pensar en la existencia de un campo al interior de las sustancias que tiende a ordenar a los momentos atómicos. Así, el efecto de este campo interno ficticio, al cual, Weiss llamó “campo molecular” sumado al efecto del campo externo aplicado, generaría una magnetización en el material diferente a la que se esperaría si estuviera

sometido únicamente al efecto del campo externo y de la temperatura (Fig. 8). Por lo tanto, al encontrarse bajo un campo magnético externo, un material de este tipo experimentará un campo total que será la suma del campo externo más el campo interno, cuyos efectos sumados influirán sobre la magnetización del material. De esta forma, la intensidad del campo molecular sería directamente proporcional a la magnetización:

$$H_m = \gamma M \quad (\text{Ec. 24})$$

Siendo γ la constante del campo molecular. Luego entonces, el campo total que actúa sobre el material es:

$$H_T = H + H_m \quad (\text{Ec. 25})$$

Ya que la susceptibilidad másica es $\chi_m = \frac{M}{\rho H}$ y a partir de la ley de Curie, se tiene:

$$\chi_m = \frac{M}{\rho(H + H_m)} = \frac{M}{\rho(H + \gamma M)} = \frac{C}{T}$$

Resolviendo la expresión algebraica para M se obtiene que:

$$M = \frac{\rho C H}{T - \rho C \gamma} \quad (\text{Ec. 26})$$

Sustituyendo en la susceptibilidad másica se obtiene:

$$\chi_m = \frac{M}{\rho H} = \frac{C}{(T - \rho C \gamma)} = \frac{C}{T - \theta} \quad (\text{Ec. 27})$$

Siendo esta, la ley de Curie-Weiss. De esta forma, $\theta = \rho C \gamma$, es una medida de la fuerza de la interacción entre los momentos, ya que es directamente proporcional a la constante del campo molecular γ . Así, en el caso de las sustancias que obedecen a la ley de Curie, $\theta = 0 = \gamma$.

La Figura 9a muestra la forma en la que χ varía con T para el caso de sustancias paramagnéticas y diamagnéticas. Para un paramagneto, al graficarse $1/\chi$ vs T se obtendrá una línea recta, la cual, interceptará el origen (comportamiento tipo Curie) o bien, interceptará el eje de la temperatura en $T = \theta$ (comportamiento tipo Curie-Weiss). En la Figura 9b se muestran los datos graficados de $1/\chi$ vs T de dos paramagnetos que siguen la ley de Curie-Weiss, observándose la intersección en θ negativo para FeSO_4 y positivo para MnCl_2 [10]. La mayoría de los paramagnetos siguen la ley de Curie-Weiss con valores pequeños de θ del orden de 10 K o menos. Un valor positivo de θ indica que el campo molecular está reforzando al campo aplicado y por lo tanto, tiende a ordenar los momentos magnéticos

atómicos paralelos entre sí y al campo externo, o lo que es igual, la susceptibilidad es más grande de lo que sería si el campo molecular estuviera ausente. En el caso en el que θ es negativa, el campo molecular es antiparalelo al campo aplicado, oponiéndose a este y, en consecuencia, tiende a disminuir la susceptibilidad de la sustancia.

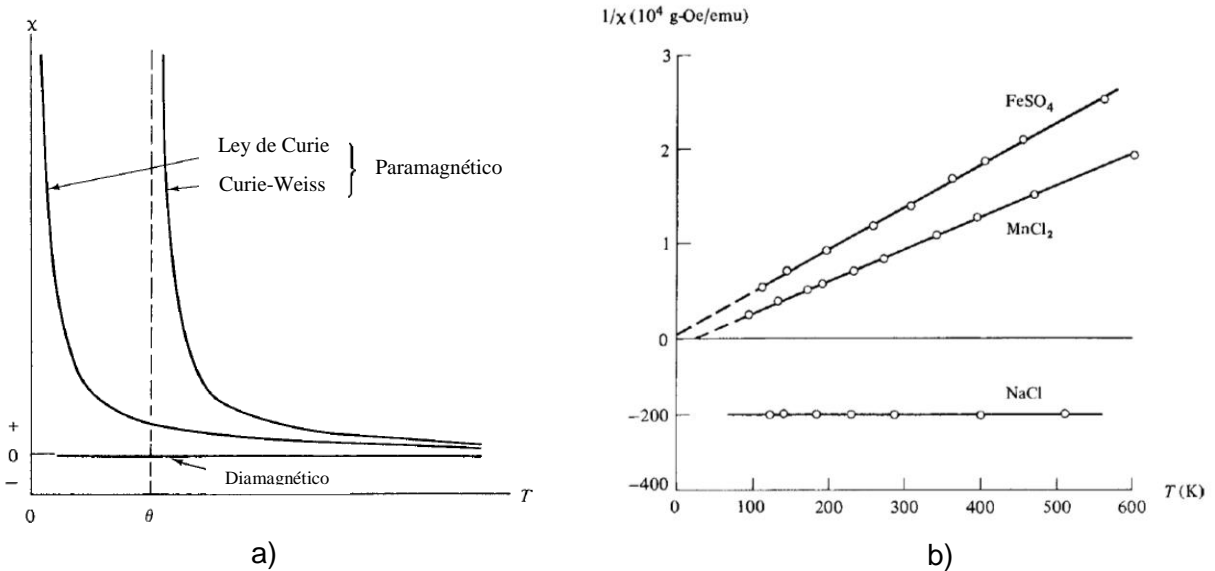


Fig. 9 a) Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura en sustancias paramagnéticas y diamagnéticas; b) variación de χ^{-1} con la temperatura de sustancias paramagnéticas y diamagnéticas [10]

Al analizar el significado físico del campo molecular de Weiss, se concluye que más que tratarse de un campo real, se trata de una fuerza, que tiende a alinear paralela o antiparalelamente los momentos atómicos o moleculares. Así, la intensidad de esta fuerza depende de la cantidad de alineamiento alcanzado, debido a que el campo molecular es directamente proporcional a la magnetización.

Posteriormente a las explicaciones de Langevin y Weiss basadas en la teoría clásica, surgió la teoría cuántica, y a partir de ella, se formularon nuevas teorías que intentaron mejorar las predicciones hechas por la teoría clásica, cuyas principales conclusiones fueron modificadas por la nueva teoría cuántica, aunque no de manera radical. De hecho, la teoría cuántica mejora en gran medida cuantitativamente la concordancia entre la teoría y el experimento sin cambiar las características cualitativas de la teoría clásica.

El postulado central de la teoría cuántica es que la energía de un sistema no varía continuamente. Al cambiar su energía, debe hacerlo en cantidades discretas llamadas quanta. Si la energía del sistema es una función del ángulo, entonces el ángulo solamente puede experimentar cambios discontinuos paso por paso. Este es precisamente el caso en una sustancia paramagnética, en la cual, la energía potencial de cada momento atómico μ en un campo magnético H , está dada por

$-\mu H \cos \theta$. En la teoría clásica, la energía, y por lo tanto θ , son consideradas como variables continuas y μ puede orientarse a cualquier ángulo con respecto a H . En la teoría cuántica, θ está restringido a tomar solamente ciertos valores $\theta_1, \theta_2, \dots$, no estando permitidos valores intermedios entre ellos. Esta restricción es llamada cuantización espacial, la cual se muestra en la Fig. 10b, c. En esta, hay dos posibilidades cuánticas que ilustran a los momentos restringidos a dos y a cinco direcciones, respectivamente. La Fig. 10a muestra el caso clásico, en el que los momentos pueden tomar cualquier dirección dentro del área sombreada.

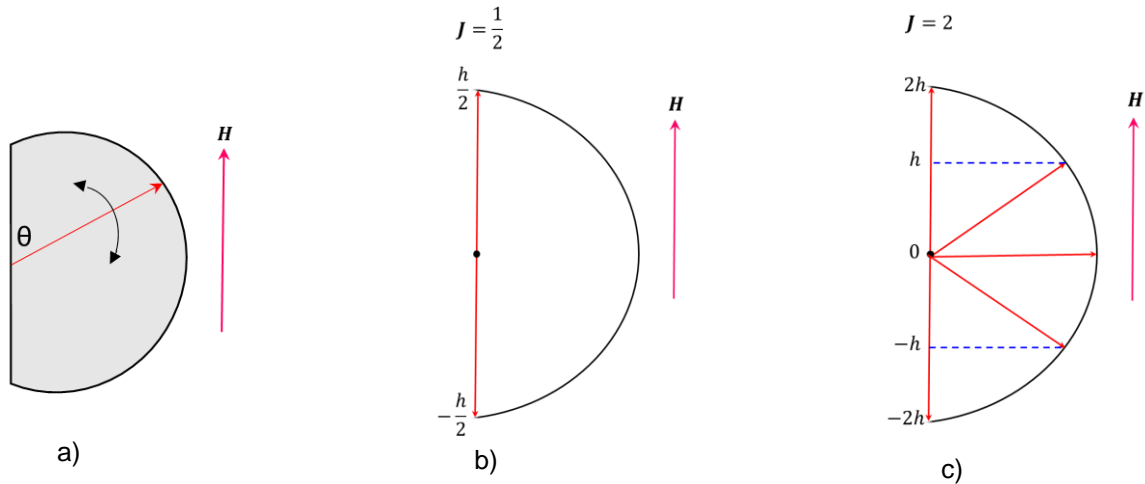


Fig. 10 Cuantización del espín

Las reglas que rigen la cuantización espacial están expresadas usualmente en términos del momento angular más bien que del momento magnético. Por lo tanto, hay que considerar la relación entre los dos, tanto del momento orbital como el del espín. El momento magnético orbital para un electrón en la primera órbita de Bohr está dado, a partir de la ecuación 4 como:

$$\mu(\text{órbita}) = \frac{eh}{4\pi m} = \frac{e}{2m} \left(\frac{h}{2\pi} \right) \quad (\text{SI})$$

Expresando al correspondiente momento angular $h/2\pi$ como L , se tiene:

$$\mu(\text{órbita}) = \frac{e}{2m} (L_{\text{órbita}}) \quad (\text{SI}) \quad (\text{Ec. 28})$$

El electrón posee, además del momento angular orbital, un momento angular de espín, debido a su movimiento de rotación sobre su propio eje. Este momento angular debido al espín es igual a $sh/2\pi$, en donde s es un número cuántico igual a $1/2$, luego entonces:

$$\mu(\text{espín}) = \frac{eh}{4\pi m} = \frac{e}{m} \left(\frac{h}{4\pi} \right) = \frac{e}{m} (L_{\text{espín}}) \quad (\text{SI}) \quad (\text{Ec. 29})$$

De esta forma, el cociente del momento magnético sobre el momento angular para el espín es el doble con respecto al del movimiento orbital. Así, estas últimas ecuaciones pueden expresarse en una única relación general entre el momento magnético μ y el momento angular L introduciendo una cantidad g , de esta forma:

$$\mu = g \left(\frac{e}{2m} \right) (L) \quad (\text{SI}) \quad (\text{Ec. 30})$$

En la cual, g es igual a 1 para el movimiento orbital, mientras que es igual a 2 para el espín. Este factor, es llamado, por razones históricas, el factor de desdoblamiento espectroscópico o factor g en un átomo. En un átomo compuesto de muchos electrones, los momentos angulares orientados diversamente se combinan vectorialmente para dar el momento angular orbital resultante del átomo, el cual, se denota por medio del número cuántico L . De manera similar, los momentos de espín individuales de cada electrón, se combinan para dar el momento de espín resultante, descrito por medio del número cuántico S . Finalmente, los momentos orbitales y de espín totales del átomo, se combinan para dar el momento angular total del átomo, descrito por el número cuántico J . Así, los momentos angulares orbitales y de espín del átomo se combinan vectorialmente para dar un átomo con un momento angular definido, de tal forma que, se puede visualizar al átomo como una esfera giratoria con sus vectores momento magnético y momento angular orientados a lo largo del eje del giro. Un momento magnético ejerce un momento de fuerza sobre al átomo, ocasionando de esta forma, una precesión del momento angular y magnético del átomo alrededor del campo aplicado H . Si el átomo estuviera aislado, un incremento en H , provocaría un incremento en la velocidad de precesión, aunque sin variar θ . Sin embargo, en una sustancia que contiene muchos átomos, sometidos a la agitación térmica, se presenta un intercambio de energía entre los mismos. Cuando se aplica un campo, este intercambio de energía perturba el movimiento precesional lo suficiente como para que el valor de θ caiga ligeramente hasta que la distribución de los valores de θ se estabiliza para los valores de campo y temperatura.

Cuando el átomo se encuentra dentro de un campo magnético, el momento angular orbital puede tomar un número determinado de orientaciones con respecto a la dirección del campo. Se llama *cuantización espacial* a las posibles orientaciones discretas del momento angular orbital en un campo magnético. Si se asume que el campo magnético está dirigido a lo largo de la dirección del eje-z y L hace un ángulo θ con respecto a él, la componente en z de L a lo largo de la dirección del campo magnético es L_z (Fig. 10b). Luego entonces:

$$L_z = |L| \cos \theta \quad (\text{Ec. 31})$$

De la teoría cuántica, se encuentra que el momento angular orbital L y su componente en z (L_z), están cuantizados de acuerdo a las siguientes relaciones:

$$|\mathbf{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (\text{Ec. 32})$$

$$L_z = m_l \hbar \quad (\text{Ec. 33})$$

En donde, l y m_l son llamados números cuánticos azimutal y magnético, respectivamente. Aquí, m_l puede tomar los valores $l, l-1, l-2, \dots, -(l-1), -(l-2), \dots, -l$. De esta forma, al sustituir en la Ec. 31 se tiene:

$$\cos \theta = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}} \quad (\text{Ec. 34})$$

Y ya que m_l puede tomar $(2l+1)$ valores para una l dada, entonces, θ también toma $(2l+1)$ valores discretos y por lo tanto, \mathbf{L} adquiere $(2l+1)$ orientaciones discretas con respecto al campo magnético aplicado. Ya que m_l es siempre más pequeño que $\sqrt{l(l+1)}$, así \mathbf{L} nunca puede estar completamente alineado paralela o antiparalelamente a la dirección del campo, es decir, θ no puede tomar valores de 0° o 180° (Fig. 10b).

Asimismo, el momento angular debido a la rotación del electrón sobre su propio eje, llamado el espín, puede tomar ciertas orientaciones discretas cuando se encuentra bajo un campo magnético, las cuales, son llamadas de igual forma, *cuantización espacial*. Si se asume que hay un campo magnético H orientado a lo largo de la dirección del eje z , el momento angular de espín \mathbf{S} , se orienta haciendo un ángulo θ con él. Siendo S_z la componente de \mathbf{S} a lo largo de la dirección del campo magnético, entonces, de la Fig. 10c se puede escribir:

$$S_z = |\mathbf{S}| \cos \theta \quad (\text{Ec. 35})$$

de manera similar al momento angular orbital, el momento angular de espín \mathbf{S} y su componente en z S_z están cuantizados de acuerdo a la siguiente relación:

$$|\mathbf{S}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad (\text{Ec. 36})$$

$$S_z = m_s \hbar \quad (\text{Ec. 37})$$

En donde s y m_s son llamados números cuánticos de espín y de momento magnético, respectivamente. El valor de s es igual a $1/2$, mientras que m_s puede tomar los valores $\pm 1/2$. De tal forma que, de la ecuación 35 se tiene:

$$\cos \theta = \frac{m_s}{\sqrt{s(s+1)}} \quad (\text{Ec. 38})$$

Ya que m_s puede tomar dos valores, entonces, el ángulo θ toma dos valores discretos y por lo tanto, \mathbf{S} adquiere dos orientaciones discretas dentro de un campo

magnético. Esta orientación cuantizada de \mathbf{S} es comúnmente referida como cuantización de espín.

Como se mencionó anteriormente, la suma vectorial del momento angular orbital y de espín del átomo da como resultado el momento angular total \mathbf{J} , el cual, está cuantizado en la misma forma que \mathbf{L} y \mathbf{S} , de tal forma que:

$$|\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar \quad (\text{Ec. 39})$$

$$J_z = m_J\hbar \quad (\text{Ec. 40})$$

En donde \mathbf{J} y m_J son llamados números cuánticos de momento angular total y magnético, respectivamente. \mathbf{J} puede tomar valores enteros o semienteros, mientras que m_J puede tomar los valores $J, J-1, J-2, \dots, -(J-1), -(J-2), -J$. Al igual que \mathbf{L} y \mathbf{S} , bajo un campo magnético \mathbf{J} experimentará precesión de Larmor alrededor de dicho campo, formando un ángulo θ con respecto a la dirección del campo cuyo valor está dado por:

$$\cos \theta = \frac{m_J}{\sqrt{J(J+1)}} \quad (\text{Ec. 41})$$

Así, el momento magnético neto del átomo, llamado usualmente el momento efectivo μ_{ef} , está dado en términos de g y de J , a como se esperaría a partir de la ecuación 30. De esta forma, sustituyendo el valor de \mathbf{J} dado por la Ec. 39 en la Ec. 30 se tiene:

$$\mu_{\text{ef}} = g \left(\frac{eh}{4\pi m} \right) \sqrt{J(J+1)} \quad (\text{SI}) \quad (\text{Ec. 42})$$

$$\mu_{\text{ef}} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B \quad (\text{SI})$$

De tal forma que, se puede expresar al momento magnético como un número efectivo (n_{ef}) de magnetones de Bohr:

$$n_{\text{ef}} = g\sqrt{J(J+1)} \quad (\text{Ec. 43})$$

Debido a la cuantización espacial, el momento magnético efectivo solamente puede apuntar hacia ciertos ángulos discretos $\theta_1, \theta_2, \dots$ con respecto al campo. En vez de especificar estos ángulos, se especifican los posibles valores de μ_H , la componente de μ_{ef} en la dirección del campo magnético aplicado H . Estos posibles valores son:

$$\mu_H = gm_J\mu_B \quad (\text{Ec. 44})$$

De manera que, si para un átomo $J = 2$, el momento efectivo tiene 5 posibles direcciones y la componente μ_H en la dirección del campo debe tener uno de los siguientes cinco valores:

$$2g\mu_B, \quad g\mu_B, \quad 0, \quad -g\mu_B, \quad -2g\mu_B$$

Que es el caso ilustrado en la Fig. 10b. Así, el valor máximo de μ_H es

$$\mu_H = gJ\mu_B \quad (\text{Ec. 45})$$

Si no está especificado en otra manera, se asume que el símbolo μ_H denota siempre este valor máximo.

Los momentos dados por las ecuaciones 28 - 30 son valores de μ_H . Los posibles valores de J pueden ser enteros o semienteros y pueden ir desde $J = \frac{1}{2}$ hasta $J = \infty$. Estos valores extremos tienen los siguientes significados:

- a) En el caso en que $J = \frac{1}{2}$, esto corresponde al espín puro, sin contribución orbital ($L = 0$, $J = S = \frac{1}{2}$) y por lo tanto, $g = 2$. Y en este caso, los valores de m_J son simplemente $+1/2$ y $-1/2$. Los correspondientes momentos μ_H son μ_B y $-\mu_B$, paralelo y antiparalelo al campo, como en la Fig. 10b.
- b) En el caso en que $J = \infty$, existe un número infinito de valores de m_J , que corresponden a un número infinito de orientaciones del momento magnético. Lo cual, equivale al caso clásico de la Fig. 10a.

Como puede verse, para calcular los valores de μ_H o μ_{ef} deben de conocerse los valores de g y de J para el átomo en cuestión. El factor g está dado por la ecuación de Landé:

$$g = 1 + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)} \quad (\text{Ec. 46})$$

De dicha relación, puede verse que, si no hay contribución orbital neta en el momento angular, $L = 0$ y $J = S$ y por lo tanto $g = 2$, cualquiera que sea el valor de J . Por otra parte, si los espines se cancelan mutuamente, $S = 0$, $J = L$ y $g = 1$. Los factores g de muchos átomos se encuentran entre 1 y 2, sin embargo, algunas veces pueden encontrarse valores fuera de este intervalo.

Ya que los valores de J , L y S son conocidos únicamente para los átomos aislados, en general, es imposible calcular m para los átomos de un sólido a menos que se asuman ciertas simplificaciones. Una de ellas, válida para muchas sustancias, es que no existe contribución orbital al momento y, por tanto, $J = S$. en tales casos, se dice que el momento orbital está apagado. Esto es resultado de la acción del campo eléctrico sobre el átomo o ion considerado, llamado el *campo cristalino*,

provocado por los átomos o iones circundantes en el sólido. Así, las órbitas electrónicas de un átomo particular aislado pueden ser circulares, pero cuando dicho átomo forma parte de un cristal cúbico, las órbitas pueden alargarse a lo largo de los tres ejes perpendiculares debido a los campos eléctricos creados por los átomos adyacentes localizados sobre estos ejes. En todo caso, las órbitas se encuentran fuertemente unidas o acopladas a la red cristalina. Por otra parte, los espines están débilmente acoplados a las órbitas. De esta forma, cuando se aplica un campo magnético a lo largo de cierta dirección en el cristal, el fuerte acoplamiento red-órbita, a menudo evita que las órbitas, así como sus momentos magnéticos orbitales asociados giren hacia la dirección del campo, mientras que los espines giran libremente debido al acoplamiento espín-órbita relativamente débil. El resultado es que solamente los espines contribuyen a la magnetización y al momento magnético resultante de la sustancia; los momentos orbitales se comportan como si no estuvieran presentes. El apagamiento del momento angular orbital puede ser completo o parcial.

El valor de g puede medirse para los átomos de un sólido, y tales medidas nos dicen qué fracción del momento total, el cual, también es medible, es aportado por el espín y qué fracción por el momento orbital.

Ahora, a partir de los datos aportados por la mecánica cuántica y asumiendo que g y J son conocidos para los átomos involucrados, podemos proceder a calcular la magnetización total de un espécimen como una función del campo y la temperatura. El procedimiento es el mismo al que se siguió para la derivación de la función clásica de Langevin, con la excepción de que:

La componente cuantizada del momento magnético en la dirección del campo $\mu_H = gM_J\mu_B$ reemplaza al término clásico $\mu \cos \theta$.

Una suma sobre las orientaciones discretas de los momentos reemplaza a la integración sobre un intervalo continuo de orientaciones.

La energía potencial de cada momento atómico en el campo H es:

$$E_p = -gM_J\mu_B H \quad (\text{Ec. 47})$$

Que es la contraparte cuántica de la ecuación 12. Nuevamente, la probabilidad de que un átomo tenga una energía E_p es proporcional al factor de Boltzmann:

$$e^{-E_p/kT} = e^{gM_J\mu_B H/kT}$$

De forma, que el número de átomos cuyos momentos magnéticos apunten en la dirección del campo será proporcional a:

$$n = K \sum e^{\frac{gM_J\mu_B H}{kT}} \quad (\text{Ec. 48})$$

Siendo K una constante de proporcionalidad. La magnetización es el momento magnético atómico multiplicado por el número de átomos por unidad de volumen:

$$M = -gM_J\mu_B n \quad (\text{Ec. 49})$$

Luego, sustituyendo y multiplicando y dividiendo por n se tiene:

$$n = \frac{n \sum g\mu_B M_J e^{\frac{gM_J\mu_B H}{kT}}}{\sum e^{\frac{gM_J\mu_B H}{kT}}} \quad (\text{Ec. 50})$$

en el cual, las sumas son sobre todas la M_J , cuyos valores se extienden entre $-J$ hasta $+J$. Después de resolver las sumatorias y de manipular algebraicamente, la ecuación se reduce a:

$$M = ngJ\mu_B \left[\frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\alpha'\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{\alpha'}{2J} \right] \quad (\text{Ec. 51})$$

En donde:

$$\alpha' = \frac{gJ\mu_B H}{kT} = \frac{\mu_H H}{kT}$$

Pero, además $ngJ\mu_B = n\mu_H$, es el producto del número de átomos por unidad de volumen por el máximo momento de cada átomo en la dirección del campo. Por lo tanto, $n\mu_H = M_0$, es la magnetización de saturación, así:

$$\frac{M}{M_0} = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\alpha'\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{\alpha'}{2J} \quad (\text{Ec. 52})$$

La expresión a la derecha es conocida como la Función de Brillouin y se obtuvo por primera vez en 1927 [13]. Es generalmente abreviada como: $B(J, \alpha')$. Cuando $J = \infty$, el caso clásico, la función de Brillouin se reduce a la función de Langevin. Cuando $J = 1/2$, es decir, cuando el momento magnético es debido a un espín por átomo, la función de Brillouin se reduce a:

$$\frac{M}{M_0} = \tanh(\alpha') \quad (\text{Ec. 53})$$

Así, cuando $J = 1/2$, el momento efectivo dado por la ecuación 31 es $\sqrt{3}\mu_B$, que de acuerdo a la ecuación 33, la componente de este en la dirección del campo es $2(\frac{1}{2})\mu_B$ o μ_B . Hay que recalcar que J es siempre menor que $\sqrt{J(J+1)}$, por lo que, μ_H siempre es menor que μ_{ef} . Esto significa que el momento nunca es paralelo a la dirección del campo, incluso cuando J es grande. Por lo cual, es impreciso decir que los “espines son paralelos o antiparalelos al campo” o que hay “espines arriba y espines abajo”.

La función de Brillouin, al igual que la función de Langevin, vale cero cuando a' es igual a cero, y tiende a uno si a' se hace grande. Sin embargo, la forma de la curva entre ellas depende del valor de J del átomo involucrado. Además, el término clásico a difiere de su análogo a' en la teoría cuántica:

$$\text{(clásico)} \quad a = \mu H / kT$$

$$\text{(cuántico)} \quad a' = \mu_H H / kT$$

Mientras que las mediciones a muy bajas temperaturas y a altos campos son necesarias con el fin de observar los efectos de saturación que permiten que las teorías magnéticas sean evaluadas, muchas mediciones están confinadas a temperaturas normales y campos moderados (0.5 - 1 T), es decir, a la región lineal de la gráfica en la Fig. 11. Por lo tanto, se requiere de una expresión cuántica para la susceptibilidad magnética. Cuando χ es pequeña, a' es pequeña, y en este caso, la función de Brillouin se reduce:

$$B(J, a') = a' \frac{(J+1)}{3J} \quad \text{(Ec. 54)}$$

Ya que la magnetización es: $M = ngJ\mu_B B(J, a')$, entonces:

$$\begin{aligned} M &= ngJ\mu_B \left(\frac{gJ\mu_B H}{kT} \right) \left(\frac{J+1}{3J} \right) \\ M &= \frac{ng^2 J(J+1)\mu_B^2 H}{3kT} \\ M &= \frac{n\mu_{ef}^2 H}{3kT} \end{aligned} \quad \text{(Ec. 55)}$$

Así, la susceptibilidad másica es:

$$\chi_m = \frac{\chi_v}{\rho} = \frac{M}{\rho H} = \frac{n\mu_{ef}^2}{3\rho kT} = \frac{N\mu_{ef}^2}{3AkT} \quad \text{(Ec. 56)}$$

Siendo esta ecuación, la análoga cuántica de la ecuación clásica 21. De igual forma, la constante de Curie está dada por:

$$C = \frac{N\mu_{ef}^2}{3Ak} \quad (\text{Ec. 57})$$

Siendo N el número de Avogadro y A el peso atómico, el cual, puede reemplazarse por M' (el peso molecular) si el μ_{ef} se refiere a una molécula en vez de a un átomo.

1.2.1.3 Sistemas paramagnéticos con cromo(III)

En la teoría clásica, μ es el momento magnético neto del átomo. Esta magnitud, en la teoría cuántica corresponde al momento efectivo μ_{ef} , y no a su componente μ_H en la dirección del campo. Por lo tanto, los parámetros a y a' tienen diferentes significados físicos. Cuando H es lo suficientemente grande y T suficientemente pequeño, la sustancia paramagnética puede saturarse y de esta forma, se pueden comparar los resultados experimentales con las predicciones de la teoría clásica y cuántica. Por ejemplo, en 1952, W.E. Henry midió la magnetización del compuesto de cromo $KCr(SO_4)_2 \cdot H_2O$, a campos por arriba de 50,000 Oe y temperaturas de helio líquido [14]. El único átomo magnético en este compuesto, es el Cr^{+3} . Los números cuánticos para este ión en el estado libre son $J = 3/2$, $L = 3$, $S = 3/2$, que llevan a una $g = 2/5$. El momento magnético por molécula o por ión de cromo está dado por la Ec. 58.

$$\frac{M}{n} = gJ\mu_B B(J, a') \quad (\text{Ec. 58})$$

La Fig. 11 muestra los datos experimentales del momento magnético como una función de H/T . La curva que pasa a lo largo de los puntos experimentales es un gráfico de la Ec. 43, con $g = 2$ y $J = 3/2$. La curva inferior es un gráfico tomando una $g = 2/5$. La concordancia entre teoría y experimento en el caso que $g = 2$, muestra que el momento magnético del ión de cromo en este compuesto es debido enteramente al espín; en el sólido L es igual a 0, en vez de 3, y por lo tanto, la componente orbital ha sido completamente apagada. El momento máximo del ion cromo en la dirección del campo es $3\mu_B$, mientras que el momento efectivo es:

$$\sqrt{\frac{3}{2}\left(\frac{3}{2} + 1\right)}\mu_B = 3.87\mu_B$$

Si este valor iguala al de μ , en las ecuaciones clásicas, se obtiene la curva superior de la Fig. 11. Como puede verse, esta curva tiende asintóticamente a un valor de $3.87\mu_B$ por ion, mientras que las curvas cuánticas y experimentales tienden hacia

un valor de $3\mu_B$. Así, se hace evidente la gran discordancia entre la teoría clásica y el experimento cuando H/T se hace grande.

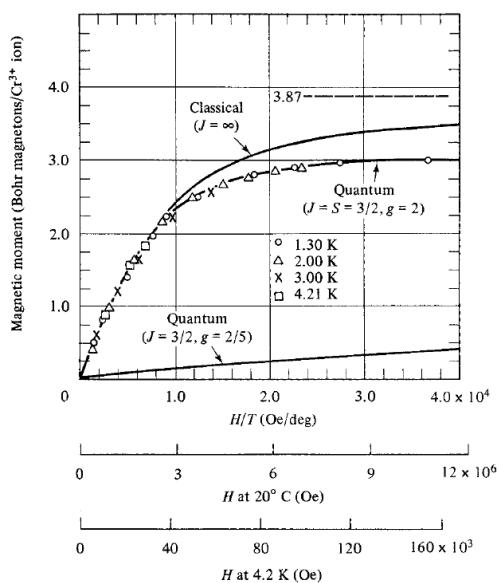


Fig. 11 Momento magnético de $KCr(SO_4)_2 \cdot H_2O$ en función de H/T [14]

Generalmente, los números cuánticos J , L y S no son conocidos para un átomo o molécula en un sólido. En estas condiciones, se acostumbra a calcular el momento magnético a partir de las medidas de susceptibilidad, asumiendo que el momento se debe solo al espín, así $L = 0$, $J = S$, $g = 2$. Este es el llamado “momento debido al espín”. El valor de J se calcula a partir de la Ecuación 46. Como ejemplo de este cálculo puede considerarse al compuesto $KCr(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Esta sustancia sigue perfectamente la ley de Curie, con una constante de Curie molar $C_M = 1.85$. Así, a partir de la Ec. 46 se tiene:

$$C_M = CM' = \frac{N\mu_{ef}^2}{3k} = \frac{Ng^2J(J+1)\mu_B^2}{3k}$$

Y despejando J :

$$J^2 + J = \frac{3kC_M}{Ng^2\mu_B^2}$$

$$J^2 + J = \frac{3(1.38064 \times 10^{-16})(1.85)}{(6.023 \times 10^{23})(2)^2(9.274 \times 10^{-21})^2}$$

La solución de esta ecuación arroja un valor de $J = 1.49$, cuyo valor es cercano para $J = 3/2$, el mismo que fue tomado en la curva central de la Fig. 11. En este caso, el excelente ajuste de los datos experimentales con la curva teórica a lo largo de todo el intervalo de H/T , proporciona una evidencia concluyente en cuanto a que el momento del ion cromo en este compuesto es debido únicamente al espín. De esta forma, también puede calcularse la componente máxima del momento en la dirección del campo, siendo:

$$\mu_H = gJ\mu_B = 2(1.49)\mu_B = 2.98\mu_B$$

El cual, es cercano al valor de $3\mu_B$ observado en la gráfica central de la Fig. 11.

1.2.1.4 Ordenamientos magnéticos

Los momentos magnéticos permanentes de los átomos de las sustancias paramagnéticas pueden ordenarse en diferentes formas, dando lugar a diferentes comportamientos magnéticos. Por la manera en la que los momentos atómicos interactúan entre sí, estos ordenamientos pueden ser de tres tipos diferentes: ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo. Estos comportamientos magnéticos pueden ser explicados con la teoría del campo molecular.

1.2.1.4.1 Ferromagnetismo

Por encima de su temperatura de Curie T_c , una sustancia ferromagnética se hace paramagnética, y su susceptibilidad magnética sigue la ley de Curie-Weiss, cuyo valor de θ es aproximadamente igual que T_c . Por lo tanto, el valor de θ , es grande y positivo y en consecuencia, lo es su coeficiente de campo molecular γ . Este hecho, llevó a Weiss a hacer la brillante suposición de que un campo molecular actúa en una sustancia ferromagnética tanto arriba como debajo de su temperatura de Curie, y que este campo es tan fuerte que puede magnetizar a la sustancia hasta la saturación, incluso en ausencia de un campo aplicado. En este punto, se dice entonces que la sustancia está autosaturada o espontáneamente magnetizada.

Para explicar el hecho de que una sustancia ferromagnética esté magnetizada espontáneamente y que se pueda obtener en el estado desmagnetizado, Weiss supuso que un ferromagneto en estado desmagnetizado está dividido en un número de pequeñas regiones llamadas *dominios*. Cada dominio está magnetizado espontáneamente con un valor de saturación M_s , no obstante, las direcciones de la magnetización de los diferentes dominios son tales que la sustancia como un todo, no presenta una magnetización neta. De esta forma, el proceso de magnetización consiste en convertir la sustancia desde un estado multi-dominio a

un estado en el cual hay un dominio magnetizado en la misma dirección que el campo aplicado (Fig. 12).

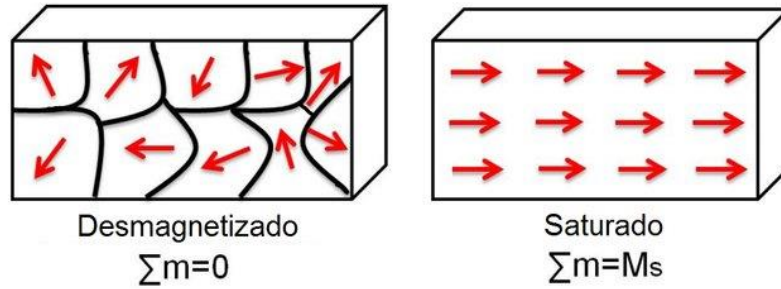


Fig. 12 Representación de los dominios magnéticos de una sustancia ferromagnética cuando está desmagnetizada y cuando está magnetizada.

Las sustancias ferromagnéticas presentan una magnetización espontánea M_s que es proporcional al campo molecular. De acuerdo a esto, el campo molecular es: $H_m = \gamma M$, como se vio de la teoría del campo molecular de Weiss. A cualquier temperatura mayor, la sustancia es paramagnética, debido a que no está magnetizada espontáneamente. La magnetización de un ferromagneto como una función de la temperatura se puede determinar a partir de la magnetización específica (σ), que es el momento magnético por unidad de masa, siendo una magnitud más útil que no se ve afectada por la dilatación térmica. Al graficar los puntos de intersección de la curva de magnetización y las líneas de la ecuación del campo molecular para varios valores de T/T_c se obtiene la curva de la variación de σ/σ_0 vs T/T_c . En la Fig. 13 se observa el resultado clásico a partir de la teoría de Weiss-Langevin, así como el resultado cuántico de la teoría de Weiss-Brillouin. A 0K, los espines de todos los átomos en cualquier dominio son paralelos, orientados hacia “arriba”, pero a una temperatura mayor, una cierta fracción del total, determinada por el valor de la función de Brillouin a dicha temperatura giran hacia “abajo”; así, el valor de dicha fracción determina el valor de σ_s .

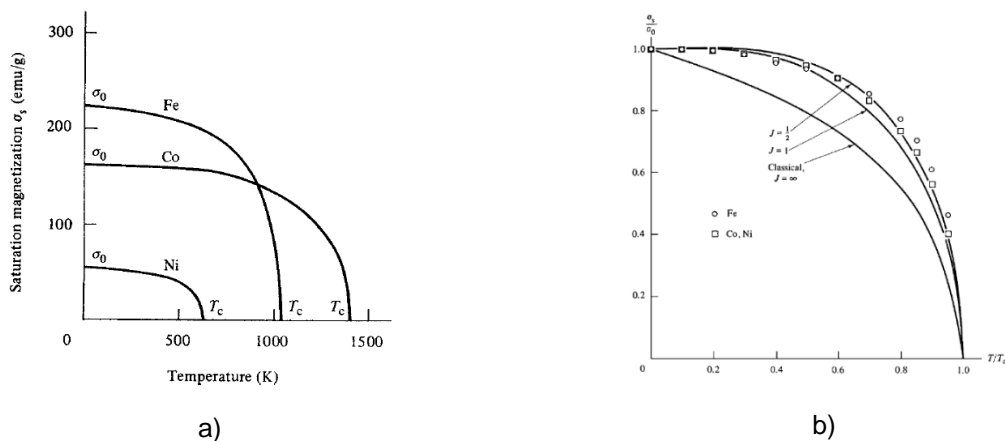


Fig. 13 a) Variación de la magnetización de saturación de una sustancia ferromagnética con la temperatura; b) variación de σ_s/σ_0 en función de T/T_c mostrando el resultado clásico y cuántico con $J = 1$ y $J = \frac{1}{2}$ [10]

A partir de la teoría del campo molecular de Weiss, se sigue que la temperatura T_c , a la cual la magnetización espontánea se hace cero y θ , la temperatura a la cual la susceptibilidad se vuelve infinita, son idénticas. La curva de $1/\chi$ vs T es una línea recta que corta el eje de la temperatura en θ , que toma un valor mayor que cero (Fig. 14).

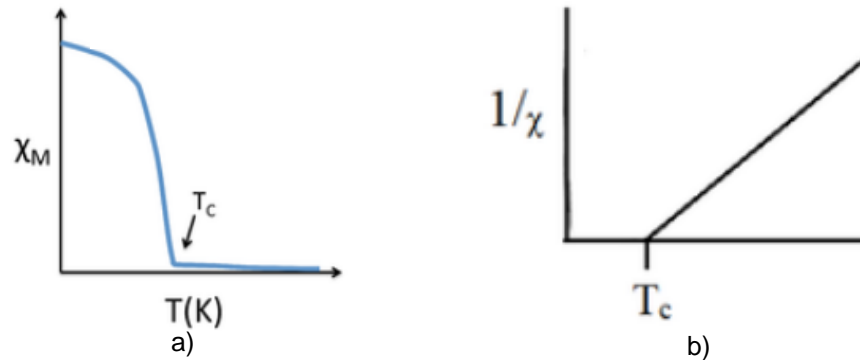


Fig. 14 a) Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para una sustancia ferromagnética; b) Variación de χ^{-1} vs T para un ferromagneto

La teoría del campo molecular de Weiss no dice nada acerca del origen físico de este campo. No obstante, la hipótesis de que H_m es proporcional a la magnetización existente implica que el fenómeno involucrado es de tipo cooperativo. Así, cuanto más grande es el grado en el que están alineados los espines en una región particular de un cristal, mayor es la fuerza que tiende a alinear tales espines en dicha región. El origen físico del campo molecular no fue entendido hasta que, en 1928, Heisenberg mostró que era causado por *fuerzas de intercambio* mecánico-cuánticas [15]. Esta fuerza tiene su origen en el principio de exclusión de Pauli. En un par de átomos, situados a una cierta distancia entre sí, se dan ciertas fuerzas electrostáticas atractivas y repulsivas (entre los electrones y los protones), que pueden ser estimadas a partir de la Ley de Coulomb. No obstante, se presenta además otra fuerza, de origen no clásico, que depende de la orientación relativa de los espines de los electrones, esta es la fuerza de intercambio. En el caso de dos átomos de hidrógeno, cada uno con un electrón, si los espines son antiparalelos, la suma de todas las fuerzas es atractiva y se forma una molécula estable; si los espines son paralelos, ambos átomos se repelen mutuamente. Así, dos átomos de hidrógeno pueden acercarse lo suficiente siempre que sus dos electrones tengan la misma velocidad y ocupen la misma región en el espacio, es decir, que tengan la misma energía, así como espines opuestos. Si ambos espines son paralelos, los dos electrones tenderán a permanecer lejos.

El término intercambio surge de la siguiente manera: cuando se tienen dos átomos adyacentes, podemos considerar al electrón 1 moviéndose alrededor del protón 1 y al electrón 2 moviéndose alrededor del protón 2. Pero los electrones son indistinguibles y también debemos considerar la posibilidad de que los dos

electrones intercambian lugares, de manera que el electrón 1 se mueva sobre el protón 2 y el electrón 2 se mueva alrededor del protón 1. Esta consideración introduce un término adicional en la expresión de la energía total de ambos átomos, la *energía de intercambio*. La energía de intercambio forma parte importante de la energía total de muchas moléculas y sólidos. Heisenberg mostró que juega un papel decisivo en el ferromagnetismo. Si dos átomos i y j cada uno con momento angular de espín $S_i h/2\pi$ y $S_j h/2\pi$, respectivamente, la energía de intercambio entre ellos está dada por:

$$E_{\text{ex}} = -2J_{\text{ex}}S_iS_j = -2JS_iS_j \cos \phi \quad (\text{Ec. 59})$$

En donde J_{ex} es una integral particular, llamada la integral de intercambio, la cual se presenta en el cálculo del efecto de intercambio, y ϕ es el ángulo entre los espines. Si J_{ex} es positiva, E_{ex} es un mínimo cuando los espines son paralelos ($\cos \phi = 1$) y un máximo cuando son antiparalelos ($\cos \phi = -1$). Si J_{ex} es negativa, el estado más bajo en energía resulta de espines antiparalelos. Así, un valor positivo de la integral de intercambio es una condición necesaria para que ocurra el ferromagnetismo. Esto, es una condición rara, debido a que J_{ex} comúnmente es negativa, como en la molécula de hidrógeno.

1.2.1.4.2 Antiferromagnetismo

Las sustancias antiferromagnéticas presentan una susceptibilidad pequeña positiva a todas las temperaturas, sin embargo, sus susceptibilidades varían en una manera peculiar con la temperatura. El estudio de estas sustancias ha mostrado que su estructura magnética subyacente es completamente diferente a la de las sustancias paramagnéticas, por lo que merecen una clasificación aparte. La teoría del antiferromagnetismo fue desarrollada por Néel, en ella, aplicó la teoría de Weiss del campo molecular al problema [16].

La susceptibilidad de un antiferromagneto varía con la temperatura de la siguiente manera: conforme la temperatura disminuye, la susceptibilidad se incrementa hasta llegar a un máximo a una temperatura crítica, llamada la *temperatura de Néel*, T_N . La sustancia es paramagnética por arriba de T_N y antiferromagnética por debajo de ella (Fig. 15). T_N a menudo está muy por debajo de la temperatura ambiente, por lo que es necesario llevar a cabo mediciones de susceptibilidad hasta muy bajas temperaturas para ver si una sustancia, paramagnética a temperatura ambiente, es antiferromagnética a más bajas temperaturas. Muchos antiferromagnetos son compuestos iónicos: óxidos, sulfuros, cloruros, etc., de los cuales, se conocen una enorme cantidad, lo cual los hace mucho más comunes que los ferromagnetos.

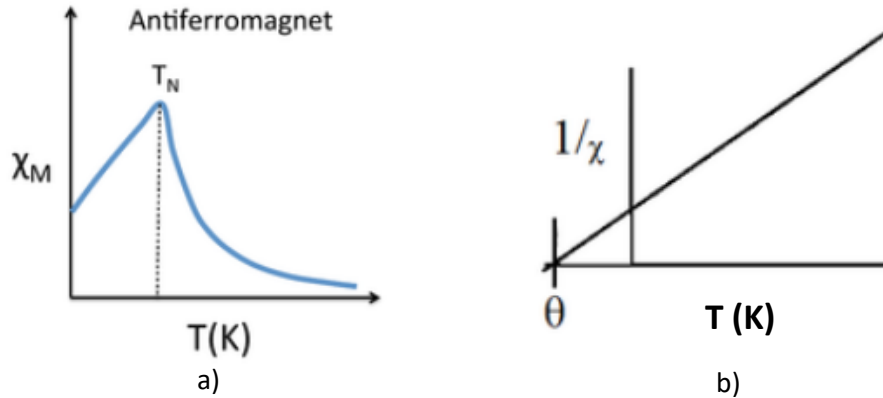


Fig. 15 a) Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura y b) variación de χ^{-1} vs temperatura para una sustancia antiferromagnética

Como se ve en la Fig. 15, el gráfico de $1/\chi$ vs T es una línea recta por arriba de T_N y que esta línea se extrapola hasta una temperatura negativa en $1/\chi = 0$. De esta forma, el material muestra un comportamiento de acuerdo a la ley de Curie-Weiss, aunque con un valor de θ negativo. Ya que, θ es proporcional al coeficiente del campo molecular γ , el campo molecular H_m en la región paramagnética es opuesto al campo aplicado H ; así, mientras que H tiende a alinear los momentos iónicos, H_m tiende a desalinearlos. Si visualizamos al campo molecular en una forma muy localizada, observaremos que cualquier tendencia de un momento iónico particular de apuntar en cierta dirección es inmediatamente contrarrestada por la tendencia de un momento sobre un ión adyacente de apuntar en la dirección opuesta, en otras palabras, la fuerza de intercambio es negativa. Debajo de la temperatura de Néel, esta tendencia hacia un alineamiento antiparalelo de los momentos es suficientemente fuerte para actuar incluso en ausencia de un campo aplicado, debido a que el efecto desordenador de la energía térmica es muy bajo. La red de los iones magnéticos en el cristal se subdivide en dos subredes, designadas A y B, las cuales tienen momentos más o menos opuestos. La tendencia hacia el antiparalelismo se hace más fuerte conforme la temperatura disminuye debajo de T_N , hasta que a 0K el ordenamiento antiparalelo es perfecto (Fig. 16).

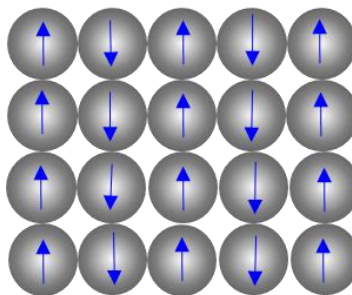


Fig. 16 Ordenamiento antiparalelo de los momentos magnéticos atómicos en una sustancia antiferromagnética.

Cuando un campo es aplicado por encima de T_N , cada subred se magnetiza en la misma dirección que el campo, no obstante, cada subred a su vez establece un campo molecular con dirección opuesta al campo aplicado, el cual, tiende a reducir el valor de la magnetización de cada subred, esto es, M_A y M_B . Como consecuencia, la susceptibilidad χ es más pequeña y $1/\chi$ más grande que para un paramagneto ideal en el cual, el campo molecular es cero. Por otra parte, por debajo de T_N , cada subred está magnetizada espontáneamente bajo campo cero, y lo están únicamente por el campo molecular creado por la otra subred. Ya que cada subred está magnetizada en la saturación como en un ferromagneto, de la misma manera, es posible estimar la magnetización de cada una. Así, la gráfica de las magnetizaciones de ambas subredes está dada en la forma de la Fig. 17.

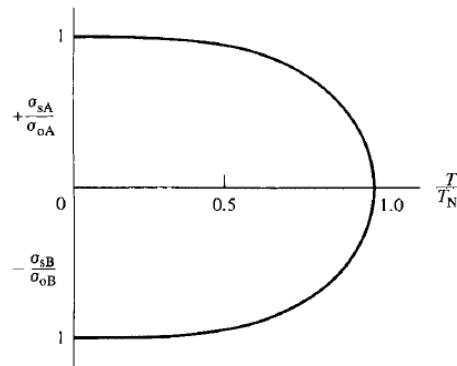


Fig. 17 Variación de la magnetización σ_s/σ_0 en función de la temperatura de las subredes A y B de una sustancia antiferromagnética [10]

1.2.2 Conductividad eléctrica

1.2.2.1 Propiedades eléctricas de los materiales

Los fenómenos eléctricos han sido ampliamente estudiados desde principios del siglo XVIII. A principios de este siglo, Stephen Gray descubrió que algunas sustancias conducían la electricidad, mientras que otras no lo hacían [17]. Desde entonces, varios científicos reconocidos contribuyeron a nuestro conocimiento de los fenómenos eléctricos. Lo que comenzó hace 2,600 años como un efecto misterioso ha sido aplicado en nuestros días en una sofisticada tecnología que ha culminado en la integración a gran escala de múltiples dispositivos electrónicos.

Una de las características principales de los materiales es su capacidad para conducir o no la corriente eléctrica. Así, debido a esta propiedad, los materiales se clasifican en conductores, semiconductores, superconductores y aislantes, estos últimos también conocidos como dieléctricos. La conductividad, σ de los diferentes materiales a temperatura ambiente, se extiende sobre un intervalo de más de 27 órdenes de magnitud (Fig. 18).

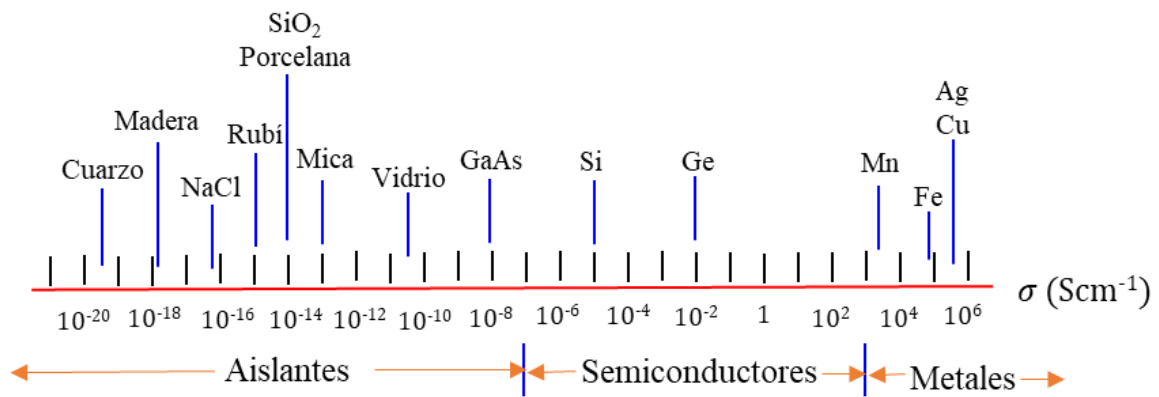


Fig. 18 Conductividades eléctricas a temperatura ambiente de diferentes sustancias.

Los metales son excelentes conductores, teniendo conductividades típicas del orden de 10^5 Scm^{-1} . Del otro extremo, están los materiales aislantes, los cuales presentan conductividades muy pequeñas, que van desde 10^{-12} hasta $10^{-20} \text{ Scm}^{-1}$. Los materiales semiconductores presentan conductividades intermedias, generalmente entre 10^{-8} y 10^2 Scm^{-1} [18].

La corriente eléctrica en un sólido, es resultado del movimiento de partículas eléctricamente cargadas en respuesta a las fuerzas que actúan sobre ellas provenientes de un campo eléctrico aplicado externamente. Las partículas cargadas negativamente son aceleradas en la dirección opuesta al campo, mientras que las cargadas positivamente son aceleradas en la dirección del campo. En la mayoría de los materiales sólidos, la corriente eléctrica es debida al flujo de electrones, por lo cual, este mecanismo de conducción se denomina *conducción electrónica*. Por otra parte, en materiales iónicos, es posible que el movimiento neto de iones cargados produzca una corriente, denominándose este mecanismo *conducción iónica*.

1.2.2.2 Estructura de bandas

En todos los materiales conductores y semiconductores, solo existe la conducción electrónica y la magnitud de la conductividad eléctrica es fuertemente dependiente del número de electrones disponibles para participar en el proceso de conducción. Sin embargo, en presencia de un campo eléctrico, no todos los electrones de todos los átomos se acelerarán. El número de electrones disponibles para la conducción eléctrica en un material particular está relacionado al arreglo de los estados electrónicos con respecto a la energía y a la manera en que estos estados están ocupados por los electrones.

En un material sólido que está formado por un número grande N de átomos a distancias fijas entre ellos y enlazados fuertemente para formar un arreglo

ordenado, los electrones de cada átomo están fuertemente perturbados por los electrones y núcleos de los átomos adyacentes. Esta perturbación es tal, que cada estado de energía discreto ocupado por los electrones en el átomo se puede desdoblar en una serie de estados electrónicos espaciados cercanamente en el sólido para formar lo que se conoce como *banda de energía*, dependiendo la magnitud del espaciamiento de los estados de la separación interatómica y comenzando por las capas electrónicas más externas, ya que son estas las que se perturban al poner juntos a los átomos (Fig. 19). Dentro de cada banda, los estados de energía son discretos, de forma tal que la diferencia de energía entre estados adyacentes es extremadamente pequeña, en el orden de 10^{-10} eV. En la distancia de equilibrio, la formación de bandas por los estados electrónicos cercanos al núcleo puede no ocurrir. Asimismo, se puede dar la existencia de brechas (*gaps*) entre las bandas adyacentes, estas brechas energéticas normalmente no están disponibles para la ocupación electrónica. La forma convencional en la que se representa la estructura de bandas de un sólido es como en la Fig. 20.

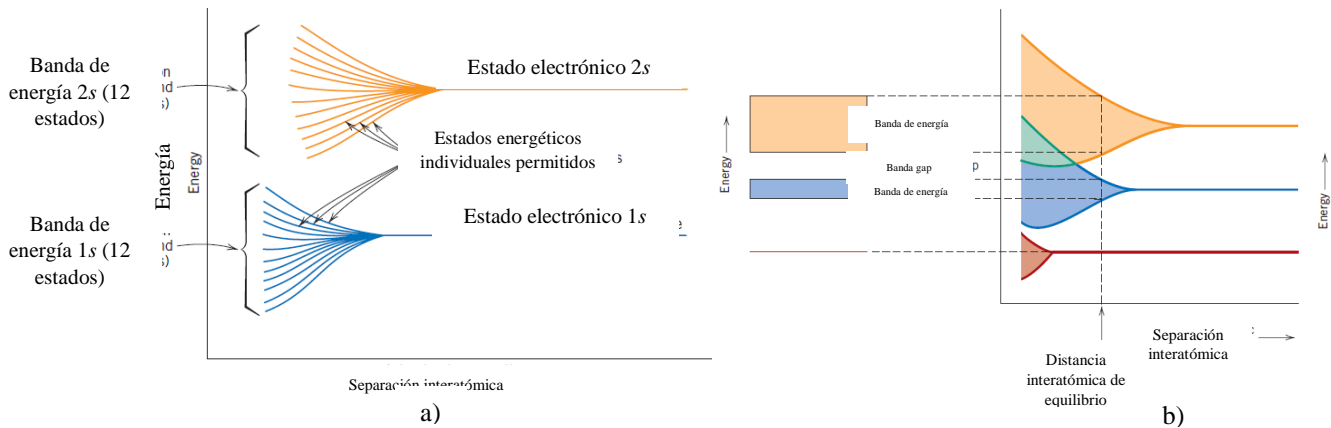


Fig. 19 a) Desdoblamiento de los niveles energéticos atómicos para formar bandas de energía; b) bandas de energía mostrando la variación de la energía vs la separación interatómica [18]

Dentro de cada banda, el número de estados es igual al número total de estados contribuidos por los N átomos. Así, una banda s consistirá de N estados y una banda p de $3N$ estados. Cada estado puede acomodar hasta dos electrones que deben tener espines opuestos. Las bandas acomodarán los electrones que residen en los niveles correspondientes de los átomos aislados, así una banda $4s$ en el sólido, acomodará aquellos electrones $4s$ del átomo aislado. También, pueden existir bandas vacías y bandas que están ocupadas parcialmente. De esta forma, las propiedades eléctricas de un material sólido son consecuencia de su estructura de bandas electrónicas, esto es, el arreglo de las bandas electrónicas más externas, así como la forma en la que estas están ocupadas por los electrones. De acuerdo a esto, puede haber cuatro diferentes estructuras de bandas a 0 K. En la primera, una banda más externa solo está parcialmente llena con electrones (Fig. 20a). La energía del estado lleno más alto ocupado a 0 K, es llamada *energía de Fermi* (E_f). Esta estructura de bandas está presente en ciertos metales, particularmente

aqueños con un solo electrón s , como el cobre. La segunda estructura de bandas, presente también en metales, consiste de una banda vacía y una banda llena que están solapadas (Fig. 20b). Metales como el magnesio presentan esta estructura de bandas, en este caso, las bandas $3s$ y $3p$ se solapan. Finalmente, las dos últimas estructuras de bandas son similares, consistiendo de una banda completamente llena con electrones (banda de valencia) está separada de una banda vacía (banda de conducción), la separación energética entre ellas se conoce como *band gap*. La diferencia entre las dos estructuras de banda radica en la magnitud del band gap; para materiales aislantes, el band gap es relativamente grande (Fig. 20d), mientras que para los semiconductores es más estrecho (Fig. 20c). Para estas estructuras de bandas, la energía de Fermi se encuentra a la mitad del band gap.

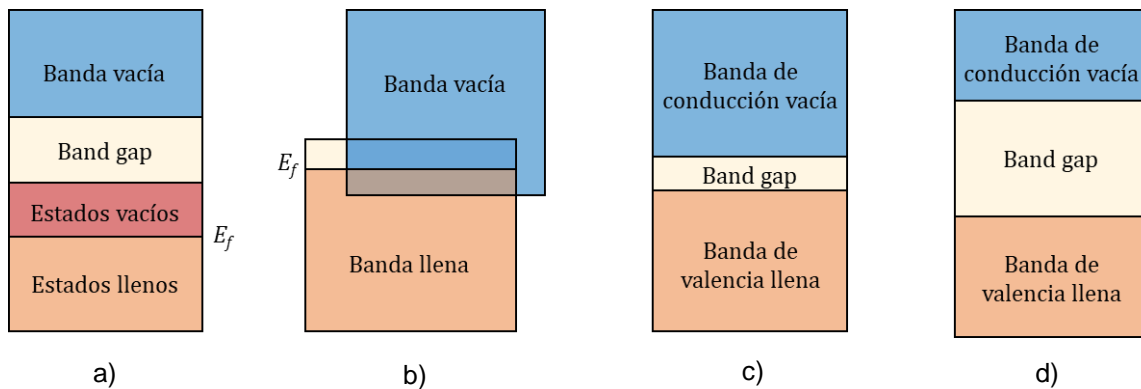


Fig. 20 Diferentes estructuras de bandas para sólidos a 0 K. a) Estructura de bandas encontrada en metales como el cobre; b) estructura de bandas encontrada en metales como el magnesio; c) estructura de bandas característica de los semiconductores; d) estructura de bandas de los aislantes.

Asimismo, cabe mencionar que solamente aquellos electrones con energías superiores a la energía de Fermi, pueden ser acelerados en presencia de un campo eléctrico, de hecho, son estos electrones los que participan en el proceso de conducción eléctrica y son conocidos como *electrones libres*. De igual forma, otra entidad electrónica cargada conocida como *huecos* se encuentra en semiconductores y aislantes. Los huecos tienen energías inferiores a E_f y también participan en la conducción electrónica. Así, en los semiconductores la conducción es un proceso que involucra a los electrones y a los huecos y la diferencia entre semiconductores y aislante radica en el número de electrones libres presentes.

En el caso de los metales, existen estados de energía vacantes próximos al estado más alto lleno (E_f). Para que un electrón pase a ser electrón libre, debe ser excitado a los niveles de energía vacíos arriba de E_f , siendo muy pequeña la energía

requerida para este caso. Para tal fin, la energía provista por un campo eléctrico es suficiente para excitar un gran número de electrones a los estados vacíos conductores (Fig. 21a).

Para los aislantes y semiconductores no existen estados vacíos próximos al estado más alto de la banda de valencia completamente llena. Por lo tanto, para que estos electrones puedan ser libres, deben cruzar la brecha energética del band gap para de esta forma, ocupar los estados vacíos de la parte inferior de la banda de conducción. Para esto, debe suministrárseles la diferencia de energía entre estos estados, que es aproximadamente igual a la energía del band gap (E_f) (Fig. 21b). Frecuentemente, esta energía de excitación proviene de fuentes como el calor o la luz. La conductividad de los semiconductores y aislantes puede visualizarse a partir del modelo de enlace químico. Para los materiales aislantes, el enlace es iónico o fuertemente covalente, de esta forma, los electrones están enlazados o compartidos fuertemente con los átomos individuales. Así, estos electrones están altamente localizados y no son libres de deslocalizarse sobre el cristal. El enlace en los semiconductores es covalente y relativamente débil, lo cual significa que los electrones de valencia no están fuertemente enlazados a los átomos. En consecuencia, estos electrones pueden ser más fácilmente promovidos por excitación térmica que los de los aislantes.

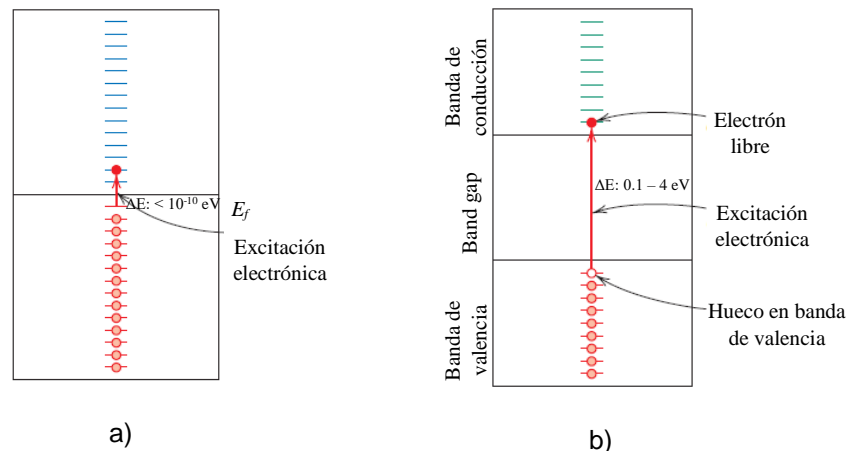


Fig. 21 a) Excitación de un electrón hacia estados conductores en un metal y b) en un semiconductor

1.2.2.3 Conducción electrónica

Al aplicarse un campo eléctrico sobre un sólido, se ejerce una fuerza sobre los electrones libres y como consecuencia de ello, estos experimentan una aceleración en la dirección opuesta al campo aplicado. Bajo tal circunstancia, todos los electrones libres deben acelerarse tanto como el campo eléctrico se aplica, lo cual da lugar a una corriente eléctrica que se incrementa continuamente con el tiempo.

No obstante, ocurre que la corriente eléctrica alcanza un valor constante en el instante en el que se aplica el campo, indicando la existencia de lo que se conoce como *fuerzas friccionales* que contrarrestan la aceleración debida al campo eléctrico. Estas fuerzas tienen su origen en la dispersión de los electrones debidas a las vibraciones térmicas de los átomos o inclusive en imperfecciones de la red cristalina, tales como vacancias, impurezas o átomos intersticiales. La dispersión ocasiona que los electrones pierdan energía cinética y que cambien la dirección de su movimiento, sin embargo, hay un flujo neto de electrones en la dirección opuesta al campo, siendo este flujo de carga, la corriente eléctrica.

La dispersión se manifiesta como la *resistencia* al paso de la corriente eléctrica. Los parámetros que describen esta dispersión son la *velocidad* y la *movilidad* de los electrones. La velocidad v_d representa la velocidad promedio electrónica en la dirección de la fuerza ejercida por el campo aplicado y es directamente proporcional a dicho campo:

$$v_d = \mu_e \varepsilon \quad (\text{Ec. 60})$$

en donde ε es el campo eléctrico y la constante de proporcionalidad μ_e es la llamada *movilidad electrónica*, que es un indicativo de la frecuencia de los eventos de dispersión.

La conductividad de los materiales puede ser expresada como:

$$\sigma = ne\mu_e \quad (\text{Ec. 61})$$

Siendo n el número de electrones libres por unidad de volumen y e la carga eléctrica de un electrón (1.6×10^{-19} C).

La mayoría de los metales son excelentes conductores de la electricidad. Esto es debido a que un gran número de electrones libres han sido excitados hacia los estados vacíos por encima de la energía de Fermi. De esta forma, n tiene un valor grande en la expresión para la conductividad (Ec. 61). En un metal, la presencia de defectos cristalinos, así como la vibración de los átomos, ocasiona que los eventos de dispersión se incrementen conforme se incrementa la temperatura, ocasionando en consecuencia que la resistividad de los metales se incremente o lo que es lo mismo, que disminuya su conductividad (Fig. 22). De hecho, la resistividad de un metal es la suma de las contribuciones de las vibraciones térmicas, impurezas y defectos.

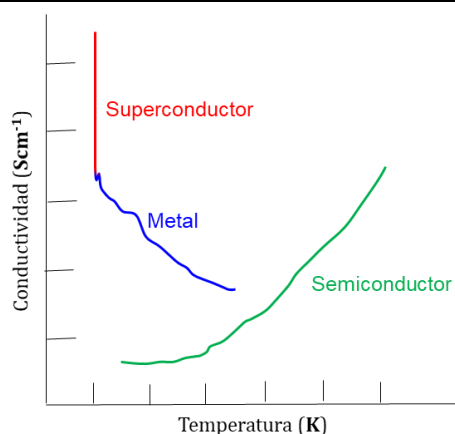


Fig. 22 Variación de la conductividad eléctrica con la temperatura en conductores metálicos, semiconductores y superconductores

La conductividad eléctrica de los semiconductores no es tan alta como la de los metales, sin embargo, presentan ciertas características eléctricas únicas que los hacen especialmente útiles. Las propiedades eléctricas de estos materiales son muy sensibles a la presencia de mínimas concentraciones de impurezas. Los *semiconductores intrínsecos* son aquellos cuyas propiedades eléctricas están basadas en la estructura electrónica inherente del material puro. Por otra parte, existen los semiconductores extrínsecos cuyo comportamiento eléctrico depende de los átomos que tienen como impurezas.

Los semiconductores intrínsecos están caracterizados por una banda de valencia completamente llena, separada de una banda de conducción vacía por un band gap prohibido relativamente pequeño, generalmente < 2 eV. Dos semiconductores elementales son el silicio (Si) y el germanio (Ge), que tienen band gaps de 1.1 y 0.7 eV, respectivamente [19]. En la tabla 2 se muestran los band gaps de algunos compuestos semiconductores.

Tabla 2. Valores de band-gap de semiconductores conocidos [Ref. 19].

Material	Band-gap (eV)	
	0 K	300 K
Silicio	1.17	1.11
Germanio	0.744	0.66
InSb	0.23	0.17
GaAs	1.52	1.43
GaP	2.32	2.25
SiC	3.0	
PbSe	0.165	0.27
PbTe	0.19	0.29
CdS	2.582	2.42
CdSe	1.84	1.74

En los semiconductores intrínsecos, por cada electrón excitado en la banda de conducción, queda un electrón faltante en uno de los enlaces covalentes que, en el esquema de bandas, es visto como un estado electrónico vacante en la banda de valencia. Bajo un campo eléctrico aplicado, la posición de este electrón faltante dentro de la red cristalina se mueve debido al movimiento de otros electrones de valencia que ocupan repetidamente este enlace vacío. Este electrón faltante en la banda de valencia se asume como una partícula cargada positivamente llamada *hueco*, la cual, se considera tiene una carga eléctrica positiva igual a la del electrón. De forma tal que, en presencia de un campo eléctrico, los electrones libres y los huecos se mueven en direcciones opuestas.

Ya que en un semiconductor intrínseco existen dos tipos de portadores de carga (electrones y huecos), la expresión para la conductividad eléctrica de un semiconductor intrínseco debe incluir un término que tome en cuenta la contribución de los huecos a la corriente, de esta manera:

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h \quad (\text{Ec. 62})$$

siendo p el número de huecos por unidad de volumen y μ_h la movilidad de los huecos. En los semiconductores intrínsecos cada electrón promovido a la banda de conducción deja un hueco en la banda de valencia, así:

$$\sigma = n = p = n_i$$

en donde n_i es conocido como la concentración del portador intrínseco y así:

$$\sigma = n_i e (\mu_e + \mu_h) = en_i \mu_p (b + 1) \quad (\text{Ec. 63})$$

siendo b la relación entre la movilidad de los electrones y los huecos, es decir:

$$b = \mu_e / \mu_p \quad (\text{Ec. 64})$$

La ecuación 63 puede reescribirse en la siguiente forma:

$$\sigma = 2e\mu_p (b + 1) \left(\frac{2\pi(m_p m_e)^{\frac{1}{2}} kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\Delta\epsilon}{2kT}} \quad (\text{Ec. 65})$$

En donde m_e es la masa efectiva de los electrones de la banda de conducción, m_p la masa efectiva de los electrones de valencia y $\Delta\epsilon$ el valor del band gap del semiconductor. Puesto que la movilidad μ_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 de σ como una función de $1/T$ es esencialmente exponencial. Así, una gráfica logarítmica de σ en función de $1/T$ da una línea recta con una pendiente $\Delta\epsilon/2k$ y el valor de la banda prohibida puede valorarse con

mucha precisión a partir de la pendiente de una gráfica medida experimentalmente de $\ln \sigma$ en función de $1/T$ en el rango intrínseco.

1.2.2.4 Conducción electrónica por salto de rango variable

En ciertos materiales semiconductores, la conducción de los portadores de carga puede darse a través de saltos entre estados localizados con energías cercanas al nivel de Fermi del material. Este mecanismo de conducción electrónica se da en materiales semiconductores amorfos o en semiconductores cristalinos cuya separación entre moléculas es suficientemente grande. El modelo teórico que se aplica en la gran mayoría de estos materiales es el modelo por salto de rango variable, *VRH* (por sus siglas en inglés) debido a Mott [20]. La teoría fue desarrollada en un principio por Mott para semiconductores no cristalinos suponiendo electrones que no interactúan entre sí. Posteriormente, Efros y Sklovskii extendieron la teoría al tomar en cuenta la interacción entre electrones [21].

El modelo VRH es un modelo teórico que considera el movimiento de electrones localizados de un material amorfo gracias a la excitación por fonones. El movimiento de estos electrones depende de la temperatura del material, teniendo una *longitud de salto* típica, que es la distancia espacial entre los estados localizados, expresada como R , y una diferencia de energía entre estos estados localizados, expresada como W . De acuerdo a este modelo, la conductividad de un material es de la forma:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma} \quad (\text{Ec. 66})$$

En donde el parámetro γ depende del modelo de interacción concreto que se escoja para los electrones del material. Para el caso de tres dimensiones, el parámetro toma un valor de $1/4$. T_0 y σ_0 son constantes que dependen del material. Así, Mott supone un material lo suficientemente desordenado, de tal forma que los electrones de valencia de las moléculas del material están localizados espacial y energéticamente. De esta forma, los electrones se mueven mediante saltos por los estados localizados del material gracias a las excitaciones provenientes de los fonones. A medida que la temperatura T tiende a ser mucho más pequeña tanto el número como la energía de los fonones decrece, de modo que la probabilidad de que un electrón salte de un estado a otro vía proceso asistido por fonón, llega a ser menos favorable. En este caso, los electrones muestran una tendencia a realizar saltos a distancias más grandes para encontrar sitios que energéticamente estén más cerca que sus vecinos próximos. Este es justamente el mecanismo de salto de rango variable (Fig. 23a). Cabe mencionar que este modelo también es válido para materiales cristalinos cuya separación entre moléculas es suficientemente grande como para que sus funciones de onda no solapen entre sí,

pudiendo así localizar espacialmente los estados electrónicos. Una gráfica de $\ln\sigma$ vs temperatura de un material que muestra este mecanismo, muestra una variación inversa de la forma $T^{-1/4}$ (Fig. 23b).

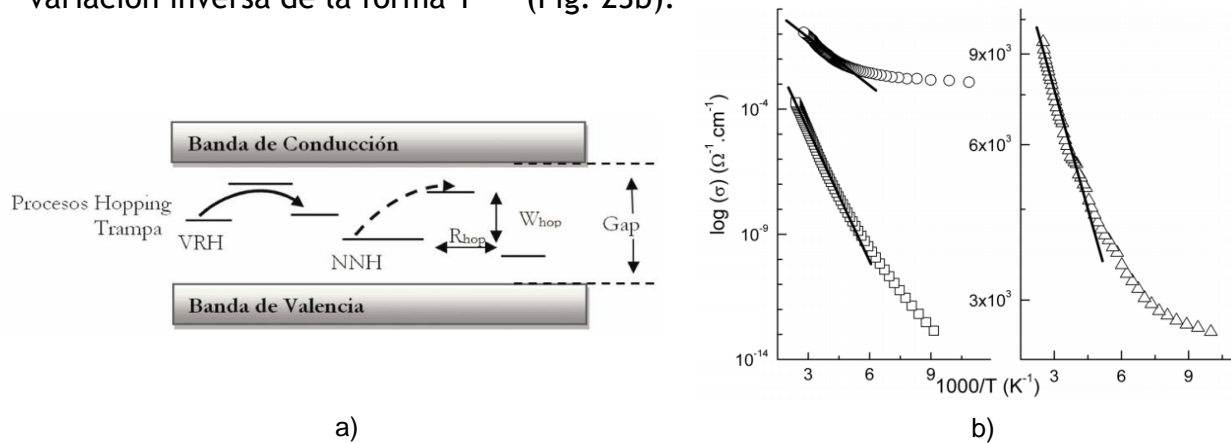


Fig. 23 a) Esquema del mecanismo VRH y b) variación de $\ln(\sigma)$ con la temperatura de semiconductores con mecanismo VRH [22]

1.2.2.5 Transiciones de fase en materiales conductores (Peierls)

Los materiales conductores pueden exhibir transiciones de fase desde un estado conductor hacia un estado semiconductor o aislante. Así, a determinada temperatura, la conductividad eléctrica de un conductor puede disminuir en varios órdenes de magnitud, exhibiendo una variación de su conductividad eléctrica con la temperatura típica de un semiconductor. En particular, la transición de espín-Peierls (SP) es uno de los fenómenos más atractivos, el cual, fue descubierto y estudiado en primer lugar en compuestos orgánicos [23].

La transición de espín-Peierls se presenta en cadenas unidimensionales, que pueden estar formadas por átomos o moléculas. En esta, la fase de alta temperatura con cadenas Heisenberg antiferromagnéticas de espín $1/2$ uniformes (llamada fase U), pasa a una fase de baja temperatura, en la cual, las cadenas están dimerizadas o alternantes, con distancias alternadas entre los puntos reticulares del arreglo unidimensional (llamada fase D) (Fig. 24). en la fase dimerizada, el sistema se caracteriza por presentar un gap de energía (el gap SP) entre el estado fundamental singulete y el primer estado excitado triplete.

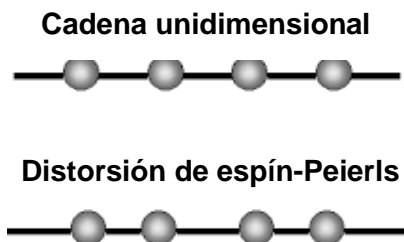
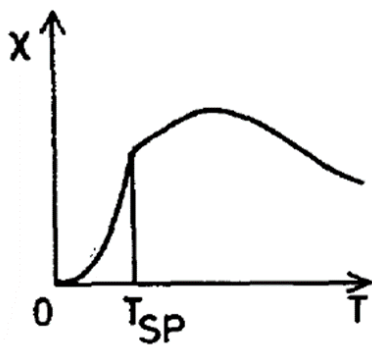


Fig. 24 Distorsión de espín Peierls en una cadena unidimensional con $S=1/2$.

Ciertos hechos experimentales demuestran la presencia de este fenómeno en los materiales en los cuales se presenta. Estos son manifiestos en las propiedades magnéticas y eléctricas del material. Así, en una transición de espín-Peierls hay una reducción súbita de la susceptibilidad magnética por debajo de cierta temperatura crítica (T_{SP}), la cual tiende a cero conforme la temperatura decrece (Fig. 25). Esta reducción de χ es isotrópica en contraste con la transición antiferromagnética [24]. Otro hecho experimental que demuestra la transición SP es el comportamiento de la conductividad eléctrica. A medida que la temperatura disminuye, puede observarse a una determinada temperatura una reducción súbita de la conductividad eléctrica del material. La transición hacia el estado aislante-semiconductor a dicha temperatura, no implica necesariamente la supresión de la susceptibilidad magnética, pudiéndose observar una transición hacia un estado no magnético a temperaturas más bajas, a como se observa en las sales $(TMTSF)_2X$ [25].



a)

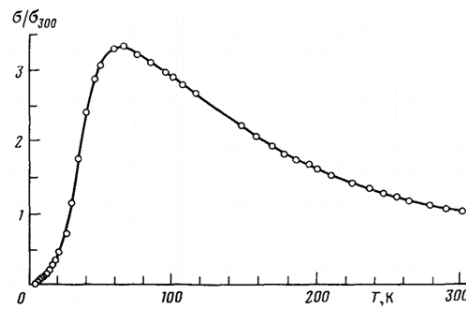


FIG. 1. Temperature dependence of the conductivity of TTT_2I_8 .

b)

Fig. 25 a) Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura y b) variación de la conductividad eléctrica vs temperatura en materiales que presentan distorsión de espín-Peierls, la cual se manifiesta en un decremento súbito en ambas magnitudes a cierta temperatura crítica [24, 26]

1.2.3 Luminiscencia

La luminiscencia es un fenómeno presente en ciertas sustancias que se caracteriza por la emisión de luz por parte de estas. Esta emisión de luz tiene su origen en la excitación de los electrones hacia niveles de energía más altos, de forma que, al relajarse a su nivel de energía inicial, emiten un fotón con una longitud de onda correspondiente a la diferencia de energía que existe entre ambos estados. Se diferencia de la incandescencia en que la emisión de luz se da a temperaturas más bajas. Existen diferentes clases de fenómenos luminiscentes que se clasifican dependiendo del origen que tiene la excitación de los electrones del material, así, se puede hallar la fotoluminiscencia, termoluminiscencia, quimioluminiscencia, triboluminiscencia, electroluminiscencia y radioluminiscencia.

1.2.3.1 Fotoluminiscencia

En la fotoluminiscencia, la fuente de excitación es radiación electromagnética, generalmente en el intervalo del ultravioleta-visible. Así, la luz puede excitar a los electrones de las moléculas desde sus estados basales hacia los estados a más altas energías. La energía extra de los electrones puede ser radiada en forma de luz o disipada hacia los alrededores como calor. El tiempo que le lleva al sistema relajarse desde el estado excitado hacia el estado basal, se denomina tiempo de vida media. Si el tiempo que le lleva al sistema relajarse está en el orden de 10^{-9} s, el proceso se denomina *fluorescencia*, cuando el tiempo de vida está entre 10^{-3} y 10^0 s (o incluso días), el fenómeno se denomina *fosforescencia* [27]. Esta diferencia en los tiempos de relajación es debida a la diferencia de multiplicidad que tienen los estados excitados desde los cuales se produce la emisión. Así, en el caso de la fluorescencia la emisión se produce desde un estado excitado cuya multiplicidad de espín es igual a la del estado basal, por ejemplo, una transición $S_1 \rightarrow S_0$, implica la emisión desde el primer estado excitado singulete hacia el estado basal singulete. En la fosforescencia, la emisión se produce desde un estado excitado con multiplicidad diferente a la del estado basal. Por ejemplo, una transición $T_1 \rightarrow S_0$ implica la emisión desde el primer estado excitado triplete hacia el estado basal singulete. Como se sigue de la regla de selección de espín, para que una transición electrónica sea permitida, la multiplicidad de espín de los estado basal y excitado involucrados en la transición debe ser igual, de tal forma que $\Delta S = 0$. Por contraparte, las transiciones prohibidas implican un cambio en la multiplicidad de espín de los estados involucrados en la transición, de tal forma que $\Delta S > 0$. De esta manera, la diferencia en el tiempo de emisión de la fluorescencia y la fosforescencia es debida a la regla cuántica de selección del espín que rige a las transiciones electrónicas.

Los procesos electrónicos asociados a la absorción y emisión de luz, suelen representarse esquemáticamente por medio de los llamados *diagramas de Jablonski* (Fig. 26). En estos, los diferentes niveles energéticos de los átomos o moléculas involucrados en los fenómenos de absorción y emisión, se representan como líneas horizontales acomodadas en orden ascendente de acuerdo a sus energías. Existen diferentes procesos por medio de los cuales, el sistema relaja la energía que absorbe a través de un fotón de luz antes de emitir en forma de luminiscencia. Los procesos asociados al mecanismo fotofísico de la absorción-emisión son la *relajación vibracional*, la *conversión interna* y el *cruce intersistemas*. Al absorber el cromóforo luz de determinada energía, transita desde el nivel basal hacia un nivel superior, manteniendo la geometría que tenía en el nivel basal. Una vez en este nivel superior, inestable para el sistema, este se relaja a través de modos vibracionales, disipando parte de la energía absorbida en forma de calor. Cada uno de los modos vibracionales están cuantizados y el sistema se relaja transitando a través de cada uno de ellos hasta alcanzar al de menor

energía. El proceso involucra un cambio en la geometría del sistema. A lo largo de este proceso, el sistema puede relajarse transitando hacia un nivel energético disponible con una multiplicidad de espín igual a la del nivel desde el cual transita. A esto se le conoce como conversión interna. Asimismo, puede ocurrir que el sistema transite hacia un nivel con multiplicidad de espín diferente, lo cual se conoce como cruce intersistemas. El tránsito desde un nivel de energía a otro a través de estos procesos está dado al existir una coincidencia en las geometrías del sistema en determinado punto de las curvas de energía potencial de ambos niveles energéticos. En este punto, el sistema “no reconoce” a qué estado pertenece y puede transitar al estado de menor energía. La Fig. 26 muestra el diagrama de Jablonski ilustrando los procesos mencionados.

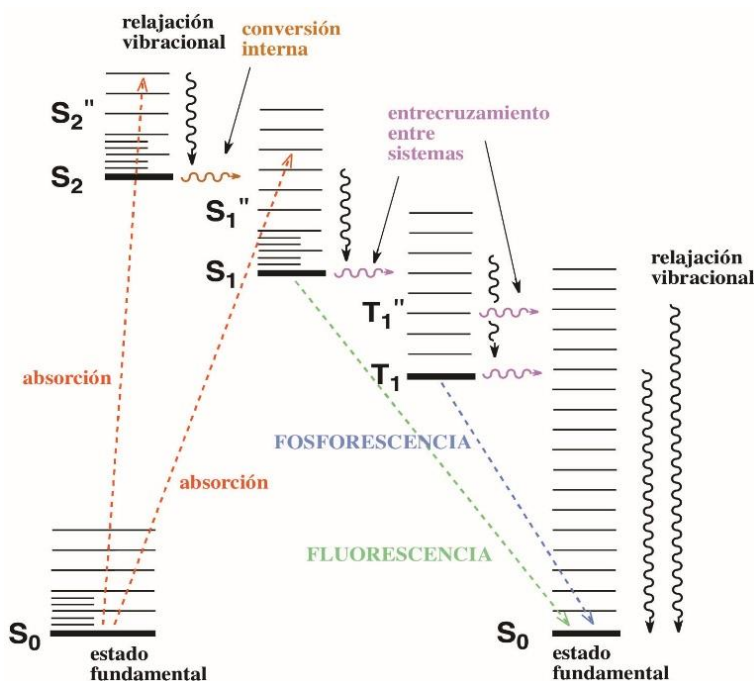


Fig. 26 Diagrama de Jablonski mostrando los diferentes procesos fotofísicos.

La absorción de luz en una molécula está dada por transiciones entre los diferentes estados vibracionales que se encuentran acoplados a cada nivel energético. De esta manera, a diferencia de los espectros de absorción y emisión atómicos, los espectros de absorción y emisión de los compuestos químicos son anchos. La anchura de los espectros está dada por el número de transiciones vibracionales (o vibrónicas) acopladas a cada transición electrónica. De tal forma que, mientras mayor sea el número de transiciones vibracionales acopladas, más ancho será el espectro. La probabilidad de que se dé una transición desde un nivel vibracional en un estado energético hacia otro nivel vibracional en un estado energético superior está dada por el *factor de Franck-Condon*, el cual está determinado por la integral de traslape vibracional entre las funciones de onda de los subniveles vibracionales de los estados electrónicos involucrados en la transición (Fig. 27).

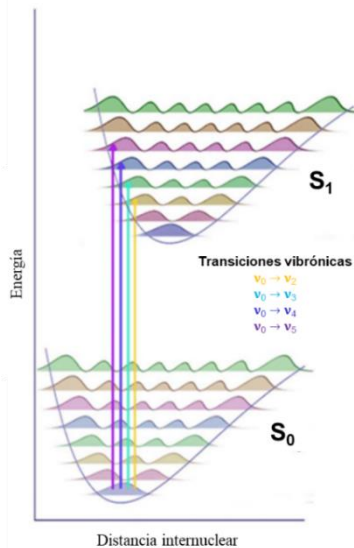


Fig. 27 Principio de Franck-Condon.

El espectro de emisión de un compuesto alcanza su máximo a una longitud de onda mayor que la del espectro de absorción debido a las relajaciones vibracionales de la molécula excitada y la transferencia de energía hacia los alrededores antes de que el compuesto emita. Este desplazamiento hacia el rojo de la fluorescencia es conocido como *desplazamiento de Stokes*, en honor a George Stokes, un físico y matemático británico, quien descubrió en 1852 que la fluorita emite fluorescencia visible cuando se irradia con luz ultravioleta [28]. El desplazamiento debido a las contribuciones de las vibraciones moleculares se puede relacionar a los desplazamientos de las curvas de energía potencial entre los estados basal y excitado, de tal forma que, al darse una transición desde el nivel vibracional v_0 del estado basal hacia el nivel vibracional v_3 del primer estado excitado, el sistema se relaja hacia el nivel vibracional v_0 del estado excitado en cuestión y desde allí, emite hacia los niveles vibracionales $v_0, v_1, v_2, v_3, \dots, v_n$ del estado basal (Fig. 28). De esta forma, la diferencia de energía entre las transiciones hacia abajo (emisión) son menores que las transiciones hacia arriba (absorción).

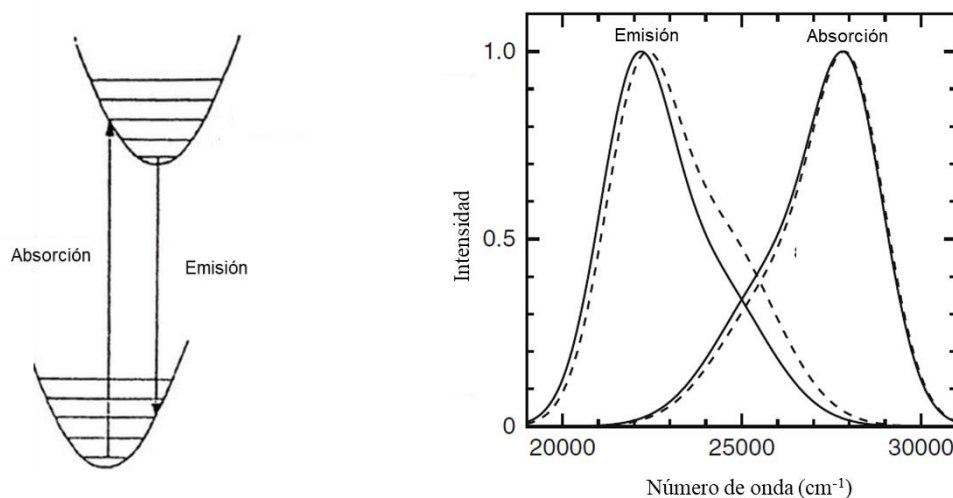


Fig. 28 Desplazamiento de Stokes [27].

1.2.3.2 Luminiscencia en compuestos de cromo

La luminiscencia del Cr(III) se ha conocido desde hace más de un siglo. En 1867, Edmond Becquerel (1820 - 1891) obtuvo los espectros de emisión de varios sólidos conteniendo Cr(III) como impureza, determinando también el tiempo de vida del rubí con un fosforoscopio [29]. Ya en el período comprendido entre el trabajo de Becquerel y 1940, año en que Van Vleck interpretó el espectro del alumbre de cromo ($\text{Cr}^{+3}:\text{Al}_2\text{O}_3$) en términos de la teoría del campo cristalino, se habían publicado algunos estudios de la emisión de cristales primordialmente iónicos de Cr(III) [30].

Los términos que representan los 120 microestados de la configuración d^3 , correspondiente a la del ión Cr(III), están clasificados como cuadrupletes y dobletes (Fig. 31). Los niveles de energía de los iones d^3 en una simetría octaédrica se muestran en la Figura 29. El nivel basal 4A_2 y los tres niveles dobletes más bajos, 2E , 2T_1 , 2T_2 , se derivan de la configuración t_2^3 . Los niveles excitados cuadrupletes más bajos, 4T_2 y 4T_1 , se derivan de la configuración t_2^2e . Los elementos diagonales de 4A_2 , 2E y 2T_1 son independientes de la fuerza del campo octaédrico, Dq , mientras que las energías de 4T_2 y 4T_1 son proporcionales a Dq . Los elementos diagonales de 2E y 2T_1 son idénticos, pero la degeneración se pierde a través de la interacción de configuración. Aunque la variación de las energías del estado doblete con el Dq es pequeña, la energía 2E sí depende de la repulsión interelectrónica [31].

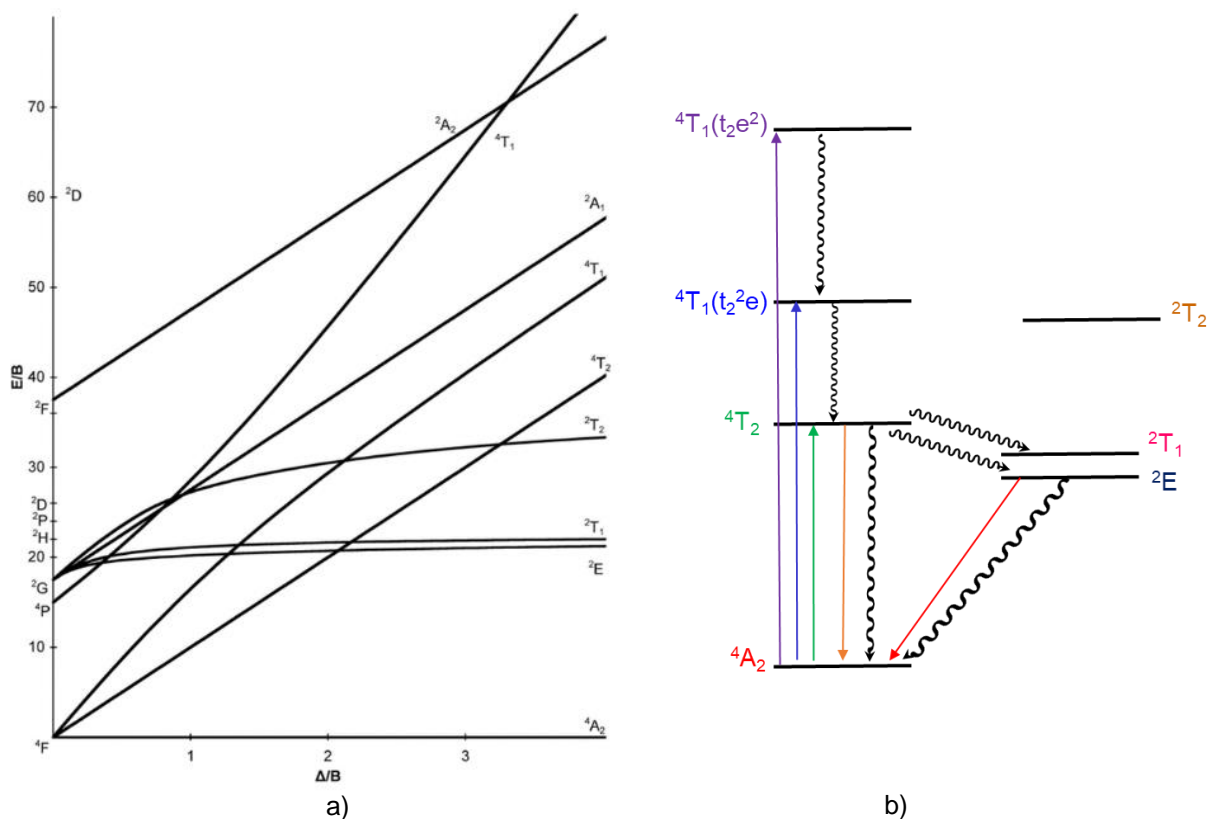


Fig. 29 Niveles de energía del ion Cr^{+3} (d^3) en una simetría octaédrica a) Diagrama de Tanabe-Sugano; b) Diagrama de Jablonski mostrando los procesos fotofísicos involucrados.

El espectro de absorción consiste típicamente de dos bandas anchas permitidas por espín ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ y ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$, algunas veces se observa una tercera banda ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$, pero esta transición a menudo es oscurecida por bandas más intensas de transferencia de carga. Las líneas delgadas más débiles prohibidas por espín son debidas a las transiciones intraconfiguracionales $(t_2^3) {}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ y ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$. Cuando los ligantes tienen sistemas π electrónicos deslocalizados, aparecen bandas relativamente intensas a bajas energías y oscurecen algunas de las bandas de absorción d-d localizadas en el metal. La mayoría de los compuestos octaédricos de Cr(III) no presentan una simetría O_h . Cuando el Cr(III) es parte de un complejo CrX_6 , la simetría puede ser cercana al grupo O_h , pero en la mayoría de los complejos, las asignaciones espectrales no pueden hacerse en términos de una simetría O_h . Así, conforme la simetría se desvía de un octaedro, la degeneración de los niveles energéticos se pierde progresivamente.

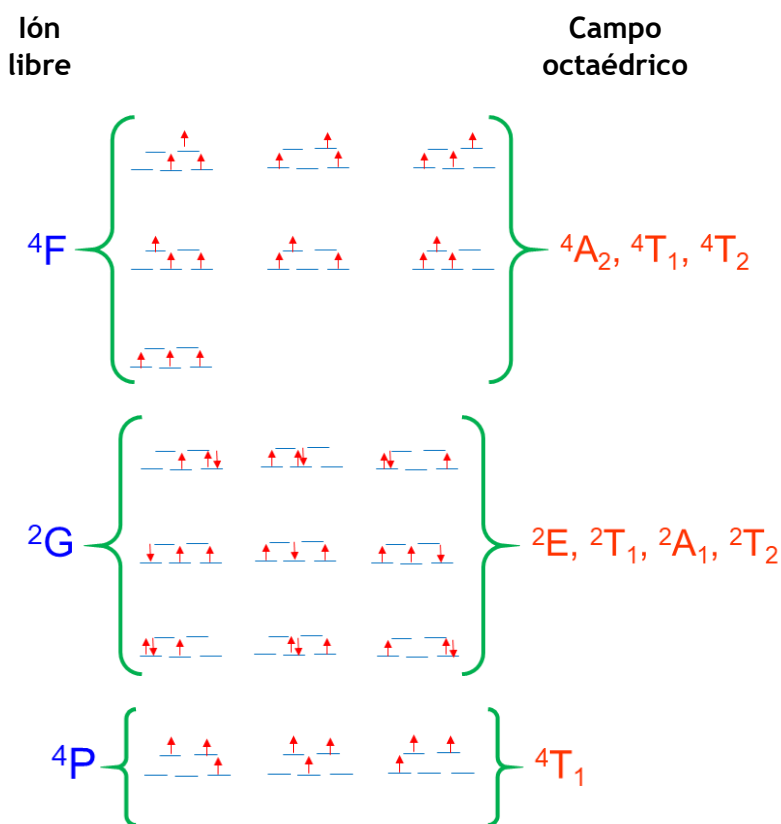


Fig. 30 Términos espectroscópicos de un ión d^3 libre y en un campo octaédrico, mostrando sus respectivas configuraciones electrónicas.

Capítulo 1. Antecedentes

M_s M_L	-3/2	-1/2	1/2	3/2
5				
4				
3				
2				
1				
0				
-1				
-2				
-3				
-4				
-5				

Fig. 31 Configuraciones electrónicas de los 120 microestados de la configuración d^3

Tanto los niveles permitidos como los niveles prohibidos por espín son sensibles a la desviación de la simetría octaédrica. Así, el nivel 2E se desdobra en entornos distorsionados trigonales o tetragonales. En el rubí, este desdoblamiento es del orden de 29 cm^{-1} [32], sin embargo, la magnitud del desdoblamiento puede ir desde 4 hasta 300 cm^{-1} [33]. De dichas observaciones, se hace evidente que los campos cristalinos de baja simetría pueden desdoblar el nivel 2E por más de 100 cm^{-1} . Por otra parte, el nivel 2T_1 se encuentra aproximadamente 600 cm^{-1} arriba del nivel 2E en complejos octaédricos. El desdoblamiento del nivel 2T_1 es muy sensible a las distorsiones cuadradas o rómbicas [31]. En la Fig. 32 se muestra el efecto del desdoblamiento de estos niveles debido a las distorsiones de la geometría.

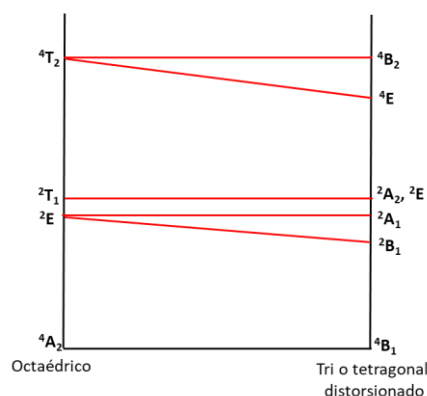


Fig. 32 Desdoblamiento de los niveles de energía de un ión d^3 en un campo octaédrico debido a distorsiones de la geometría.

Una regla muy útil para la asignación de los espectros de emisión de los complejos metálicos viene del hecho de que la emisión se origina desde el nivel excitado más bajo en energía o cualquier nivel en equilibrio térmico con él. Esta es conocida como la *Regla de Kasha*. En el límite de baja temperatura la emisión en los complejos pseudooctaédricos y trigonales será fluorescencia (${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$) o fosforescencia (${}^2E \rightarrow {}^4A_2$), dependiendo de la magnitud del Dq (Fig. 29a). La emisión también puede ser dual, observándose desde ambos niveles (4T_2 y 2E), a como se observó por primera vez en el complejo $\text{Cr}(\text{urea})_6^{+3}$ [34]. Esto es una consecuencia de la *fluorescencia estimulada térmicamente*, la cual desaparece a temperaturas suficientemente bajas (Fig. 33) [35].

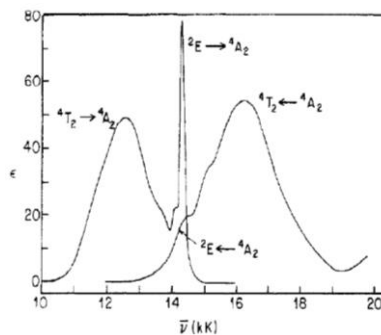


Fig. 33 Absorción y emisión del complejo $\text{Cr}(\text{urea})_6^{+3}$. La emisión dual es una consecuencia de la fluorescencia estimulada térmicamente, la cual desaparece a temperatura suficientemente bajas [34]

Así, el hecho de que la emisión en los complejos de Cr(III) sea del tipo fosforescencia o fluorescencia, depende de la diferencia energética entre los niveles 2E y 4T_2 . Debido a que estos niveles están cercanos en energía cuando el Cr^{+3} está rodeado por seis iones óxido, el carácter de la emisión es muy sensible a las distancias Cr-O en los cristales iónicos. El nivel 4T_2 en el rubí está 2300 cm^{-1} arriba del 2E y únicamente se da la emisión ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, mientras que, en la esmeralda, 4T_2 está 400 cm^{-1} debajo del 2E , siendo la fluorescencia la emisión dominante [36]. En la alejandrita, se da la fluorescencia térmicamente estimulada, en este mineral, 4T_2 está 800 cm^{-1} arriba de 2E [37]. Cuando el Cr(III) está coordinado a nitrógeno, el nivel 2E está debajo de 4T_2 y de esta forma, la fosforescencia es la emisión dominante en los complejos CrN_6 . El Dq es suficientemente pequeño en la coordinación con halógenos para hacer de la fluorescencia la principal emisión en $CrCl_6^{-3}$ y CrF_6^{-3} a 87 K [38], sin embargo, la fluorescencia en CrF_6^{-3} desaparece a 4K, indicando que los niveles 2E y 4T_2 son cercanamente iguales, teniendo al nivel 2E ligeramente abajo [39].

1.3 Materiales funcionales de base molecular

1.3.1 Polinitrilos como bloques de construcción empleados en la síntesis de materiales funcionales de base molecular

Un enfoque en el diseño de materiales funcionales de base molecular, es el empleo de moléculas capaces de formar radicales libres estables. Estas presentan la ventaja de poseer electrones desapareados, los cuales son capaces de favorecer interacciones de canje magnético con otros electrones desapareados pertenecientes a especies como átomos de metales de transición, lantánidos o inclusive otras moléculas. Además de esto, si la molécula cumple con ciertas características, es posible que esos electrones se deslocalicen y que el sistema presente conductividad eléctrica [40]. Dentro de este grupo de moléculas, se encuentran los llamados cianocarbonos o polinitrilos, cuya característica esencial es que incorporan grupos ciano en sus estructuras moleculares (Fig. 34). Estos grupos, fuertemente electroattractores, confieren a estas moléculas de elevadas afinidades electrónicas, convirtiéndolas en potentes ácidos π aceptores de electrones [41]. De esta forma, son capaces de alojar un electrón extra en un orbital vacante, estabilizando a la molécula como un radical libre.

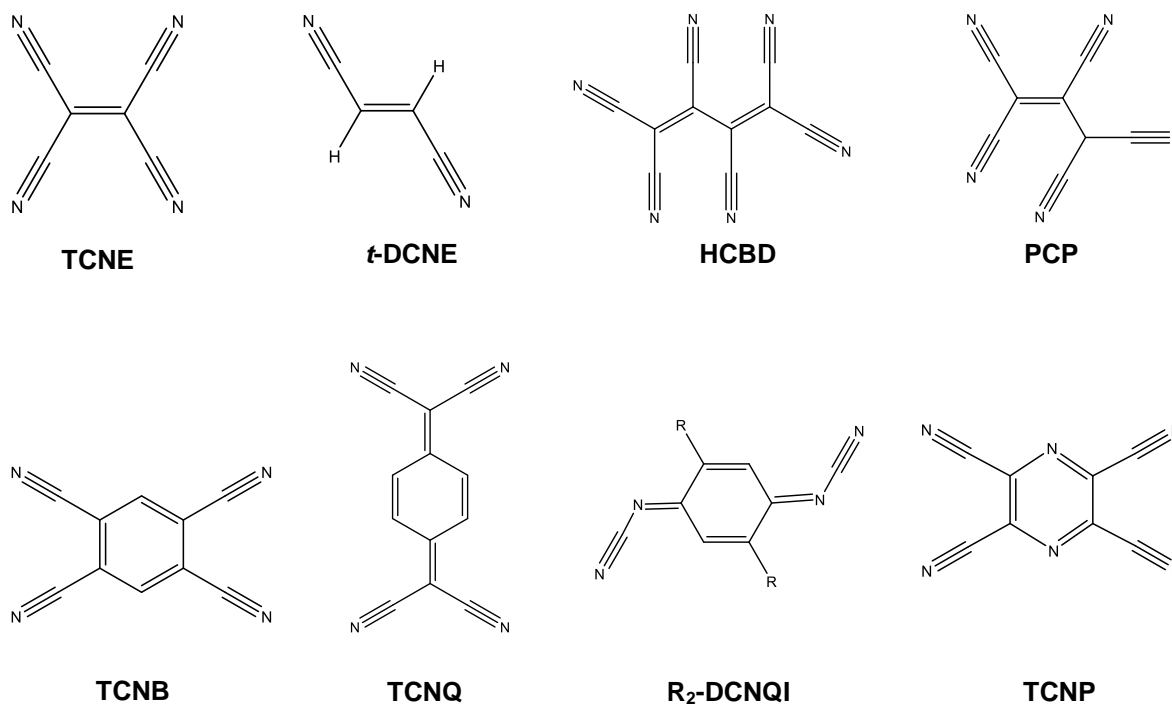


Fig. 34 Moléculas de polinitrilos o cianocarbonos empleadas en el diseño de materiales funcionales de base molecular.

Dentro del grupo de los polinitrilos, se encuentran el TCNQ (7,7,8,8-tetracyanoquinodimetano) y el TCNE (1,1,2,2-tetracyanoetileno) (Fig. 34). El TCNQ es una molécula constituida por un anillo bencénico y dos grupos dicianometanos en posición *para*, mientras que el TCNE es básicamente un etileno tetrasustituido con cuatro grupos ciano. Los cuatro grupos ciano que poseen, les confieren la propiedad química de ser fuertes ácidos π , con afinidades electrónicas de 3 eV ($F = 3.4$ eV). Así, estas moléculas tienen una fuerte tendencia a ser reducidas, acomodando un electrón extra en sus respectivos orbitales LUMO, pudiendo así, ser estabilizadas como radicales libres. Por tanto, se define a estas moléculas como aceptores electrónicos. Estas moléculas son esencialmente planas en los estados de oxidación 0 y -1, lo cual permite que presenten interacciones π - π , siendo además susceptibles a la dimerización [42].

Los electrones requeridos por los aceptores tales como el TCNQ o el TCNE pueden ser provistos por centros metálicos o por moléculas que fungen como donadores electrónicos, formando lo que se conoce como sales de transferencia de carga. Los compuestos basados en el TCNQ y el TCNE han atraído la atención debido primordialmente a las inusuales propiedades físicas mostradas por dichos compuestos en el estado sólido. En este contexto, para tales complejos han sido

reportadas conductividades eléctricas anisotrópicas [43], ferromagnetismo [44] y propiedades ópticas inusuales [45].

1.3.2 Propiedades físicas y químicas del TCNQ y el TCNE

El TCNQ es un sólido cristalino color verde óxido con un punto de fusión de 293.5 - 298 °C, que puede sublimar a temperaturas por arriba de 250 °C a presión atmosférica o a 200 °C en el vacío [46]. El espectro de infrarrojo muestra la banda de tensión del nitrilo en 2220 cm^{-1} , la frecuencia de la tensión C=C se encuentra en 1540 cm^{-1} , que está en el intervalo esperado para una cianoolefina conjugada. Por otra parte, el TCNE es un sólido transparente cuyo punto de fusión es de 198 - 200 °C y puede sublimar a temperaturas arriba de 120 °C a presión atmosférica [47]. El espectro de IR del anión radical TCNE⁻ muestra absorciones en 2207, 2183 y 1364 cm^{-1} . El espectro de absorción UV-Visible determinado en acetonitrilo muestra absorción ancha desde 350 hasta 500 nm, mostrando numerosos máximos vibracionales en 468, 457, 445, 435, 425, 416, 407, 398, 390, 382, 374 y 366 nm [48].

Los polinitrilos conjugados como el TCNQ y el TCNE pueden actuar como ligantes polidentados hacia centros metálicos. Dentro de las propiedades excepcionales de estos ligantes están su propensión a formar apilamientos π - π , su naturaleza no inocente, esto es, su fácil interconversión entre diferentes estados de oxidación, así como su propensión a sufrir reacciones nucleofílicas, su ambivalencia para coordinarse en forma σ/π hacia átomos metálicos y su habilidad para puentear muchos centros metálicos, dando lugar a complejos oligonucleares, tales como polímeros de coordinación o esqueletos órgano-metálicos (MOF's, por sus siglas en inglés). Los polinitrilos como el TCNQ, TCNE, TCNB y TCNP son moléculas planas en los estados de oxidación 0 y -1, lo cual permite que tengan interacciones π/π incluso en especies coordinadas en forma σ [42]. Las especies π más grandes, como el TCNQ son particularmente susceptibles al apilamiento y la dimerización, como el $(\text{TCNQ}_2)^{-2}$ enlazado en forma π/π o el $(\text{TCNQ}_2)^{-2}$ enlazado en forma σ/σ [49] (Fig. 35).

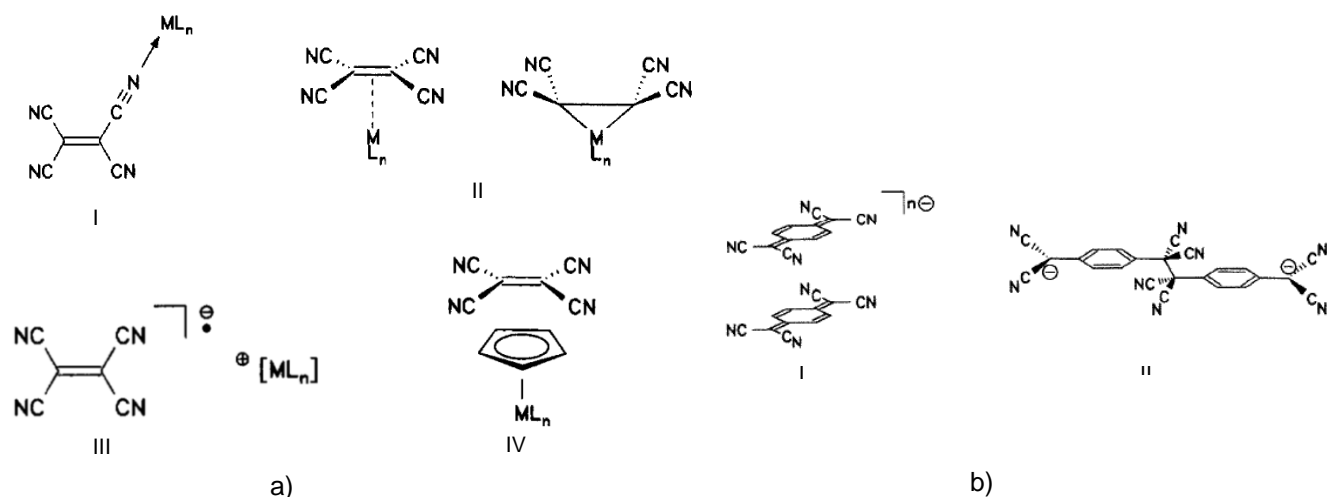


Fig. 35 a) Diferentes interacciones entre metales y polinitrilos, mostrando al TCNE: I) coordinación σ , II) coordinación π , III) par iónico de transferencia de carga, IV) interacción π/π donador aceptor; b) dimerización I) π/π y II) σ/σ [42]

Los polinitrilos como el TCNQ y el TCNE son susceptibles de sufrir reacciones de sustitución nucleofílica, dada la presencia de grupos nitrilo en su estructura que pueden sustituirse con relativa facilidad. De acuerdo a lo reportado, el TCNQ es capaz de sufrir la sustitución de uno de sus grupos ciano en disolución acuosa y en presencia de oxígeno (O_2) o nitrito (NO_2) [50]. Esta reacción genera al derivado DCTC⁻ (α ,-diciano-*p*-toluoilcianuro), el cual incorpora un átomo de oxígeno en sustitución de un nitrilo, oxidando de esta forma a la molécula de TCNQ (Fig. 36).

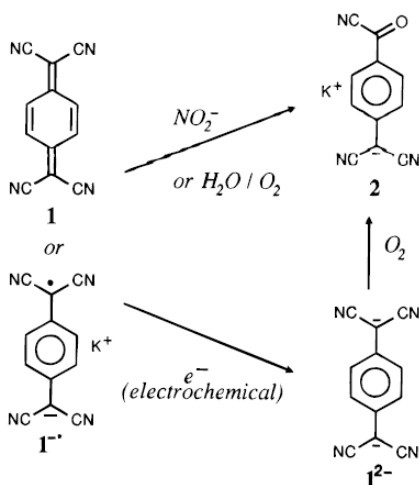


Fig. 36 Oxidación del TCNQ que produce al derivado DCTC [50]

El TCNE es propenso a sufrir reacciones de sustitución nucleofílica de manera más espontánea que el TCNQ. Estas reacciones en el TCNE pueden dar lugar a la formación de los derivados PCP (pentacianopropileno) y TCEA (tricianoetenolato).

De acuerdo a lo publicado, la formación del PCP está favorecida bajo ambientes básicos, mientras que el TCEA se forma principalmente bajo condiciones ácidas [47, 51]. La formación de ambos derivados se ha explicado a través de mecanismos propuestos [52].

1.3.3 Magnetos moleculares

El desarrollo y estudio de los materiales magnéticos de base molecular se ha convertido en campo de investigación creciente en las últimas tres décadas. Esta clase de compuestos, están contruidos primordialmente a partir de elementos del grupo principal tales como el carbono, nitrógeno, hidrógeno u oxígeno.

El creciente interés por estos sistemas está motivado primordialmente por sus posibles aplicaciones en el campo de la espintrónica, sistemas de almacenamiento masivo de información, computación cuántica, química ambiental, sensores, entre muchas otras. Asimismo, suponen un reto de estudio desde el punto de vista de ciencia básica al buscar explicar el origen de los fenómenos cooperativos presentes en estos sistemas, lo cual supone la elaboración de complicados modelos y su posterior aplicación con ayuda de programas computacionales creados para tal fin. Como consecuencia de esto, se ha avanzado en el entendimiento acerca del origen de los fenómenos presentes en estos sistemas. Una adecuada comprensión de las propiedades intrínsecas de los materiales de base molecular, permitirá avanzar en el diseño adecuado y posterior síntesis de nuevas moléculas que presenten las propiedades requeridas, incluso incrementadas.

Los compuestos basados en los polinitrilos TCNQ y TCNE han presentado interesantes propiedades magnéticas. En este sentido, son conocidos magnetos moleculares basados en estos compuestos. En 1979 se sintetizó el compuesto $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+[\text{TCNQ}]^-$, el cual exhibió metamagnetismo, es decir, al aplicársele un campo magnético de 1.6 kG, presentó una transición desde el estado basal antiferromagnético hacia un estado ferromagnético [53]. Sin embargo, es hacia 1987 cuando se descubre el primer compuesto de base molecular exhibiendo ferromagnetismo; el compuesto, basado en TCNE, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{TCNE}]^-$, presentó una temperatura de Curie de 4.8 K [54] (Fig. 37), dando comienzo al nuevo y fascinante campo del magnetismo molecular. Este compuesto resultó muy interesante, puesto que, hasta su descubrimiento, el ferromagnetismo únicamente había estado limitado a unos pocos metales de transición (Fe, Co y Ni) y sus óxidos, los cuales tenían la característica primordial de todos los imanes conocidos; electrones desapareados residiendo en orbitales d. Adicionalmente, se conocían los imanes basados en tierras raras, con electrones desapareados residiendo en orbitales f, que no obstante, fueron descubiertos más recientemente. Sin embargo, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{TCNE}]^-$ resultó ser el primer compuesto de base molecular que tenía electrones desapareados residiendo en orbitales p, exhibió histéresis

magnética, presentó una magnetización de saturación característica de un ferromagneto, no requirió métodos metalúrgicos para su obtención, era soluble en solventes orgánicos convencionales y su red cristalina no está formada por una red covalente extendida en una, dos o tres dimensiones. De esta forma, este compuesto se convirtió en el primer imán molecular.

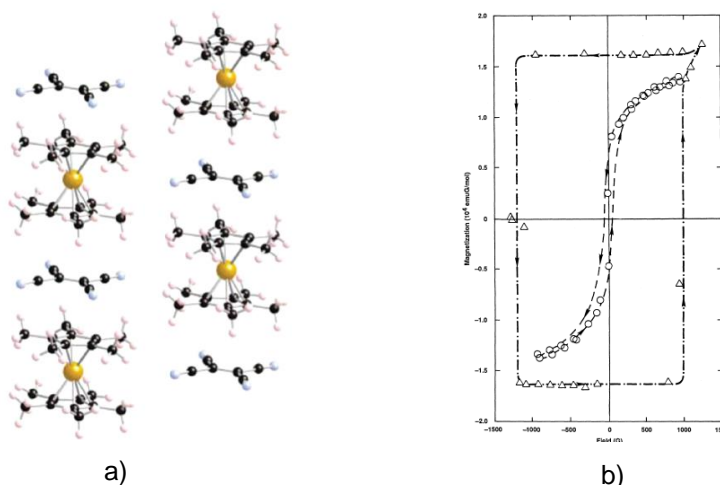


Fig. 37 a) Estructura cristalina y b) Magnetización en función del campo aplicado de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{TCNE}]^-$ a 4.7 (O) y 2 K (Δ) [55]

Desde sus inicios hace tres décadas hasta el presente, la investigación orientada en el área del magnetismo molecular ha mostrado un notable crecimiento y al día de hoy se conocen muchos ejemplos de imanes basados en moléculas exhibiendo ordenamientos magnéticos que incluyen ferromagnetismo, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo cantedo, metamagnetismo y vidrios de espín, además del antiferromagnetismo, que es más común.

Importantes avances se lograron desde los primeros años en el campo del magnetismo molecular y es así como en 1991 se descubre el primer imán de base molecular de alta temperatura crítica ($T_c = 400$ K), el compuesto $\text{V}(\text{TCNE})_x \cdot y(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ [7], basado también en el TCNE [56] (Fig. 38) mostró un campo coercitivo de 1 kOe a 2 K. Este compuesto resultó muy novedoso, puesto que su temperatura de Curie estaba muy arriba de la temperatura ambiente. Adicionalmente, se han preparado otros magnetos similares basados en compuestos con fórmula $\text{M}(\text{TCNE})_x$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Gd}$), así como soluciones sólidas $\text{V}_x\text{M}_{1-x}(\text{TCNE})_x$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) [57].

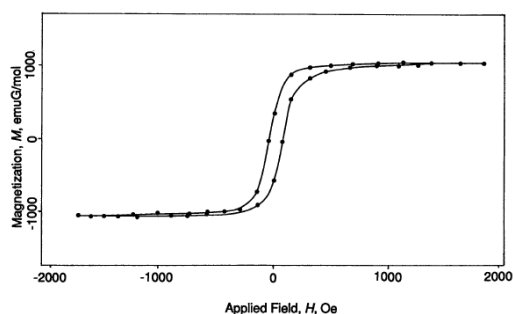


Fig. 38 Histéresis (M vs H) de $\text{V}(\text{TCNE})_x \cdot y(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ a temperatura ambiente [56]

Tabla 3. Temperaturas críticas de Curie de la familia de compuestos M(TCNE)

Metal	Magnetización de saturación (emuOe/mol)	T_c (K)	J (K)	Ref.
V	10,300	400	53	56
Mn	19,000	107	6.1	57a
Fe	16,900	121	10	57a
Co	8,000	44	5.9	57a
Ni	15,800	44	11	57a

Otros ejemplos de magnetos basados en el TCNE incluyen a los imanes basados en manganoporfirina [MnTPP][TCNE]·solvente (TPP = tetrafenilporfirina). Esta familia de compuestos son polímeros de coordinación solubles y exhibieron comportamiento ferrimagnético [58]. En estos compuestos, un anión radical de TCNE⁻ se encuentra enlazando a dos iones de Mn(III) y el ferrimagnetismo se origina en el acoplamiento antiferromagnético de los Mn(III) ($S = 2$) con el TCNE⁻ ($S = \frac{1}{2}$), con temperaturas críticas arriba de 28 K. Adicionalmente, estos compuestos muestran comportamientos magnéticos complejos a bajas temperaturas, como vidrios de espín, lo cual se evidencia a partir de la dependencia de la susceptibilidad con la frecuencia y enormes campos coercitivos del orden de 27 kOe a 2 K (Fig. 39).

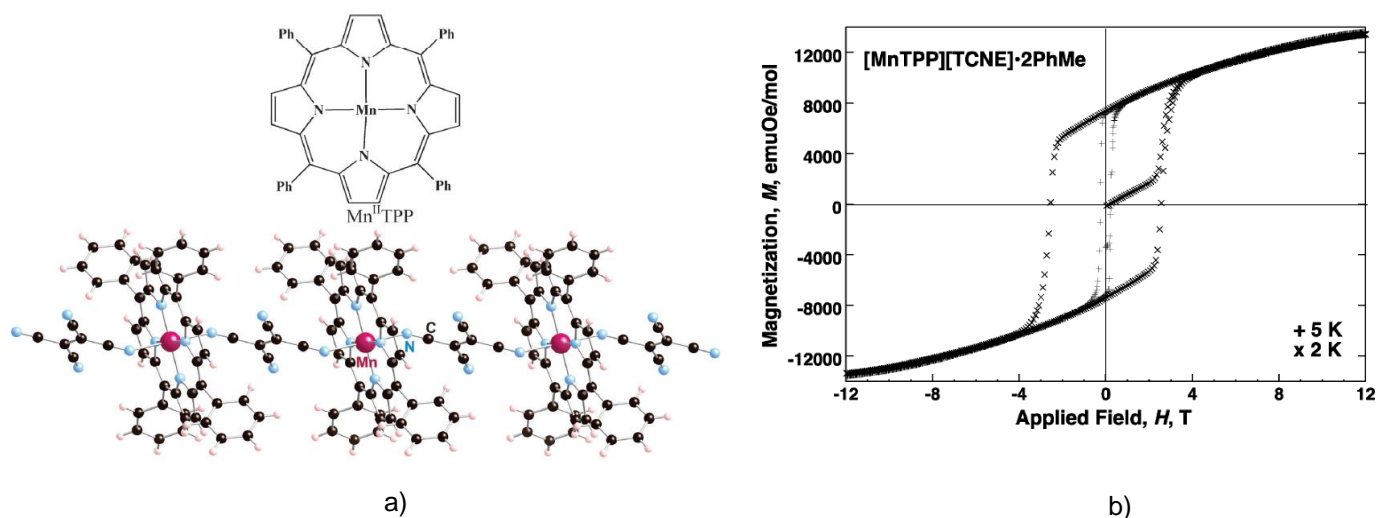


Fig. 39 Complejos de manganoporfirina, [MnTPP][TCNE] a) estructura cristalina, b) propiedades magnéticas [58a]

La síntesis de imanes de base molecular utilizando al TCNQ como precursor fue de hecho el primer enfoque empleado para la síntesis de estos nuevos materiales y dio inicio hacia finales de los años 1970's. Es así como en 1979 se descubre el compuesto $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+[\text{TCNQ}]^-$, el cual mostró comportamiento metamagnético, esto es, exhibía un estado basal antiferromagnético y arriba de un campo crítico (H_c) de 1.5 kOe presentaba una transición hacia un estado ferromagnético [53] (Fig. 40). De hecho, este compuesto presenta tres polimorfos, la fase α que es la metamagnética, la fase β ferromagnética ($T_c = 3.1$ K) y la fase γ paramagnética [59]. De hecho, fue la observación de este peculiar ordenamiento magnético lo que llevó al desarrollo de un enfoque para la estabilización de un estado basal ferromagnético, esto llevó a los mismos autores al descubrimiento del compuesto análogo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+[\text{TCNE}]^-$. Las ideas subyacentes radican en el hecho de que el ordenamiento magnético requiere del acoplamiento de los espines sobre todo el material, y el uso de un precursor anión radical más pequeño, con el mismo espín, pero deslocalizado sobre menos átomos, tendría una densidad de espín más grande y al ser más pequeña la molécula, llevaría a un mejor acoplamiento del espín y consecuentemente a la estabilización del estado basal ferromagnético con respecto al antiferromagnético.

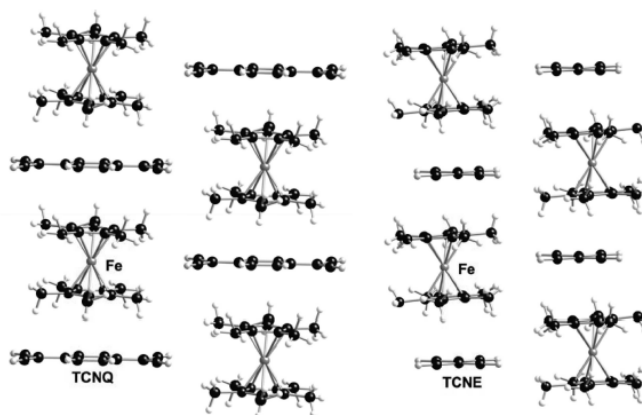


Fig. 40 Estructura cristalina de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+[\text{TCNQ}]^-$ [58b]

Todas las fases del compuesto $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+[\text{TCNQ}]^-$ forman cadenas alternantes paralelas de cationes $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+$ y aniones $[\text{TCNQ}]^-$ lo mismo que en el compuesto $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+[\text{TCNE}]^-$. Estas cadenas no presentan interacciones de van der Waals ni enlazamientos covalentes extendido. En 1,2 o 3 D, por lo que se describen como cero dimensionales (0D) y son más iónicas que las sales alcalinas halógenas.

Hasta la fecha, se conocen pocos reportes de compuestos de cromo que incorporen TCNQ en sus estructuras. En los 90's, se reportó el compuesto $[\text{Cr}(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)_2]^+[\text{TCNQ}]^-$, el cual exhibió ferromagnetismo con una temperatura crítica de 3.1 K [60]. La estructura cristalina de este, muestra un empaquetamiento alternado entre los cationes donadores $[\text{Cr}(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)_2]^+$ y los aniones aceptores TCNQ^- ($::\text{D}^+\text{A}^-\text{D}^+\text{A}^-\dots$) y sus propiedades magnéticas pudieron

explicarse por medio del mecanismo de configuración de transferencia de carga. Son variados los ejemplos de compuestos basados en el TCNQ que han exhibido ferromagnetismo y estos incluyen a $[\text{Mn}(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)_2]\text{TCNQ}$ [61], $(\text{NMe}_4\text{TCNQ}) \cdot \frac{1}{2}\text{TCNQ}$ [62], $[\text{Fe}(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)_2][\text{TCNQ}]$ [63] y $(\text{CsTCNQ}) \cdot \frac{1}{2}\text{TCNQ}$ [61]. Asimismo, otros imanes de base molecular basados en el TCNQ incluyen a la familia de compuestos $\text{M}[\text{TCNQ}]_y$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), los cuales presentaron temperaturas de Curie en el intervalo de 7 a 60 K [64].

Dentro de la familia de los complejos metálicos macrocíclicos, se han obtenido compuestos basados en el ciclam y el TCNQ con los metales: Cr, Fe, Ni, Cu [65]. Recientemente, se reportaron los compuestos $[\text{Cr}(\text{ciclam})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{MeEDT}-\text{TTF})_2](\text{TCNQ})_3$ y $[\text{Cr}(\text{ciclam})(\text{C}\equiv\text{C}-6\text{-metoxinaftaleno})_2](\text{TCNQ})_n(1,2\text{-dicloroetano})$ ($n = 1,2$), los cuales presentaron ferro y ferrimagnetismo [66] (Fig. 41). En el compuesto $[\text{Cr}(\text{ciclam})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{NaphOMe})_2](\text{TCNQ})_n(1,2\text{-dicloroetano})$, las unidades moleculares forman apilamientos mediados por interacciones pi-pi entre el ligante NaphOMe y las unidades de TCNQ, favoreciendo interacciones intermoleculares de intercambio magnético entre los iones de Cr^{+3} y TCNQ^- , permitiendo que este material muestre un comportamiento de tipo ferrimagnético.

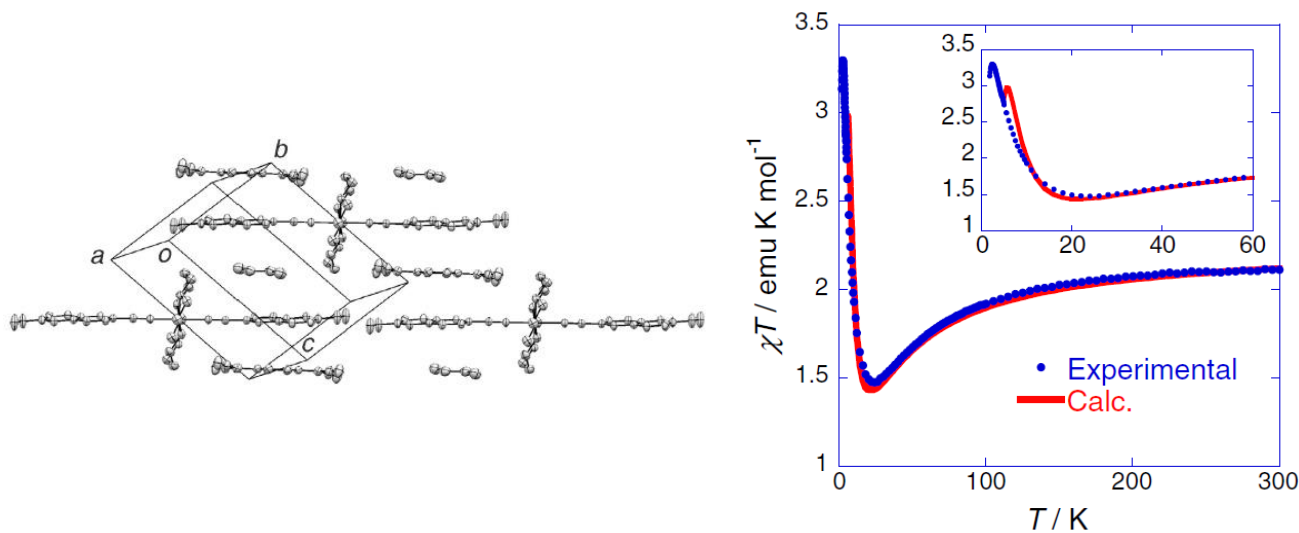


Fig. 41 Estructura cristalina y propiedades ferrimagnéticas de $[\text{Cr}(\text{ciclam})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{NaphOMe})_2](\text{TCNQ})_n(1,2\text{-dicloroetano})$ [66a]

Los complejos macrocíclicos de ciclam y TCNQ con Fe, Ni y Cu, incluyen al compuesto $[\text{Cu}(\text{ciclam})(\text{TCNQ})_2](\text{TCNQ})$, el cual forma dos fases cristalinas (1 y 2) [67]. La estructura de este compuesto, mostró una molécula de TCNQ neutra diamagnética incorporada fuera de la esfera de coordinación del Cu. Sorprendentemente, aunque los aniones radicales TCNQ^- están enlazados al Cu(II), no hay interacción magnética entre los electrones del radical y el metal, como pudo verse a partir de sus propiedades magnéticas (Fig. 42). En el compuesto, los dos aniones radicales interaccionan muy fuerte antiferromagnéticamente,

formando un dímero que tiende a $S = 0$ a bajas temperaturas, mientras que los iones de Cu(II) interactúan débilmente entre sí como unidades paramagnéticas con $S = 1/2$. De esta forma, este compuesto está formado por dos subsistemas magnéticos independientes, uno orgánico y otro inorgánico. Asimismo, la presencia de la especie neutra TCNQ tiene una consecuencia sobre las propiedades magnéticas y eléctricas de los compuestos. Al comparar ambas propiedades entre las especies $[\text{Cu}(\text{ciclám})(\text{TCNQ})_2](\text{TCNQ})$ y $[\text{Cu}(\text{ciclám})(\text{TCNQ})_2]$, en ambas, la contribución magnética del TCNQ $^-$ es debida a un estado triplete activado térmicamente proveniente de los dímeros formados por los aniones radicales, sin embargo, en la especie $[\text{Cu}(\text{ciclám})(\text{TCNQ})_2](\text{TCNQ})$ el solapamiento π está favorecido por la presencia de la especie neutra TCNQ, mientras que en $[\text{Cu}(\text{ciclám})(\text{TCNQ})_2]$, el solapamiento solo es debido a los aniones radicales, exhibiendo así, un acoplamiento antiferromagnético más fuerte. Esto también se expresa en las propiedades eléctricas, en las que $[\text{Cu}(\text{ciclám})(\text{TCNQ})_2](\text{TCNQ})$ es un semiconductor, cuya conductividad eléctrica es mayor que la de $[\text{Cu}(\text{ciclám})(\text{TCNQ})_2]$.

El acoplamiento magnético exhibido en $[\text{Cu}(\text{ciclám})(\text{TCNQ})_2]$ se observa en otros complejos metálicos similares como $[\text{Cu}(\text{ciclám})(\text{TCNQ})_2]\text{TCNQ}$ $[\text{Ni}(\text{ciclám})(\text{TCNQ})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{trien})(\text{TCNQ})_2]$ [67, 68]. En estos compuestos, aunque el anión radical se halla coordinado al Ni(II), no se observa acoplamiento magnético entre ambas especies paramagnéticas, observándose primordialmente la contribución magnética del Ni(II) Tabla 4.

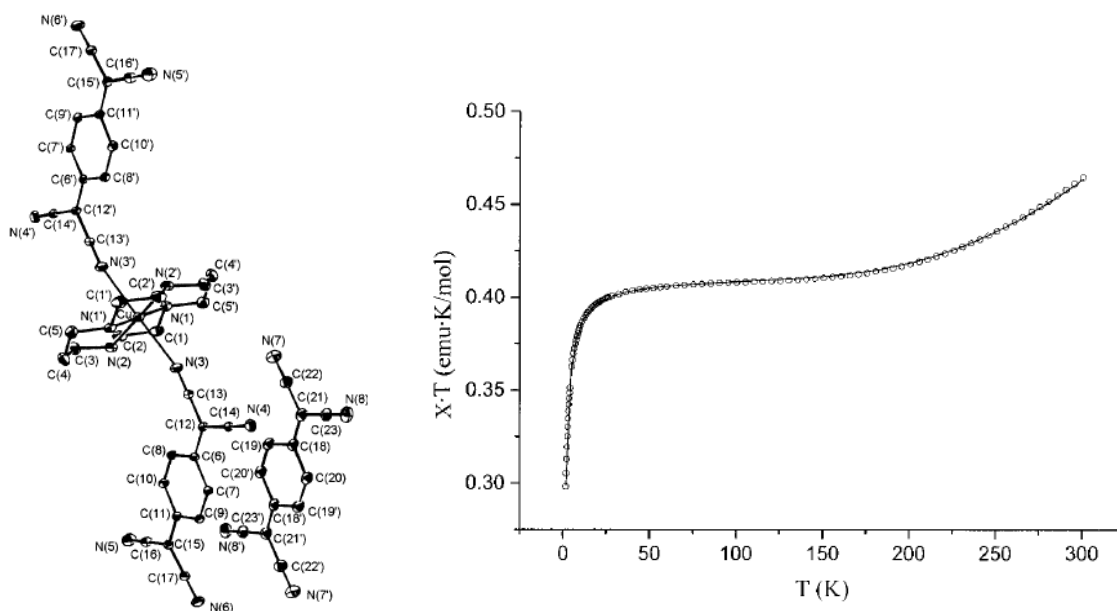


Fig. 42 Estructura cristalina y variación de χT vs T para $[\text{Cu}(\text{ciclám})(\text{TCNQ})_2](\text{TCNQ})$ (I). el incremento en el valor de χT a partir de 150 K, es debido a la activación térmica de los momentos del anión radical TCNQ $^-$ [67]

Tabla 4. Propiedades magnéticas de la familia de complejos $[M(\text{ciclam})(\text{TCNQ})_2]$ [Ref. 67, 68].

Complejo	μ_{ef} (μ_{B})	S	g (EPR)	Ión magnético observado
$[\text{Cu}(\text{ciclam})(\text{TCNQ})_2]$	1.83	1/2	$g_{\parallel} = 2.16, g_{\perp} = 2.03$	Cu^{+2}
$[\text{Cu}(\text{ciclam})(\text{TCNQ})_2]\text{TCNQ}$	1.92	1/2	$g_{\parallel} = 2.20, g_{\perp} = 2.05, g = 2.004_{(\text{peq})}$	Cu^{+2}
$[\text{Ni}(\text{ciclam})(\text{TCNQ})_2]$	2.71	2/2		Ni^{+2}

1.3.4 Conductores eléctricos moleculares

Desde que comenzó el estudio científico de los fenómenos eléctricos a inicios del siglo XVIII, los materiales fueron clasificados en conductores y no conductores o aislantes, posteriormente la clasificación se amplió para incluir a los semiconductores. Los conductores y semiconductores incluían a los metales, los metaloides, las aleaciones y ciertos compuestos cerámicos como algunos óxidos, halogenuros y sales binarias formadas por elementos del grupo principal. En tanto que, asociados a los materiales aislantes, estaban los compuestos orgánicos, así como los complejos metálicos. Esta asociación de los compuestos orgánicos como aislantes eléctricos cambió a mediados del siglo XX cuando se descubrió el primer compuesto orgánico capaz de conducir la electricidad. En adelante, los posteriores avances en la investigación relacionada a esta nueva clase de compuestos, se amplió para incluir a los compuestos de coordinación metálicos y organometálicos. Es así como los cristales basados en moléculas con propiedades conductoras y semiconductoras abren un nuevo campo de estudio en la Ciencia e Ingeniería de Materiales. Los nuevos materiales amplían su ventaja respecto de los cristales basados en átomos, ya que además de conducir la electricidad, pueden incluir otras propiedades como ferromagnetismo y presentar polarización del espín, lo cual los convierte en candidatos idóneos para aplicaciones tecnológicas emergentes como la espintrónica [69].

La posibilidad de poder obtener un *metal sintético* fue lanzada por McCoy y Moore en 1911 cuando propusieron preparar sustancias metálicas compuestas por elementos no metálicos [70]. La primera observación de semiconductividad eléctrica en un compuesto orgánico se dio en la ftalocianina (Fig. 43a), reportado en 1948 por D. Eley [71], quien supuso que los electrones de las moléculas debían residir en bandas de energía comunes al cristal entero, lo cual se originaba del solapamiento intermolecular de los orbitales π de los anillos de porfirina.

Basado en el hecho de que las moléculas aromáticas políciclicas tienen una estructura molecular similar al grafito y al igual que este, un sistema de electrones

π deslocalizados que deberían ser capaces de transferirse a través de las moléculas aromáticas policíclicas, Hiroo Inokuchi descubrió en 1949 que la violantrona, un compuesto orgánico formado por nueve anillos de benceno condensados (Fig. 43b), era un semiconductor eléctrico que presentaba una conductividad a temperatura ambiente $\sigma = 4.1 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ [72]. Esto, derrumbó el paradigma construido hasta ese entonces que expresaba que los compuestos orgánicos eran aislantes eléctricos y dio inicio al nuevo y fascinante campo de los compuestos moleculares conductores.

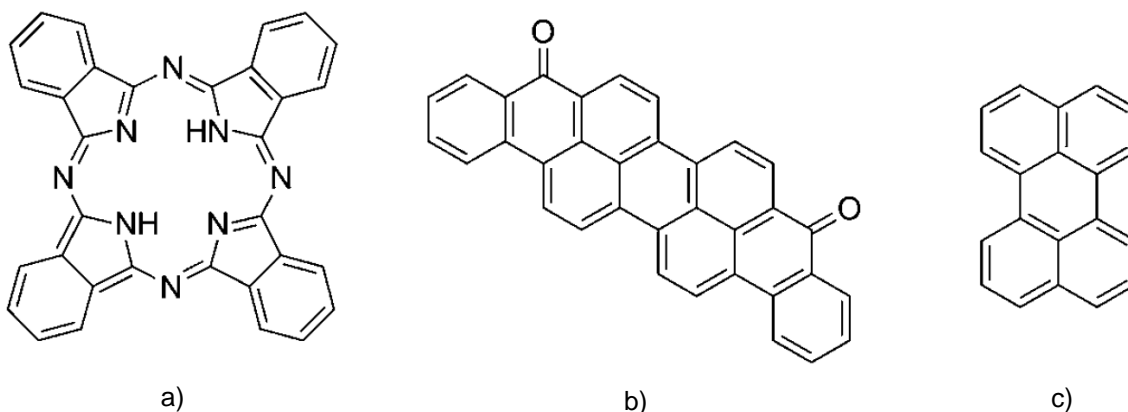


Fig. 43 Estructuras moleculares de la a) ftalocianina, b) violantrona y c) perileno

Bajo el mismo enfoque, en 1954 Inokuchi logra exitosamente el primer intento práctico por obtener conducción metálica entre especies moleculares de capa abierta, cuando sintetiza el bromo-perileno, compuesto en el que la molécula de perileno (Fig. 43c), constituida por cinco anillos de benceno que forman un sistema π conjugado, está oxidada por el bromo. Este compuesto, que mostró ser un semiconductor, tuvo una conductividad $\sigma = 1 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ a temperatura ambiente, sin embargo, no era muy estable [73,74].

Las novedosas propiedades eléctricas exhibidas por los compuestos aromáticos generaron un interés por la obtención de nuevos sistemas capaces de exhibir comportamiento metálico. En el año 1962 se reporta el descubrimiento de la molécula TCNQ (tetracianoquinodimetano), formada por un anillo tipo quinona con dos grupos dicianometileno en posición *para* [46]. La molécula resultó ser un excelente aceptor electrónico (ácido π fuerte), capaz de formar sales de transferencia de carga en presencia de donadores electrónicos, como átomos metálicos o moléculas electropositivas. Durante los años 60's, se estudiaron muchas de las sales del TCNQ, encontrándose que eran semiconductores orgánicos [75] (Tabla 5). El primer comportamiento de conductividad eléctrica metálica en un compuesto orgánico se observa en 1972 cuando se descubre la sal de transferencia de carga NMP-TCNQ (NMP = N-metil-fenazinio) [76]. Este compuesto exhibió una transición de fase aislante - metal a 200 K, presentando una $\sigma = 140 \text{ Scm}^{-1}$ a temperatura ambiente.

La búsqueda de nuevas moléculas que pudieran servir como especies idóneas para la conducción electrónica llevó a que en 1970 se descubriera el donador electrónico TTF (tetratiofulvaleno) [77]. Aunque la molécula en sí misma no tiene propiedades eléctricas relevantes, en combinación con aceptores electrónicos forma sales de transferencia de carga conductoras. Por ejemplo, la sal orgánica TTF^+Cl^- reportada en 1972 presentó comportamiento de semiconductor eléctrico [78].

Es así como basado en las propiedades del donador TTF y el aceptor TCNQ, J. Ferraris y colaboradores sintetizan en 1973 la sal de transferencia de carga orgánica TTF-TCNQ, que sorprendentemente mostró una $\sigma = 500 \text{ Scm}^{-1}$ a temperatura ambiente, así como una transición aislante-metal a 59 K con una $\sigma_{\text{max}} = 1.47 \times 10^4 \text{ Scm}^{-1}$ [79]. El compuesto presentó la conductividad eléctrica más grande reportada para un compuesto orgánico en aquella época, exhibiendo al mismo tiempo un comportamiento metálico en un intervalo muy grande de temperatura. Así, se sintetiza el primer *metal orgánico*, el primer compuesto con una conductividad máxima cercana a la de los metales conocidos. En la estructura cristalina de este compuesto, las unidades de TCNQ forman apilamientos paralelos uniformes y segregados, lo mismo que las moléculas del TTF (Fig. 44). El solapamiento de los orbitales π , siendo más grande a lo largo de la dirección de los apilamientos y mucho más débil entre ellos, permite que la deslocalización electrónica sea unidimensional. Así los orbitales π contribuyen con dos bandas de conducción en una imagen de atadura fuerte.

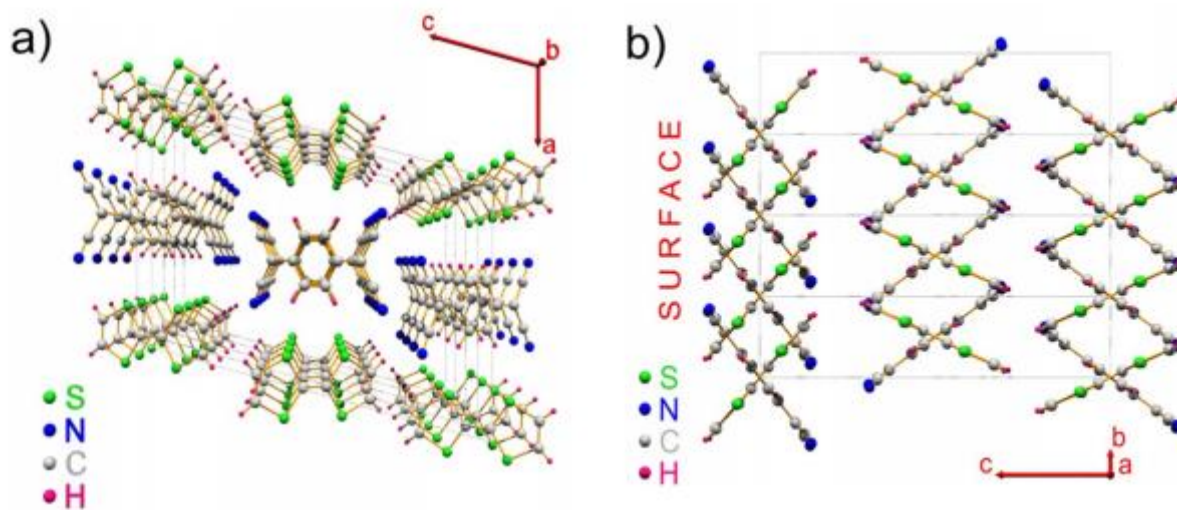


Fig. 44 Estructura cristalina de TTF-TCNQ a) vista en dirección del eje b, b) vista en dirección del eje a [80]

Tabla 5. Conductividades eléctricas de algunas sales del TCNQ

Compuesto	Conductividad eléctrica T. A. (Scm^{-1})	Ref.
$[\text{TTF}]^+[\text{TCNQ}]^-$	5×10^2	79
$[\text{NMP}]^+[\text{TCNQ}]^-$	1.4×10^2	41
$[\text{Li}]^+[\text{TCNQ}]^-$	2×10^{-5}	41
$[\text{K}]^+[\text{TCNQ}]^-$	5×10^{-3}	164
$[\text{Ag}]^+[\text{TCNQ}]^-$	8×10^{-5}	160
$[\text{TI}]^+[\text{TCNQ}]^-$ (I)	2.4×10^{-4}	145
$[\text{TI}]^+[\text{TCNQ}]^-$ (II)	5.4×10^{-1}	145
$[\text{Quinolinium}][\text{TCNQ}]_2$	4×10^0	162a

Para entonces, el estudio de las sales de transferencia de carga del TCNQ había permitido visualizar algunas de las características que deberían tener las moléculas con las cuales obtener nuevos compuestos de base molecular con las propiedades eléctricas deseadas. En el caso de las sales de transferencia de carga, el potencial de ionización de la molécula donadora es relativamente pequeño y la afinidad electrónica de la molécula aceptora es relativamente grande. Así, se tiene a una sal de transferencia de carga con electrones desapareados en el donador, en el aceptor o en ambos. La existencia de electrones desapareados en los orbitales HOMO de estos sistemas permite que sean potenciales aislantes magnéticos o metales, dependiendo de la estructura cristalina, la fuerza de las interacciones involucradas y la temperatura [81].

El uso de moléculas orgánicas provee de medios para reducir las repulsiones electrón-electrón coulombicas en los sólidos. Esta repulsión mantiene a los electrones localizados y evita su deslocalización por todo el sólido a través de una banda [40]. Algunas de las características que se visualizaron para las moléculas involucradas en la síntesis de nuevos compuestos moleculares con elevadas conductividades eléctricas incluyeron criterios de estructura molecular y electrónica, como los siguientes [82]:

Criterios para la estructura molecular y cristalina

1. La molécula responsable del transporte electrónico debe ser plana en estado iónico y neutro.
2. El donador y/o el aceptor deben ser altamente simétricos con el fin de evitar potenciales aleatorios grandes que puedan llevar al sistema a un estado aislante. La presencia de desorden electrónico o estructural débiles

no necesariamente destruyen el estado metálico y puede ser incluso un medio de estabilización para la estructura de cadena uniforme.

3. El catión o el anión deben ser de tamaño relativamente pequeño para facilitar los efectos de polarización.
4. La geometría del aceptor debe ser tal que los grupos funcionales extractores de electrones estén localizados en puntos diametralmente distantes de la molécula con el fin de incrementar su afinidad electrónica y minimizar la repulsión coulombica de los electrones en el estado doblemente ionizado.
5. Dimensiones físicas cercanas del donador y el aceptor que faciliten el empaquetamiento en el cristal, lo cual va en contra de los sustituyentes voluminosos.
6. Las moléculas del donador y el aceptor deben formar apilamientos segregados.
7. El espaciamiento entre las moléculas componentes de los apilamientos del donador y el aceptor debe ser uniforme para deslocalizar a los electrones en una banda metálica o en bandas parcialmente llenas y parcialmente vacías que se solapan (semimetal).

Criterios para la estructura electrónica

8. En el complejo, debe haber electrones desapareados sobre las moléculas del donador y/o el aceptor.
9. Transferencia de carga incompleta.
10. Energías repulsivas coulombicas mínimas en la molécula que permita desestabilizar transiciones hacia un aislante de Mott.
11. Incrementada polarizabilidad producto de la introducción de heteroátomos o átomos pesados.
12. Formación de un nuevo sexteto aromático debido a la oxidación o reducción de un electrón, con esta aromaticidad capaz de migrar por todo el cristal.
13. El momento dipolar de los iones debe ser pequeño.

En adelante, los esfuerzos encaminados a la obtención de nuevos compuestos moleculares con propiedades conductoras se concentraron en la síntesis de sales de transferencia de carga formadas por el TCNQ y otros aceptores electrónicos de estructura molecular similar como el TCNE. El TCNE se descubrió en 1957 y fue de hecho, la primera percianoolefina y el primer cianocarbono con más de 2 grupos nitrilo en ser sintetizado [47]. Sin embargo, en su mayoría, las sales del TCNE sintetizadas con donadores electrónicos, resultaron ser poco o nulamente conductoras. Esto debido a que en las estructuras cristalinas de las sales de transferencia de carga del TCNE, las moléculas del donador y el aceptor tienden a formar apilamientos alternados del tipo $D^+A^-D^+A^-$, lo cual tiende a localizar a los

electrones, impidiendo su deslocalización a lo largo de todo el cristal. No obstante, es posible encontrar escasos ejemplos reportados en la literatura científica, como el compuesto $[\text{BEDT-TTF}]^+[\text{TCNE}]^-$, que presentó una $\sigma = 1.1 \text{ Scm}^{-1}$ a temperatura ambiente [83].

Adicionalmente, se trabajó en la búsqueda de nuevas moléculas que pudieran servir como potenciales donadores electrónicos, de acuerdo a los criterios moleculares y electrónicos que se habían visualizado. Es así como, de acuerdo al criterio de polarizabilidad y potencial de ionización se sintetizan nuevos análogos donadores del TTF que incorporaban átomos más grandes en los anillos heterocíclicos, grupos electrodonadores o incluso más anillos. Estos análogos incluían al TMTSF, el TMTTF, el BEST, el BETS, el BEDT-TTF, el TTT o el TST, por mencionar algunos [84] (Fig. 45).

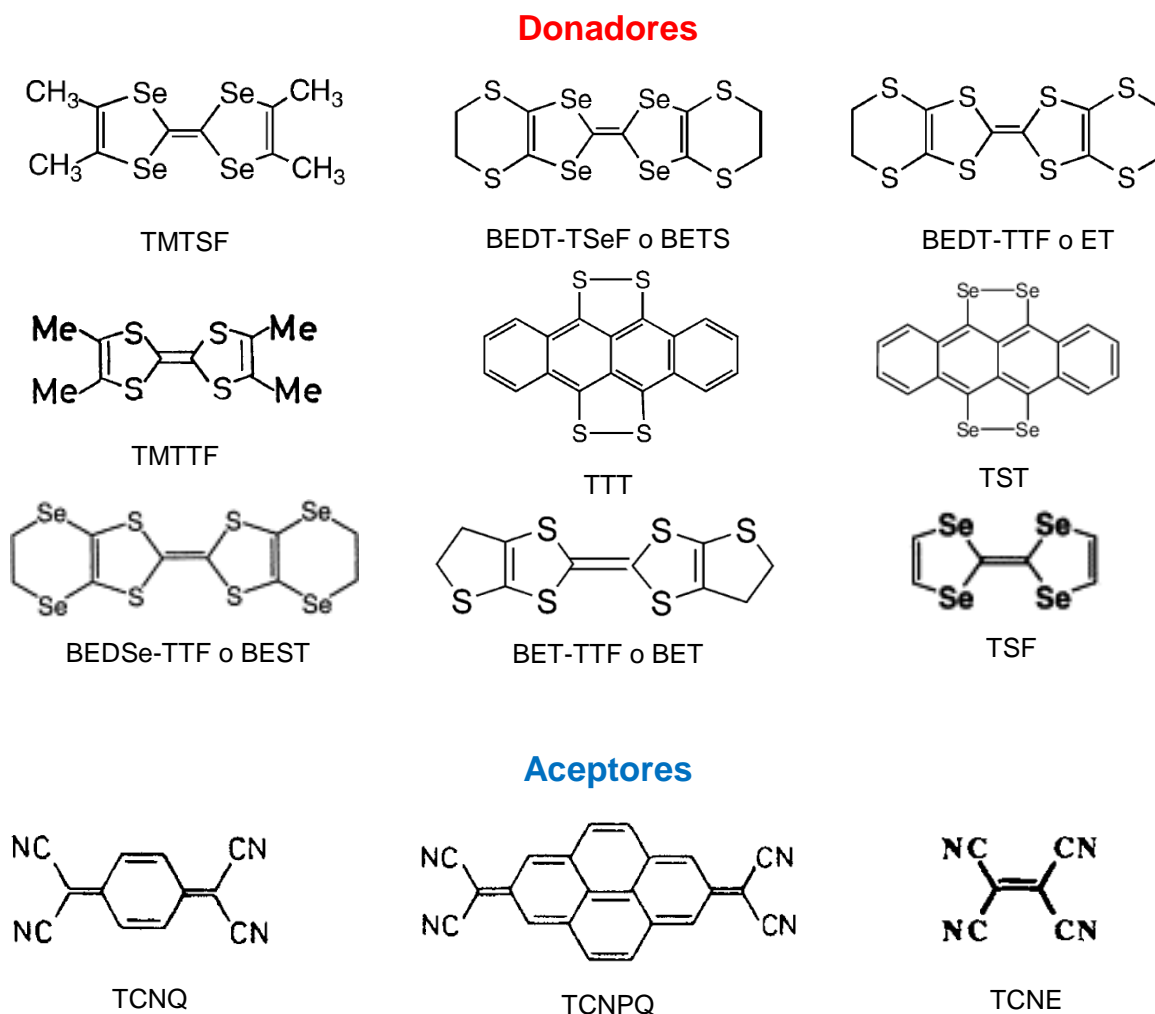


Fig. 45 Algunos aceptores y donadores electrónicos empleados en la síntesis de conductores de base molecular

El creciente interés por la búsqueda de nuevos compuestos basados en moléculas con las propiedades de conducción electrónica llevó a que, en 1979, el grupo liderado por Klaus Bechgaard en Copenhague, descubriera a la familia de compuestos basados en la molécula donadora TMTSF (Tetrametiltetraseleniofulvaleno), $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{SbF}_6, \text{TaF}_6, \text{ReO}_4, \text{BF}_4, \text{NO}_3$) (Fig. 46). Todas estas sales resultaron ser conductoras, mostrando un estado basal aislante con una transición aislante-metal en el intervalo entre 180 y 12 K. Sin embargo, la sal $(\text{TMTSF})_2(\text{PF}_6)$ atrajo la atención, debido a la elevada conductividad que presentaba, alcanzando un valor máximo de $\sigma = 10^5 \text{ Scm}^{-1}$ a 12 K [85]. Este comportamiento, estimuló posteriores mediciones bajo altas presiones (9 kbar) y bajas temperaturas ($< 2\text{K}$), lo cual permitió estabilizar un estado metálico, que llevó al descubrimiento de un estado de resistencia cero por debajo de 1 K, es decir, el compuesto era un superconductor. Este descubrimiento amplió la investigación hacia todos los compuestos de la serie $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, observándose en todos ellos que el estado basal superconductor es solo uno entre otros estados basales que pueden ser estabilizados en la misma serie isoestructural, dependiendo de la naturaleza del anión o de la presión aplicada. En toda esta familia de compuestos, se observa la superconductividad cerca de 1 K y en los 10 kbar de presión aplicada. No obstante, el compuesto $(\text{TMTSF})_2(\text{ClO}_4)$ exhibió superconductividad a presión atmosférica [86].

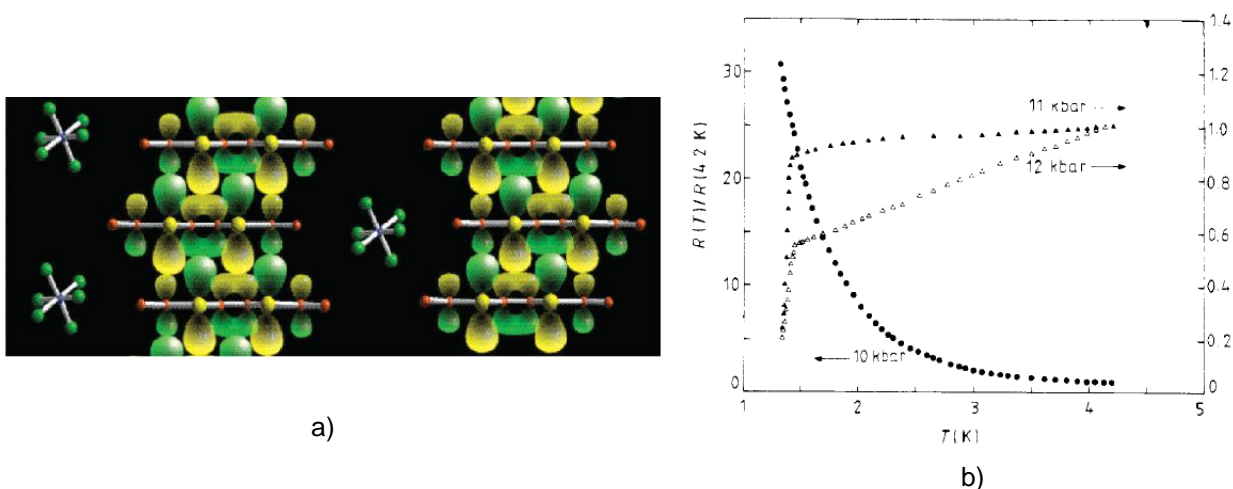


Fig. 46 a) Vista lateral de la estructura de las sales $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, b) variación de la resistencia con la temperatura bajo diferentes presiones de $(\text{TMTSF})_2\text{TaF}_6$ [86]

El descubrimiento de la superconductividad en la familia $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, conocidas hoy en día como *sales de Bechgaard*, fue un acontecimiento fascinante, puesto que era la primera vez que se observaba en compuestos orgánicos. Así, se amplió el panorama de las propiedades de conducción electrónicas que podrían esperarse en los cristales de base molecular. En este sentido, se sintetizaron e investigaron las propiedades de las familias de compuestos formados por los análogos del TMTSF

como el TMTTF (Tetrametiltetratiofulvaleno) [87], el BEDT-TTF (Bisetilenditiotetratiofulvaleno) [88], el BETS (Bisetilenditiotetraseleniofulvaleno), entre otros [89], los cuales presentaron interesantes propiedades de conductividad eléctrica, variando desde semiconductores hasta superconductores (Tabla 6).

Adicionalmente, la investigación relacionada a la búsqueda de nuevas sales orgánicas conductoras y superconductoras basadas en los donadores TMTSF y sus análogos, se extendió a la síntesis de estas incluyendo al TCNQ como aceptor electrónico. A partir de este enfoque, se han sintetizado diversos compuestos como el [TMTSF]⁺[TCNQ]⁻ [90], el [TMTTF]⁺[TCNQ]⁻ [91], el [BEDT-TTF]⁺[TCNQ]⁻ [92], los cuales, si bien exhibieron comportamiento metálico con transiciones de fase aislante-metal a bajas temperaturas, no mostraron ser superconductores. Una excepción la fue el compuesto [BETS]⁺[Cl₂TCNQ]⁻ [93], en el que se utilizó como aceptor electrónico al análogo del TCNQ: Cl₂TCNQ, el cual incorpora dos átomos de cloro en sustitución de dos hidrógenos diametrales del anillo aromático del TCNQ.

Tabla 6. Propiedades eléctricas de sales de diversos donadores electrónicos (D⁺)

Compuesto	Propiedad eléctrica	$\sigma_{T.A.}$ (Scm ⁻¹)	Ref.
(BETS) ₂ SbF ₆ (κ)	M abajo de 4 K	10	89
(BETS) ₂ TaF ₆ (θ)	M abajo de 25 K	10	89
(BETS) ₂ TiCl ₄ (κ)	SC $T_c = 2.5$ K	20	89
(TMTSF)FeCl ₄	Aislante	$< 10^{-5}$	86
(TMTSF) ₃ [Cr(NCS) ₄ phen]	Semiconductor	0.022	86
(TMTTF)FeCl ₄	Aislante	$< 10^{-5}$	87
(TMTTF)[Cr(NCS) ₄ phen]	Aislante	$< 10^{-5}$	87
(BEDT-TTF) ₅ [Fe(CN) ₆]·10H ₂ O	Semiconductor	0.02	88
(BEDT-TTF) ₄ NEt ₄ [Co(CN) ₆]·3H ₂ O	Semiconductor	10	88
(BEDT-TTF) ₂ Cs[Co(NCS) ₄]	M abajo de 20 K	14	88

La búsqueda de nuevos cristales basados en moléculas con las propiedades de conducción electrónica ha llevado a la síntesis de complejos metálicos de coordinación que incorporan a los fragmentos moleculares responsables de la conducción. Así, se han sintetizado diversos complejos macrocíclicos, muchos de ellos basados en ftalocianinas, el ligante dien (1,4,7-triazaheptano) o el trien (1,4,7,10-tetraazadecano). Además, se han sintetizado complejos metálicos

basados en el ciclam (1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano) que incorporan al TCNQ como aceptor electrónico [65, 67, 68]. Algunos de ellos, han mostrado formar polimorfos como el compuesto [Cu(ciclam)(TCNQ)₂](TCNQ), en cuya estructura cristalina se halla una molécula de TCNQ neutra. La presencia de esta molécula tiene consecuencias sobre la conductividad eléctrica del compuesto, incrementando esta en tres órdenes de magnitud si se compara con la conductividad de [Cu(ciclam)(TCNQ)₂], el cual no presenta a la molécula de TCNQ neutra (Tabla 8). Todos los complejos metálicos macrocíclicos basados en el TCNQ han mostrado ser semiconductores eléctricos (Tabla 7).

Tabla 7. Propiedades eléctricas de complejos macrocíclicos basados en TCNQ

Compuesto	$\sigma_{T.A.}$ (S cm^{-1})	Ref.
[Cu(ciclam)(TCNQ) ₂]	1.0×10^{-7}	67
[Cu(ciclam)(TCNQ) ₂](TCNQ)	1.4×10^{-4}	67
[Fe(ciclam)(NCS) ₂](TCNQ) ₂	3.4×10^{-3}	65a
[Cu(dieneN ₄)](TCNQ) ₃	3.3×10^{-3}	65b
[Ni(dieneN ₄)](TCNQ) ₃	3.1×10^{-3}	65b
[Rh(ciclam)Cl ₂](TCNQ)	8.8×10^{-4}	68b
[Ni(ciclam)(TCNQ) ₂]	1.0×10^{-7}	68b

1.3.5 Materiales multifuncionales de base molecular

El descubrimiento de la conductividad eléctrica en los compuestos orgánicos, sumado al hallazgo del ferro y ferrimagnetismo en los compuestos organometálicos y en ciertos complejos metálicos, llevó al desarrollo de un nuevo enfoque fundamentado en la búsqueda de nuevos compuestos basados en moléculas en los que estas propiedades pudieran encontrarse en un solo compuesto, es decir, se buscaba la síntesis de un *material multifuncional*. De esta forma, un medio para lograr dicha meta, consistió en construir sólidos híbridos formados por dos redes moleculares, en donde cada red aportaría distintas propiedades al sólido. Aunado a la obtención de materiales que pudieran exhibir la coexistencia de las propiedades deseadas, sería posible que adicionalmente exhibieran nuevas propiedades debido a la interacción mutua entre las dos redes moleculares individuales.

Los esfuerzos encaminados a la obtención de estos materiales híbridos comienzan a finales de los años 1980's, cuando se dan los primeros intentos por introducir centros magnéticos dentro de redes moleculares conductoras. Dicho esfuerzo permitió la síntesis de sales de transferencia de carga que contenían complejos

metálicos como aniones. A diferencia de las primeras sales sintetizadas con los donadores electrónicos derivados del TTF que incluían aniones inorgánicos como Cl^- , Br^- , I_3^- , PF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- , NO_3^- , etc., estas nuevas sales incorporaban iones metálicos con electrones desapareados como Fe(III); Cu(II), Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II) o Fe(II), con lo cual se proveía de una forma de incorporar momentos magnéticos localizados que pudieran dar lugar a interacciones de canje magnético con los electrones móviles de la red molecular conductora.

La nueva familia de compuestos incluyó a sales del tipo anión-radical que incorporaban aniones sencillos del tipo $[\text{MX}_4]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Fe(III)}$, Cu(II) ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br), $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{-3}$ ($\text{M} = \text{Fe(III)}$, Cr(III) ; $\text{C}_2\text{O}_4 = \text{oxalato}$) o $[\text{M}(\text{CN})_6]^{-3}$ ($\text{M} = \text{Fe(III)}$), o incluso complejos metálicos tipo cluster como los polioxometalatos, hasta complejos de cadena como los ditiolatos sustituidos $[\text{M}(\text{mnt})_2]^-$ ($\text{M} = \text{Ni}$, Pt , Pd ; $\text{mnt} = \text{maleonitriloditiolato}$) y los complejos oxalato bimetálicos $[\text{M(II)M(III)(C}_2\text{O}_4)_3]^-$ ($\text{M(II)} = \text{Mn}$, Co , Fe , Ni , Cu ; $\text{M(III)} = \text{Fe}$, Cr) [94 - 97]. Esta nueva clase de materiales híbridos resultó interesante, ya que al estar contruidos por dos redes moleculares diferentes, permitieron la coexistencia de diferentes propiedades físicas, incluyendo desde propiedades magnéticas hasta conductoras. Esto resultó interesante, ya que abría las posibilidades a la coexistencia de propiedades en un mismo material consideradas históricamente como mutuamente excluyentes, tales como el ferromagnetismo y la superconductividad. Además, de acuerdo a algunos autores, el papel que juegan los momentos magnéticos localizados con los electrones de conducción podrían llevar a estabilizar la superconductividad en los materiales magnéticos de base molecular [98].

Dentro de las primeras series de compuestos sintetizados a partir del nuevo enfoque, se incluyen a los compuestos basados en el trisoxalatometalato(III) y el BEDT-TTF. Con esto, se buscaba crear materiales híbridos que, al incorporar a iones paramagnéticos, se esperaba exhibieran propiedades magnéticas y de conducción electrónica. Muchos derivados de los trisoxalatometalato(III), sintetizados con anterioridad y que incorporaban cationes metálicos, eran conocidos por sus propiedades ferromagnéticas, mientras que con el BEDT-TTF se habían obtenido sales orgánicas conductoras y superconductoras. Así, la primera serie de compuestos sintetizados eran de la forma: $(\text{BEDT-TTF})_n[\text{AM}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{solvente}$ ($\text{A} = \text{H}_3\text{O}^+$, K^+ , NH_4^+ ; $\text{M(III)} = \text{Cr}$, Fe , Co , Al , Ga ; solvente: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), los cuales formaron dos tipos de estructuras cristalinas cada una exhibiendo diferente comportamiento eléctrico; ortorrómbicas con comportamiento de semiconductor y las monoclinicas con comportamiento de superconductores.

Es así como dentro de esta familia de novedosos compuestos, el grupo de Peter Day sintetiza en 1995 el primer superconductor de base molecular conteniendo iones paramagnéticos, el compuesto $\text{B}''\text{-(BEDT-TTF)}_4[(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{PhCN}$ [99]

(Fig. 47). Este compuesto presentó una temperatura crítica de superconductor $T_c = 7$ K y su comportamiento magnético dominado por los iones de Fe(III) de alto espín, mostrando acoplamiento antiferromagnético de acuerdo a la ley de Curie-Weiss ($\theta = -0.2$ K).

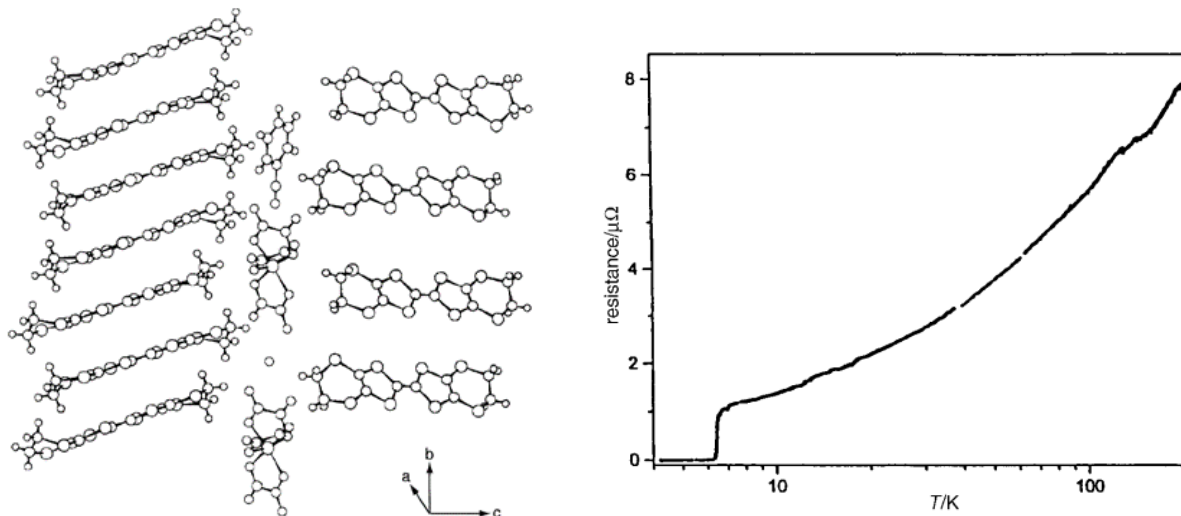


Fig. 47 Estructura cristalina y variación de la resistencia eléctrica vs temperatura de β'' -(BEDT-TTF)₄[(H₂O)Fe(C₂O₄)₃]·PhCN [99]

Los primeros compuestos híbridos sintetizados, de la serie (BEDT-TTF)_n[AM(C₂O₄)₃]·solvente fueron semiconductores para las fases cristalinas ortorrómbicas, mientras que las monoclinicas exhibieron comportamiento metálico con conductividades del orden de 10² Scm⁻¹ a 200 K, convirtiéndose en superconductores a temperaturas más bajas (Tabla 8) [100-103]. De igual forma, las propiedades magnéticas de ambas series de compuestos fueron diferentes. Así, las susceptibilidades magnéticas de los cristales semiconductores fueron ajustables a la ley de Curie-Weiss desde 2 a 300 K, dominadas por el metal, habiendo poca contribución del BEDT-TTF. De esta forma, los espines de los dímeros (BEDT-TTF)₂⁺² están apareados en el intervalo de temperatura estudiado, sugiriendo la existencia de un gap de energía singlete-triplete > 500K.

Por otra parte, las sales superconductoras siguieron la ley de Curie-Weiss en el intervalo de 300 K hasta 1 K arriba de su temperatura crítica superconductor, con una contribución paramagnética independiente de la temperatura, sin embargo, la contribución principal proviene de los momentos magnéticos metálicos. En el intervalo de temperatura superconductor se observó una fuerte contribución diamagnética.

Tabla 8. Propiedades eléctricas y magnéticas de complejos de la serie (BEDT-TTF)_n[AM(C₂O₄)₃]·solvente (AF: Antiferromagnético)

Compuesto	Propiedad magnética	Propiedad eléctrica	Ref.
β'' -(BEDT-TTF) ₄ [(H ₃ O)·Fe(C ₂ O ₄) ₃]·C ₆ H ₅ NO ₂	AF	Superconductor ($T_c = 6.2$ K)	103b
β'' -(BEDT-TTF) ₄ [(H ₃ O)·Cr(C ₂ O ₄) ₃]·C ₆ H ₅ NO ₂	AF	Superconductor ($T_c = 5.8$ K)	103b
β'' -(BEDT-TTF) ₄ [(H ₂ O)·Fe(C ₂ O ₄) ₃]·PhCN	AF	Superconductor ($T_c = 7$ K)	100
(BEDT-TTF) ₄ [K·Fe(C ₂ O ₄) ₃]·PhCN	AF	Semiconductor	100
(BEDT-TTF) ₄ [(NH ₄)·Fe(C ₂ O ₄) ₃]·PhCN	AF	Semiconductor	100
κ -(BEDT-TTF) ₄ [(H ₃ O)·Cr(C ₂ O ₄) ₃]·PhCN	AF	Semiconductor	101a
β'' -(BEDT-TTF) ₄ [(H ₃ O)·Cr(C ₂ O ₄) ₃]·PhCN	AF	Superconductor ($T_c = 6$ K)	101a
β'' -(BEDT-TTF) ₄ [(H ₃ O)·Fe(C ₂ O ₄) ₃]·PhCN	AF	Superconductor ($T_c = 8.3$ K)	101a

Asimismo, se exploró en la búsqueda de nuevos compuestos híbridos utilizando como precursores a otros donadores electrónicos como el BETS. Con este donador se sintetizaron compuestos que incorporaban halometalatos como aniones, obteniéndose compuestos de la forma (BETS)₂MCl₄. Estos exhibieron comportamientos metálicos, mostrando desde transiciones aislante-metal hasta superconductividad. En el caso de las sales que incluyeron Ga(III) y Fe(III), se presentó una variación en sus propiedades eléctricas con la presión, observándose una caída en la temperatura de transición aislante-metal al aumentar la presión, hasta transformarse en una transición hacia un estado superconductor bajo una presión de 3.2 kbar, la cual, tenía lugar a 1.8 K, que disminuía conforme aumentaba la presión [104,105] (Fig. 48), teniendo la sal de Ga una $T_c = 3$ K bajo la misma presión.

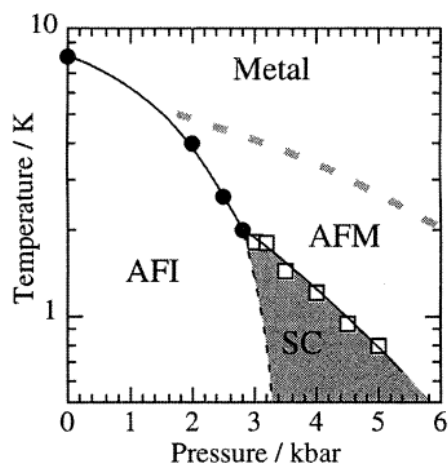


Fig. 48 Diagrama de fases electrónico P vs T de λ -(BETS)₂[FeCl₄] [105]

La combinación de momentos magnéticos con electrones de conducción en el mismo material molecular puede dar lugar a una superposición de propiedades magnéticas y conductoras cuando las dos subredes son electrónicamente independientes, o bien a una influencia mutua entre estas propiedades cuando hay interacción mutua entre ellas. En este último caso, la interacción entre ambas subredes puede inducir interacciones de intercambio magnético entre los momentos magnéticos localizados a través de un mecanismo parecido al llamado intercambio *RKKY* (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida), propuesto para explicar las interacciones magnéticas presentes en metales de transición, tierras raras y aleaciones [106]. Este tipo de interacción indirecta es de largo alcance, en contraposición al seuperintercambio y presenta un comportamiento oscilatorio, esto es, puede dar lugar a acoplamiento ferro o antiferromagnético, dependiendo de la distancia entre los momentos.

En el caso de los conductores moleculares, constituidos por aniones magnéticos discretos, es posible en principio una interacción de intercambio indirecto entre los momentos magnéticos vía los electrones de conducción. Sin embargo, se esperaría que su fuerza fuera bastante pequeña, ya que la interacción entre las dos redes vía un acoplamiento entre los electrones π y d sería muy pequeña. Cabe mencionar que la síntesis de materiales híbridos envolviendo a cationes radicales y aniones magnéticos no es la única forma de obtener compuestos con electrones de conducción y momentos magnéticos localizados. La síntesis de materiales constituidos por una red simple puede dar lugar a materiales híbridos. Por ejemplo, las ftalocianinas, al ser ligantes macrocíclicos poliaromáticos, exhiben interacciones π que permiten una eficiente deslocalización electrónica. Un ejemplo ilustrativo es el compuesto $[\text{Cu}(\text{pc})]^{+0.33}[\text{I}_3^-]_{0.33}$ (pc = ftalocianina), el cual resultó ser un metal unidimensional formado por apilamientos en columna de unidades parcialmente oxidadas de Cu(pc) separadas por una distancia de 3.2 Å [107]. Así, la deslocalización electrónica tiene lugar por medio del solapamiento entre los orbitales π de las moléculas de ftalocianina adyacentes, de forma que los iones paramagnéticos de Cu(II) están embebidos en este mar de Fermi de electrones itinerantes. Debido a la distancia relativamente grande entre ellos, se espera que no hubiese acoplamiento magnético entre los iones de Cu(II), sin embargo, se ha detectado acoplamiento magnético entre ellos, lo cual ha sido atribuido a un acoplamiento entre los electrones de conducción y los electrones localizados por medio de la interacción *RKKY* (Fig. 49).

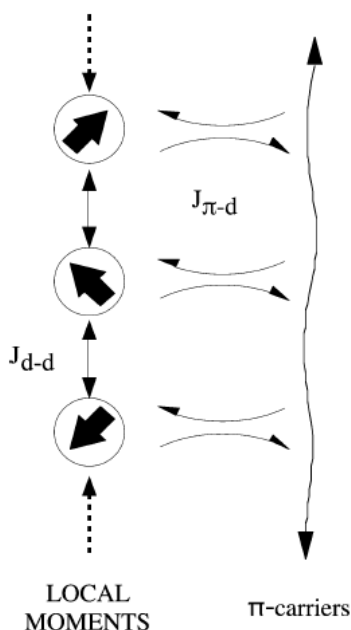


Fig. 49 Esquema ilustrativo de la interacción RKKY en materiales de base molecular constituidos por una red conductora con electrones itinerantes y una de iones magnéticos con electrones localizados [98]

Asimismo, se ha explorado la síntesis de nuevos compuestos basados en los otros donadores electrónicos como el TTF, el TMTTF, el TMTSF, el BEST-TTF y el BET-TTF. Los compuestos sintetizados incorporaron tetra y hexahalometalatos, así como hexacianometalatos y hexatiocianometalatos como aniones, incluyendo metales que van desde el Cr(III), Fe(III) y Co(II). Estas sales han mostrado comportamientos eléctricos de semiconductores y magnéticamente han exhibido paramagnetismo y antiferromagnetismo.

Debido a la tendencia de los aniones planos a formar empaquetamientos unidimensionales, se ha explorado en la búsqueda de nuevos compuestos que incorporen aniones metalocomplejos planos en sus estructuras cristalinas. Así, se han sintetizado compuestos del tipo $[\text{Per}]_2[\text{M}(\text{mnt})_2]$ ($\text{M(III)} = \text{Ni, Cu, Au, Pt, Pd, Co, Fe}$; $\text{mnt} = \text{bismaleonitriloditiolato}$; $\text{Per} = \text{Perileno}$) (Fig. 50). Estos compuestos exhibieron comportamientos metálicos y transiciones metal-aislante entre 8 y 60 K, con conductividades eléctricas a temperatura ambiente desde 200 Scm^{-1} para el complejo con Ni hasta 700 Scm^{-1} para el caso del complejo con Pt [108-112].

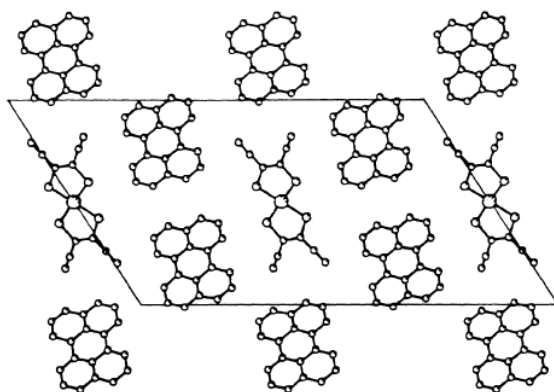


Fig. 50 Estructura cristalina de la familia de complejos α - $[\text{Per}]_2[\text{M}(\text{mnt})_2]$ [98]

Aunque la mayor parte de los compuestos híbridos descubiertos han exhibido interesantes propiedades eléctricas que van desde semiconductores, conductores o superconductores, la mayoría de ellos han exhibido paramagnetismo o antiferromagnetismo. Un enfoque vislumbrado para la obtención de materiales con ordenamientos magnéticos de tipo ferro o ferrimagnéticos, ha sido procurar en estos, interacciones extendidas en dos o tres dimensiones entre los centros metálicos. Una manera conveniente de lograr el ordenamiento magnético a largo alcance es la incorporación de aniones bimetalicos del tipo $[M(II)M(III)-(C_2O_4)_3]^-$ ($M(II) = Mn, Co, Ni, Fe, Cu$; $M(III) = Fe, Cr$). Estos aniones se han combinado con donadores como ET, BEST, BETS, BET, BEDO y TTF, obteniéndose compuestos que han exhibido ferromagnetismo con temperaturas de Curie entre 5 y 13 K, así como comportamientos metálicos (Tabla 9) [113-116].

Tabla 9. Propiedades eléctricas y magnéticas de complejos de la serie $D[M(II)M(III)-(C_2O_4)_3] \cdot \text{solvente}$

Compuesto	Propiedad magnética	Propiedad eléctrica	Ref.
$ET_3[MCr(C_2O_4)_3] \cdot CH_2Cl_2$; $M = Mn(II), Co(II)$	F ($T_c = 5.5$ K (Mn) y 9.2 K (Co))	Metales ($\sigma_{RT} = 250$ Scm ⁻¹ y 10 Scm ⁻¹)	116
$BEST_2[MCr(C_2O_4)_3] \cdot CH_2Cl_2$; $M = Mn(II), Co(II)$	F ($T_c = 5.6$ K (Mn) y 10.8 K (Co))	Aislante	98
$BETS_3[MnCr(C_2O_4)_3] \cdot CH_2Cl_2$	F ($T_c = 5.5$ K)	Metal ($\sigma_{RT} = 250$ Scm ⁻¹)	115
$BET_3[MCr(C_2O_4)_3] \cdot CH_2Cl_2$; $M = Mn(II), Co(II)$	F ($T_c = 5.5$ K (Mn) y 13 K (Co))	Metal ($\sigma_{RT} = 21$ Scm ⁻¹)	114a
$BEDO_3[MnCr(C_2O_4)_3] \cdot CH_2Cl_2$	F ($T_c = 5.5$ K)	Metal ($\sigma_{RT} = 1.4$ Scm ⁻¹)	100
$ET_x[MnRh(C_2O_4)_3] \cdot CH_2Cl_2$, $x = 2.526$	Paramagnético	Metal ($\sigma_{RT} = 13$ Scm ⁻¹)	116

El uso del enfoque encaminado a la introducción de contactos intermoleculares con el fin de reforzar la interacción π -d entre los electrones de conducción y los magnéticos por medio de enlaces covalentes, ha sido extendido hasta la síntesis de compuestos de coordinación más complejos. Un ejemplo de estos, es el compuesto $Ph_4P[Fe(Pc)(CN)_2]_2$ ($Ph_4P =$ Tetrafenilfosfonio), conteniendo un anión coordinado a una molécula de ftalocianina, en el que las unidades de $[Fe(Pc)(CN)_2]_2$ se apilan uniformemente formando bandas de conducción unidimensionales constituidas por los electrones π del ligante Pc, mientras que en el átomo de Fe hay momentos magnéticos localizados ($S = 1/2$). Este compuesto mostró comportamiento de semiconductor eléctrico ($\sigma_{298K} = 10$ Scm⁻¹). Interesantemente, este compuesto exhibió magnetorresistencia grande por debajo de 50 K, cuya magnitud depende de la dirección del campo aplicado. Así, cuando el campo es aplicado perpendicularmente a la cadena conductora a 20 K, la

resistencia a 18 T toma un valor de 10% de la resistencia a campo cero [117] (Fig. 51). Este fenómeno no se observa en el compuesto análogo $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$, en el cual no hay electrones d sobre el átomo de Co, de esta forma, el fenómeno se atribuye como una consecuencia de la interacción π -d entre los electrones de conducción en el ligante y los electrones localizados sobre el átomo metálico.

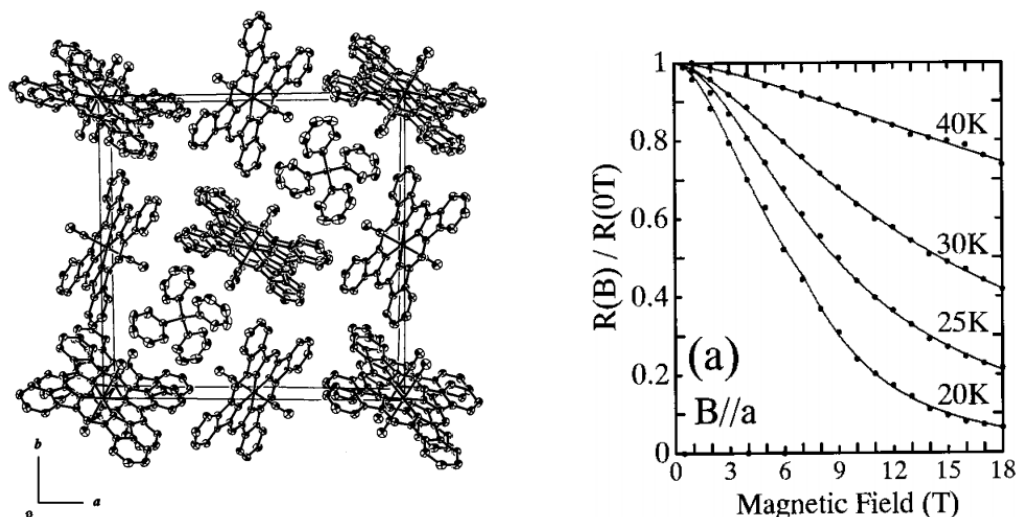


Fig. 51 Estructura cristalina y magnetorresistencia exhibida por el compuesto $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ [117b]

1.3.6 Magnetismo fotoinducido

En años recientes, el estudio de sistemas moleculares magnéticos cuyas propiedades pueden ser cambiadas al ser sometidos a una irradiación con luz visible, ha cobrado importancia [118]. En estos materiales, sus propiedades ópticas y magnéticas están íntimamente relacionadas entre sí. Así, las propiedades magnéticas de estos compuestos pueden ser reguladas ante un estímulo luminoso externo, lo cual los convierte en candidatos idóneos para ser aplicados como switches moleculares [119].

Este fenómeno es causado primordialmente por el cambio en la interacción e intercambio y en la anisotropía magnética. El fotomagnetismo se manifiesta en diversas formas. La luz puede afectar el orden de largo alcance, incrementando el punto de Curie de los materiales ferromagnéticos, cambiar el tipo de ordenamiento o dar lugar a la aparición de magnetización en materiales antiferromagnéticos. La luz puede cambiar también la estructura de dominio, afectar el movimiento de las paredes de dominio bajo la acción de fuerzas externas y dar lugar por sí misma al movimiento de las paredes de dominio [120]. Desde el punto de vista teórico, las transiciones de fase fotoinducidas son de especial interés como ejemplos de transiciones de fase en sistemas abiertos.

En los materiales magnéticos, la luz puede afectar sus propiedades magnéticas en una manera indirecta, ya sea a través de cambios inducidos por luz en la interacción de intercambio o la anisotropía. Los cambios fotoinducidos en el intercambio y la anisotropía, son debidos a diversas razones. Una de las razones por las que se induce un cambio en la interacción de intercambio, puede ser el intercambio indirecto a través de fotoelectrones en semiconductores magnéticos. Incluso, el efecto de la luz puede estar determinado por fotoelectrones capturados en niveles locales de defectos. Los electrones atrapados alteran el intercambio y la anisotropía en la vecindad del defecto. Esto puede manifestarse como un cambio en la susceptibilidad del cristal, como un efecto de la luz sobre el movimiento de las paredes de dominio y como un cambio en el orden magnético de largo alcance. A bajas temperaturas, los fotoelectrones en los niveles locales pueden tener un tiempo de vida muy grande, por lo que es factible tener una elevada densidad de fotoelectrones.

Una forma peculiar de fotomagnetismo es el atrapamiento de fotoelectrones libres; cuando un fotoelectrón queda atrapado en alguna microrregión del cristal, cambiando el tipo de orden magnético en dicha localización. Por ejemplo, el atrapamiento de un fotoelectrón en un semiconductor antiferromagnético es acompañado por una transición de fase local hacia el estado ferromagnético en la región donde quedó atrapado [121].

La luz polarizada puede tener un efecto similar al de un campo magnético, pudiendo por lo tanto, magnetizar sustancias desmagnetizadas, creando una orientación predominante de los espines electrónicos. Esto es causado por el hecho de que los momentos angulares de los fotones absorbidos por los electrones son transferidos a los espines electrónicos, y en la luz polarizada, estos momentos están orientados en la misma dirección. La orientación óptica no requiere de interacción de intercambio entre los electrones, siendo observada en una amplia gama de semiconductores no magnéticos [122].

La luz polarizada tiene un efecto específico sobre los iones paramagnéticos de un cristal no magnético como en el Cr^{+3} en el rubí, en el cual, la luz causa transiciones entre los diferentes niveles desdoblados por el campo cristalino de la capa d, cambiando de este modo su momento [123].

En muchos complejos metálicos, la luz puede inducir transiciones entre sus estados de bajo y de alto espín, fenómeno conocido como entrecruzamiento de espín. Entre estos, se incluyen a los sólidos moleculares, los análogos del azul de Prusia y los sistemas tautoméricos de valencia, siendo materiales típicos que exhiben dichas propiedades.

En los análogos del azul de Prusia de Fe-Co se ha encontrado una transición de fase magnética fotoinducida. A baja temperatura, estos compuestos exhiben la transición fotoinducida $\text{Fe}^{\text{II}}(S=0)+\text{Co}^{\text{III}}(S=0) \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}(S=1/2)+\text{Co}^{\text{II}}(S=3/2)$, que

involucra una transferencia electrónica del hierro hacia el cobalto y una transición de espín sobre el ion de cobalto [124]. En el equilibrio, el sistema permanece en el estado de bajo espín, siendo este un estado no magnético. Al ser fotoirradiado, el sistema presenta una magnetización espontánea que lleva al estado de alto espín. Además, se observó un cambio reversible entre los estados de bajo y alto espín bajo irradiaciones con diferentes frecuencias. La interacción magnética entre los altos espines debe jugar un papel importante, adicionalmente a la interacción de red, que dirige la transición entre alto y bajo espín. El estado fotoinducido es altamente metaestable y persiste por muchos días a bajas temperaturas.

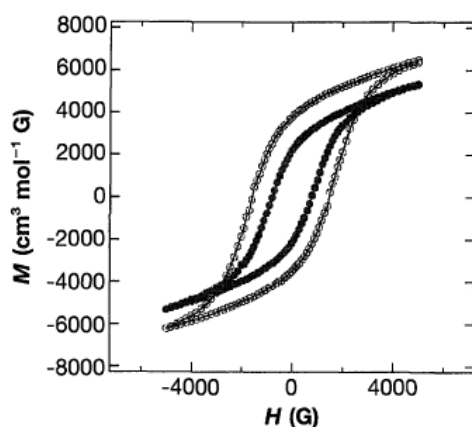


Fig. 52 Fotomagnetización del derivado de azul de Prusia $K_{0.2}Co_{1.4}[Fe(CN)_6] \cdot 6.9H_2O$, antes (•) y después (○) de ser irradiado con luz roja [124]

Los derivados del azul de Prusia son una importante clase de materiales que han exhibido magnetismo fotoinducido simultáneamente con orden magnético de largo alcance. La fotorrespuesta en estos materiales es debida a la transición de espín inducida por transferencia de carga (CTIST por sus siglas en inglés). Esta fotorrespuesta en el orden magnético de largo alcance es ventajosa, ya que se presta fácilmente a ser aplicada en el almacenamiento de información, sin embargo, dicho fenómeno se ha restringido a bajas temperaturas, aunque ya se han reportado cambios magnéticos fotoinducidos que persisten hasta 200 K en un análogo del azul de Prusia de VCr [125].

Se han estudiado heteroestructuras basadas en análogos del azul de Prusia, construidas con dos subredes de diferentes compuestos. Una subred está hecha de un compuesto que presenta magnetismo fotoinducido persistente y la otra de un compuesto ferromagnético de alta temperatura crítica. El diseño de dichas heteroestructuras se basó en la hipótesis de que, al construir una película hecha de capas alternadas de dos materiales diferentes, la interacción entre las capas llevaría a un fotocontrol de alta temperatura del orden magnético de largo alcance. El fotocontrol de las propiedades magnéticas de estas estructuras se basa en el hecho de que la luz induce un cambio en los estados de espín de los metales

de transición que forman la capa del material con magnetismo fotoinducido CTIST, lo cual genera una distorsión estructural que se transmite a la capa hecha del material ferromagnético de alta temperatura, induciendo así un cantamiento de los momentos magnéticos atómicos, modificándose de esta manera, la magnetización material (Fig. 53).

Algunos de los materiales basados en estas heteroestructuras están construidos con los análogos del azul de Prusia que incluyen $Rb_aCo_b[Fe(CN)_6]_c \cdot mH_2O$ / $Rb_jM_k[Cr(CN)_6]_l \cdot nH_2O$ ($M=Ni,Co$), $Rb_aCo_b[Fe(CN)_6]_c \cdot mH_2O$ / $K_jNi_k[Cr(CN)_6]_l \cdot nH_2O$ [126, 127].

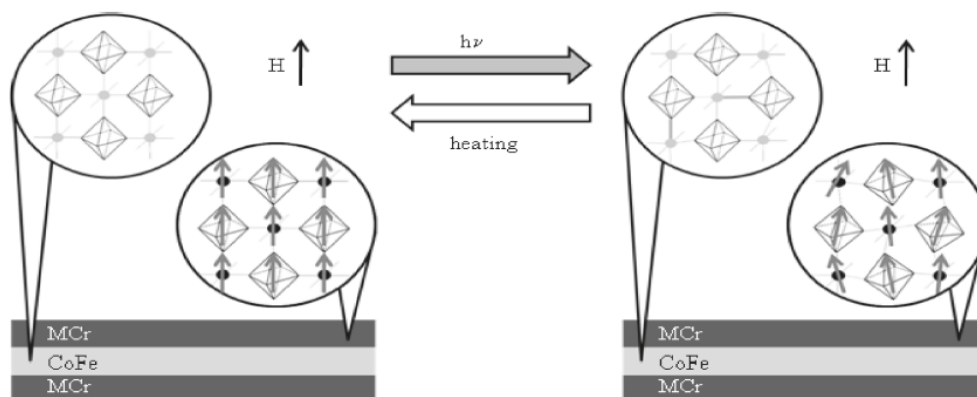


Fig. 53 Cambios fotoinducidos en la anisotropía en una capa de MCrPBA debido a cambios estructurales en la red CoFePBA y su reversibilidad vía calentamiento [127]

Asimismo, el magnetismo fotoinducido en el derivado del azul de Prusia $K_xCo_y[Fe(CN)_6] \cdot zH_2O$, reportado por Sato y col. se ha estudiado a partir de variar su estequiometría. Estos nuevos derivados reportados por Miller y Epstein exhibieron comportamiento de vidrios de espín [128, 129]. Los compuestos sintetizados tenían las estequiometrías $K_{1-2x}Co_{1+x}[Fe(CN)_6] \cdot yH_2O$ ($0.2 < x < 0.4$) ($y \sim 5$) y presentaron un desorden estructural significativo con vacancias en los sitios de los iones $Fe(CN)_6$. En este caso, el desorden en el sistema es suficiente para romper el orden magnético de largo alcance y causar el comportamiento vidrioso. Tanto en el estado basal (muestra no irradiada) como en el estado fotoexcitado (irradiada), se observa un incremento rápido en la magnetización remanente conforme la temperatura disminuye por debajo de la temperatura crítica $T_c = 16$ K. Cuando la temperatura disminuye por debajo de T_c , la magnetización exhibe una fuerte irreversibilidad, dado por la divergencia de las curvas de las magnetizaciones FC (field cooled) y ZFC (zero field cooled) por debajo de una temperatura de bifurcación (T_{irr}). La T_{irr} se movió hacia valores más pequeños conforme se incrementó el campo magnético H , lo cual indicó un comportamiento de vidrio de espín. La dependencia temporal de la magnetización ZFC mostró un

incremento lento no exponencial de la magnetización, indicativo de la naturaleza de no equilibrio de M_{zfc} . Asimismo, la variación temporal de la magnetización termorremanente, medida al enfriar la muestra en un campo magnético y reduciendo el campo a cero, mostró una relajación lenta no exponencial de la magnetización, indicando así vidriosidad de espín.

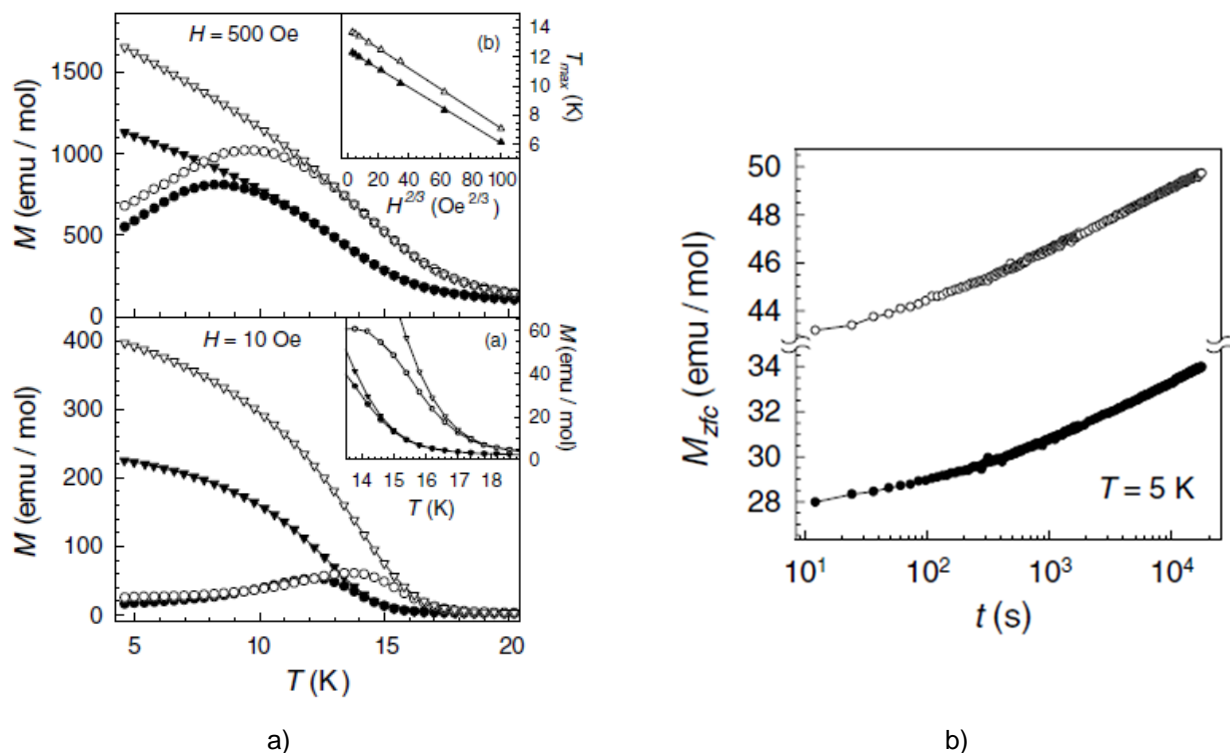


Fig. 54 a) M_{fc} (triángulos) y M_{zfc} (círculos) a 10 y 500 Oe para los estados basal y fotoexcitados (símbolos sólido y abierto, respectivamente) para la muestra $x=0.3$, $y=4.6$. b) Variación temporal de M_{zfc} para los estados basal y fotoexcitados (símbolos sólidos y abiertos, respectivamente) [128]

Capítulo 2

Objetivos

2.1 General

Sintetizar materiales multifuncionales de base molecular basados en cromo(III), el ligante ciclam, el 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano (TCNQ) y el tetracianoetileno (TCNE).

2.2 Específicos

Sintetizar los compuestos: *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ, *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂]Cl, *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH, *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNE y *trans*-[Cr(ciclam)(TCNE)₂]Cl.

Caracterizar todos los compuestos 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, así como caracterizar por esta técnica a *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂]Cl.

Caracterizar magnéticamente a los compuestos obtenidos mediante la susceptibilidad magnética vs temperatura y la magnetización vs campo magnético aplicado.

Determinar la resistencia eléctrica de todos los compuestos sintetizados a temperatura variable.

Efectuar mediciones de luminiscencia de todos los compuestos obtenidos.

Realizar estudios teórico-computacionales que permitan explicar los fenómenos observados.

CAPÍTULO 3

Parte experimental

3.1 Técnicas empleadas

Se hizo uso de diferentes técnicas y equipos que permitieron caracterizar química y estructuralmente, así como determinar las propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas de los compuestos sintetizados en este trabajo.

3.1.1 Análisis elemental

Los análisis elementales de las diferentes muestras se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM, utilizando 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.

3.1.2 Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de IR de las muestras se obtuvieron en el infrarrojo medio ($4,000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) 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 Espectroscopía de UV-Visible

Los espectros de absorción electrónicos se midieron en el Instituto de Física de la UNAM por medio de un espectrofotómetro *Cary - 5E Varian* en el intervalo de $40,000 - 4,000 \text{ cm}^{-1}$ en el modo de transmitancia, utilizándose muestras diluidas en KBr y comprimidas.

3.1.4 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica

Los espectros de RPE se obtuvieron en la USAI de la Facultad de Química de la UNAM con un equipo *Bruker Elexys E500*. Los experimentos se hicieron en banda-X

(9.4 GHz) a temperatura ambiente y 100 KHz de modulación usando un resonador *ER-4102ST*, los datos obtenidos fueron graficados y analizados por medio del software de Bruker.

3.1.5 Difracción de Rayos-X de monocristal

Los experimentos de difracción de rayos-X de monocristal se llevaron a cabo en dos equipos diferentes. Las mediciones llevadas a cabo en el Instituto de Química de la UNAM se efectuaron a 298 K utilizando un difractómetro *Bruker Smart Apex CCD* ($\lambda_{Mo} = 0.71073 \text{ \AA}$). La resolución de las estructuras, así como la salida de datos se realizaron utilizando el software SIR97 y refinadas por medio de SHELX2016/6 [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 \AA). Las mediciones realizadas en la USAI de la Facultad de Química de la UNAM se hicieron a 130 K utilizando un difractómetro *Oxford Diffraction Gemini "A"* con un detector de área CCD ($\lambda_{Mo} = 0.71073 \text{ \AA}$). La resolución y refinamientos de las estructuras se llevaron a cabo por medio del software SHELXS2014. Todos los átomos diferentes a hidrógeno se refinaron anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono se colocaron en posiciones geométricamente idealizadas. Las constantes de celda finales fueron determinadas por un refinamiento global.

3.1.6 Luminiscencia

Los espectros de emisión se determinaron en el Instituto de Física de la UNAM, utilizando longitudes de onda de excitación $\lambda = 532 \text{ nm}$ ($P = 500 \text{ mW}$) y $\lambda = 650 \text{ nm}$ ($P = 1000 \text{ mW}$) provenientes de un láser de YAG-Nd. Las mediciones se realizaron a 17 K con pastillas de las muestras montadas en un protamuestras de cobre de un criostato de ciclo cerrado de helio. Las señales obtenidas fueron promediadas y guardadas en un Osciloscopio Digital *Infinium 500 MHz Hewlett - Packard*.

3.1.7 Mediciones de las propiedades eléctricas

Las mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura se llevaron a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Las mediciones se realizaron en un intervalo de temperatura de 298 - 128 K por el método de dos puntas utilizando diferentes pastillas de dimensiones conocidas, utilizándose electrodos de cobre que fueron pegados a las muestras con pasta de plata. Las muestras se colocaron en un portamuestras de fabricación casera, las lecturas de la resistencia eléctrica se tomaron 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 colectados y graficados por medio de un programa de adquisición de datos creado en *LabView*.

3.1.8 Mediciones de las propiedades magnéticas

Las mediciones de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente se realizaron por medio de una balanza de Evans *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 la ecuación: $\mu_{\text{ef}} = 2.84\sqrt{\chi_{\text{CD}}MT}$. Los valores obtenidos fueron comparados con los valores teóricos dados por: $\mu_{\text{ef}} = 2\sqrt{S(S+1)}$.

Las mediciones de susceptibilidad magnética a temperatura variable se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, utilizando un magnetómetro *MPMS* en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K bajo un campo magnético de 1000 Oe. Las mediciones de magnetización isotérmica en función del campo aplicado fueron efectuadas a 5 K, en un intervalo de -5 a 5 T. Las mediciones se realizaron utilizando muestras policristalinas en polvo y corregidas por diamagnetismo usando las constantes de Pascal [11].

Las mediciones de fotomagnetización se realizaron utilizando un monocristal del material colocado en un portamuestras de un magnetómetro *MPMS* e irradiándolo con un láser de argón de 532 nm y potencia de 200 mW. Las mediciones se realizaron en un intervalo de temperatura de 4 a 50 K bajo un campo magnético de 1000 Oe.

3.1.9 Cálculos computacionales

Con el fin de explicar los fenómenos observados en los nuevos compuestos sintetizados, se llevaron a cabo cálculos computacionales de estructura electrónica basados en teoría de funcionales de la densidad (DFT). Para la realización de los cálculos se partió de las geometrías obtenidas experimentalmente de la difracción de Rayos-X. Los cálculos se llevaron a cabo utilizando los paquetes de software de Química Cuántica, Gaussian-09 y Orca. Las corridas se realizaron en la supercomputadora “Miztli”, (éste se ve mejor así: *Miztli*) gracias al programa de supercómputo de la UNAM.

Se hizo uso de teoría de funcionales de la densidad (DFT), utilizando los métodos B3LYP, UKS/B3LYP y los conjuntos de funciones de base def2SVPD, cc-pVTZ y 6-

311+G(d,p). así como teoría CASSCF, empleando los conjuntos de base 6-311+G(d,P), cc-pVTZ y def2SVPD. Se usaron los paquetes de software Gaussian-09 y Orca [131-133]. La visualización de los orbitales moleculares y las densidades de espín se hizo con el visualizador GaussView-5.0.

Para los cálculos de estados excitados de *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ, las posiciones atómicas quedaron fijas a la geometría experimental, excepto para los hidrógenos, que fueron optimizados al nivel de teoría UKS/B3LYP y usando la base def2-TZVPD. Para la evaluación de las energías de los estados excitados se utilizó el método multiconfiguracional NEVPT2 y la base def2-TZVPD, usando un espacio activo de 12 electrones en 12 orbitales en la parte CASSCF. Para modelar el espectro de absorción UV/Vis se asumió una forma Gaussiana para las bandas de acuerdo al procedimiento presentado en [146], en el que se usó un valor de anchura a media altura de 0.4 eV. Todos los cálculos se llevaron a cabo utilizando el programa Orca.

Para el compuesto *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH, los cálculos del estado basal se realizaron utilizando la teoría de funcionales de la densidad (DFT) bajo el formalismo de Kohn-Sham no restringido, empleando la base def2-SVP, así como el funcional CAM-B3LYP [147,148]. Las posiciones atómicas quedaron fijas a la geometría experimental, excepto para los hidrógenos, que fueron optimizadas al mismo nivel de teoría. Para la determinación de la multiplicidad de espín del estado basal, se realizaron cálculos preliminares para valores de S=1,2,3 de los que se obtuvo que el estado de menor energía corresponde al quintuplete. Respecto a la elección del funcional, estudios previos muestran que para obtener una descripción satisfactoria de transiciones de transferencia de carga es necesaria la inclusión de un pequeño porcentaje de intercambio, así como tomar en cuenta las correcciones de largo alcance al funcional [149]. Las transiciones electrónicas verticales fueron evaluadas al nivel TD-DFT. Todos los cálculos se realizaron utilizando el programa Gaussian 16 [150].

Para la realización de los cálculos del compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]₂ZnCl₄ se utilizó el nivel de teoría XMS-CASPT2 y el conjunto de base def2-SVPD [150, 151]. El espacio activo para la expansión CASSCF de estado promediado correspondiente comprendió 23 electrones y 15 orbitales activos (Fig. 125). Adicionalmente, se llevaron a cabo cálculos de punto simple usando el método NEVPT para las geometrías optimizadas incluyendo una extrapolación exponencial al conjunto límite de base completa [152, 153]. Se localizó el MECP utilizando una cuadrícula de puntos para las distancias internucleares entre los átomos de N, Cl y Cr al nivel NEVPT. Los elementos de matriz del acoplamiento espín-órbita para el estado degenerado se obtuvieron igualmente bajo el mismo nivel de teoría [154, 155]. Adicionalmente, se utilizó el enfoque de cluster integrado (ECA) con el fin de dar cuenta del ambiente extendido del material cristalino [156, 157]. Dicha metodología considera un sistema molecular dentro del campo de un conjunto de cargas puntuales (obtenido en este estudio de la teoría cuántica de átomos en moléculas) localizadas en las posiciones cristalográficas en una supercelda ya definida.

3.2 Materiales y reactivos

Los reactivos utilizados para la realización de este trabajo fueron en grado analítico sin purificación previa.

3.2.1 Líquidos

Alcohol etílico absoluto, etanol anhidro (CH₃CH₂OH) Merck. T.E. = 78.3 °C, P.M. = 46.07 g/mol, ρ_{25° = 0.793 g/ml.

Acetonitrilo (CH₃CN) J.T. Baker. T.E. = 82 °C, P.M. = 41.05 g/mol, ρ_{25° = 0.8 g/mol.

Alcohol metílico, metanol anhidro (CH₃OH) Merck. T.E. = 64.5 °C, P.M. = 32.04 g/mol, ρ_{20° = 0.79 g/ml.

Éter etílico, éter seco (CH₃OCH₃) Aldrich. T.E. = 34.6 °C, P.M. = 74.12 g/mol, ρ_{20° = 0.713 g/ml.

Alcohol amílico, mezcla de isómeros (C₅H₁₂O) J.T. Baker. T.E. = 138 °C, P.M. = 88.15 g/mol, ρ_{20° = 0.815 g/ml.

Acetona (CH₃COCH₃) J.T. Baker T.E. = 56 °C, P.M. = 58.08 g/mol, ρ_{20° = 0.784 g/ml.

Agua desionizada (H₂O). T.E. = 100 °C, P.M. = 18 g/mol, ρ_{25° = 1 g/ml.

3.2.2 Sólidos

Cloruro de cromo anhidro (CrCl₃) Aldrich 98 %. T.F. = 1152 °C, P.M. = 158.3 g/mol. Es un sólido violeta, higroscópico, insoluble en agua, metanol y etanol.

Ciclám, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (C₁₀H₂₄N₄) Aldrich 98%. T.F. = 184 - 186 °C, P.M. = 200.3 g/mol. Es un sólido blanco, higroscópico, soluble en agua, etanol, metanol y acetonitrilo.

Zinc granulado (Zn) Aldich 98%. T.F. = 692.7 °C, P.M. = 64.4 g/mol.

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

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

TCNQ, 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano (C₁₂H₄N₄) Aldrich 98%. T.F. = 290 °C, P.M. = 204.2 g/mol. Es un sólido verde, soluble en acetonitrilo, metanol y etanol.

TCNE, 1,1,2,2-tetracianoetileno (C_6N_4) Aldrich 98%. T.F. = 199 °C, P.M. = 128.1 g/mol. Es un sólido blanco, soluble en metanol, benceno, tolueno y éter.

3.3 Síntesis de los precursores

3.3.1 Síntesis de cloruro de *trans*-dicloro-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl.

La síntesis de este compuesto se realizó de acuerdo a procedimientos ya publicados, modificando el tiempo de reacción [134]. Se disolvieron 2.22 g (11.08 mmol) de ciclam en 420 ml de etanol seco. Se colocaron 1.50 g (9.47 mmol) de CrCl₃ junto a 4 g de amalgama de Zn/Hg dentro de un dedal en un Soxhlet. El sistema se dejó a reflujo durante 192 h bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción mostraba inicialmente un color púrpura y al finalizar la reacción mostraba gran cantidad de precipitado color grisáceo. La mezcla se enfrió y posteriormente se filtró, recuperándose un precipitado de color gris-rosáceo, correspondiente al compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl. Anál. Calc. para *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl ($CrC_{10}H_{24}N_4Cl_3$): C, 33.48; H, 6.74; N, 15.62. Encontrado: C, 34.24; H, 6.12; N, 15.13. Rend. 30.21%.

3.3.2 Síntesis de cloruro de *trans*-diacu-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)₂]Cl₃.

Se disolvieron 2.87 g (8 mmol) de *cis*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl en 410 ml de H₂O. Esta disolución de color púrpura se mantuvo bajo atmósfera de N₂ y en reflujo por 7 días. Al cabo de este tiempo, la disolución presentaba un color naranja-rojizo. Se dejó enfriar el sistema y posteriormente se filtró. El filtrado de color rojo intenso se concentró a la décima parte de su volumen y se dejó evaporar hasta obtener un sólido de color rojo-naranja. Anál. Calc. C, 30.43; H, 7.15; N, 14.19. Encontrado: C, 30.93; H, 6.44; N, 13.72. Rend. 67.35%.

3.3.3 Síntesis de 7,7,8,8-tetracianoquinodimetanato de litio: LiTCNQ.

Fue sintetizado de acuerdo a la técnica reportada por Melby y colaboradores [41]. 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_2 y mantenido a reflujo por un lapso de 40 min. El precipitado morado oscuro se filtró, se lavó con acetonitrilo y se recuperó. Anál. Calc. para LiTCNQ ($LiC_{12}H_4N_4$): C, 68.26; H, 1.91; N, 26.54. Encontrado: C, 67.21; H, 1.74; N, 25.59. Rend. 79.30%.

3.3.4 Síntesis de 1,1,2,2-tetracianoetilenato de litio: LiTCNE.

Se preparó de acuerdo al método de Webster y colaboradores [48]. Se disolvieron 2 g (0.015 mol) de TCNE en 80 ml de éter seco, luego se disolvieron 1.8 g (0.013 mol) de Lil en 4 ml de acetonitrilo. Se agregó la disolución de Lil a la disolución del TCNE en un matraz, al entrar en contacto ambas disoluciones, se observa un cambio súbito de color desde transparente hacia morado oscuro. La mezcla de reacción fue dejada en agitación bajo atmósfera de N_2 por un tiempo de 1.25 h. Se filtró y se recuperó un precipitado morado-verdoso oscuro que se lavó con éter y acetonitrilo. Anál. Calc. para LiTCNE (LiC_6N_4): C, 53.37; N, 41.49. Encontrado: C, 51.44; N, 39.17. Rend. 32.70%.

3.3.5 Síntesis de cloruro de *trans*-hidroxoacuo-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III) monohidratado: *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)(OH)]Cl₂·H₂O.

trans-[Cr(ciclam)(H₂O)(OH)]Cl₂ fue preparado disolviendo 1.48 g (7 mmol) de ligante ciclam en 300 ml de etanol seco. Posteriormente se añadieron 1 g (7 mmol) de CrCl₃ 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. Pasado este tiempo, se enfrió la mezcla de reacción en hielo y luego se filtró. Se recuperó el filtrado color púrpura rojizo y se dejó en reposo a temperatura ambiente por 6 meses. Al cabo de este tiempo, en el fondo del matraz se observaba la presencia de cristales color naranja junto a cristales color púrpura. Se recuperaron los cristales color naranja y se lavaron con metanol frío. Anál. Calc. ($CrC_{10}H_{29}N_4Cl_2O_3$) (%): C, 31.92; H, 7.77; N, 14.89; encontrado: C, 31.59; H, 6.74; N, 14.98. Rend. 26.51%.

3.4 Síntesis de los nuevos compuestos

3.4.1 Síntesis de 7,7,8,8-tetracianoquinodimetanato de *trans*-dicloro-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III) monohidratado: *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ·H₂O.

Se llevó a cabo la síntesis de este compuesto de acuerdo a la técnica reportada por León-Gómez [139]. Se disolvieron 0.7644 g (4 mmol) de LiTCNQ en 150 ml de una mezcla 2:1 de acetonitrilo/metanol. Posteriormente, fueron disueltos 0.6494 g (2mmol) de *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)₂]Cl₃ en la mínima cantidad de agua, formando una disolución color naranja-rojizo. A esta disolución, se le añadieron dos gotas de disolución a reflujo de LiOH concentrado, no habiendo cambio aparente en el color original de la disolución. Luego, se agregó esta disolución dentro de un matraz y tras ésta, se añadió la disolución de LiTCNQ. El sistema se purgó con N₂ y se mantuvo a reflujo durante 4 h. Después de este tiempo, la mezcla de reacción, originalmente de color verde bandera, presentaba un color azul eléctrico. Se dejó enfriar el sistema y luego se filtró, obteniéndose un precipitado color morado oscuro, el cual fue lavado sucesivamente con acetonitrilo, etanol y agua. Anál. Calc. para *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ·H₂O (CrC₁₀H₂₄N₄Cl₃): C, 48.44; H, 5.35 N, 20.54. Encontrado: C, 49.72; H, 5.20; N, 20.73. Rend. 63.10%.

3.4.2 Síntesis de 7,7,8,8-tetracianoquinodimetanato de *trans*-hidroxocloro-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ.

Con el fin de reproducir al compuesto *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂]Cl se llevó a cabo una síntesis muy similar a la técnica empleada para la obtención de dicho compuesto. Se disolvieron 0.35 g (0.87 mmol) de *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)₂]Cl₃ en la mínima cantidad de agua, formando una disolución color rojo carmín. A esta disolución se le añadieron 3 gotas de disolución concentrada de LiOH hirviendo. Se disolvieron 0.412 g (0.1.95 mmol) de LiTCNQ en 81 ml de una mezcla de acetonitrilo/metanol (2:1), formando una disolución color verde bandera intenso. Se añadió la disolución de *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)₂]Cl₃ en un matraz, a la cual se le añadió seguidamente la de LiTCNQ. Al entrar ambas en contacto, se observó la formación de una suspensión color morado. Se purgó el sistema con N₂ y se dejó a reflujo por un tiempo de 5.5 h, no observándose cambio aparente en el color de la mezcla de reacción. Se dejó enfriar la mezcla y posteriormente se filtró. El filtrado de las aguas madre se recuperó en una cápsula de porcelana y se dejó en reposo durante 15 días, al cabo de los cuales se formaron cristales color morado oscuro que mostraban destellos rojos brillantes. Estos cristales se lavaron con agua y se

llevaron para su estudio por difracción de Rayos-X, lo cual confirmó que se trataba del compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ. Anál. Calc. para *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ (CrC₂₂H₂₉N₈ClO): C, 51.92; H, 5.74 N, 22.02. Encontrado: C, 52.54; H, 5.17; N, 21.64. Rend. 64.25%.

3.4.3 Síntesis de di-7,7,8,8-tetracianoquinodimetanato de *trans*-hidroxocloro-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ₂.

De la reacción de síntesis de *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ descrita anteriormente, se obtuvo, además, un precipitado color verde oscuro, el cual se lavó con acetonitrilo, etanol y agua. Posteriormente, este precipitado verde se purificó disolviéndolo en 600 ml de acetonitrilo, dejándolo en agitación durante 10 min. La disolución se llevó a filtrar, obteniéndose un filtrado color verde, el cual se llevó a sequedad, recuperándose un sólido color verde intenso. El compuesto se recrystalizó en acetonitrilo, sin embargo, los cristales obtenidos no fueron aptos para la difracción de Rayos-X de monocristal. Los resultados de los análisis de este material, indican que se trata del compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ₂, el cual tendría a una molécula de TCNQ neutra en su estructura molecular. Anál. Calc. para *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ₂ (CrC₂₂H₂₉N₈ClO): C, 57.26; H, 4.66 N, 23.57. Encontrado: C, 57.20; H, 4.74; N, 23.33. Rend. 23.63%.

3.4.4 Síntesis de hidróxido de *trans*-bis(4-dicianometil benzoato de metilo)-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH.

La obtención de este compuesto se llevó a cabo empleando una variación de la técnica empleada para la síntesis de *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂]Cl. Se disolvieron 1.30 g (3.29 mmol) de *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)₂]Cl₃ en la mínima cantidad de agua, formando una disolución color naranja-rojiza, la cual fue depositada en un tubo de ensaye. A esta disolución, se añadieron 3 gotas de disolución concentrada hirviendo de LiOH. Posteriormente, se disolvieron 1.53 g (7.24 mmol) de LiTCNQ en 300 ml de una mezcla de acetonitrilo/metanol (2:1), produciendo una disolución color verde intenso. Esta disolución fue añadida a la de *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)₂]Cl₃ dentro del tubo de ensaye a través de las paredes del tubo de manera muy cuidadosa, de tal forma que ambas entraran en contacto suavemente. Al entrar en contacto ambas disoluciones, se observa la formación inmediata de un precipitado color morado, el cual, queda suspendido en la

interfase entre ambas disoluciones. Así, en el tubo podían observarse tres fases claramente distinguibles: la del fondo color naranja-rojo, la de en medio de color morado y la superior de color verde intenso. El sistema quedó entonces bajo condiciones ambientales permitiendo que los disolventes se evaporaran lentamente. Al cabo de tres meses, cuando ya había evaporado tres cuartas partes del disolvente, se recuperó este compuesto color verde, el cual se lavó con agua y acetonitrilo y finalmente se recuperó. Anál. Calc. para *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH (CrC₃₂H₃₉N₈O₅): C, 57.56; H, 5.89 N, 16.78. Encontrado: C, 56.52; H, 5.54; N, 16.35. Rend. 67.38%

3.4.5 Síntesis de 1,2,2-tricianoetenolato de *trans*-dicloro-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA.

Se disolvieron 0.5 g de (1.5 mmol) *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)₂]Cl₃ en 25 ml de acetonitrilo, solubilizándose una parte del compuesto, siendo de color rosa-naranja la disolución obtenida. Posteriormente, fueron disueltos 0.378 g (3 mmol) de LiTCNE en 25 ml de acetonitrilo, el cual formó una disolución de color azul-verde oscuro. Se agregó la disolución de *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)₂]Cl₃ dentro de un matraz y seguidamente se añadió la disolución de LiTCNE. Al entrar en contacto ambas disoluciones, la mezcla resultante mostró un color naranja-pardo. El sistema fue purgado con N₂ y se mantuvo a reflujo por 24 h. Después de este lapso, la mezcla de reacción presentaba un color café-rojizo. Entonces, el sistema se dejó enfriar y luego, se filtró, recuperándose un precipitado de color café intenso, a la vez que un filtrado de color pardo-rojizo. Este filtrado se llevó a sequedad, recuperándose un sólido color café-rojizo, el cual se lavó con alcohol amílico y se recristalizó con acetona. Al cabo de tres semanas, se obtuvieron cristales alargados de color café-rojizo, los cuales fueron recuperados. Anál. Calc. para *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA (CrC₁₅H₂₄N₇Cl₂O) (%): C, 40.82; H, 5.48; N, 22.22; encontrado: C, 39.56; H, 5.20; N, 22.22. Rend. 45.21%.

3.4.6 Síntesis de 1,1,2,3,3-pentacianopropilenato de *trans*-dicloro-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP.

Fueron disueltos 0.4 g (1,1 mmol) de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl en 35 ml de acetoneitrilo, en el cual se disolvió una parte del reactivo. Seguidamente, se agregaron 0.3012 g (2.2 mmol) de LiTCNE en 20 ml de acetoneitrilo. Se añadió la disolución de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl dentro de un matraz y después se vertió sobre esta, la disolución de LiTCNE. La mezcla resultante fue de color pardo claro. El

sistema se purgó con N₂ y fue mantenido a reflujo durante un lapso de 24 h. Después de este tiempo, la mezcla de reacción mostraba un color café oscuro, más intenso que el color inicial. El sistema se dejó enfriar y luego fue filtrado, recuperándose un precipitado color café claro y un filtrado color café. Al cabo de cuatro semanas, este filtrado produjo cristales de color café intenso, los cuales se recuperaron. Anál. Calc. (CrC₁₈H₂₄N₉Cl₂) (%): C, 44.18; H, 4.94; N, 25.76; encontrado: C, 42.60; H, 4.99; N, 25.59. Rend. 30.85%.

3.4.7 Síntesis cristalina de cloruro de *trans*-dicloro-(1,4,8,11 tetraazaciclotetradecano)cromo(III): *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl.

Se sintetizó este compuesto haciendo algunas modificaciones a la técnica reportada [136]. Se colocaron 3 g de amalgama de Zn/Hg junto con 1 g. de CrCl₃ dentro de un dedal al interior de un dispositivo Soxhlet. se disolvieron 1.48 g. de ciclam en 300 ml. de etanol seco en un matraz conectado al dispositivo Soxhlet. Se purgó el sistema con N₂ y se dejó a reflujo, cuando la disolución de cromo color verde formada en el dispositivo Soxhlet cayó al interior del matraz entrando en contacto con la de ciclam, se formó de inmediato una disolución color púrpura. El sistema quedó a reflujo durante un tiempo de 72 h. Se filtraron las aguas madre, recuperándose un precipitado color gris-rosáceo, junto con un sólido rosado-púrpura de apariencia cristalina en menor cantidad. El precipitado recuperado se lavó con etanol. Posteriormente, se agregó una pequeña cantidad de este precipitado sobre un papel filtro en un embudo Buchner y se le añadieron 30 ml. de metanol hirviendo, el filtrado obtenido se recuperó y se concentró a 20 ml. El filtrado concentrado se dejó en el refrigerador a evaporación lenta, obteniéndose al cabo de una semana cristales de forma prismático color rosado, que fueron recuperados con el fin de estudiar su fotomagnetización.

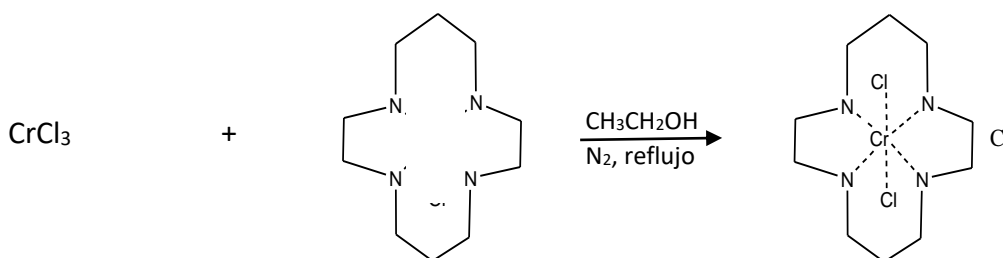
CAPÍTULO 4

Resultados y discusión

4.1 Caracterización química de los precursores

4.1.1 Cloruro de *trans*-dicloro-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl.

La reacción entre CrCl₃ y el ligante ciclam en etanol bajo atmósfera de N₂ produjo dos compuestos: un filtrado color púrpura que corresponde al isómero *cis*, siendo el producto cinético de esta reacción y un precipitado color gris-rosáceo fotocromico, insoluble en etanol, que corresponde al isómero *trans*, siendo éste el producto termodinámico. Al dejar la reacción en reflujo durante un tiempo más prolongado, el isómero *trans* se obtiene con un mayor rendimiento. Este compuesto se recristalizó con 1M de HCl, obteniéndose en forma de cristales alargados rosados. El análisis elemental de este compuesto ajustó muy bien con el análisis teórico. Anál. Calc. para *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl (CrC₁₀H₂₄N₄Cl₃): C, 33.48; H, 6.74; N, 15.62. Encontrado: C, 34.24; H, 6.12; N, 15.13.



Espectro de Infrarrojo

El espectro de IR de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl mostró las bandas características de este compuesto, las cuales coincidieron con lo reportado.

En la tabla 10 se muestran estas bandas, así como sus asignaciones correspondientes.

Tabla 10. Bandas características del espectro IR de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl

Número de onda cm ⁻¹	Modo de vibración
3160	$\nu(\text{N-H})$
2954 – 2869	$\nu(\text{C-H}_2)$
1457, 1441	$\delta_{\text{bend}}(\text{C-H}_2)$
1381	$\delta_{\text{scis}}(\text{C-H}_2)$
1090 – 1010	$\delta_{\text{twis}}(\text{C-H}_2)$

Espectro electrónico de absorción

Se determinó el espectro UV-Visible de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl en estado sólido por transmitancia a 298 K. El espectro mostró dos bandas anchas. La banda de menor energía localizada en 567 nm atribuible a la transición ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ y la banda de mayor energía centrada en 410 nm, que presentó, además, un hombro en 376 nm, fue asignada a la transición ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$.

Adicionalmente, se pudieron observar tres bandas de intensidad mucho menor localizadas en 680, 692 y 706 nm debidas a las transiciones doblemente prohibidas ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ y ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$. El desdoblamiento de las bandas de absorción del espectro de este compuesto es atribuible a la distorsión de la geometría octaédrica. Las bandas encontradas en este trabajo coincidieron con lo reportado.

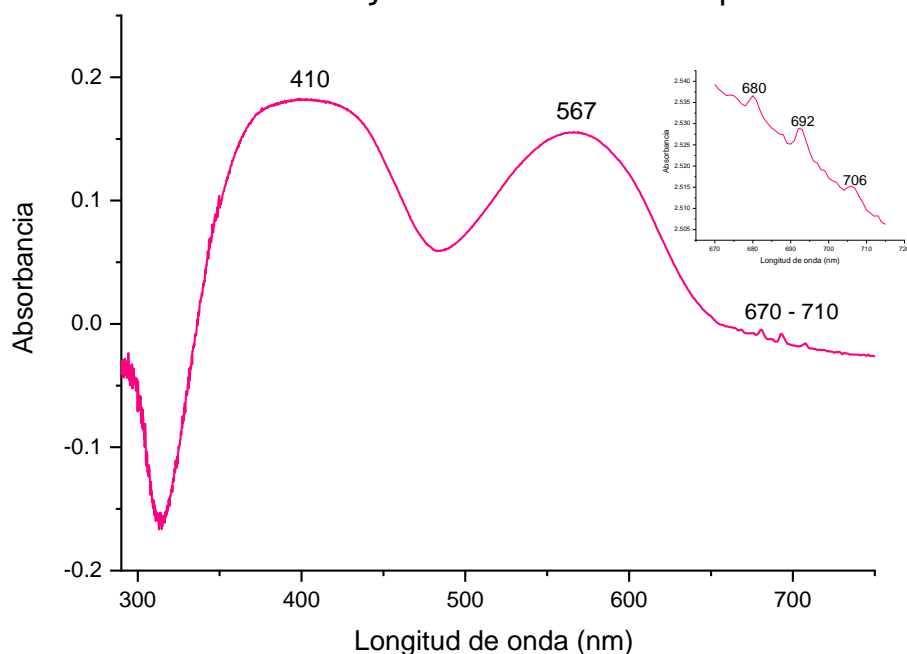
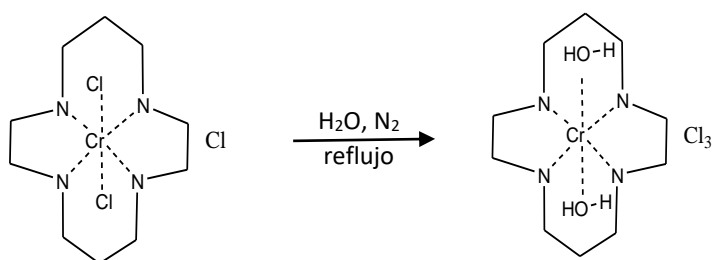


Fig. 55 Espectro electrónico de absorción de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl, la región ampliada muestra las bandas debidas a las transiciones prohibidas

4.1.2 Cloruro de *trans*-diacuo-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)₂]Cl₃.

Este compuesto fue sintetizado a partir de *cis*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl disuelto en agua y puesto a reflujo bajo atmósfera de N₂ durante 7 días. Después de este tiempo, la disolución se tornó color naranja-rojiza, la cual se llevó a sequedad, obteniéndose un sólido color naranja-rojizo que, al ser lavado con metanol, se recupera en el filtrado, dejando un precipitado color púrpura correspondiente al compuesto *cis* que no reaccionó. El análisis elemental de este compuesto ajustó muy bien con el análisis teórico esperado para *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)₂]Cl₃ (CrC₁₀H₂₄N₄Cl₃). Anál. Calc.: C, 30.43; H, 7.15; N, 14.19. Encontrado: C, 30.93; H, 6.44; N, 13.72.



Espectro de Infrarrojo

En la tabla 11 se muestran las bandas características de *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)₂]Cl₃, así como sus asignaciones correspondientes.

Tabla 11. Bandas características del espectro IR de *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)₂]Cl₃

Número de onda cm ⁻¹)	Modo de vibración
3457, 3387	$\nu(\text{O-H})$
3206, 3155	$\nu(\text{N-H})$
2931, 2869	$\nu(\text{C-H}_2)$
1640	$\delta_{\text{bend}}(\text{H-O-H})$
1456, 1429	$\delta_{\text{bend}}(\text{C-H}_2)$
1322, 1302	$\delta_{\text{scis}}(\text{C-H}_2)$
1264, 1242	$\delta_{\text{wag}}(\text{C-H}_2)$
1093 – 1011	$\delta_{\text{twis}}(\text{C-H}_2)$
881 – 802	$\delta_{\text{rock}}(\text{C-H}_2)$

Espectro electrónico de absorción

El espectro UV-Visible de *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)₂]Cl₃ se determinó en estado sólido por transmitancia a 298 K. Al espectro experimental obtenido directamente de la medición se le sustrajo la línea base, con el fin de ver en mayor detalle las bandas de absorción. El espectro mostró dos bandas anchas. La banda de menor energía localizada en 541 nm atribuible a la transición ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, al ser desconvolucionada muestra dos bandas centradas en 513 y 554 nm. Mientras que la banda de menor energía, asignada a la transición ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, muestra dos componentes bien separadas localizadas en 368 y 415 nm. Este desdoblamiento de las bandas de absorción en este compuesto se atribuye a una fuerte desviación de la simetría O_h en el entorno del Cr(III). Por otra parte, no se observaron las bandas debidas a las transiciones doblemente prohibidas.

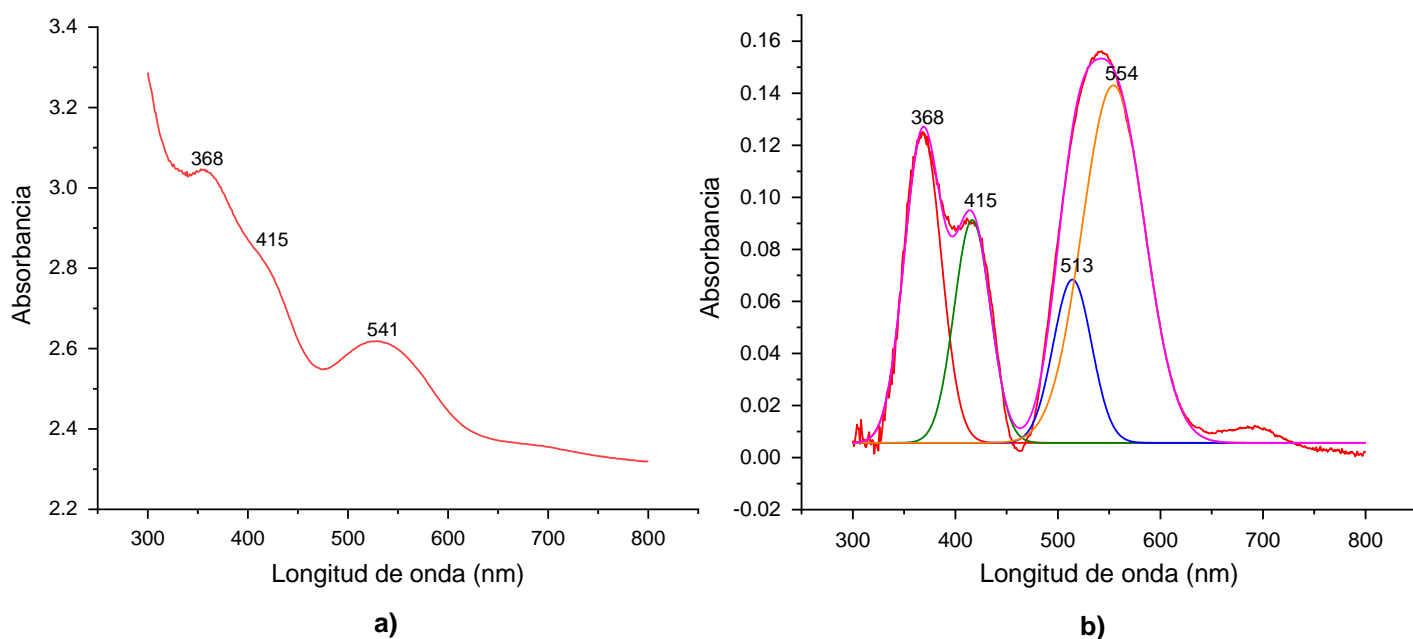
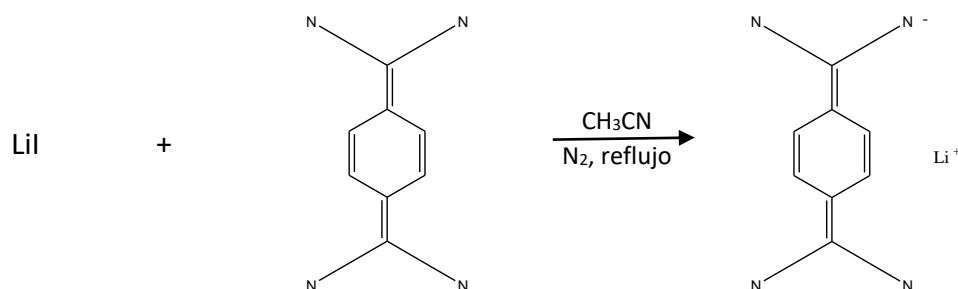


Fig. 56 Espectro electrónico de absorción de *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)₂]Cl₃; a) no sustraído, b) sustraído y desconvolucionado

4.1.3 7,7,8,8-tetracianoquinodimetanato de litio: LiTCNQ

La sal de LiTCNQ fue sintetizada de acuerdo al método de Melby y colaboradores [41]. El compuesto, color morado oscuro, fue lavado con acetonitrilo. El análisis elemental ajustó muy bien con el esperado. Anál. Calc. para LiTCNQ (LiC₁₂H₄N₄): C, 68.26; H, 1.91; N, 26.54. Encontrado: C, 67.21; H, 1.74; N, 25.59.



Espectro de Infrarrojo

El espectro de IR de LiTCNQ mostró las bandas características de este compuesto debidas al anión radical TCNQ^{•-}. En la tabla 12 se muestran las bandas, así como sus asignaciones correspondientes.

Tabla 12. Bandas características del espectro IR de LiTCNQ

Número de onda cm ⁻¹)	Modo de vibración
2208, 2180	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
1580, 1510	$\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom}})$
1347	$\delta_{\text{bend}}(\text{C-H})$
828	$\delta_{\text{oop}}(\text{C-H})$

Espectro electrónico de absorción

El espectro UV-Visible de la sal de LiTCNQ se determinó en estado sólido por transmitancia a 298 K. El espectro mostró dos bandas anchas de absorción debidas a transiciones intramoleculares del anión radical TCNQ^{•-}. La banda de menor energía centrada en 604 nm mostró un pequeño hombro en 705 nm, atribuible a la transición $1^2\text{B}_{2g} \rightarrow 1^2\text{B}_{3u}$ ($D_0 \rightarrow D_1$). La banda de mayor energía, que presentó un ancho menor al de la banda en 604 nm, se localizó en 360 nm mostrando un hombro en 402 nm. Esta banda es asignada a la transición $1^2\text{B}_{2g} \rightarrow 2^2\text{B}_{3u}$ ($D_0 \rightarrow D_2$). Las bandas de este compuesto fueron coincidentes de acuerdo a lo reportado en la literatura [137].

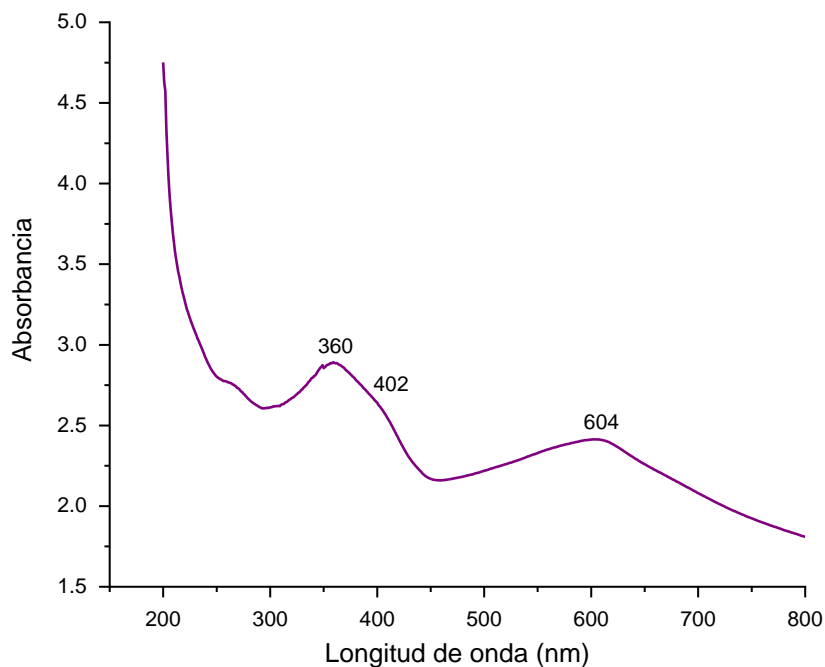
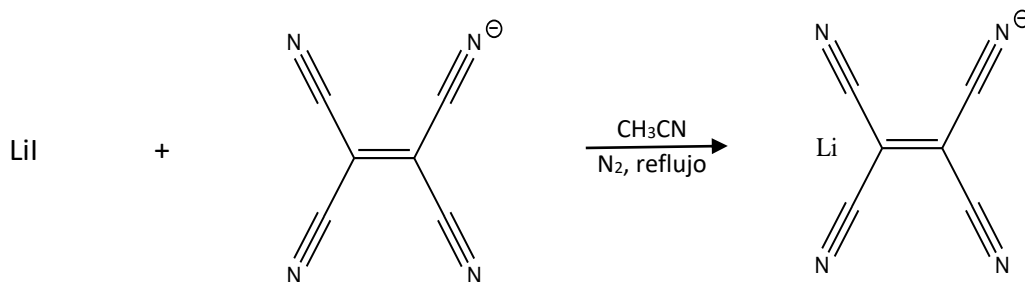


Fig. 57 Espectro electrónico de absorción de LiTCNQ

4.1.4 1,1,2,2-tetracianoetilenato de litio: LiTCNE

Este compuesto fue sintetizado de acuerdo al método reportado por Webster y colaboradores [48]. El producto obtenido, un sólido color azul oscuro fue lavado con éter seco. El análisis elemental del compuesto fue concordante con el esperado. Anál. Calc. para LiTCNE (LiC_6N_4): C, 53.37; N, 41.49. Encontrado: C, 51.44; N, 39.17.



Espectro de Infrarrojo

El espectro de IR de LiTCNE mostró las bandas características de este compuesto debidas al anión radical TCNE⁻. Adicionalmente, se observaron bandas en 2243 y 1367 cm^{-1} debidas a la especie pentacianopropileno (PCP) [138], indicando así la formación de esta especie en pequeñas cantidades. En la tabla 13 se muestran las bandas, así como sus asignaciones correspondientes.

Tabla 13. Bandas características del espectro IR de LiTCNE

Número de onda cm^{-1}	Modo de vibración
2218, 2172	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
1607	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1199, 972	$\nu(\text{C}-\text{C})$
2243	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (PCP)
1367	$\nu(\text{C}-\text{C})$ (PCP)

Espectro electrónico de absorción

El espectro UV-Visible de la sal de LiTCNE se determinó en estado sólido por transmitancia a 298 K. El espectro exhibió dos bandas anchas centradas en 299 y 310 nm. Ambas bandas son atribuibles a transiciones intramoleculares $\Pi \rightarrow \Pi^*$ del anión radical TCNE $^-$ y concuerdan con lo reportado para otros compuestos basados en el TCNE $^-$.

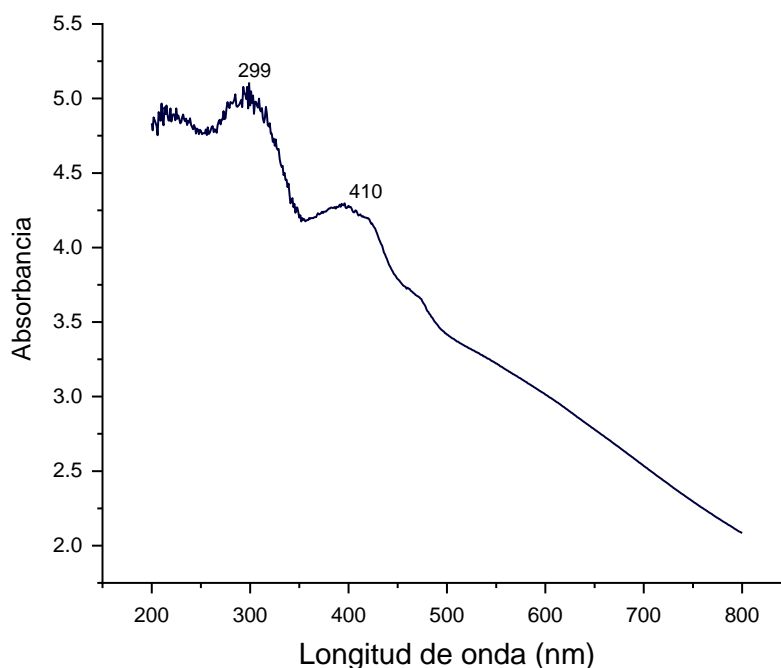
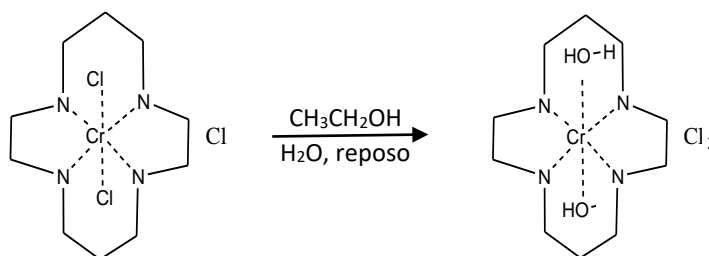


Fig. 58 Espectro electrónico de absorción de LiTCNE

4.1.5 Dicloruro de *trans*-hidroxoacuo-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)(OH)]Cl₂·H₂O

De las aguas madre de la reacción de síntesis en etanol de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl, dejadas en reposo durante 6 meses, se logró aislar en forma cristalina el compuesto *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)(OH)]Cl₂·H₂O, el cual es un intermediario de la reacción de hidrólisis del compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl. El compuesto fue obtenido en forma de cristales color naranja, los cuales fueron lavados con metanol frío y llevados para su estudio por difracción de rayos-X de monocristal. El análisis elemental ajustó muy bien para el análisis esperado de *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)(OH)]Cl₂·H₂O Anál. Calc. (CrC₁₀H₂₉N₄Cl₂O₃) (%): C, 31.92; H, 7.77; N, 14.89; encontrado: C, 31.59; H, 6.74; N, 14.98.



Espectro de Infrarrojo

Las bandas del espectro de IR de *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)(OH)]Cl₂·H₂O, así como sus asignaciones están enumeradas en la tabla 14.

Tabla 14. Bandas características del espectro IR de *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)(OH)]Cl₂·H₂O

Número de onda cm ⁻¹	Modo de vibración
3538, 3458	ν(O-H)
3112	ν(N-H)
2967, 2868	ν(C-H ₂)
1624	δ _{bend} (H-O-H)
1455, 1429	δ _{bend} (C-H ₂)
1341, 1310	δ _{scis} (C-H ₂)
1251	δ _{wag} (C-H ₂)
1126 – 991	δ _{twis} (C-H ₂)
897 – 801	δ _{rock} (C-H ₂)

Espectro electrónico de absorción

El espectro UV-Visible de *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)(OH)]Cl₂·H₂O se determinó en estado sólido por transmitancia a 298 K. Al espectro obtenido directamente de la medición se le sustrajo la línea base con el fin de ver en mayor detalle las bandas de absorción. El espectro exhibió dos bandas anchas. La banda de menor energía centrada en 500 nm fue asignada a la transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$. La deconvolución de esta banda muestra estar constituida por dos bandas localizadas en 493 y 539 nm. La banda de mayor energía muestra dos componentes localizadas en 355 y 415 nm, esta banda fue atribuible a la transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$. El desdoblamiento de las bandas de absorción del espectro de este compuesto es indicativo de una distorsión de la geometría octaédrica en torno al ión de Cr³⁺, lo cual pudo comprobarse a partir de la estructura cristalina obtenida por difracción de Rayos-X. Las distancias ecuatoriales Cr-N de los nitrógenos del ciclam fueron de 2.065 y 2.072 Å, mientras que las distancias axiales Cr-O del H₂O y el OH fueron de 1.977 Å, evidenciando así la presencia de una distorsión rómbica. Por otra parte, las bandas debidas a las transiciones doblemente prohibidas no fueron visibles en el espectro de este compuesto.

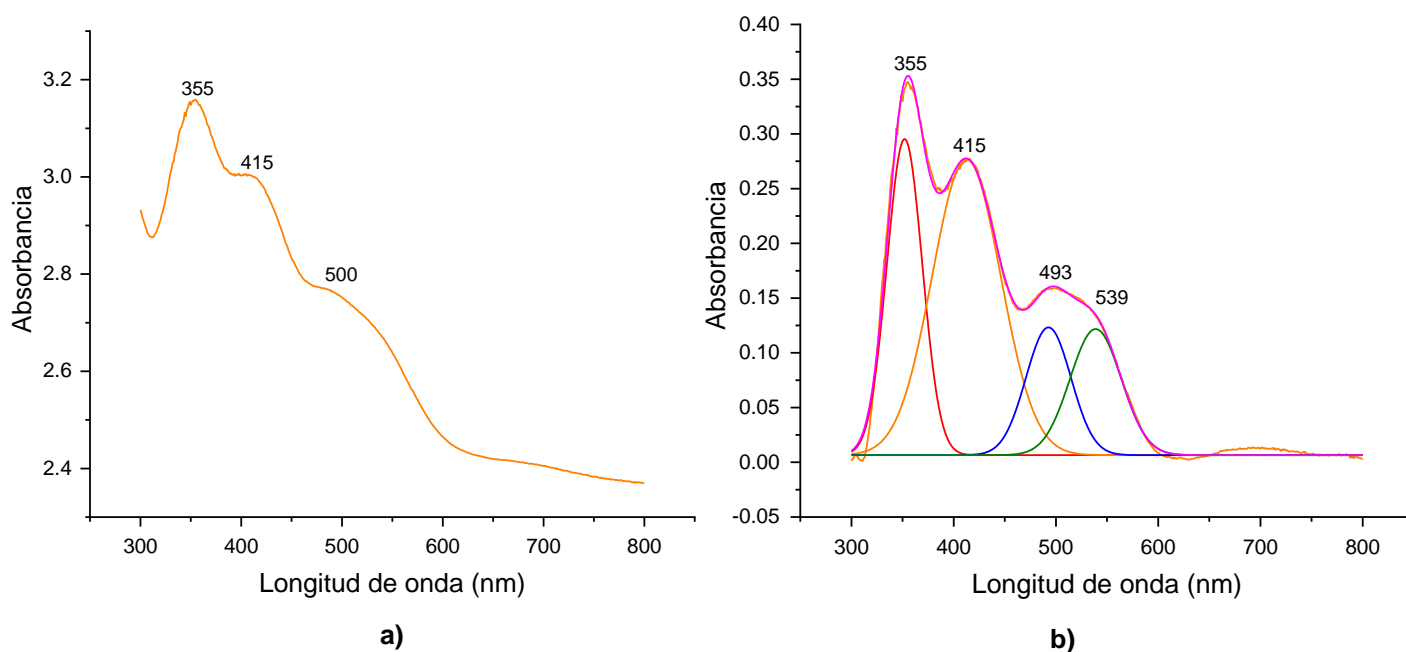


Fig. 59 Espectro electrónico de absorción de *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)(OH)]Cl₂·H₂O; a) no sustraído, b) sustraído y desconvolucionado

Difracción de Rayos-X de monocristal

Los cristales del compuesto *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)(OH)]Cl₂·H₂O fueron estudiados por difracción de Rayos-X, de lo cual pudo resolverse satisfactoriamente su estructura cristalina. Los datos cristalográficos correspondientes a la estructura se muestran en la tabla 15.

La estructura cristalina mostró que el átomo de cromo se encuentra hexacoordinado al ciclam, junto una molécula de agua y un ion oxhidrilo. Las distancias ecuatoriales entre el cromo y los átomos de nitrógeno del ciclam fueron de 2.065 y 2.072 Å, mientras que las distancias axiales entre el cromo y los átomos de oxígeno del agua y el oxhidrilo fueron de 1.977 Å. Estas diferencias evidenciaron una distorsión rómbica de la geometría octaédrica en torno al átomo de cromo. El acomodo supramolecular de las moléculas del complejo muestra que las unidades de *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)(OH)]²⁺ forman apilamientos entre ellas que crecen en la dirección del eje *b*, interaccionando entre sí por medio de puentes de hidrógeno entre las moléculas de H₂O y OH⁻ coordinadas al metal. Las interacciones supramoleculares de la red cristalina se extienden hasta los puentes de hidrógeno formados entre los átomos de Cl⁻, las aminas del ciclam y las moléculas de agua. Asimismo, se observan interacciones C-H a través de los átomos de Cl⁻, las cuales juegan un papel menor en la conectividad supramolecular del cristal.

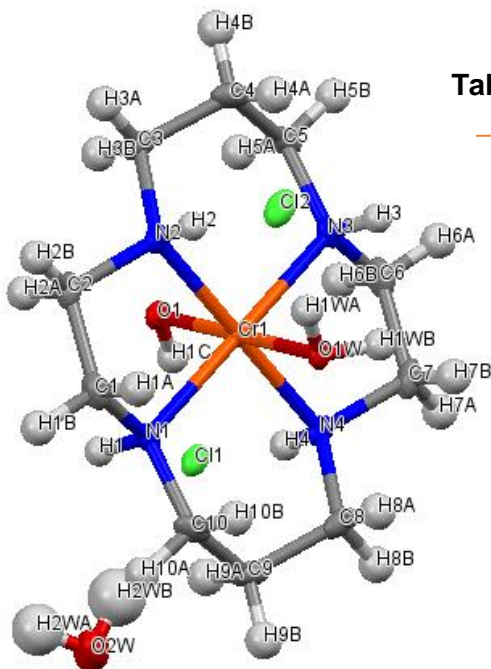


Tabla 15. Datos cristalográficos de *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)(OH)]Cl₂·H₂O

Temperatura	130 K
Fórmula	CrC ₁₀ H ₂₉ N ₄ Cl ₂ O ₃
Peso fórmula	441.3
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P b c a
Parámetros de celda	a = 16.5983 α = 90 b = 11.8901 β = 90 c = 16.6146 γ = 90
Volumen de celda	3279 Å ³
Índices R finales	R ₁ = 0.0381 wR ₂ = 0.0749

Fig. 60 Unidad asimétrica de *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)(OH)]Cl₂·H₂O

Tabla 16. Distancias y ángulos de enlace seleccionados de la estructura *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)(OH)]Cl₂·H₂O

	Distancia (Å)
Cr(1) – O(1)	1.977
Cr(1) – O(1W)	1.977
Cr(1) – N(3)	2.062
Cr(1) – N(1)	2.065
Cr(1) – N(2)	2.071
Cr(1) – N(4)	2.072
C(1) – C(2)	1.516
C(2) – N(2)	1.490
C(3) – N(2)	1.483
C(3) – C(4)	1.520
C(4) – C(5)	1.522
C(5) – N(3)	1.488
C(6) – N(3)	1.484
C(6) – C(7)	1.517
C(7) – N(4)	1.493
C(10) – N(1)	1.487
	Ángulo (°)
O(1) – Cr(1) – O(1W)	179.80
O(1) – Cr(1) – N(3)	88.12
O(1W) – Cr(1) – N(3)	92.05
O(1) – Cr(1) – N(1)	91.84
O(1W) – Cr(1) – N(1)	88.00
N(3) – Cr(1) – N(1)	179.95
O(1) – Cr(1) – N(2)	90.79
O(1W) – Cr(1) – N(2)	89.30
N(3) – Cr(1) – N(2)	94.69

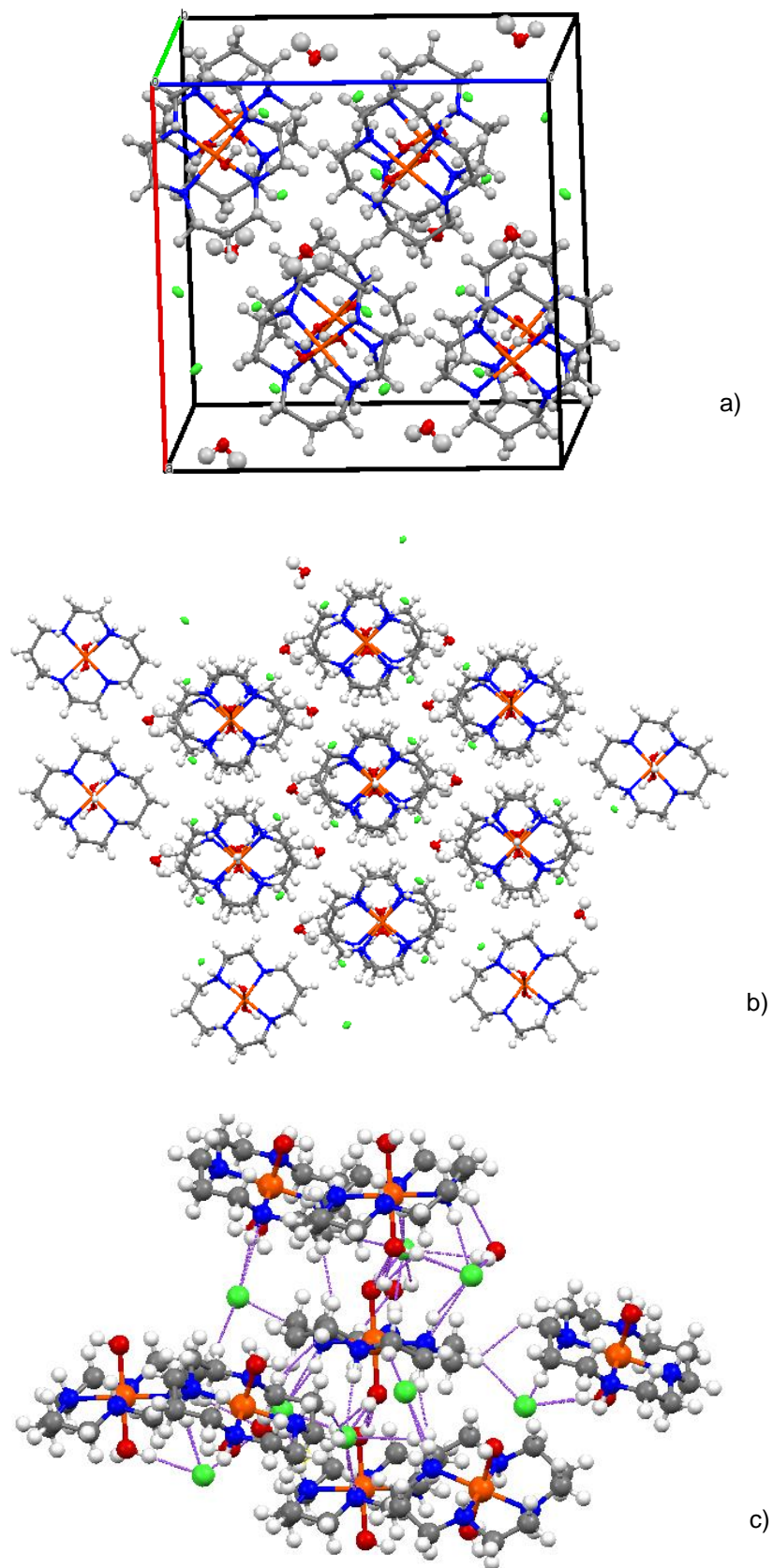


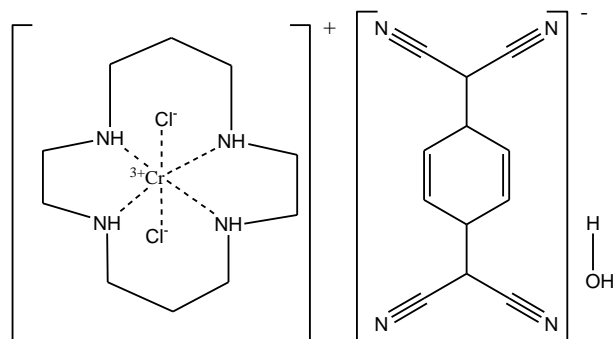
Fig. 61 a) Estructura cristalina de $\text{trans-[Cr(ciclam)(H}_2\text{O)(OH)]Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. a) Celda unidad; b) vista en dirección del eje b; c) interacciones intermoleculares.

4.2 Caracterización química, estructural y propiedades físicas de los nuevos compuestos estudiados

En esta sección se presentan los resultados de los estudios que permitieron confirmar la pureza, composición elemental, estructura molecular y cristalina, así como las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de los compuestos estudiados.

4.2.1 7,7,8,8-tetracianoquinodimetanato de *trans*-dicloro-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III) monohidratado: *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ·H₂O.

Este compuesto pudo obtenerse nuevamente de acuerdo a la técnica reportada por nuestro grupo de investigación [139]. El compuesto, color morado oscuro fue aislado y caracterizado, lo cual permitió confirmar su pureza. El análisis elemental del compuesto fue concordante con el esperado. Anál. Calc. para *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ·H₂O (CrC₁₀H₂₄N₄Cl₃): C, 48.44; H, 5.35 N, 20.54. Encontrado: C, 49.72; H, 5.20; N, 20.73.



4.2.1.1 Espectro de Infrarrojo

El espectro de IR de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ·H₂O exhibió las bandas características de este compuesto. Dichas bandas, así como sus asignaciones están enumeradas en la tabla 17.

Tabla 17. Bandas características del espectro IR de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ·H₂O

Número de onda cm ⁻¹)	Modo de vibración
3531	$\nu(\text{O-H})$
3210	$\nu(\text{N-H})$
2946 – 2878	$\nu(\text{C-H}_2)$
2175, 2166	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
1575	$\nu(\text{C=C})$
1338 – 1306	$\delta_{\text{scis}}(\text{C-H}_2)$
823	$\delta_{\text{rock}}(\text{C-H}_2)$

4.2.1.2 Espectro electrónico de emisión.

El espectro de emisión de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ·H₂O se determinó en estado sólido, excitando la muestra con una $\lambda = 532$ nm de un láser de YAG-Nd a 17 K. El espectro exhibió una banda ancha de emisión centrada en 840 nm. Esta banda fue atribuible a la emisión desde el primer nivel permitido por espín $^4\text{T}_{2g}$ hacia el nivel basal $^4\text{A}_{2g}$ del Cr(III). La absorción desde el nivel basal $^4\text{A}_{2g}$ hacia el nivel $^4\text{T}_{2g}$ ocurre a energías alrededor de 580 nm en los complejos de la familia *trans*-[Cr(ciclam)X₂]X. Así, la emisión de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ·H₂O exhibe un desplazamiento de Stokes. La banda de emisión es observable a 80 K, aunque atenuada.

Al comparar el espectro de emisión de este compuesto con el del precursor empleado para su síntesis *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl, se observa una gran diferencia. El espectro de emisión de dicho compuesto muestra cuatro bandas delgadas localizadas en 681, 694, 708 y 721 nm, debidas a las transiciones desde los niveles doblemente prohibidos $^2\text{T}_{1g}$ y $^2\text{E}_g$ hacia el nivel basal $^4\text{A}_{2g}$. Estos niveles doblemente prohibidos se encuentran desdoblados en dicho complejo debido a la distorsión tetragonal de su geometría octaédrica a como puede verse de su estructura cristalina y su espectro electrónico de absorción [142]. Las transiciones electrónicas desde estos niveles dan lugar a bandas muy estrechas (líneas R) en los espectros de absorción de muchos compuestos conteniendo cromo(III) como el rubí, la esmeralda o la alejandrita [31, 143].

La emisión ancha encontrada en *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ·H₂O es característica de la transición $^4\text{T}_{2g} \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$, siendo ésta una emisión de fluorescencia. Los múltiples acoplamientos vibrónicos entre ambos niveles electrónicos, debidos a un

desplazamiento de la geometría de equilibrio entre el nivel excitado con respecto al nivel fundamental, son causantes de la anchura característica de dicha transición.

La diferencia en la emisión de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ·H₂O y *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]Cl se debe fundamentalmente a la diferencia en la magnitud del campo cristalino (Dq/B) alrededor del ion de Cr³⁺ en cada compuesto. En un compuesto con campo fuerte, los niveles ²T_{1g} y ²E_g están a una energía menor que el nivel ⁴T_{2g}, mientras que, en un compuesto con campo cristalino débil, el nivel ⁴T_{2g} se encuentra más bajo en energía que los niveles prohibidos (Fig. 63). Así, al ser más grande el campo cristalino en *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]Cl que en *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ·H₂O, la emisión se da desde los niveles prohibidos (²T_{1g}, ²E_g) en el primer compuesto y desde el primer nivel permitido por espín (⁴T_{2g}) en el segundo.

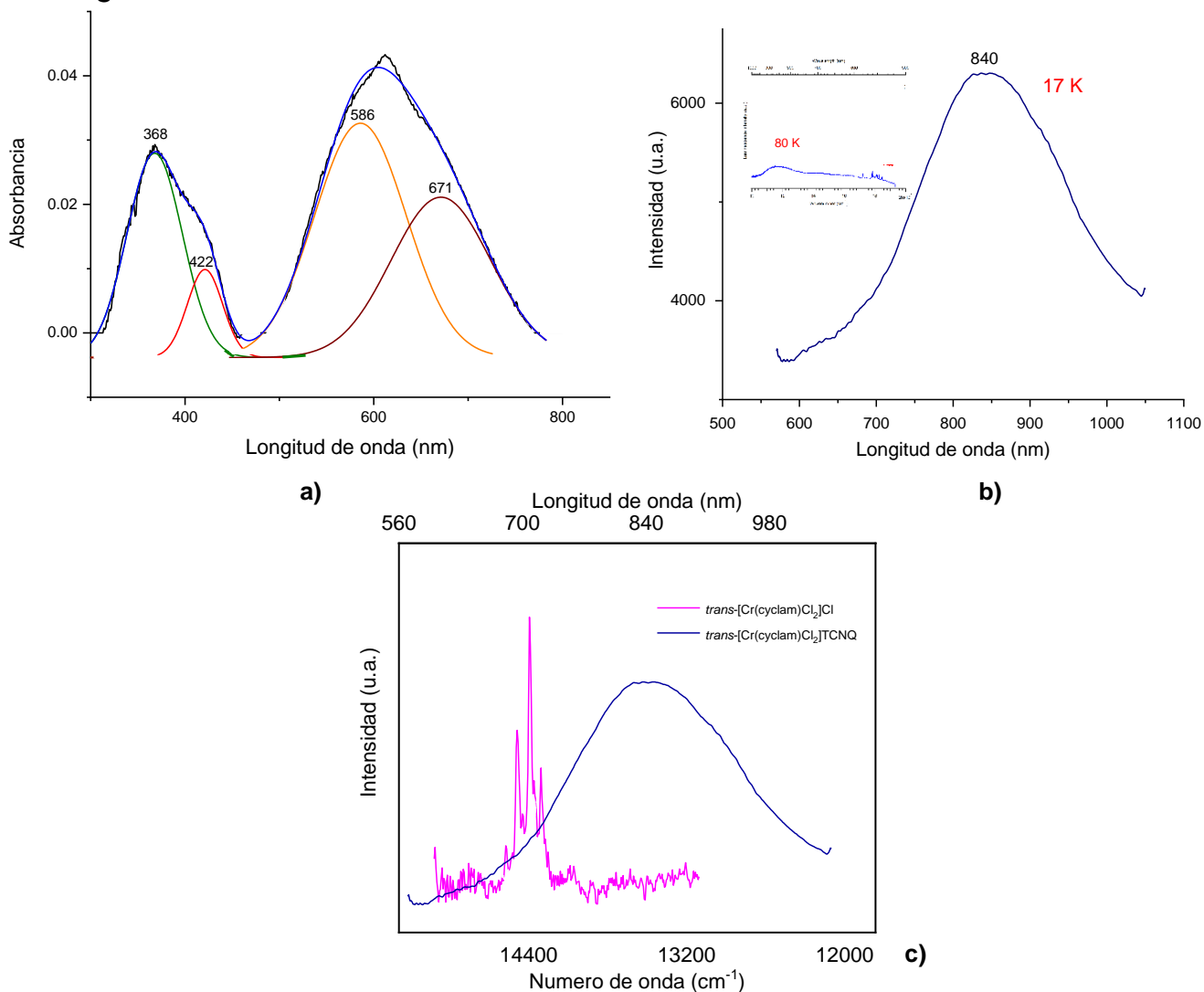


Fig. 62 a) Espectro de absorción de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ·H₂O, b) espectro de emisión de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ·H₂O a 17 y 80 K, y c) emisión de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl y *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ·H₂O a 17 K

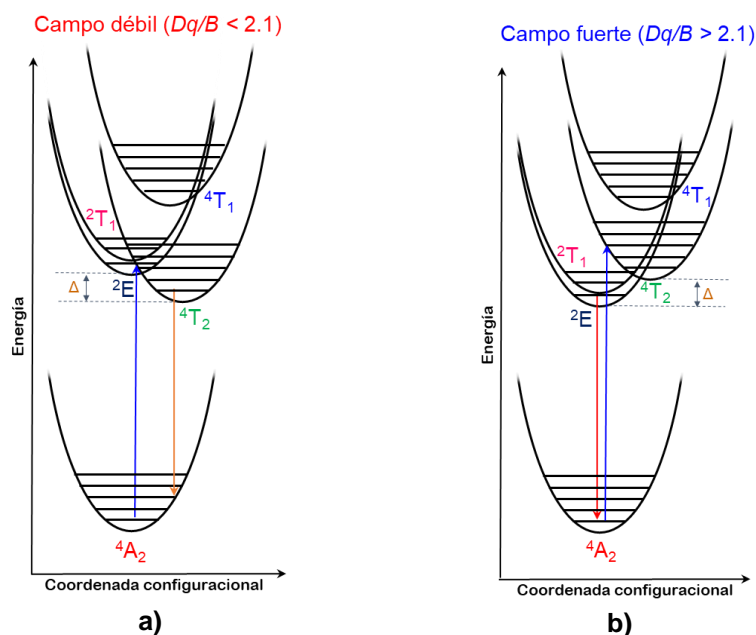
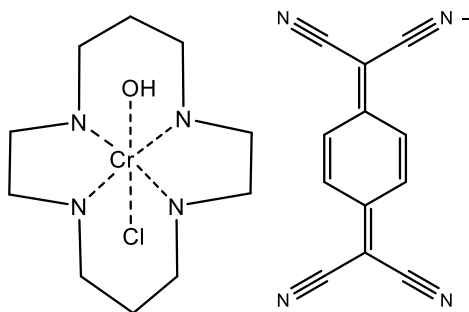


Fig. 63 Diagrama configuracional de niveles energéticos de un sistema de Cr^{3+} (d^3) para las configuraciones de a) campo débil y b) campo fuerte

4.2.2 7,7,8,8-tetracianoquinodimetanato de *trans*-hidroxocloro-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ.

A partir de la reacción entre *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)₂]Cl₃ y LiTCNQ se recuperó el compuesto cristalino *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ como un filtrado de las aguas madre de la reacción. El nuevo compuesto se obtuvo en un intento por reproducir al compuesto *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂]Cl. Los cristales de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ son de color morado oscuro y muestran destellos brillantes de color rojo. Se lavaron con agua y se estudiaron por difracción de Rayos-X de monocristal. El análisis elemental permitió confirmar la pureza del material. Anál. Calc. para *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ (CrC₂₂H₂₉N₈ClO): C, 51.92; H, 5.74 N, 22.02. Encontrado: C, 52.54; H, 5.17; N, 21.64.



4.2.2.1 Espectro de infrarrojo

El espectro de infrarrojo de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ mostró bandas en 3546 y 3457 cm^{-1} atribuibles a las vibraciones O-H del oxhidrilo, así como una banda en 3207 cm^{-1} atribuida a la vibración de tensión N-H de la amina secundaria del ciclam. Se observan cuatro bandas en la región comprendida entre 2932 y 2874 cm^{-1} que se atribuyen a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de los grupos C-H₂ del ciclam. Asimismo, se aprecian dos bandas intensas en 2181 y 2160 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones CN de los grupos nitrilo del TCNQ, mientras que la banda en 1580 cm^{-1} se asigna a la vibración de tensión C=C del anillo de TCNQ. Cuatro bandas que aparecen en la región comprendida entre 1505 hasta 1423 cm^{-1} fueron atribuidas a las vibraciones de flexión de los metilenos del ciclam. La región entre 1358 hasta 1300 mostró cuatro bandas atribuibles a las vibraciones de flexión en tijera de los grupos C-H₂. La región comprendida entre 1178 y 999 cm^{-1} mostró múltiples bandas asignadas a las flexiones fuera del plano de los metilenos. La región entre 900 - 800 cm^{-1} mostró tres bandas pequeñas localizadas en 880, 838 y 821 cm^{-1} atribuibles a las vibraciones de balanceo de los grupos C-H₂, lo cual permitió ver que la molécula de ciclam se halla ocupando una posición ecuatorial en el complejo. La tabla 18 enumera las bandas, así como sus respectivas asignaciones y la Fig. 59 muestra el espectro de Infrarrojo del material.

Tabla 18. Bandas características del espectro IR de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ

Número de onda cm^{-1}	Modo de vibración
3546, 3457	$\nu(\text{O-H})$
3207	$\nu(\text{N-H})$
2832, 2874	$\nu(\text{C-H}_2)$
2181, 2160	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
1580	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1505 – 1423	$\delta_{\text{bend}}(\text{C-H}_2)$
1358 – 1300	$\delta_{\text{scis}}(\text{C-H}_2)$
1178 – 999	$\delta_{\text{twis}}(\text{C-H}_2)$
880 – 821	$\delta_{\text{rock}}(\text{C-H}_2)$

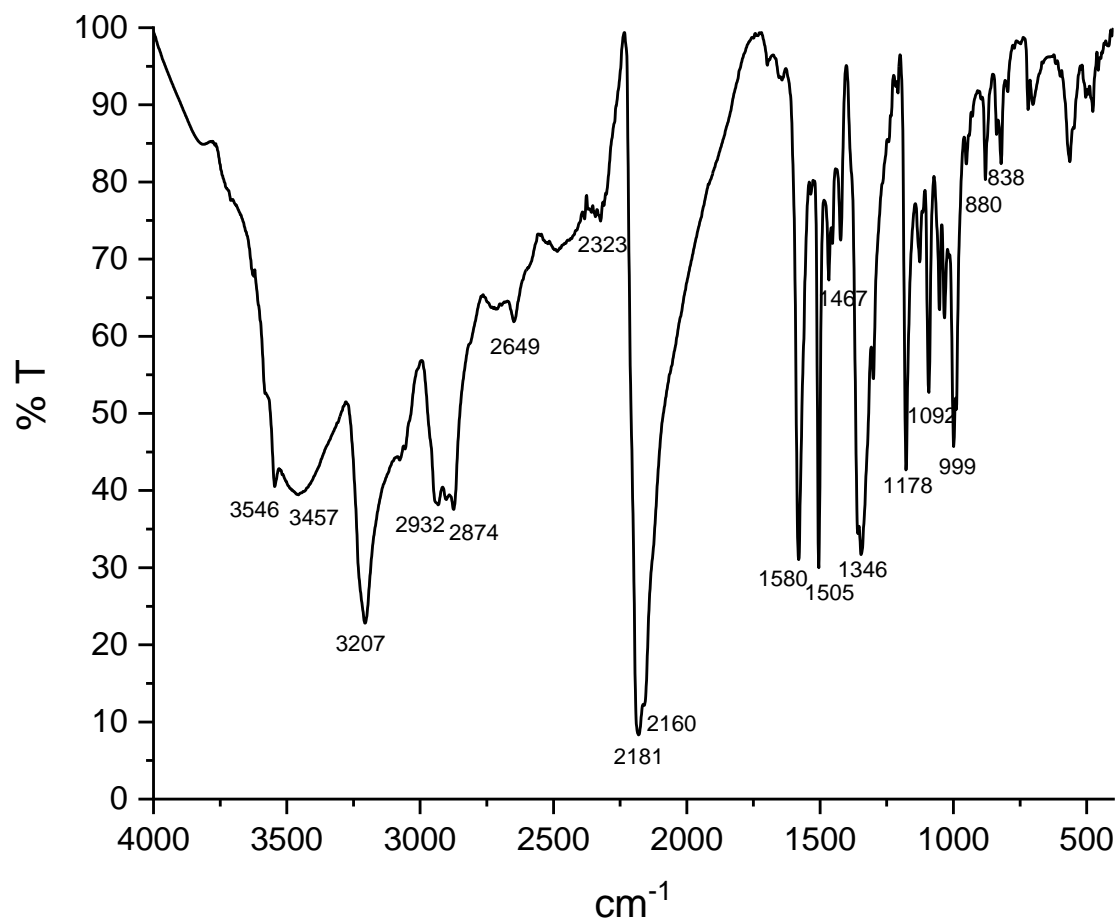


Fig. 64 Espectro de IR de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ

4.2.2.2 Difracción de rayos-X de monocristal

Los cristales del compuesto *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ, obtenidos del filtrado de las aguas madre de la reacción fueron estudiados por difracción de Rayos-X de monocristal a 130 K, pudiendo resolverse satisfactoriamente su estructura cristalina. Los cristales eran en forma de prismas rectangulares de color morado oscuro y mostraban un intenso brillo metálico atribuido a la presencia de la especie TCNQ⁻. En las tablas 20 y 21 se muestran los datos cristalográficos, así como las longitudes de enlace y los ángulos seleccionados.

La unidad asimétrica del cristal está conformada por dos unidades moleculares de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ no equivalentes por simetría. Cada unidad molecular está conformada por un átomo de cromo que se halla hexacoordinado a una molécula de ciclam, a una de oxhidrilo y a un átomo de cloro, mientras que la molécula de TCNQ se halla como contraión. Las distancias entre el cromo y los átomos coordinados, muestran que existe una fuerte distorsión de la geometría octaédrica. Dicha distorsión es diferente en cada molécula de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]⁺ que conforman la unidad asimétrica a como pudo verse a partir del análisis de las longitudes de enlace entre el cromo y los átomos enlazados a él.

En la molécula *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl] (1), las distancias Cr-L van desde 1.909 hasta 2.371 Å y en la molécula *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl] (2) están en el intervalo 1.920 - 2.368 Å.

El acomodo cristalino muestra que las unidades del anión radical TCNQ⁻ interaccionan entre sí formando apilamientos paralelos desplazados, promovidos por medio de interacciones π - π . Estos apilamientos crecen en forma de escalera en dirección de la diagonal formada entre el eje *b* y el eje *c*. Así, hay un desplazamiento entre las unidades de TCNQ, lo cual evita la formación de un apilamiento paralelo entre las mismas. Las distancias intermoleculares entre los TCNQ's revelaron que, en el apilamiento, dichas moléculas se agrupan en pares formando dos diferentes clases de dímeros. El par 1 presenta una distancia intermolecular plano-plano entre las moléculas de TCNQ de 3.205 Å y está formado por dos moléculas que se encuentran casi eclipsadas. El par 2 con una distancia intermolecular de 3.203 Å, se halla formado por dos moléculas de TCNQ que se encuentran mayormente desplazadas entre sí. Ambos dímeros interaccionan entre sí manteniendo una distancia de 3.254 Å en la dirección del apilamiento. No obstante que la interacción interdimérica π - π entre una molécula de TCNQ perteneciente al dímero 1 y otra molécula de TCNQ perteneciente al dímero 2 es mucho menor que la interacción intradimérica entre dos unidades de TCNQ pertenecientes a un mismo dímero (Fig. 68).

La estructura cristalina muestra además interacciones entre las unidades de [Cr(ciclam)(OH)Cl]⁺ favorecidas por medio de puentes de hidrógeno entre los grupos OH⁻, NH y Cl⁻. Asimismo, se observan interacciones entre las unidades de [Cr(ciclam)(OH)Cl]⁺ y las de TCNQ⁻ favorecidas a través de puentes de hidrógeno entre los nitrilos del TCNQ y los grupos OH⁻ y NH del catión [Cr(ciclam)(OH)Cl]⁺, así como a través de interacciones del tipo CH- π .

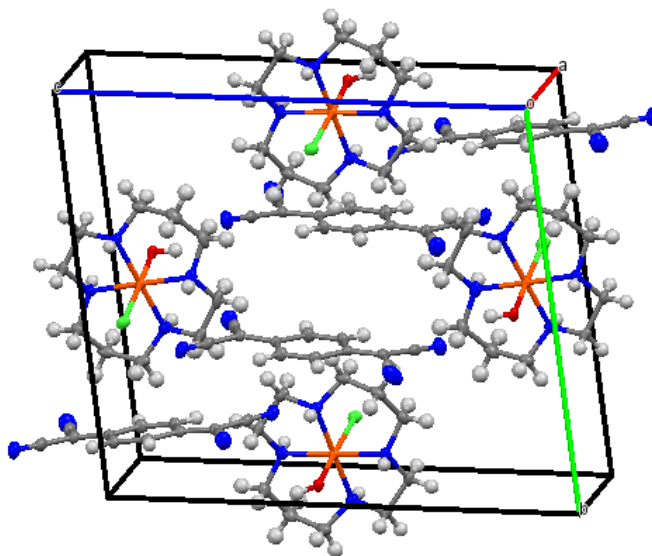


Fig. 65 Celda unitaria de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ

Tabla 19. Datos cristalográficos de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ

Temperatura	150 K
Fórmula	CrC ₂₂ H ₂₉ N ₄ ClO
Peso fórmula	508.98
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Parámetros de celda	a = 10.5879 α = 99.055 b = 14.8508 β = 99.994 c = 17.0825 γ = 103.094
Volumen de celda	2521.74 Å ³
Índices R finales	R ₁ = 0.0544 wR ₂ = 0.1253

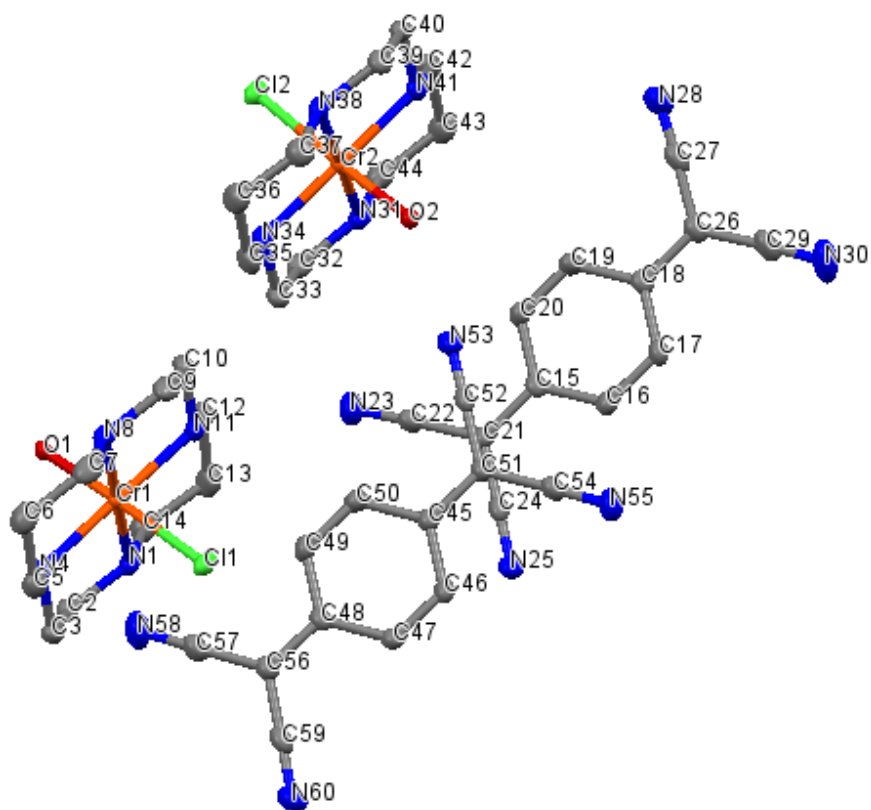
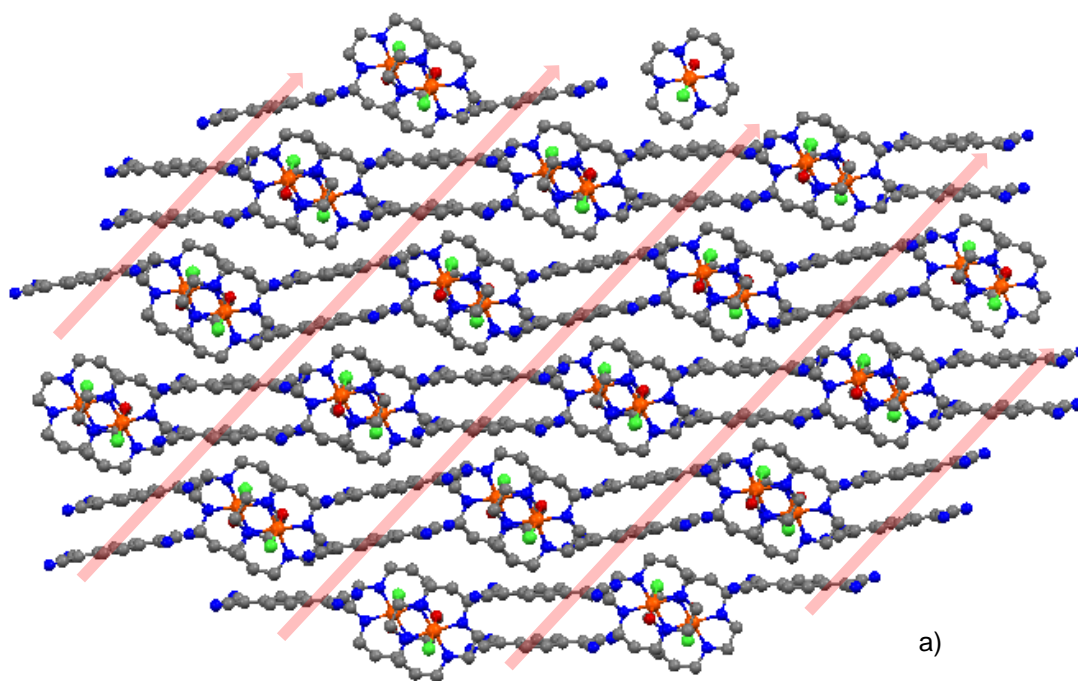


Fig. 66 Unidad asimétrica de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ, se omitieron los hidrógenos para mayor claridad.

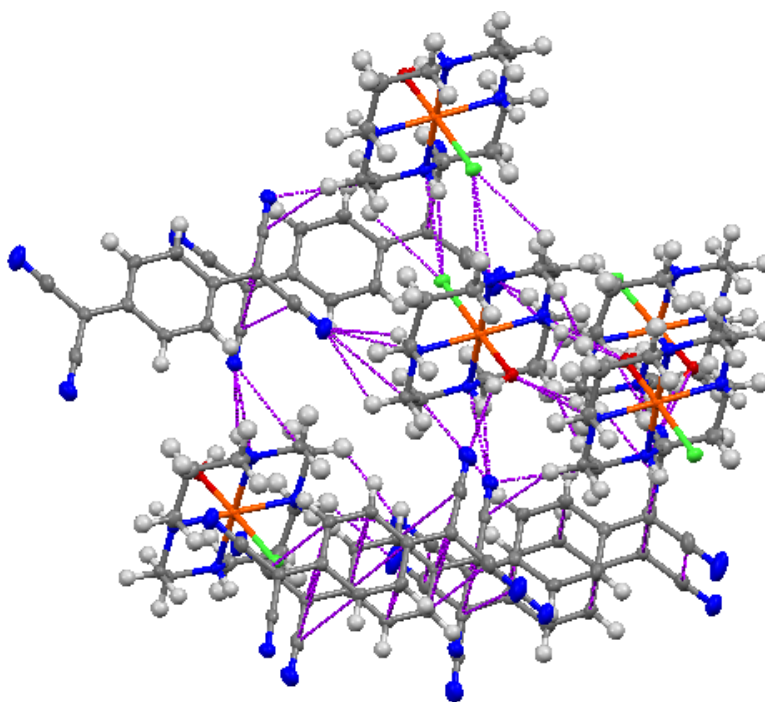
Tabla 20. Distancias y ángulos de enlace seleccionados de la estructura *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ

	Distancia (Å)
Cr(1) – Cl(1)	2.371
Cr(1) – O(1)	1.909
Cr(1) – N(1)	2.056
Cr(1) – N(4)	2.053
Cr(1) – N(8)	2.056
Cr(1) – N(11)	2.071
Cr(2) – O(2)	1.920
Cr(2) – Cl(2)	2.368
Cr(2) – N(31)	2.051
Cr(2) – N(34)	2.070
Cr(2) – N(38)	2.053
Cr(2) – N(41)	2.051
C(22) – N(23)	1.150
C(24) – N(25)	1.145
C(27) – N(28)	1.152
C(29) – N(30)	1.148
C(52) – N(53)	1.149
C(54) – N(55)	1.148
C(57) – N(58)	1.149
C(59) – N(60)	1.152

	Ángulo (°)
Cl(1) – Cr(1) – O(1)	177.99
O(1) – Cr(1) – N(1)	89.71
O(1) – Cr(1) – N(4)	86.84
O(1) – Cr(1) – N(8)	90.85
O(1) – Cr(1) – N(11)	94.61
N(1) – Cr(1) – N(4)	85.45
N(1) – Cr(1) – N(8)	179.34
N(4) – Cr(1) – N(11)	178.53
O(2) – Cr(2) – Cl(2)	178.12
O(2) – Cr(2) – N(31)	90.29
O(2) – Cr(2) – N(34)	93.29
N(31) – Cr(2) – N(41)	94.75
N(34) – Cr(2) – N(38)	95.41
Cl(2) – Cr(2) – N(31)	91.13
Cl(2) – Cr(2) – N(38)	87.84



a)



b)

Fig. 67 Estructura cristalina de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ. a) Vista en dirección del eje *a*, mostrando los apilamientos entre las unidades de TCNQ⁻ que crecen en dirección de las flechas rojas (los hidrógenos fueron omitidos para mayor claridad); b) interacciones intermoleculares

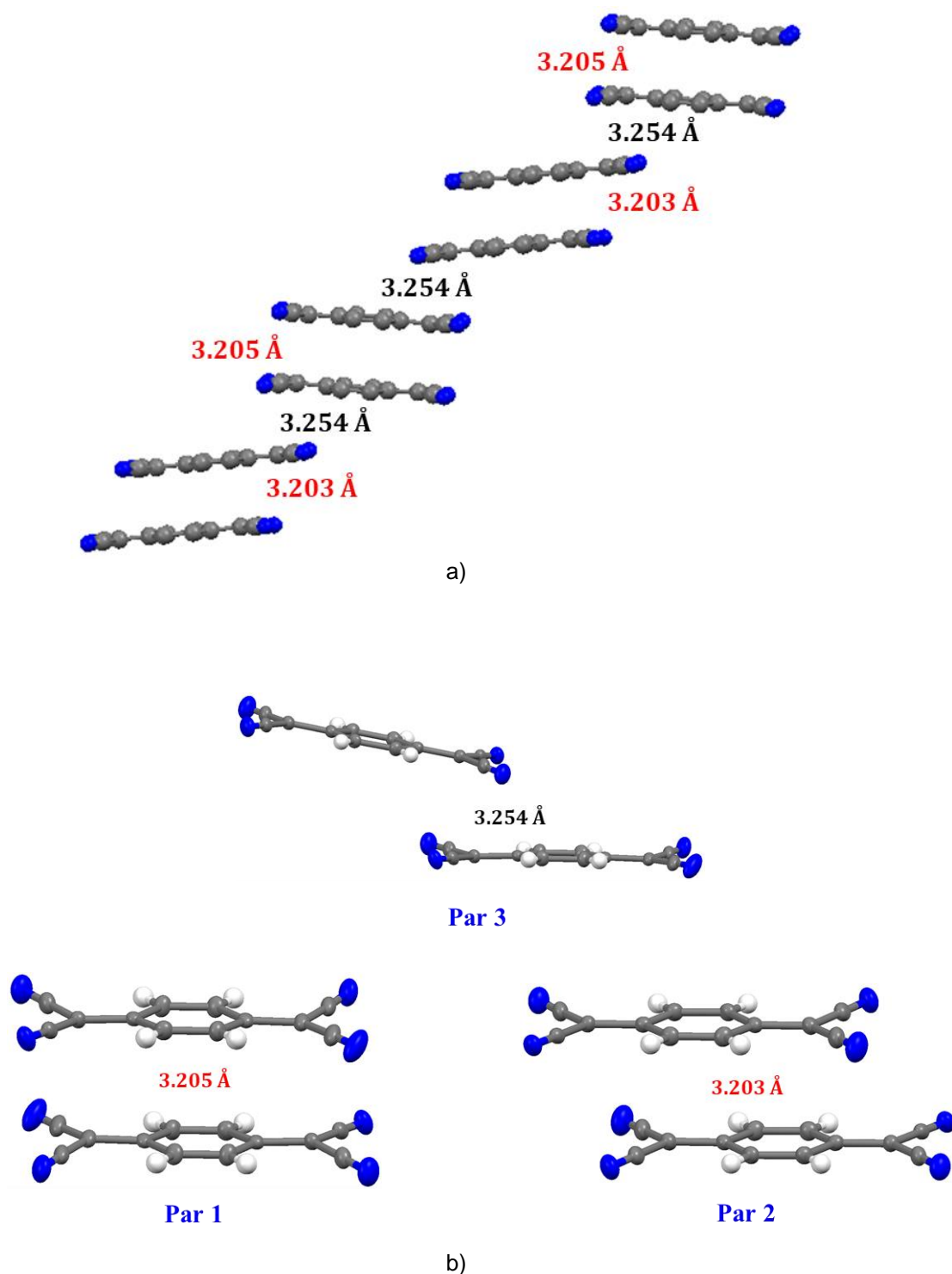


Fig. 68 a) Apilamientos de las unidades de TCNQ en *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ, mostrando las diferencias en las distancias intermoleculares que evidencian la formación de dímeros; b) Vista de las dos diferentes clases de dímeros formados entre las unidades de TCNQ (Pares 1 y 2) y la distancia interdimérica entre ellos (Par 3)

4.2.2.3 Espectro de resonancia paramagnética electrónica

El espectro de EPR de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ se determinó en banda-X a 298 K. El espectro exhibió una señal ancha ($\Delta H = 598$ G) centrada en un valor de $g = 1.9976$, atribuible a la especie paramagnética de cromo(III). Asimismo, dentro de la señal ancha, aparece una señal muy débil delgada típica de radical libre atribuible al anión radical TCNQ $^{\cdot-}$. La presencia de la señal muy débil del radical del TCNQ $^{\cdot-}$ se explica en términos de la fuerza del intercambio magnético existente entre ellos. En la estructura cristalina del material, las unidades de TCNQ $^{\cdot-}$ forman apilamientos entre ellas, permitiendo un eficiente solapamiento de sus orbitales SOMO, lo cual favorece la existencia de un acoplamiento antiferromagnético entre los aniones radicales.

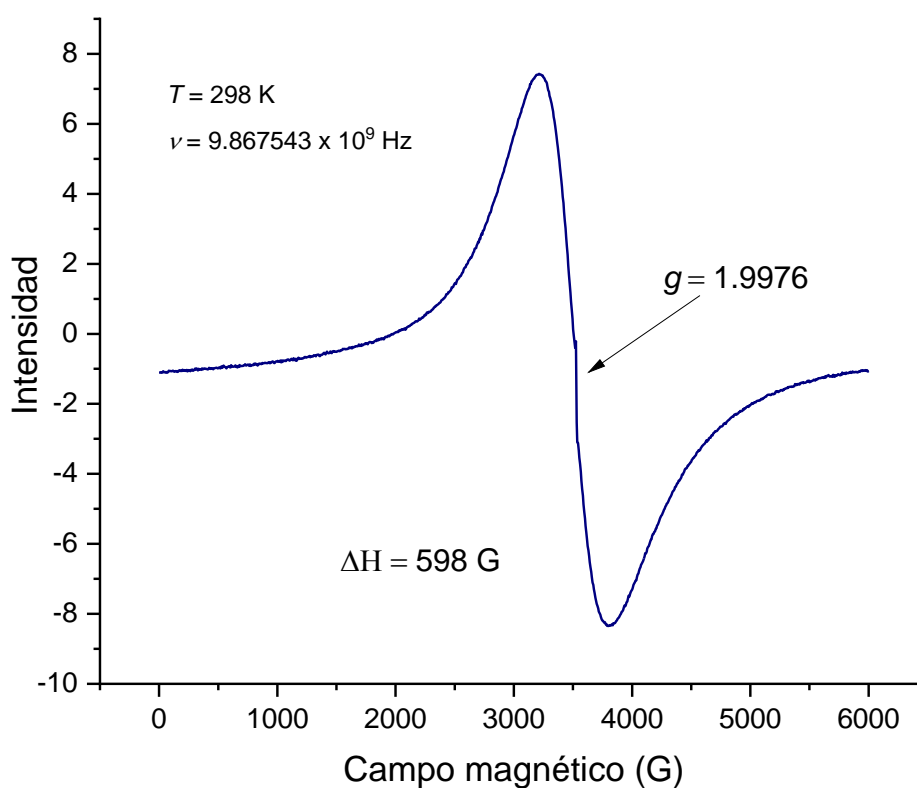


Fig. 69 Espectro de EPR de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ

4.2.2.4 Espectro electrónico de absorción

Los espectros electrónicos de absorción de los nuevos compuestos sintetizados fueron determinados en estado sólido. Las muestras fueron disueltas en KBr y comprimidas, obteniéndose pastillas translúcidas. Las pastillas fueron colocadas en el portamuestras de un espectrofotómetro de UV-Visible Cary - 5E Varian, midiendo sus espectros de absorción en el intervalo de 200 - 800 nm en el modo de transmitancia.

El espectro de absorción de *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ se determinó en estado sólido a 298 K en una pastilla de KBr en el modo de transmitancia. El espectro exhibió dos bandas anchas de absorción centradas en 358 y 611 nm (Fig. 70a). A este espectro, obtenido directamente de la medición, se le sustrajo la línea base con el fin de ver en mayor detalle las bandas de absorción. Al nuevo espectro sustraído, se le realizó un análisis por desconvolución, que permitió descomponer las dos bandas anchas de absorción en cuatro bandas centradas en 358, 399, 607 y 705 nm (Fig. 70b). Estas bandas son atribuibles a transiciones electrónicas originadas en la especie anión radical TCNQ⁻ y ocultan a las bandas debidas al Cr(III). De esta forma, las propiedades ópticas de absorción de este material están determinadas por la especie TCNQ⁻.

Por medio de un estudio teórico computacional (NEVPT2) de estados excitados de *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ, pudieron asignarse las bandas de absorción observadas en su espectro electrónico. Las bandas centradas en 358 y 399 nm se originan de la transición electrónica doblemente permitida localizada en el dímero de TCNQ⁻ que va desde el nivel basal hacia el noveno nivel excitado ($S_0 \rightarrow S_9$). Aunque ambas bandas se originan de la misma transición electrónica, la diferencia de energía entre las mismas ($\Delta E = 41$ nm) se explica debido a la existencia de interacciones de diferente fuerza entre las unidades de TCNQ⁻ formado dos tipos de dímeros en el cristal. En un dímero, dos unidades de TCNQ⁻ interactúan fuertemente, mientras que en el segundo, existe una interacción más débil entre las unidades de TCNQ⁻. Así, la energía de la transición que va del singulete basal al noveno singulete excitado ($S_0 \rightarrow S_9$) es de 358 nm en el dímero formado por aniones de TCNQ⁻ que interactúan fuertemente entre sí y de 399 nm en el dímero formado por unidades de TCNQ⁻ que interactúan débilmente entre sí.

Por otra parte, las bandas centradas en 607 y 705 nm fueron atribuidas a transiciones igualmente localizadas en los dímeros. Ambas bandas se originan de la transición doblemente permitida que va desde el nivel basal hacia el tercer nivel excitado del excímero ($S_0 \rightarrow S_3$). La banda en 705 nm se asocia a la transición localizada en el dímero formado por las unidades de TCNQ⁻ que interactúan débilmente entre sí, mientras que la banda centrada en 607 nm está asociada a la transición localizada en los dímeros constituidos por unidades de TCNQ⁻ que interactúan fuertemente entre sí.

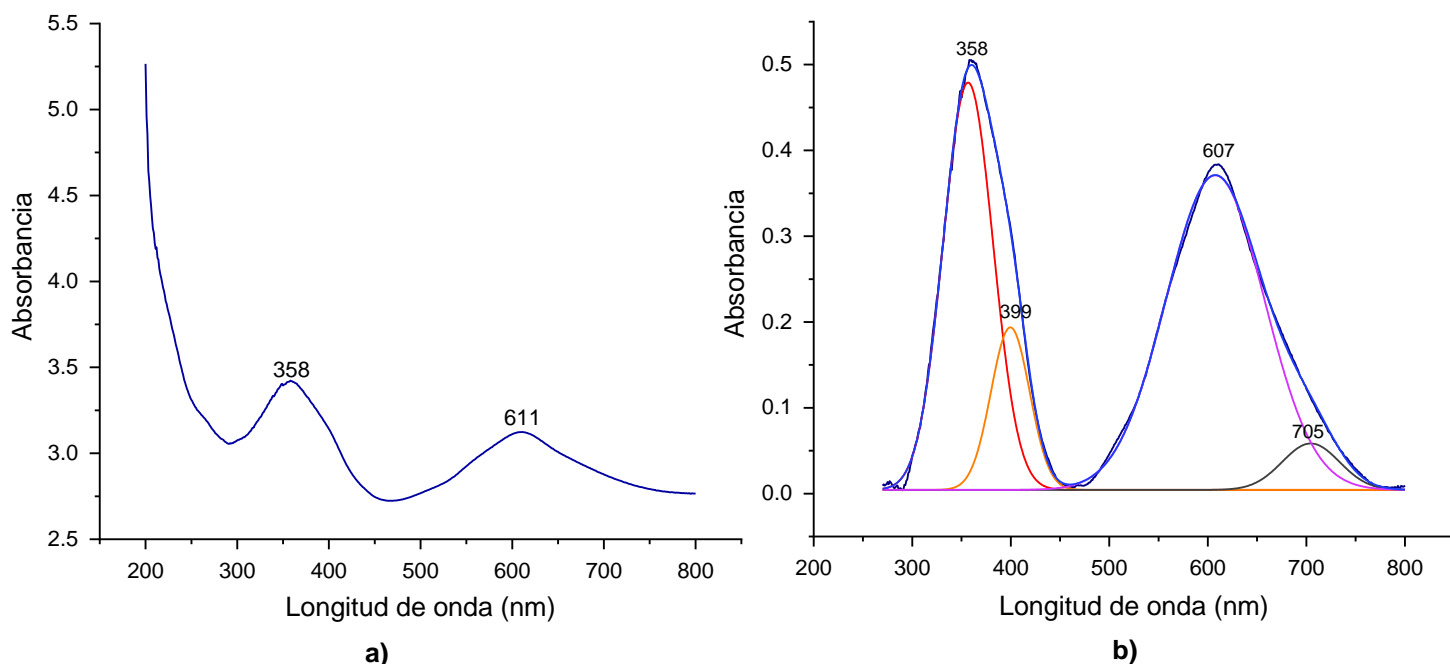


Fig. 70 Espectro de absorción de $\text{trans-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ}\cdot\text{H}_2\text{O}$; a) no sustraído, b) sustraído y desconvolucionado (las líneas roja, naranja, morada y verde corresponden a las bandas obtenidas de la desconvolución del espectro, la línea azul es la suma de las cuatro y la línea negra corresponde al espectro experimental)

4.2.2.5 Conductividad eléctrica

En esta sección se describen los resultados de las mediciones de las propiedades eléctricas (resistencia y conductividad eléctrica) de los nuevos compuestos sintetizados. En todos los casos, las mediciones se realizaron sobre muestras policristalinas compactadas a alta presión. Las pastillas así obtenidas se cortaron para ajustar su forma a la de prismas cuadrangulares de dimensiones conocidas y la medición de sus resistencias eléctricas se realizó por el método de dos puntas. Los electrodos fueron unidos a las muestras con pasta de plata. Las mediciones se realizaron a temperatura variable sobre las muestras montadas en un portamuestras de fabricación casera, tomando la resistencia eléctrica a ciertos intervalos de temperatura. Todas las mediciones fueron hechas en orden descendente de temperatura.

Las pastillas de los diferentes compuestos fueron preparadas y montadas de acuerdo al siguiente esquema.



La resistencia eléctrica de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ fue medida en función de la temperatura en el intervalo de 177- 297 K utilizando una pastilla de dimensiones 4.1 x 1.35 x 0.45 mm. La resistencia eléctrica mostró una variación inversamente proporcional con la temperatura. A partir de los datos de la resistencia eléctrica pudieron obtenerse los valores de la conductividad eléctrica a partir de la ecuación:

$$\sigma = \frac{l}{SR}$$

En donde l es la longitud del material, S el área de su sección transversal y R la resistencia eléctrica en Ohms.

De esta forma, se obtuvieron los valores de la conductividad eléctrica, cuyo gráfico mostró una variación proporcional de tipo exponencial con la temperatura, lo cual indicó que el material es un semiconductor eléctrico. El material exhibió una conductividad eléctrica de $7.57 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ a 297 K. Este valor se encuentra entre los valores de conductividad de semiconductores típicos como el silicio y el germanio, cuyos valores de σ a temperatura ambiente son de 5×10^{-6} y $2 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$, respectivamente. A partir de los datos de conductividad eléctrica, se obtuvo la gráfica de $\ln(\sigma)$ vs $1/T$, la cual fue una línea recta sobre todo el intervalo de temperatura en el que se realizó la medición.

El comportamiento lineal de $\ln(\sigma)$ vs $1/T$ fue ajustado al modelo de semiconductor intrínseco a partir de la ecuación

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

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

$$\sigma = K e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{2kT}}$$

Y de esta, se puede obtener la siguiente relación:

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

Así, una gráfica logarítmica de σ en función de $1/T$ da una línea recta con una pendiente $\Delta\varepsilon/2k$. La gráfica logarítmica de σ en función de $1/T$ de *trans*-

[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ, ajustó muy bien a una línea recta, de cuya pendiente se pudo estimar adecuadamente el valor de la banda prohibida (ΔE) para este compuesto. El valor obtenido fue de 0.40 eV, el cual, se encuentra entre los valores de semiconductores comunes como el PbS y el Ge, cuyos valores de ΔE son de 0.37 y 0.66 eV, respectivamente.

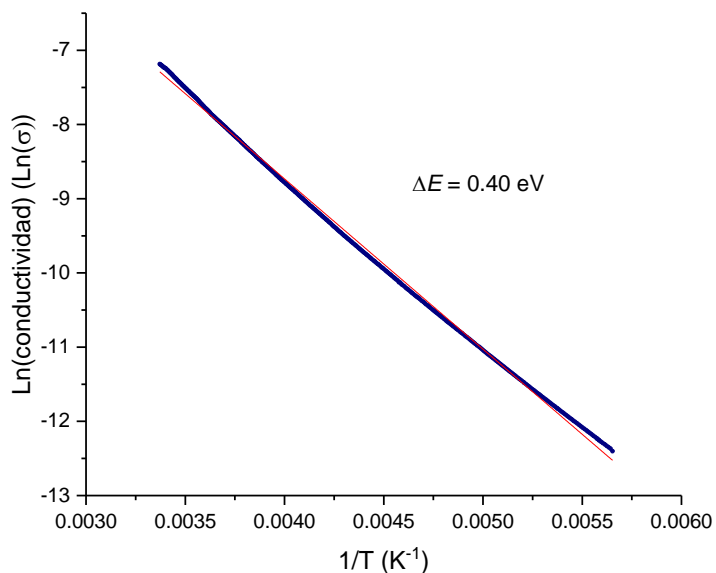


Fig. 71 $\ln(\sigma)$ vs T^{-1} de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ

La conductividad eléctrica de $7.57 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ a temperatura ambiente de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ, resultó ser 39 veces mayor que la del compuesto análogo *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ ($\sigma_{298\text{K}} = 1.941 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$), lo cual es concordante con el menor valor de su banda prohibida (0.396 eV), mientras que la de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ fue de 0.53 eV.

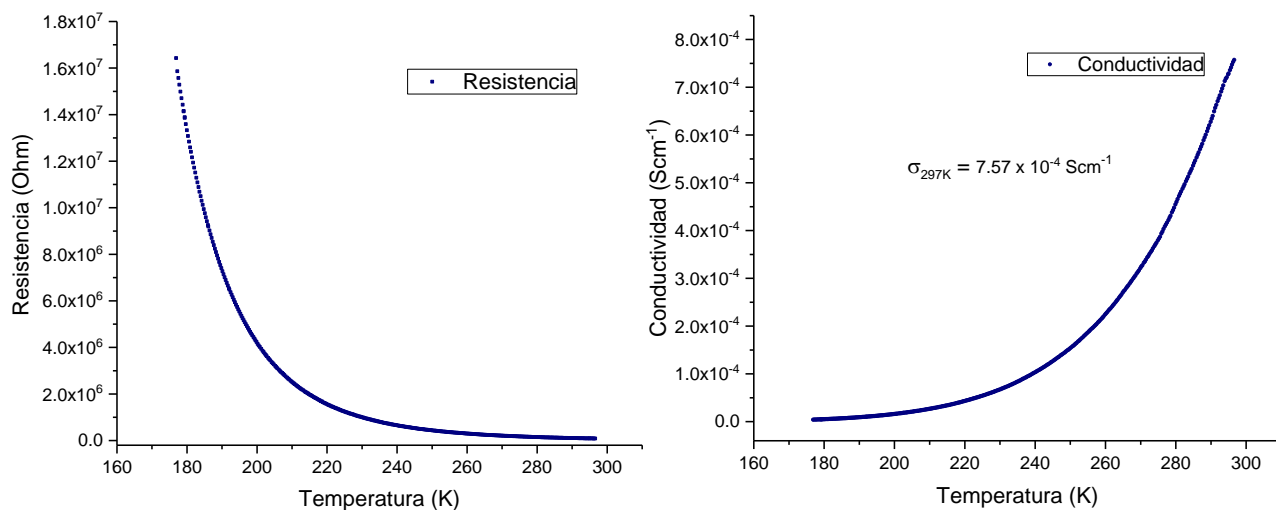


Fig. 72 Resistencia y conductividad eléctricas vs T de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ

4.2.2.6 Cálculos computacionales de estructura electrónica

Con el fin de evaluar el intercambio magnético entre las unidades moleculares de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ, se realizaron cálculos de estructura electrónica. Adicionalmente, se calcularon las energías de las interacciones intermoleculares entre las moléculas de TCNQ. Estos cálculos se llevaron a cabo utilizando teoría DFT con el método UKS/B3LYP y la base def2-TZVPD. Las geometrías de partida fueron las experimentales, optimizándose las posiciones de los hidrógenos.

La evaluación del intercambio magnético entre los pares formados por las unidades que involucraban a iones magnéticos, se realizó calculando las energías de los estados de alta y baja multiplicidad de espín, obteniéndose el valor de la integral de intercambio de acuerdo al Hamiltoniano de Heissenberg, Dirac, Van-Vleck:

$$H = 2JS_1S_2$$

De esta forma, las interacciones de intercambio espín-espín fueron determinadas por la ecuación:

$$2J_{\text{DFT}} = 2(E_{BS} - E_T)/2 \quad (\text{Ec. 67})$$

Las energías de los estados triplete (E_T) y de simetría rota (E_{BS}), fueron determinadas por cálculos de punto simples sobre los pares obtenidos de las estructuras cristalográficas.

La presencia de distancias alternadas entre las unidades de TCNQ a lo largo de los apilamientos hizo emplear el modelo de una cadena de Heissenberg no uniforme o alternada con espines $S = 1/2$, en la cual existen dos valores de J (J_1 , J_2) entre los espines:

$$H = -2J \sum_{i=1}^{n/2} [S_{2i}S_{2i-1} + \alpha S_{2i}S_{2i+1}] \quad (\text{Ec. 68})$$

En donde J y αJ son las integrales de intercambio a lo largo de la dirección del apilamiento y el parámetro $\alpha = J_2/J_1$, llamado parámetro de alternancia de intercambio, es un indicativo del grado de alternación, cuando $\alpha = 0$, el modelo se corresponde con un sistema de dímero aislado y cuando $\alpha = 1$, el modelo se reduce al modelo de cadena lineal regular. Siendo $J_1 = 2J$ y $J_2 = 2\alpha J$ [165].

Primeramente, se tomaron los dímeros de las unidades de TCNQ de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ, estimándose las energías de la interacción de intercambio magnético entre dichos dímeros. Para el par 1 se estimó una $J_1 = -2106$ K, para el par 2, $J_2 = -619$ K, mientras que el intercambio entre ambos dímeros fue de $J_3 = -70$ K. De esta forma, el intercambio efectivo calculado para este compuesto resultó ser $J = -1053$ K (Fig. 73).

Con el fin de comparar el valor obtenido de la interacción magnética entre los TCNQ's en este compuesto, se realizaron los mismos cálculos sobre las dos fases cristalinas del compuesto TlTCNQ [145], evaluándose el valor de la interacción magnética entre los pares de aniones radicales TCNQ's que se forman en sus estructuras cristalinas. En la fase cristalina (I) de este compuesto, las unidades de TCNQ se dimerizan, a como puede verse a través de las distancias alternadas que muestran entre ellas en los apilamientos que forman en el cristal, mientras que en la fase cristalina (II) las unidades de TCNQ mantienen distancias iguales a lo largo del apilamiento. De esta forma, se calculó el intercambio magnético tomando en cuenta ambos pares de TCNQ's de cada fase cristalina del compuesto TlTCNQ. Para la fase cristalina (I) que forma dímeros, el valor de J para el par 1 fue de $J_1 = -1731$ K y para el par 2, $J_2 = -173$ K. Así, el intercambio efectivo calculado para este compuesto resultó ser $J = -866$ K. Para la fase cristalina (II) no dimerizada, el intercambio magnético fue de $J = -652$ K. El valor más grande y negativo de J en la fase cristalina (I) indicó que la interacción antiferromagnética entre los TCNQ's es más fuerte que en la fase cristalina (II). Esta diferencia se atribuye a la dimerización existente en la fase (I) debida a la distorsión de spin-Peierls, que suele presentarse en ciertos materiales conductores eléctricos y que es común encontrar en conductores de base molecular. La interacción antiferromagnética entre los aniones radicales TCNQ favorece una mayor localización de sus electrones de valencia, lo cual se traduce en una reducción de la conductividad eléctrica del material. De esta forma, la fase cristalina (I) al presentar una interacción antiferromagnética más fuerte presenta un valor de conductividad más pequeño que la fase cristalina (II), que presentó una interacción antiferromagnética más débil.

Asimismo, se estimaron los valores de J en otros compuestos anteriormente reportados del TCNQ. Los cálculos se realizaron sobre las sales de Ag(TCNQ) [160], Na(TCNQ) [161], K(TCNQ) [162], Rb(TCNQ) (II) [163], análogas a la sal de Tl(TCNQ), así como sobre el complejo *trans*-[Cu(ciclam)(TCNQ)₂]TCNQ (I) [67] análogo al complejo *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ.

En la estructura cristalina de Ag(TCNQ), las unidades de TCNQ interactúan entre sí a través de apilamientos, formando dos tipos de columnas (A y B), que crecen a lo largo de la dirección del eje a . Las distancias entre las unidades de TCNQ son alternadas a lo largo de ambas columnas. En la columna A, las distancias son de 3.30 y 3.68 Å y en la columna B de 3.314 y 3.47 Å. Para el caso de la columna A, se estimaron valores de $J_1 = -1910$ K y $J_2 = -322$ K, y para la columna B los valores fueron de $J_1 = -2200$ K y $J_2 = 56$ K. Así, tomando en cuenta los valores de cada columna, el valor promedio estimado de J_1 fue de -2055 K y para $J_2 = -133$ K. De esta forma, el intercambio efectivo calculado para este compuesto resultó ser $J = -1028$ K.

En la estructura cristalina de Na(TCNQ), los aniones de TCNQ se apilan formando dos tipos de columnas no equivalentes cristalográficamente (A y B), que crecen a lo largo de la dirección del eje a . En ambas columnas, las unidades de TCNQ presentan distancias alternadas entre ellas. En ambas columnas, las distancias entre las unidades de TCNQ son casi iguales, siendo de 3.34 y 3.66 Å. Los valores del intercambio estimados para la columna A fueron $J_1 = -1806$ K y $J_2 = -329$ K, y para la columna B los valores fueron de $J_1 = -1833$ K y $J_2 = -398$ K. Tomando en cuenta los valores del intercambio para cada columna, el valor promedio de J_1 resultó ser de -1820 K y el de $J_2 = -364$ K. Así, el intercambio efectivo calculado para este compuesto fue $J = -910$ K.

En el compuesto Rb(TCNQ), las unidades de TCNQ interactúan entre sí formando apilamientos en los cuales, las unidades de TCNQ presentan distancias iguales entre ellas (como en la fase cristalina II de Tl(TCNQ), siendo de 3.28 Å. Así, se tiene una cadena uniforme de Heissenberg antiferromagnética con un solo valor efectivo de J , que resultó ser de -538 K.

La estructura cristalina de la sal KTCNQ muestra apilamientos entre los aniones de TCNQ formando dos tipos de columnas no equivalentes cristalográficamente (A y B), que crecen en la dirección del eje a . En ambas columnas las unidades de TCNQ presentan distancias alternadas (3.237 y 3.567 Å). Los valores del intercambio estimados para la columna A fueron $J_1 = -1659$ K y $J_2 = -276$ K, y para la columna B los valores fueron de $J_1 = -1563$ K y $J_2 = -273$ K. Tomando en cuenta los valores del intercambio para cada columna, el valor promedio de J_1 resultó ser de -1611 K y el de $J_2 = -275$ K. Así, el intercambio efectivo calculado para este compuesto fue $J = -806$ K.

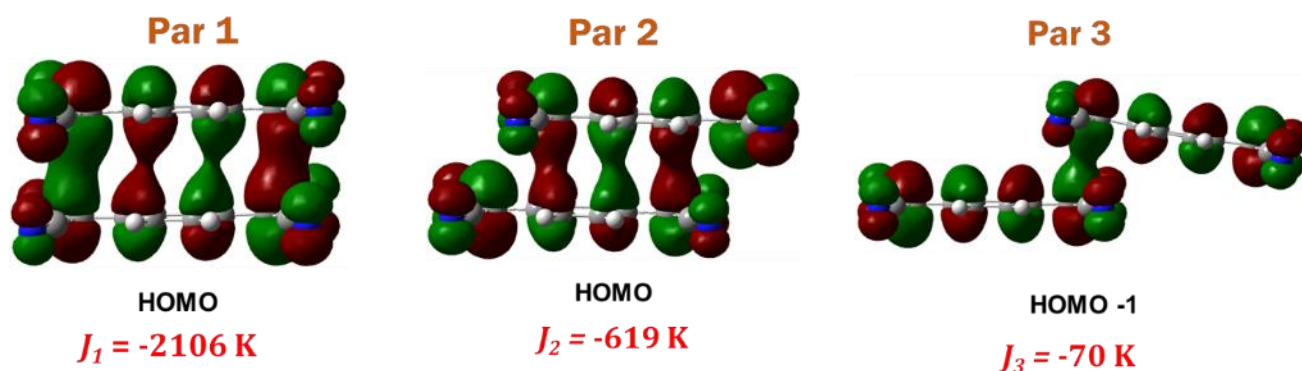


Fig. 73 Dímeros de TCNQ del compuesto *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ, mostrando los valores del canje magnético entre ellos

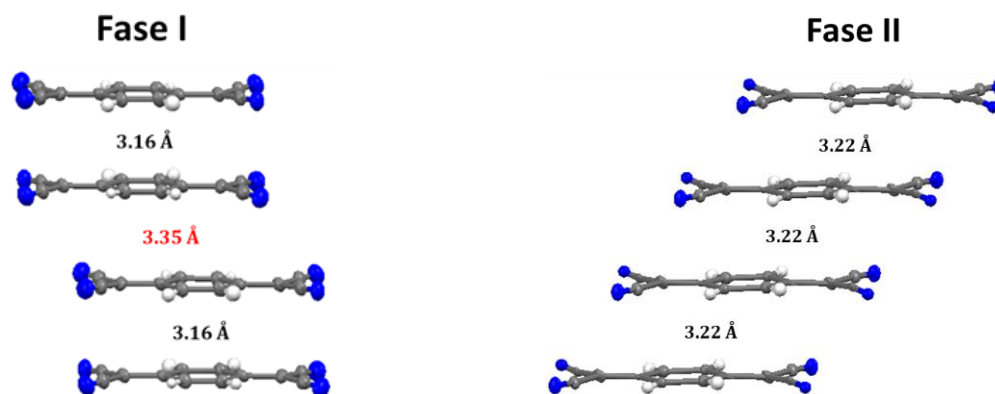


Fig. 74 Dímeros de TCNQ de las dos fases cristalinas del compuesto TITCNQ, mostrando los valores del canje magnético entre ellos

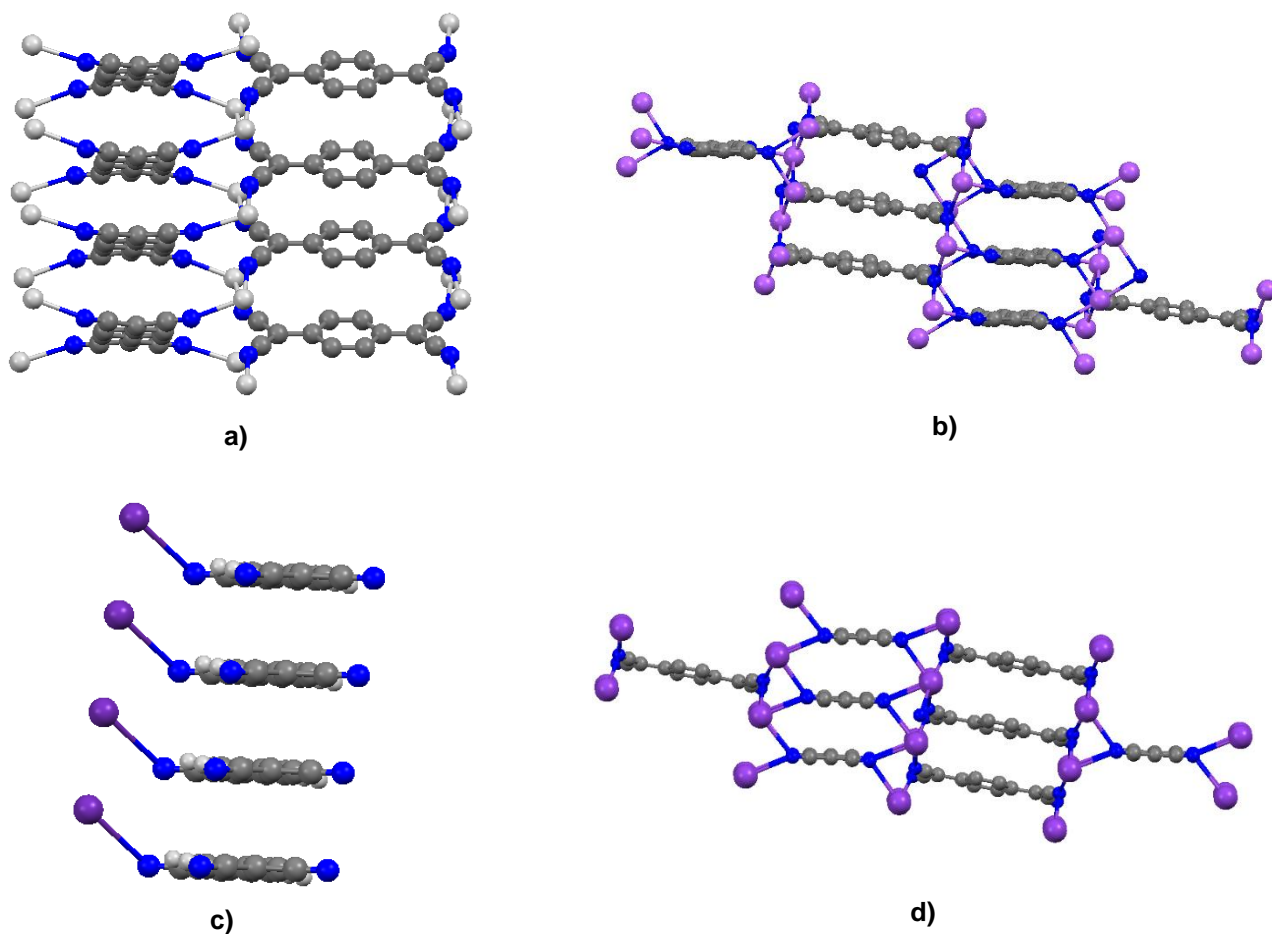


Fig. 75 Estructuras cristalinas de a) Ag(TCNQ), b) Na(TCNQ), c) Rb(TCNQ) y d) K(TCNQ), mostrando los apilamientos que forman las unidades de TCNQ

Los valores de la interacción de intercambio magnético entre los TCNQ's calculados en este trabajo para los compuestos de TCNQ mencionados, se compararon con sus respectivas conductividades eléctricas. Asimismo, se estimó el intercambio magnético entre los TCNQ's del compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ, en el cual presentan distancias alternadas; el par 1 presentó un valor de $J_1 = -2051$ K y el par 2, $J_2 = 1$ K. Así, entre las unidades de TCNQ en este material existe un valor efectivo de $J = -1026$ K.

Tabla 21. Distancias intermoleculares TCNQ-TCNQ (d), integral de intercambio (J) y conductividad eléctrica (σ) a temperatura ambiente de diferentes compuestos del TCNQ

Compuesto	d (Å)	J (K)	$\sigma_{T.A.}$ (Scm ⁻¹)
<i>trans</i> -[Cr(ciclam)Cl ₂]TCNQ	3.24/3.87	- 1026	1.94x10 ⁻⁵
<i>trans</i> -[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ	3.524, 3.203/3.205	-1053	7.57x10 ⁻⁴
Tl(TCNQ) (I)	3.16/3.35	-866	2.4x10 ⁻⁴
Tl(TCNQ) (II)	3.22	-652	5.4x10 ⁻¹
Ag(TCNQ)	3.30/3.68	-1028	3.6x10 ⁻⁴
Na(TCNQ)	3.34/3.66	-910	1.0x10 ⁻⁵
K (TCNQ)	3.237/3.567	-806	1.9x10 ⁻⁴
Rb(TCNQ) (II)	3.28	-538	2.0x10 ⁻²

Estos datos muestran que existe una cierta relación entre los valores de la integral de intercambio magnético entre los aniones radicales TCNQ y los valores de la conductividad eléctrica de dichos compuestos. Así, un antiferromagnetismo más grande (J más negativa), indica estar relacionado con un valor de conductividad más pequeño. No obstante, al analizar la tendencia en compuestos con cationes totalmente distintos, sobre todo cuando sus valores de J son cercanos, se observa que esta se invierte, de tal forma que mientras más negativa es J , más grande es la conductividad, como lo observado entre Tl(TCNQ) II y Rb(TCNQ) II o entre *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ y *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ.

Este cambio en la tendencia se atribuye a la influencia de otros factores que tienen que ver con el tipo de catión presente en el complejo y la participación de sus electrones en orbitales de valencia. La presencia de cationes diferentes involucra la participación de orbitales atómicos de carácter diferente, los cuales se espera que afecten en diferente manera a la estructura de bandas formada por los TCNQ's y como consecuencia, tengan un efecto sobre la conductividad eléctrica del material.

Por otra parte, se realizaron cálculos a pares entre las unidades de [Cr(ciclam)Cl(OH)]⁺, bajo el criterio de vecinos más próximos, utilizando el método UKS/B3LYP y la base def2-SVDP con Orca. En la estructura cristalina de *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ, existen tres diferentes pares interactuantes [Cr(ciclam)Cl(OH)]...[Cr(ciclam)Cl(OH)] no equivalentes por simetría. A partir de estos, se hicieron cálculos de puntos de energía considerando los estados de alto

y bajo espín ($S=3$, $S=0$), lo cual permitió evaluar la integral de intercambio magnético (J) para cada par.

El par 1 consta de dos unidades del catión $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}(\text{OH})]^+$ colocadas en forma apilada, las cuales interaccionan entre sí a través de los puentes de hidrógeno existentes entre las aminas del ciclam y los átomos de cloruro coordinados al cromo. El cálculo para este sistema mostró que hay una interacción antiferromagnética entre los iones de Cr(III), presentando una diferencia de energía $\Delta E = -1.29$ K, del cual se obtiene un valor para el intercambio magnético $J = -0.64$ K.

El cálculo para el par 2, formado por dos unidades del catión $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}(\text{OH})]^+$ colocadas en forma apilada, que interaccionan entre sí por medio de puentes de hidrógeno entre las aminas del ciclam y los hidroxilos coordinados al cromo, así como por interacciones C-H entre un par de metilenos, arrojó una interacción antiferromagnética entre los iones de Cr(III), con una diferencia de energía $\Delta E = -3.80$ K, de la que se obtiene un valor para el intercambio magnético $J = -1.90$ K.

El par 3, consta de dos unidades del catión $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}(\text{OH})]^+$ en las que el anillo de ciclam de ambas se encuentra en el mismo plano, interaccionando entre sí a través de interacciones C-H entre un par de metilenos. El cálculo para este sistema mostró que hay una interacción ferromagnética entre los iones de Cr(III), presentando una diferencia de energía $\Delta E = 0.36$ K, de la que se obtiene un valor para el intercambio magnético $J = 0.18$ K.

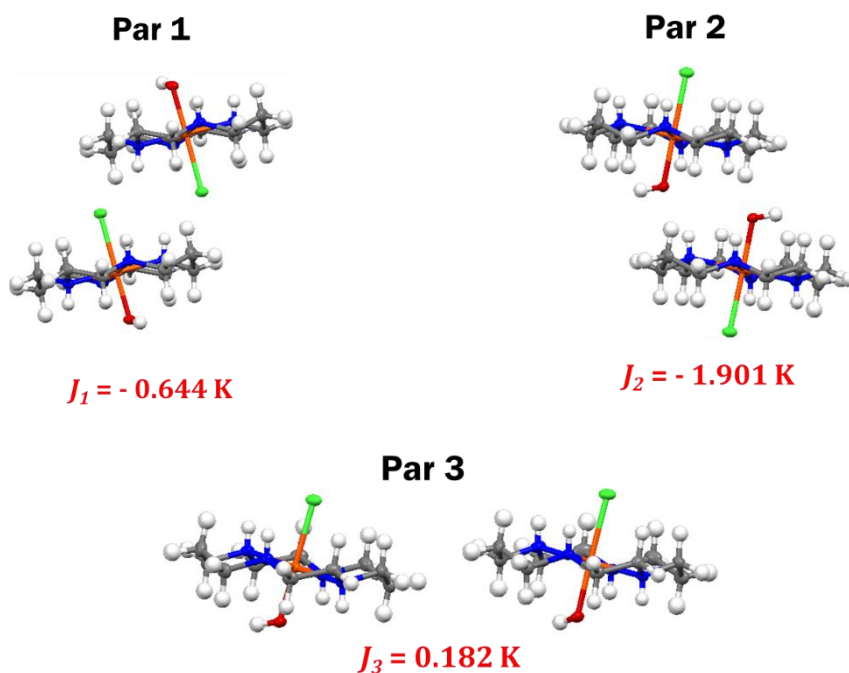


Fig. 76 Pares formados por los vecinos más próximos entre las unidades de $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}(\text{OH})]^+$

Cálculos de estados excitados

Con el fin de explicar el espectro electrónico de absorción del complejo *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ, se realizaron cálculos de estructura electrónica de los diferentes arreglos de pares de TCNQ encontrados en la estructura cristalina, con el propósito de racionalizar el espectro de absorción del cristal.

Se evaluaron las energías de los estados excitados del sistema utilizando los fragmentos de *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)] y TCNQ. Estos cálculos mostraron que las fuerzas del oscilador para las transiciones centradas en el Cr(III) fueron del orden de 10^{-7} , mientras que las centradas en el anión radical de TCNQ⁻ fueron del orden de 0.54 - 1.1. De esta forma, al existir una diferencia de varios órdenes de magnitud entre las fuerzas del oscilador de ambas especies cromóforas, se espera que las transiciones debidas al ión Cr(III) estén enmascaradas por las transiciones localizadas en la especie TCNQ⁻, lo cual es concordante con lo observado en otros complejos metálicos del TCNQ [65, 67, 68].

Así, el estudio de las propiedades ópticas de absorción de este complejo, se centró en los cálculos de los estados excitados del TCNQ⁻ tomando en cuenta los tres diferentes pares de dímeros encontrados en la estructura cristalina del material. Estos pares fueron los mismos utilizados para los cálculos de las interacciones magnéticas entre las unidades de TCNQ⁻ (Fig. 77).

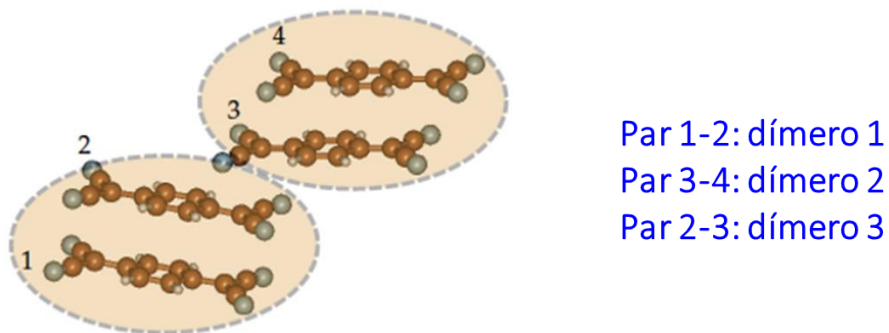


Fig. 77 Pares formados por los vecinos más próximos entre las unidades de TCNQ⁻ en *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ

Se evaluaron las energías de los estados excitados para cada uno de los tres diferentes pares de dímeros que forma el TCNQ⁻ en la estructura cristalina del material. En el caso del par 2-3 (dímero 3), se calcularon dos transiciones electrónicas con fuerzas del oscilador apreciables dentro del intervalo del UV-Visible con energías de 690 y 386 nm, cuyas fuerzas del oscilador fueron de 0.83 y 0.93, respectivamente. Estas transiciones se deslocalizan sobre ambas moléculas de TCNQ⁻. De esta forma, estas transiciones se asumen localizadas en el dímero TCNQ⁻ - TCNQ⁻ y, por lo tanto, son asignadas como transiciones debidas a los

excímeros del TCNQ⁻. La transición encontrada en 690 nm es originada de la transición que va desde el estado basal singulete al tercer estado excitado singulete ($S_0 \rightarrow S_3$), mientras que la transición de más alta energía (386 nm) se origina en la transición que va desde el estado basal hacia el noveno estado excitado ($S_0 \rightarrow S_9$).

En los pares 1-2 y el 3-4 (dímeros 1 y 2) las unidades de TCNQ⁻ interactúan entre sí con fuerzas de interacción similares. Debido a esto, las energías de las transiciones electrónicas encontradas en ambos pares fueron casi iguales. Las energías calculadas de las transiciones en estos dímeros fueron 584 y 350 nm con fuerzas del oscilador de 0.54 y 1.10, respectivamente. Estas transiciones fueron las más intensas al presentar los valores más grandes de fuerzas del oscilador. Al igual que en el par 2-3 (dímero 3), estas transiciones están deslocalizadas sobre ambas moléculas de TCNQ⁻, por lo cual se atribuyen de igual forma, a transiciones debidas a los excímeros del TCNQ⁻. La transición encontrada en 584 nm se origina de la transición que va desde el estado basal singulete al tercer estado excitado singulete del dímero ($S_0 \rightarrow S_3$), mientras que la transición de más alta energía (350 nm) se origina de la transición que va desde el estado basal hacia el noveno estado excitado ($S_0 \rightarrow S_9$). Así, las transiciones calculadas en los dímeros 1 y 2 son de la misma naturaleza que las encontradas en el dímero 1.

De esta forma, las cuatro bandas del espectro de absorción del complejo *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ se explican debido a las transiciones electrónicas localizadas en los excímeros del TCNQ⁻, las cuales son de la misma naturaleza en todos ellos. Los excímeros que forman las unidades de TCNQ en el material son de dos clases diferentes, de acuerdo a la fuerza con la que interactúan entre sí las unidades de TCNQ⁻ que los conforman. La diferencia de energía subyacente entre transiciones de la misma naturaleza existentes en ambas clases de excímeros, se explica gracias a la diferencia en la fuerza de la interacción intermolecular que existe entre las unidades de TCNQ que los conforman. Ambos tipos de excímeros presentan dos transiciones electrónicas y así, el espectro electrónico del material consta de cuatro bandas de absorción en vez de dos.

Tabla 22. Energías calculadas y experimentales de las transiciones electrónicas de los dímeros de TCNQ existentes en la estructura cristalina del complejo *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ

Transición	Energía calculada (nm)	Energía experimental (nm)	Transición
E_1	350	358	$S_0 \rightarrow S_9$
E_2	386	399	$S_0 \rightarrow S_9$
E_3	584	607	$S_0 \rightarrow S_3$
E_4	690	705	$S_0 \rightarrow S_3$

A partir de las energías obtenidas de las transiciones electrónicas en cada dímero, se pudo obtener el espectro de absorción de cada uno de los pares, los cuales fueron graficados y comparados con el espectro de absorción del monómero de TCNQ⁻ (Fig. 78). Cada $\Delta\nu$ se modeló asumiendo una función gaussiana centrada en frecuencia asociada a la transición electrónica. La combinación lineal de cada una de las funciones gaussianas obtenidas para cada transición electrónica, permitió obtener el espectro de absorción del material (Fig. 79).

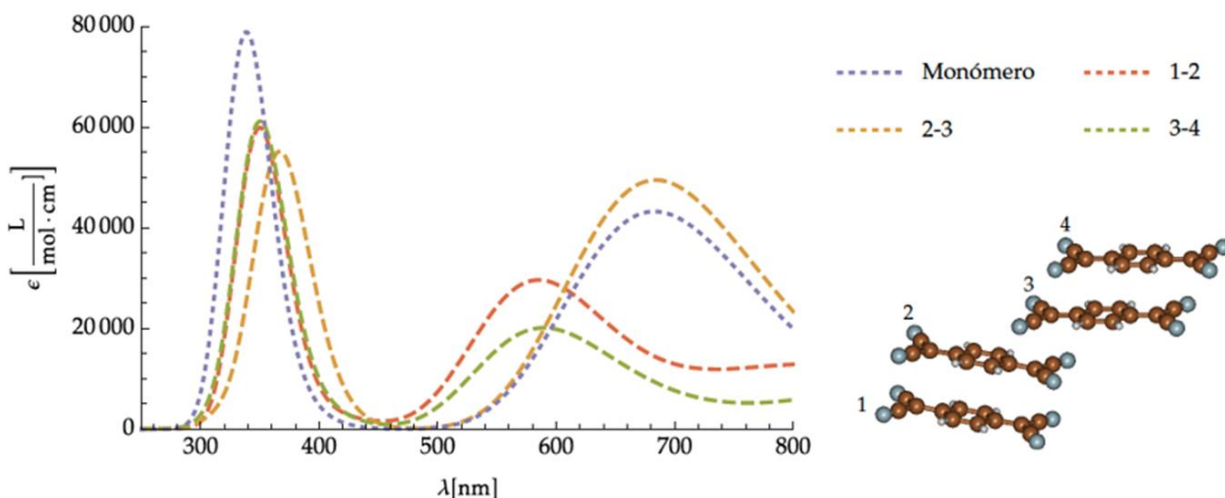


Fig. 78 Espectros de absorción de los diferentes dímeros que forma el TCNQ en la estructura cristalina del complejo *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ, comparados con el espectro de absorción del monómero de TCNQ⁻

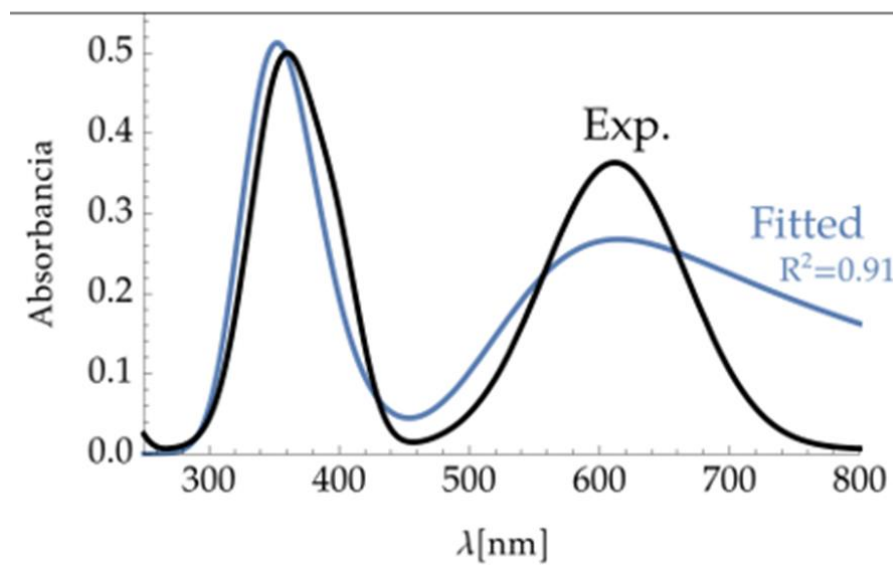
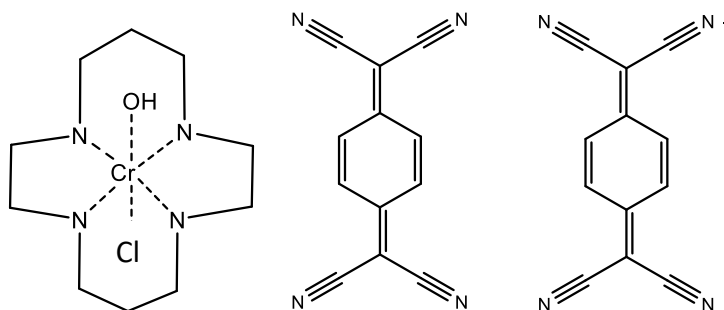


Fig. 79 Espectros de absorción experimental y calculado del complejo *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ

4.2.3 di-7,7,8,8-tetracianoquinodimetanato de *trans*-hidroxocloro-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ₂.

La reacción entre *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)₂]Cl₃ y LiTCNQ, en un intento por reproducir al compuesto *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂]Cl produjo un compuesto color verde oscuro que se recuperó como un precipitado de las aguas madre de la reacción y fue purificado a partir de acetonitrilo. En un principio, se pensó que este nuevo compuesto sería un isómero del compuesto *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂]Cl, estudiado anteriormente en nuestro grupo de investigación [139], ya que los análisis elementales de ambos eran muy parecidos. Sin embargo, un análisis detallado de su espectro de infrarrojo, así como del EPR y sus propiedades exhibidas, permitió proponer una fórmula: *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ₂, que está sustentada con la evidencia experimental que se tiene hasta el momento. Aunque el compuesto se recristalizó en acetonitrilo, los cristales obtenidos no fueron aptos para la difracción de Rayos-X de monocristal. La fórmula propuesta para este compuesto se ajusta muy bien con los resultados de su análisis elemental. Anál. Calc. para *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ₂ (CrC₂₂H₂₉N₈ClO): C, 57.26; H, 4.66 N, 23.57. Encontrado: C, 57.20; H, 4.74; N, 23.33.



4.2.3.1 Espectro de infrarrojo

El espectro de infrarrojo de este compuesto mostró la presencia de bandas de absorción localizadas en 3628 y 3411 cm⁻¹, atribuibles a la vibración O-H del grupo oxhidrilo que se propone coordinado al cromo. Se observan dos bandas en 3219 y 3197 cm⁻¹ debidas a la vibración N-H de las aminas secundarias del ciclam, así como cuatro bandas en la región de 2978- 2867 cm⁻¹ debidas a las vibraciones C-H de la parte alifática del ciclam. Tres bandas en 2214, 2182 y 2154 cm⁻¹, la primera de intensidad baja y las últimas dos muy intensas, se atribuyen a las vibraciones C≡N de los grupos nitrilo del TCNQ, sin embargo, la banda de mayor energía en 2214 cm⁻¹ es característica de la vibración de tensión C≡N de la especie neutra de TCNQ.

Así, esto evidencia la presencia de la especie neutra TCNQ⁰ en la estructura cristalina del material. Por otra parte, la banda localizada en 1566 cm⁻¹ se atribuye a la vibración C=C de los dobles enlaces del anillo del TCNQ, mientras que las bandas localizadas en la región de 1502 - 1420 cm⁻¹ se asignan a las vibraciones de flexión de los grupos C-H₂ del ciclam. El grupo de bandas en el intervalo de 1342 - 1297 cm⁻¹ fueron atribuibles a las vibraciones de flexión en tijera de los metilenos. En la región de 1208 a 1001 cm⁻¹ se observan siete bandas que fueron asignadas a las vibraciones de flexión fuera del plano de los grupos C-H₂.

Asimismo, un análisis detallado del espectro en la región de 900 - 800 cm⁻¹, en la cual aparecen bandas debidas a las vibraciones de balanceo de los metilenos, permitió identificar el tipo de conformación que presenta el ciclam en el complejo. Esta región del espectro de infrarrojo es sensible a las conformaciones *cis* y *trans* de los complejos metálicos del ciclam [140]. Los compuestos con configuración *trans* presentan dos bandas cerca de 900 cm⁻¹ y una cerca de 810 cm⁻¹, mientras que los *cis* muestran por lo menos cinco bandas entre 800 - 910 cm⁻¹ debidas a la vibración metilénica. Por lo que, al ir de una configuración *trans* a una menos simétrica *cis*, el doblete cercano a 900 cm⁻¹ se desdobra en tres bandas, mientras que el singulete se desdobra en dos. En el espectro de infrarrojo de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ₂ se observan tres bandas localizadas en 879, 838 y 795 cm⁻¹, concordante con lo observado para una conformación *trans*. Luego entonces, se concluye que el ciclam en este compuesto presenta una conformación *trans*.

Adicionalmente, el espectro de IR de este compuesto muestra una banda muy ancha centrada en 3200 cm⁻¹ que se extiende desde 4000 hasta 2216 cm⁻¹. Esta banda es característica de compuestos de TCNQ⁻ con elevada conductividad eléctrica debido a la elevada deslocalización electrónica [65a]. La banda ancha muestra bandas más pequeñas atribuidas a los modos vibrónicos del TCNQ. De esta forma, se propone que este compuesto tenga por fórmula molecular: *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ·TCNQ⁰.

Tabla 23. Bandas características del espectro IR de *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ₂

Número de onda (cm ⁻¹)	Modo de vibración
3628, 3411	$\nu(\text{O-H})$
3219, 3197	$\nu(\text{N-H})$
2978, 2867	$\nu(\text{C-H}_2)$
2214	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})(\text{TCNQ}^0)$
2182, 2154	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})(\text{TCNQ}^-)$
1566	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1502 – 1420	$\delta_{\text{bend}}(\text{C-H}_2)$
1342 – 1297	$\delta_{\text{scis}}(\text{C-H}_2)$
1208 – 1001	$\delta_{\text{twis}}(\text{C-H}_2)$
879 – 795	$\delta_{\text{rock}}(\text{C-H}_2)$

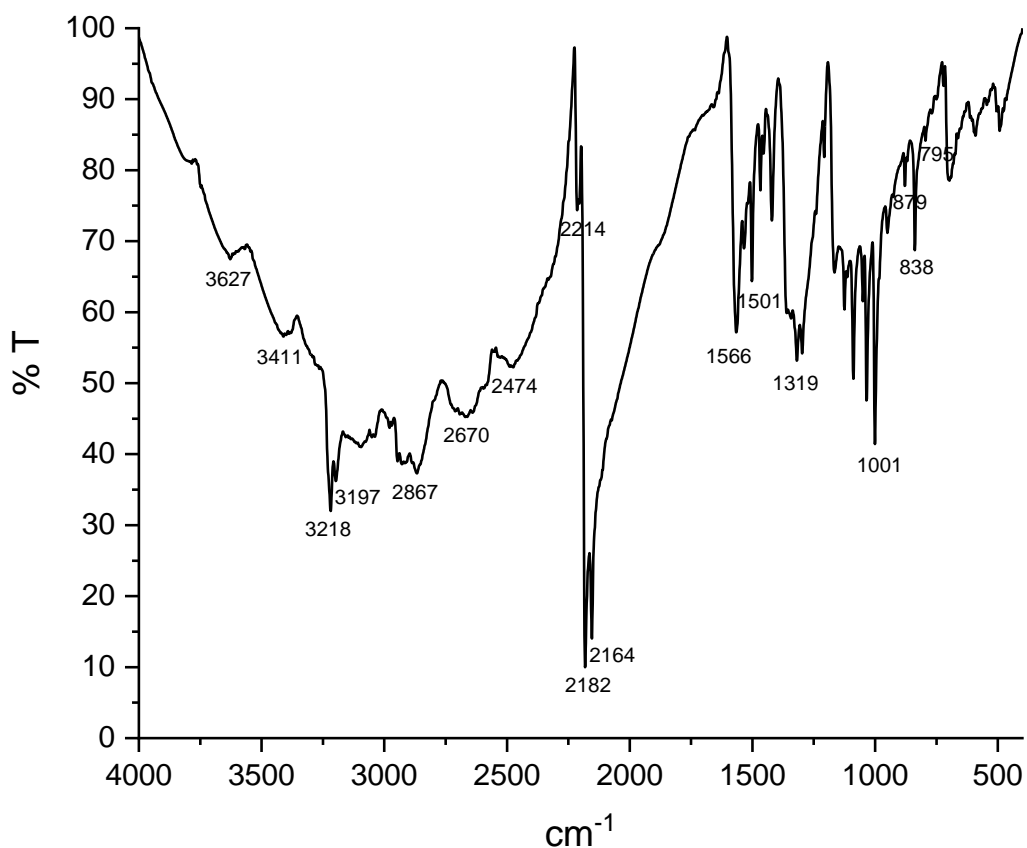


Fig. 80 Espectro de IR de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ₂

4.2.3.2 Espectro de resonancia paramagnética electrónica

Se determinó el espectro de EPR de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ₂ en banda-X a temperatura ambiente, el cual exhibió una señal ancha ($\Delta H = 627$ G) atribuible a la especie paramagnética de cromo(III). Sobre esta señal ancha aparece una señal muy delgada ($\Delta H = 12$ G) de intensidad similar centrada en un valor de $g = 2.0026$, atribuible al anión radical TCNQ⁻.

La presencia de la señal intensa del radical aniónico TCNQ⁻ puede explicarse si en la estructura cristalina del material, las especies aniónicas de TCNQ se encuentran cara a cara con las especies neutras de TCNQ, existiendo así un apilamiento alternado del tipo ..[TCNQ]⁻ [TCNQ]⁰ [TCNQ]⁻.. . La presencia de la especie neutra TCNQ⁰ ($S = 0$) entre dos moléculas de la especie cargada TCNQ⁻ ($S = \frac{1}{2}$) disminuiría la fuerza de la interacción antiferromagnética entre los aniones radicales de TCNQ⁻ que tienden a formar dímeros diamagnéticos. De esta forma, la fuerza del intercambio magnético entre las especies TCNQ⁻ ($S = \frac{1}{2}$) sería menos intensa, lo cual evitaría que formaran dímeros diamagnéticos, pudiendo contribuir de esta manera al magnetismo del material.

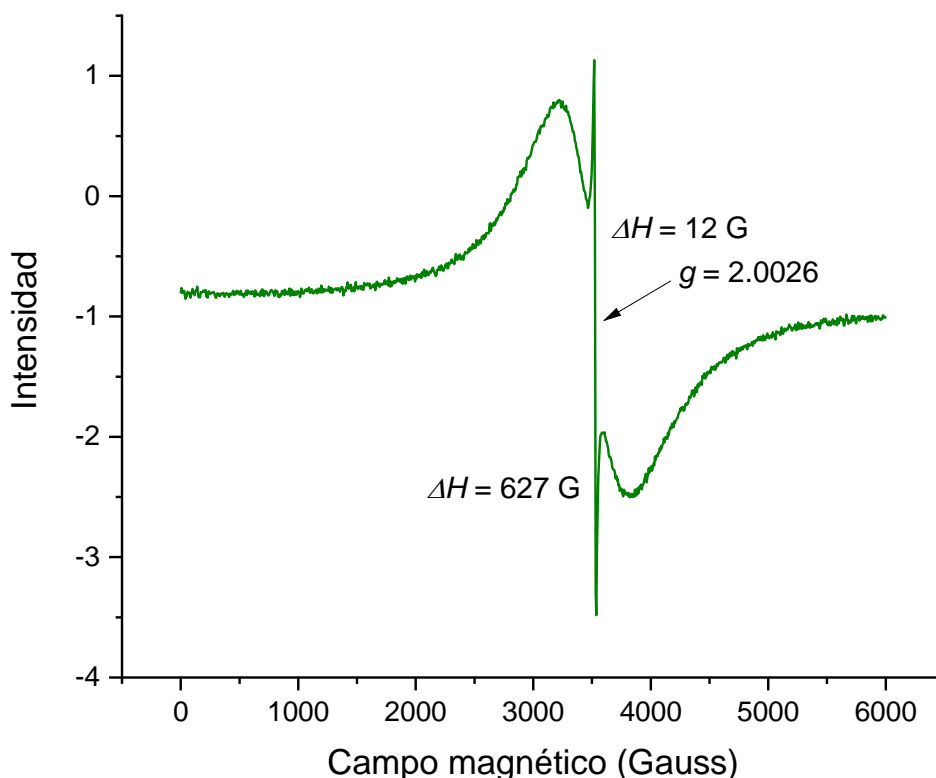


Fig. 81 Espectro de EPR de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ₂

4.2.3.3 Espectro electrónico de absorción

Se determinó el espectro de absorción de *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ₂ en estado sólido a 298 K en una pastilla de KBr en el modo de transmitancia. El espectro mostró dos bandas anchas de absorción de intensidades diferentes centradas en 356 y 650 nm (Fig. 82a). Al espectro obtenido directamente de la medición, se le sustrajo la línea base con el objetivo de observar en mayor detalle las bandas de absorción. El nuevo espectro así obtenido fue desconvolucionado, lo cual permitió descomponer las dos bandas anchas de absorción en cuatro bandas centradas en 352, 394, 611 y 689 nm (Fig. 82b). La absorción de luz es mínima en el intervalo comprendido entre 500 - 540 nm, así la transmitancia es máxima en dicho intervalo y el color del material es verde. Las cuatro bandas observadas son atribuibles a transiciones electrónicas originadas en la especie anión radical TCNQ⁻ y ocultan a las bandas debidas al Cr(III). De esta manera, las propiedades ópticas de absorción de este material están determinadas por la especie TCNQ⁻.

Con base en el estudio teórico computacional de estados excitados del compuesto análogo *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ (1), pudieron asignarse las bandas de absorción de más alta energía de *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ₂ (2). Las bandas de absorción de este compuesto son cercanas en energía con las bandas observadas en (1). Así, al igual que en 1, en 2 se observan dos conjuntos de bandas de absorción asociadas a las dos transiciones centradas en los dímeros formados por las unidades de TCNQ⁻. Las bandas localizadas en 352 y 394 nm se atribuyeron a la transición electrónica doblemente permitida localizada en el dímero de TCNQ⁻ que va desde el nivel singulete basal hacia el noveno singulete excitado ($S_0 \rightarrow S_9$). No obstante, la proporción en la intensidad entre dichas bandas en 2 es diferente a la proporción de intensidad entre las bandas de menor energía en 1. La diferencia de energía entre ambas bandas en 2 ($\Delta E = 42$ nm) se atribuye, al igual que en el caso de 1, a la existencia de interacciones diferentes entre los aniones radicales TCNQ⁻ en el cristal.

Las bandas centradas en 611 y 689 nm son cercanas en energía a las de 1, localizadas en 607 y 705 nm. Así, ambas bandas en 2, son atribuibles a la transición electrónica doblemente permitida localizada en el excímero de TCNQ⁻ que va desde el singulete basal hacia el tercer singulete excitado ($S_0 \rightarrow S_3$). La intensidad menor de la banda centrada en 611 nm comparada con la intensidad de la banda análoga localizada en 1 (607 nm) es atribuible a la existencia de interacciones fuertes entre las unidades de TCNQ⁻ en menor número en 2 que en el compuesto 1. Esto se explica por la presencia de la especie neutra TCNQ⁰ en 2, la cual previene que se den interacciones fuertes entre los aniones radicales TCNQ⁻.

La presencia de dos conjuntos de bandas de absorción asociadas a las transiciones electrónicas centradas en los dímeros del TCNQ⁻, permite ver que al igual que en

1, en el compuesto **2** las unidades de TCNQ- interaccionan entre sí en dos formas diferentes.

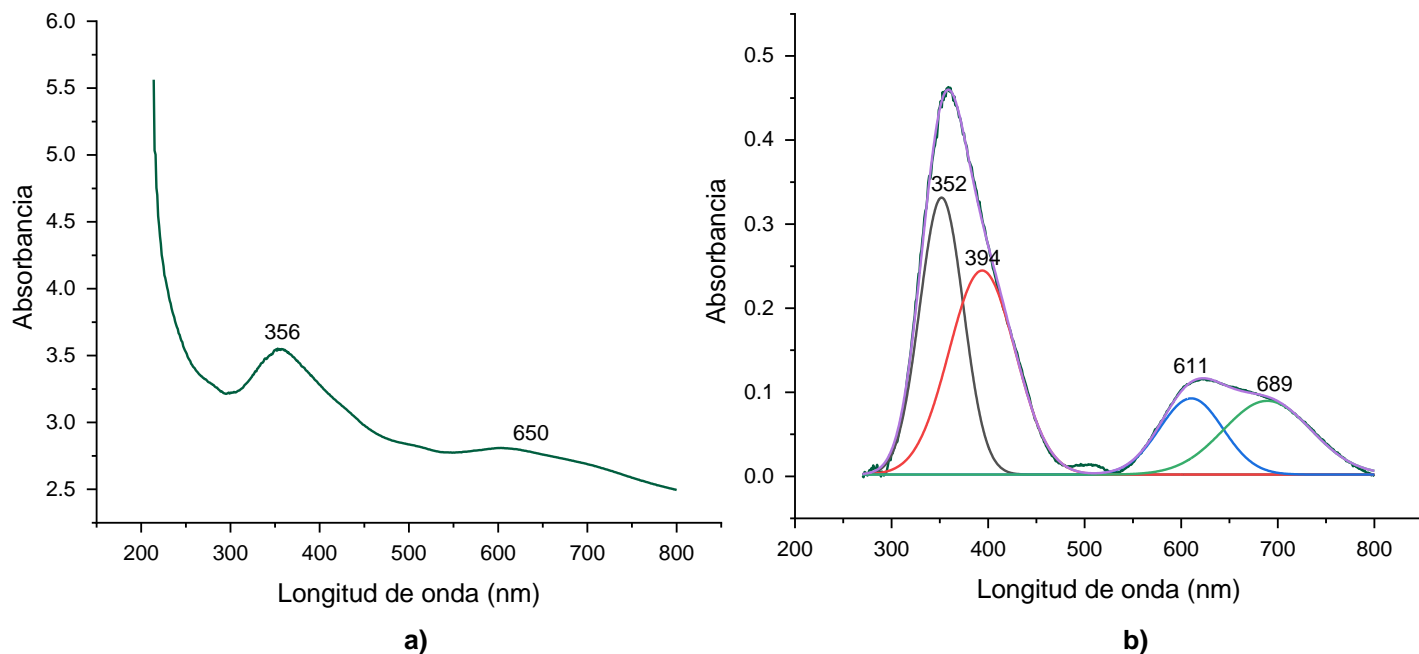


Fig. 82 Espectro de absorción de *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ₂; a) no sustraído, b) sustraído y desconvolucionado

4.2.3.4 Conductividad eléctrica

Se determinó la resistencia eléctrica en función de la temperatura de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ₂ en el intervalo de 127 - 296 K utilizando un pellet de dimensiones 4 x 1.6 x 0.2 mm. A partir de los datos de resistencia eléctrica medidos directamente, pudieron obtenerse los valores de la conductividad eléctrica.

La conductividad eléctrica exhibió una variación proporcional de tipo exponencial con la temperatura, indicando que el material es un semiconductor eléctrico, mostrando una conductividad eléctrica de 0.0326 Scm⁻¹ a 296 K, siendo este un valor relativamente elevado para un compuesto de coordinación. Este valor se encuentra entre los valores de semiconductores típicos como el germanio y el telurio, cuyos valores de σ a temperatura ambiente son de 0.02 y 2 Scm⁻¹, respectivamente. A partir de los datos de conductividad eléctrica, se obtuvo la gráfica de $\ln(\sigma)$ vs $1/T$, la cual fue una línea recta en el intervalo comprendido entre 175 y 296 K.

Este compuesto exhibió un comportamiento de semiconductor intrínseco en el intervalo comprendido entre 175 y 296 K, como pudo verse a partir del gráfico de $\ln(\sigma)$ vs $1/T$. Dicho gráfico mostró un comportamiento lineal en el intervalo de

temperatura referido, sin embargo, por debajo de 175 K, se observa una desviación del comportamiento lineal. El comportamiento lineal de $\ln(\sigma)$ vs $1/T$ fue ajustado al modelo de semiconductor intrínseco a partir de la ecuación ya conocida en el intervalo de 175 - 296 K. La gráfica logarítmica de σ en función de $1/T$ de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ₂, ajustó muy bien a una línea recta en dicho intervalo de temperatura, de cuya pendiente se pudo estimar adecuadamente el valor de la banda prohibida ($\Delta\varepsilon$) para este compuesto. El valor obtenido fue de 0.33 eV, el cual se encuentra entre los valores de semiconductores comunes como el PbSe y el Ge, cuyos valores de $\Delta\varepsilon$ son de 0.27 y 0.66 eV, respectivamente.

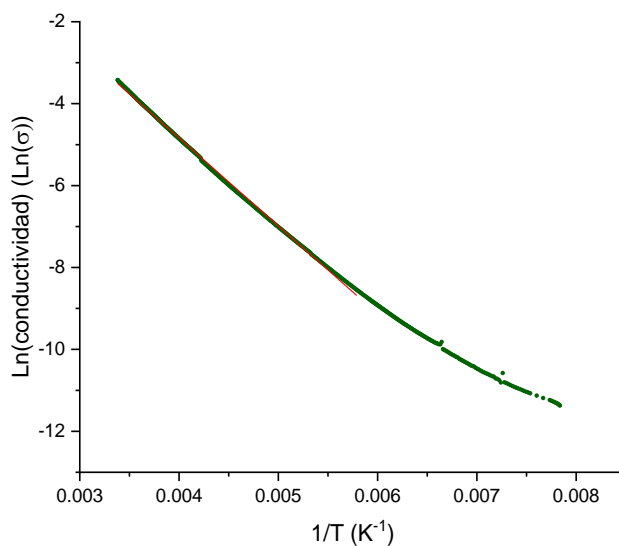


Fig. 83 $\ln(\sigma)$ vs T^{-1} de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ₂

Por debajo de 175 K, el gráfico de $\ln(\sigma)$ vs $1/T$ pierde linealidad, mostrando una curvatura desde 175 hasta 127 K. Dicha desviación de la linealidad es posible encontrarla en algunos semiconductores y se ha atribuido a la existencia de mecanismos de conducción electrónica por salto, conocidos también como mecanismos *hopping* [20, 22]. Este mecanismo de conducción electrónica se da en materiales semiconductores amorfos o en semiconductores cristalinos cuya separación entre moléculas es suficientemente grande.

El modelo teórico aplicado en la gran mayoría de estos materiales es el modelo de salto de intervalo variable, *VRH* (por sus siglas en inglés) debido a Mott. El modelo VRH es un modelo teórico que considera el movimiento de electrones localizados de un material amorfo gracias a la excitación por fonones. El movimiento de estos electrones depende de la temperatura del material, teniendo una *longitud de salto* típica, que es la distancia espacial entre los estados localizados, expresada como R , y una diferencia de energía entre estos estados localizados, expresada como W . De acuerdo a este modelo, la conductividad de un material es de la forma:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma}$$

En donde el parámetro γ depende del modelo de interacción concreto que se escoja para los electrones del material. Para el caso de tres dimensiones, el parámetro toma un valor de $\frac{1}{4}$. T_0 y σ_0 son constantes que dependen del material.

El gráfico de $\ln(\sigma)$ vs $T^{-1/4}$ de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ₂ por debajo de 175 K, exhibió un comportamiento lineal. De esta forma, el comportamiento de la conductividad eléctrica de este material en el intervalo de temperatura referido, fue ajustable al modelo de salto de rango variable de Mott (VRH), lo cual evidenció la existencia de un mecanismo de conductividad por salto en este material a bajas temperaturas. El ajuste al modelo de Mott permitió estimar los valores de T_0 y σ_0 para *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ₂, los cuales fueron de 3.61×10^8 K y 6.05×10^{12} Scm⁻¹, respectivamente.

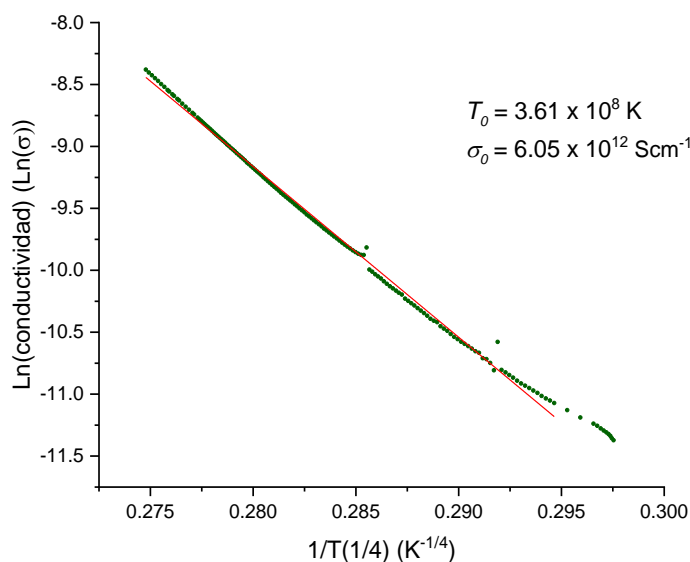


Fig. 84 $\ln(\sigma)$ vs $T^{-1/4}$ de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ₂

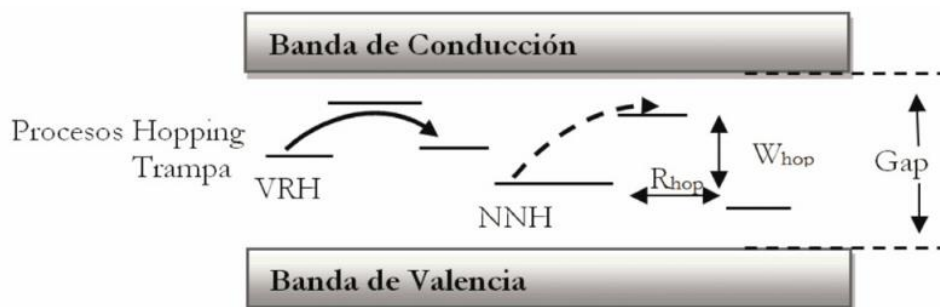


Fig. 85 Esquema del mecanismo de conducción por salto de rango variable de Mott

De esta forma, el comportamiento a bajas temperaturas evidencia la presencia de estados electrónicos localizados espacialmente cercanos al nivel de Fermi de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ₂, lo cual se explica si la distancia entre los aniones radicales TCNQ⁻, responsables del transporte de carga, es suficientemente grande como para que sus funciones de onda no se solapen entre sí. Esto puede explicarse si se asume que la especie neutra TCNQ⁰ se encuentra dentro del apilamiento formado por las especies radicales TCNQ⁻ en la estructura cristalina del material. Así, la hipótesis estructural planteada para este material ayuda a explicar satisfactoriamente las propiedades eléctricas exhibidas por este compuesto. La presencia de la especie neutra TCNQ⁰ favorecería un solapamiento menor de los orbitales HOMO de los aniones radicales TCNQ⁻, lo cual tendría dos efectos; por una parte, la disminución de la fuerza de la interacción antiferromagnética entre las unidades de TCNQ⁻, lo cual permitiría una mayor deslocalización electrónica, que se manifiesta en el hecho de la mayor conductividad eléctrica exhibida por este material en comparación con la de los otros compuestos análogos basados en el Cr-ciclam-TCNQ. El efecto de la fuerza de la interacción antiferromagnética entre las unidades de TCNQ⁻ tiene un efecto sobre la conductividad eléctrica de estos materiales, a como pudo verse de los resultados de los cálculos computacionales reportados en este trabajo. Y el otro efecto, es que induciría la presencia de estados electrónicos localizados sobre las unidades de TCNQ⁻, al disminuir la fuerza de la interacción π - π entre los aniones radicales TCNQ⁻.

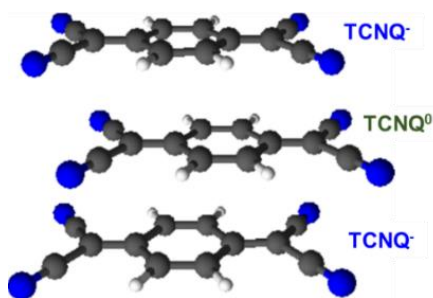


Fig. 86 Empaquetamiento hipotético de las unidades de TCNQ en la estructura cristalina de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ₂. La presencia de la especie neutra TCNQ⁰ disminuye la fuerza de las interacciones π - π entre las unidades de TCNQ⁻.

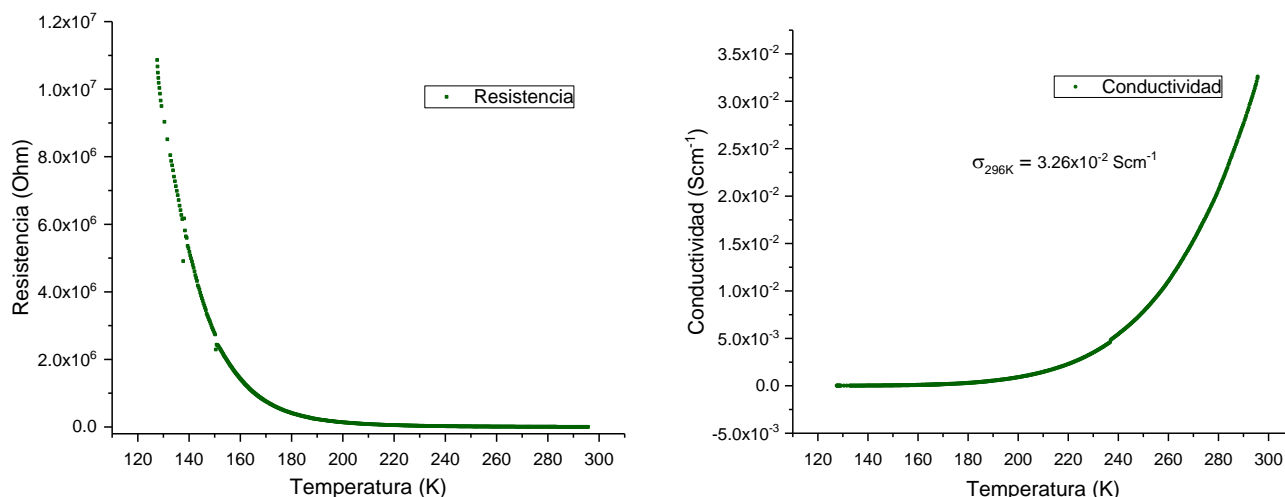
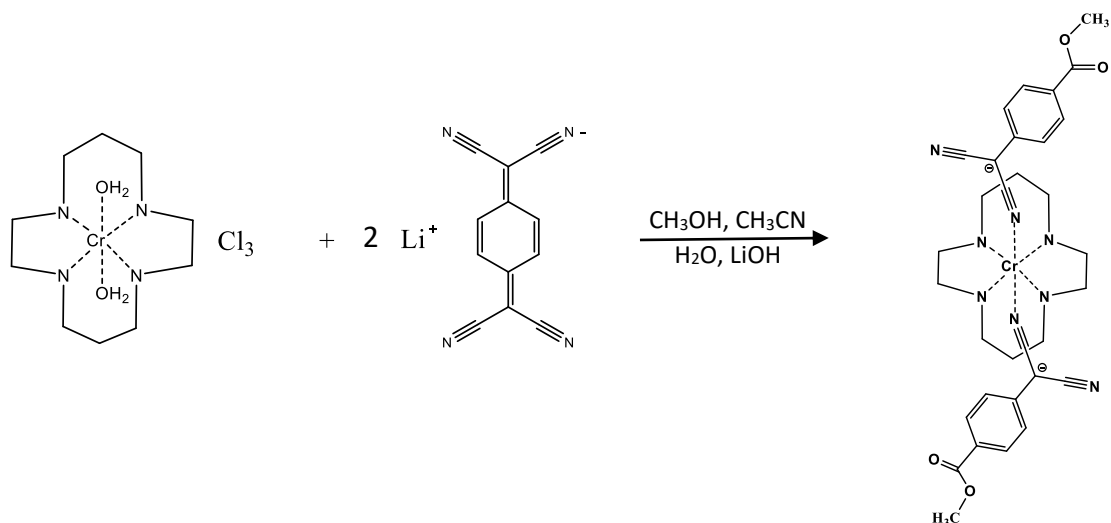


Fig. 87 Propiedades eléctricas de *trans*-[Cr(ciclam)(OH)Cl]TCNQ₂

4.2.4 Hidróxido de *trans*-bis(4-dicianometil benzoato de metilo)-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH.

Este compuesto pudo obtenerse nuevamente a partir de la técnica reportada por León-Gómez [139]. Se obtiene como resultado de una variación de la técnica empleada para la síntesis de *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂]Cl. En este caso, se realizó la síntesis a partir del método por difusión en frío, que consiste en juntar ambos reactivos en un tubo de ensaye de manera que formen dos fases, en la interfase entre ambos reactivos, se espera que se forme en forma cristalina el producto deseado. No obstante, que al dejarse en reposo esta mezcla de reacción bajo condiciones ambientales por más de un mes, el TCNQ se oxida, formando un nuevo derivado, el DCNB (4-dicianometil benzoato de metilo), del cual, no existen reportes en la literatura de complejos formados con él. El producto obtenido mayoritariamente es el *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH, el cual es un sólido cristalino color verde intenso. Adicionalmente, se obtiene un segundo producto, el *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂], siendo este un complejo de Cr⁺², a como pudo verse a partir de su estructura cristalina y confirmado posteriormente por cálculos de estructura electrónica. Las estructuras cristalinas de ambos compuestos fueron resueltas satisfactoriamente y publicadas en un trabajo anterior de León-Gómez [139]. En este trabajo se estudiaron las propiedades magnéticas y ópticas del compuesto *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH. Asimismo, se realizaron cálculos de estructura electrónica que permitieron asignar las cargas y los estados de espín de las moléculas de *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH y *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂], además de proponer un mecanismo de reacción que explique la formación de ambos productos.

Los resultados del análisis elemental de *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH ajustaron con el análisis elemental esperado. Anál. Calc. para *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH (CrC₃₂H₃₉N₈O₅): C, 57.56; H, 5.89 N, 16.78. Encontrado: C, 56.52; H, 5.54; N, 16.35.



4.2.4.1 Espectro de infrarrojo

El espectro de Infrarrojo de *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH exhibió bandas localizadas en 3515 y 3448 cm⁻¹, atribuibles a la vibración O-H del grupo oxhidrilo que funge como contraión en el compuesto. Dos bandas en 3252 y 3208 cm⁻¹ fueron asignables a la vibración N-H de las aminas secundarias del ciclam. Asimismo, se observan dos bandas centradas en 2946 y 2872 cm⁻¹ asignables a las vibraciones C-H de la parte alifática del ciclam. Las dos bandas intensas centradas en 2176 y 2125 cm⁻¹ se atribuyen a las vibraciones C≡N de los grupos nitrilo de la molécula de DCNB, cabe mencionar que la separación energética entre estas dos bandas es mayor que la que se ha observado en el TCNQ⁻. La banda intensa localizada en 1687 cm⁻¹ se atribuye a la vibración C=O de la especie DCNB, mientras que la banda en 1593 cm⁻¹ fue asignada a las vibraciones de los dobles enlaces C=C del anillo aromático de DCNB. Por otra parte, se observan dos bandas localizadas en 1507 y 1431 cm⁻¹ asignadas a las vibraciones de flexión de los grupos CH₂ del ciclam. Las tres bandas encontradas en el intervalo de 1373 - 1317 cm⁻¹ fueron atribuidas a las vibraciones de flexión en tijera de los metilenos. La banda intensa localizada en 1277cm⁻¹ fue asignada a la vibración de tensión C-O del grupo metoxi del DCNB. En la región de 1174 a 1004 cm⁻¹ se observan cinco bandas que fueron asignadas a las vibraciones de flexión fuera del plano de los grupos CH₂, mientras que las tres bandas en la región de 900 - 800 cm⁻¹ localizadas en 874, 843 y 795 cm⁻¹, fueron asignadas a las vibraciones de balanceo de los metilenos del ciclam, típico de una conformación *trans*.

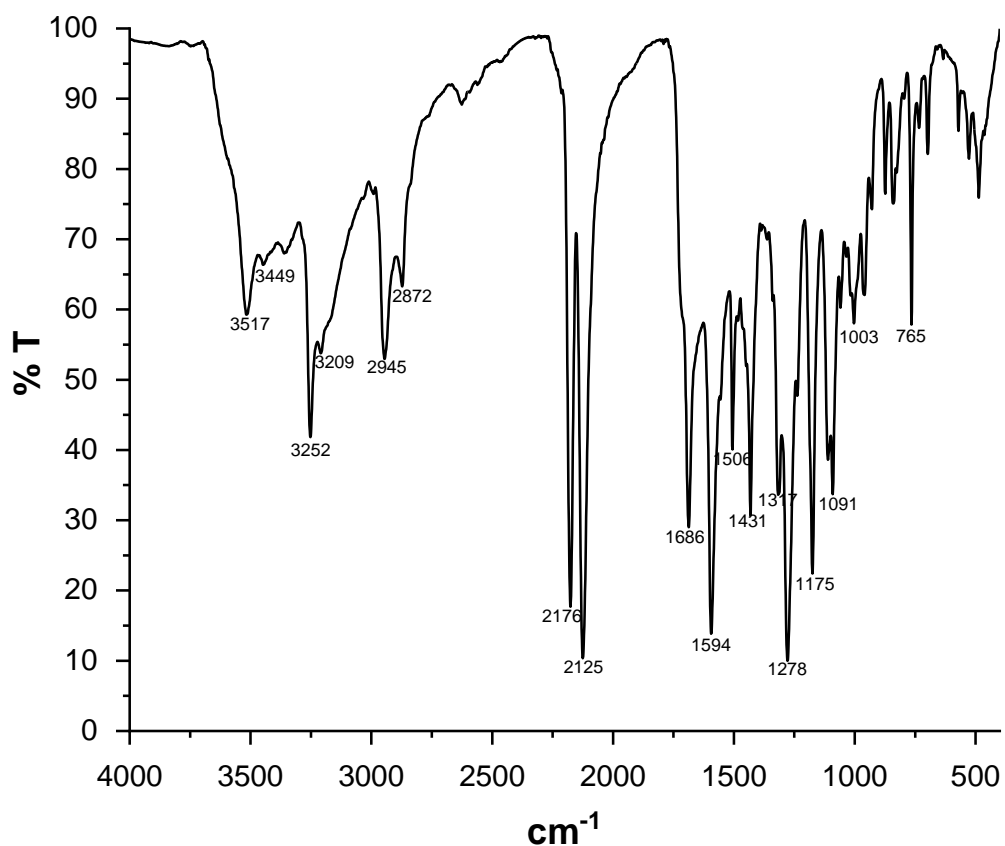


Fig. 88 Espectro de IR de *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH

Tabla 24. Bandas características del espectro IR de *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH

Número de onda (cm ⁻¹)	Modo de vibración
3515, 3448	$\nu(\text{O-H})$
3252, 3208	$\nu(\text{N-H})$
2946, 2872	$\nu(\text{C-H}_2)$
2176, 2125	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
1687	$\nu(\text{C=O})$
1593	$\nu(\text{C=C})$
1507, 1431	$\delta_{\text{bend}}(\text{CH}_2)$
1373 – 1317	$\delta_{\text{scis}}(\text{CH}_2)$
1277	$\nu(\text{C-O})$
1174 – 1004	$\delta_{\text{twis}}(\text{CH}_2)$
874 – 795	$\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_2)$

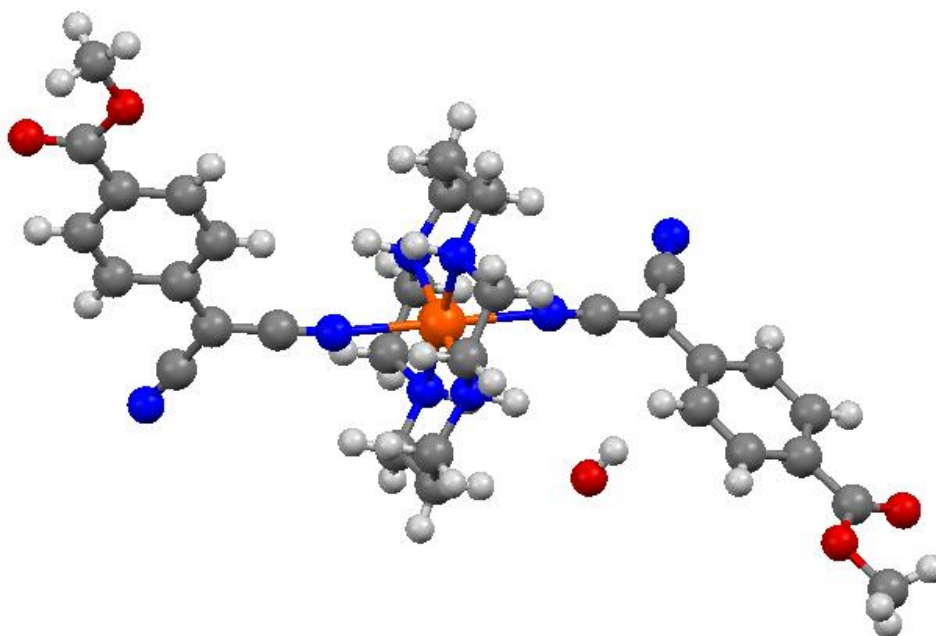


Fig. 89 Unidad asimétrica de *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH de la estructura cristalina obtenida por difracción de Rayos-X de monocristal [139]

4.2.4.2 Espectro de resonancia paramagnética electronica

El espectro de EPR de *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH se determinó en banda-X a temperatura ambiente. A diferencia de los espectros de los otros compuestos estudiados los cuales exhiben una señal ancha, el de este material exhibió varias señales extendidas sobre un amplio intervalo de campo magnético, abarcando desde 500 hasta 8000 Gauss. Las señales son atribuidas a la especie paramagnética de cromo(III). Este espectro muestra una estructura similar a la de otros complejos tetraazamacrocíclicos de Cr(III) estudiados en nuestro grupo de investigación diluidos en matrices diamagnéticas, como el *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl y el *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]₂ZnCl₄ [141]. Los espectros de EPR de compuestos conteniendo cromo(III) generalmente exhiben señales anchas isotrópicas. El hecho de que exhiban señales anchas, es atribuido a las interacciones magnéticas entre los iones Cr³⁺, favorecidas gracias a la cercanía mutua entre los mismos en el cristal. Sin embargo, al ser diluidos los compuestos en matrices diamagnéticas, las interacciones magnéticas entre los iones disminuyen y entonces, el espectro de EPR exhibe una estructura fina que da información acerca del ambiente molecular alrededor de la especie paramagnética. La estructura exhibida por el espectro muestra entonces las diferentes transiciones (permitidas y prohibidas) esperadas para la especie de cromo(III).

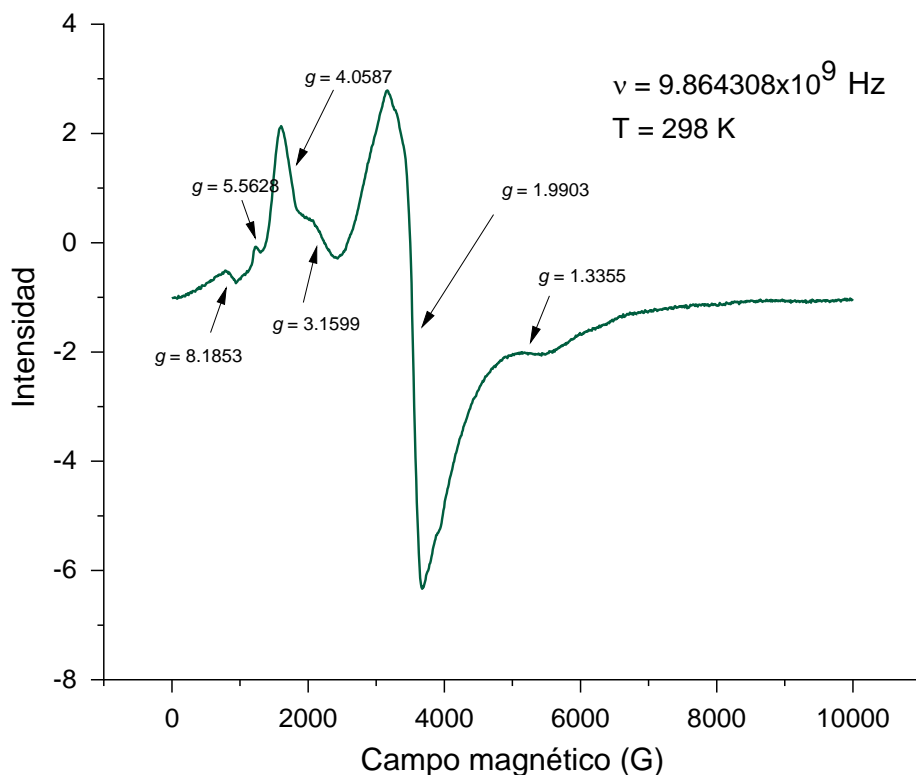
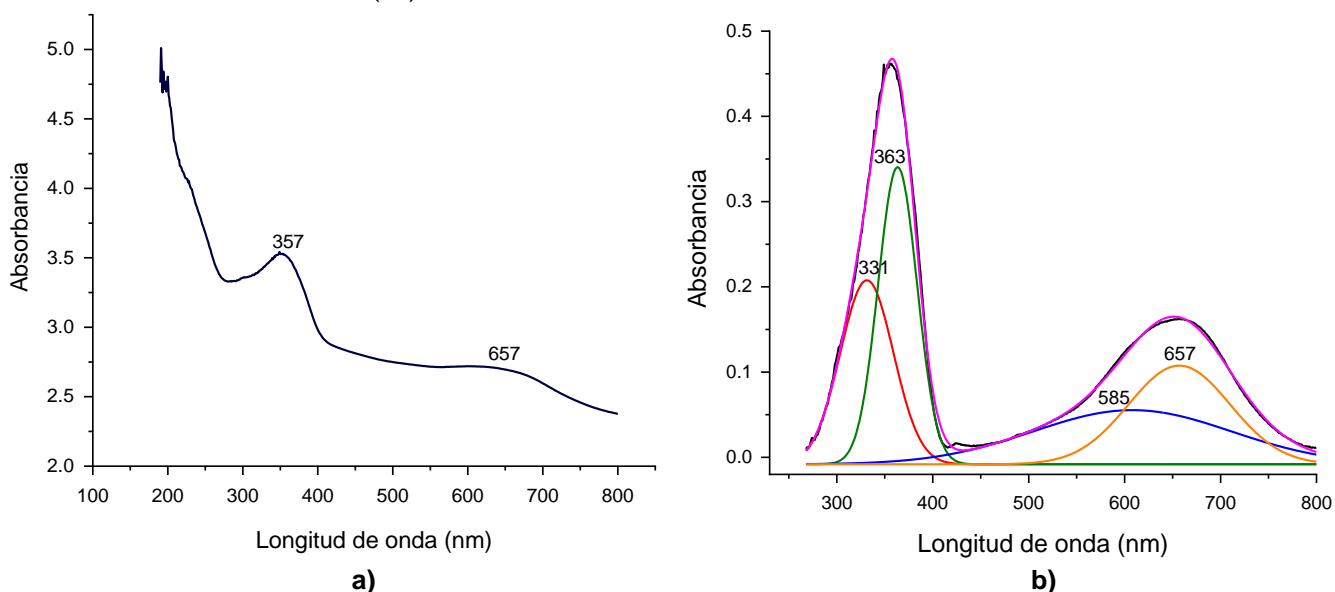


Fig. 90 Espectro de EPR de *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH

4.2.4.3 Espectro electrónico de absorción

El espectro de absorción de *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH se determinó en estado sólido a 298 K en una pastilla de KBr en el modo de transmitancia. El espectro exhibió dos bandas anchas de absorción centradas en 357 y 657 nm (Fig. 91a). A este espectro, obtenido directamente de la medición, se le sustrajo la línea base con el objetivo de observar en mayor detalle las bandas de absorción. Al nuevo espectro obtenido, se le realizó un análisis por desconvolución, que permitió descomponerlo en cuatro bandas anchas de absorción centradas en 331, 363, 585 y 657 nm (Fig. 91b).

Por medio de un estudio teórico computacional de estados excitados de *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH, pudieron asignarse las bandas de absorción observadas en su espectro electrónico. Las cuatro bandas observadas fueron atribuidas a transiciones electrónicas de transferencia de carga entre el cromo y los ligantes coordinados a él. Estas transiciones de transferencia de carga son de dos tipos, por una parte, las que van desde el ligante DCNB⁻ hacia el Cr(III) y por otra, la que va desde el ligante ciclam hacia el Cr(III). Las bandas centradas en 331, 363 y 657 nm fueron asignadas a transiciones de transferencia de carga entre los ligantes DCNB⁻ y el cromo. Las bandas centradas en 331 y 657 nm son debidas a transiciones entre el orbital HOMO de una molécula de DCNB⁻ y orbitales t_{2g} del Cr⁺³, mientras que la banda localizada en 363 nm es debida a una transición electrónica que va desde el orbital HOMO de una molécula de DCNB⁻ hacia un orbital eg del Cr⁺³. Asimismo, la banda de menor intensidad, centrada en 585 nm fue atribuible a una transición de transferencia de carga que va desde un orbital p localizado en nitrógeno del ciclam hacia un orbital t_{2g} localizado en el Cr⁺³. Así, las propiedades ópticas de absorción de este complejo están determinadas por las transiciones electrónicas de transferencia de carga entre el cromo y los ligantes, las cuales ocultan a las bandas debidas al Cr(III).



142 Fig. 91 Espectro de absorción de *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH; a) no sustraído, b) sustraído

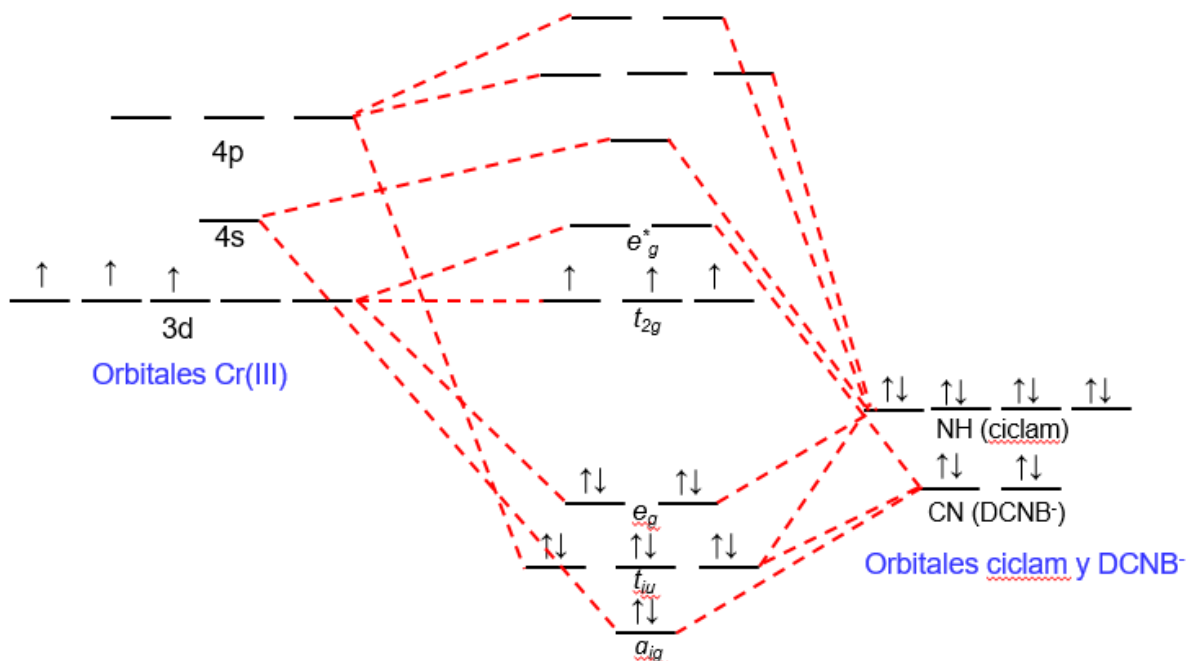


Fig. 92 Diagrama de orbitales moleculares para el complejo $trans-[Cr(ciclam)(DCNB)_2]OH$

4.2.4.4 Propiedades magnéticas

En esta sección y en las subsiguientes con el mismo subtítulo, se describen los resultados de las mediciones de las propiedades magnéticas de los nuevos compuestos sintetizados. Las mediciones fueron realizadas en todos los casos sobre muestras policristalinas que fueron empaquetadas en una cápsula de plástico. Dichas cápsulas fueron montadas sobre un portamuestras de un magnetómetro SQUID (dispositivo superconductor de interferencia cuántica). Se tomaron las mediciones de magnetización de las muestras a temperatura variable en el intervalo de 2 - 300 K en los modos ZFC y FC, aplicando un campo magnético de 1000 Oe. Las mediciones isotérmicas de magnetización en función del campo magnético fueron hechas a 5 K en el intervalo de -2 T a 2 T.

Se determinaron las propiedades magnéticas de $trans-[Cr(ciclam)(DCNB)_2]OH$ a temperatura y campo magnético variables. A partir de los datos recabados de la magnetización en función de la temperatura, se obtuvo el gráfico de susceptibilidad magnética vs temperatura, a partir de la ecuación:

$$\chi = \frac{M}{H}$$

Siendo M la magnetización del material y H el campo magnético aplicado. A los datos de susceptibilidad obtenidos se les corrigieron las contribuciones diamagnéticas de los ligantes, a partir de la ecuación:

$$\chi_{\text{Total}} = \chi_{\text{Diam}} + \chi_{\text{Param}}$$

Los datos de χ_{Diam} fueron recabados de las constantes de Pascal para cada átomo [11].

De los datos de susceptibilidad corregidos por diamagnetismo, pudo obtenerse el gráfico de $1/\chi$ vs T. Este, mostró un comportamiento lineal que fue ajustado al modelo de Curie-Weiss

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

De la pendiente de la recta del gráfico de $1/\chi$ vs T se calculó la constante de Curie, la cual arrojó un valor de $C = 1.283 \text{ emuK/mol}$. Asimismo, se obtuvo la constante de Weiss con valor de $\theta = -2.76 \text{ K}$. Dicho valor negativo de θ , indicó un ordenamiento de tipo antiferromagnético en el material.

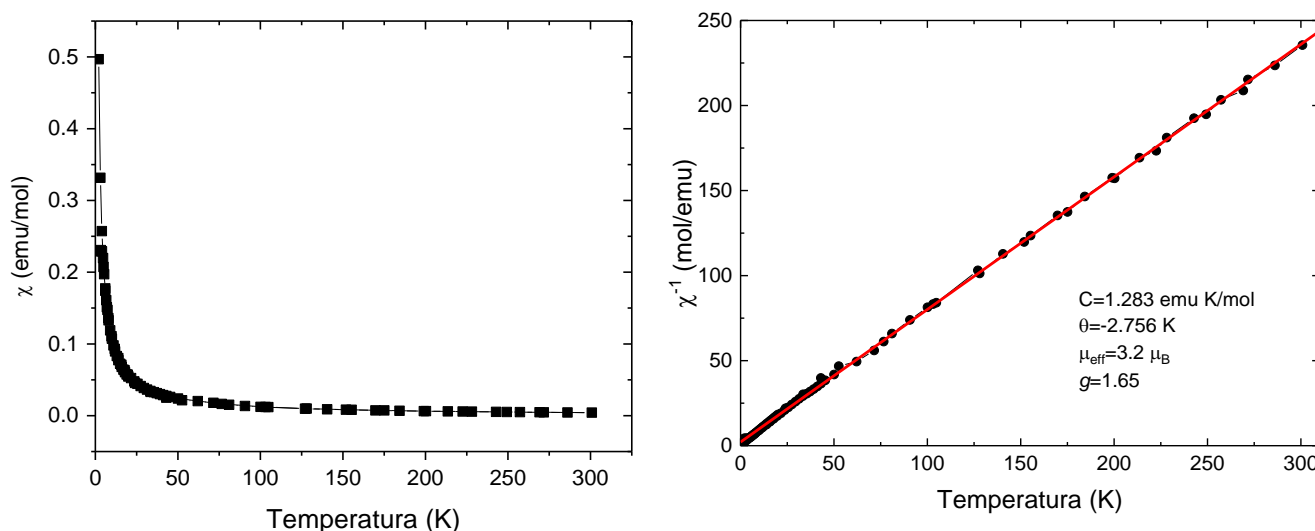


Fig. 93 Suceptibilidad magnética vs temperatura y $1/\chi$ vs T de *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH.

Los valores del momento magnético efectivo se obtuvieron a partir de la susceptibilidad magnética a partir de la ecuación

$$\mu_{\text{ef}} = 2.828 \sqrt{\chi_{\text{CD}} MT}$$

El momento magnético efectivo a temperatura ambiente fue de $3.25 \mu_{\text{B}}$ el cual resultó ser más pequeño que el valor teórico esperado de $3.86 \mu_{\text{B}}$ para un sistema constituido por iones magnéticos de Cr^{+3} . La variación del momento magnético efectivo con la temperatura muestra un valor constante de μ_{ef} desde 300 K hasta

80 K, y a partir de allí comienza a descender paulatinamente, observándose un descenso brusco a partir de 20 K, tomando un valor de $1.90 \mu_B$ a 2 K.

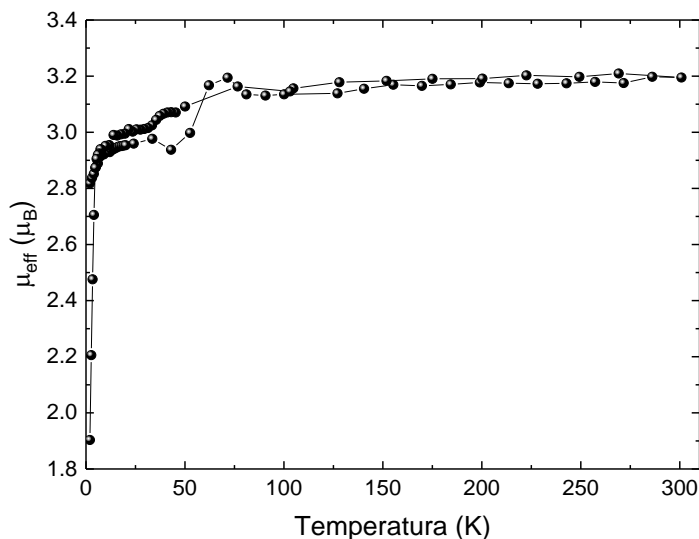


Fig. 94 Variación de μ_{eff} en función de la temperatura de $\text{trans-[Cr(ciclam)(DCNB)}_2\text{]OH}$.

Las mediciones de magnetización en función del campo magnético fueron realizadas a 5 K, mostrando una variación lineal en el intervalo de campo de -2 a 2 T, típica de un paramagneto.

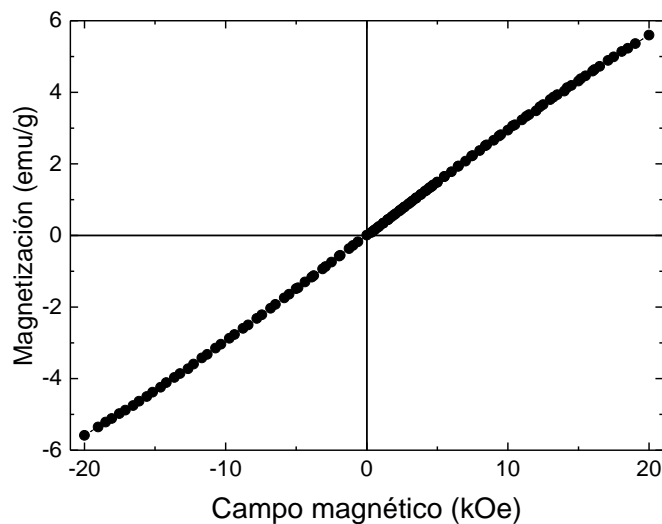


Fig. 95 Gráfica de Magnetización vs Campo aplicado a 5 K de $\text{trans-[Cr(ciclam)(DCNB)}_2\text{]OH}$.

4.2.4.5 Cálculos computacionales de estructura electrónica

Con el fin de confirmar los estados de oxidación y de espín de *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH, así como de *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂], obtenidos de la reacción de difusión en frío con la que se intentó reproducir al compuesto *trans*-[Cr(ciclam)₂]Cl, se realizaron cálculos de estructura electrónica sobre las geometrías experimentales de ambos compuestos. Los cálculos se llevaron a cabo utilizando teoría DFT y el funcional B3LYP, con el conjunto de funciones de base cc-pVTZ. Los cálculos se efectuaron a partir de las estructuras cristalinas experimentales obtenidas por difracción de Rayos-X.

Los fragmentos utilizados fueron *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH, al cual se asignó una carga de cero, y *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]⁺ al cual se asignó una carga de +1. Las multiplicidades de espín asignadas en ambos casos fueron de 2, 4 y 6. El estado basal en ambos casos fue aquel con $S = 3/2$. El análisis de población NBO reveló una configuración $4s^{0.1} 3d^{3.4}$ para el átomo de cromo, en tanto que la densidad de espín encontrada para este átomo fue de 2.88, así, se confirma la presencia del cromo(III) en este compuesto. Asimismo, se tomó a la molécula DCNB y se realizaron cálculos fijándose una carga de -1 y multiplicidades de espín de 1, 2 y 3. El estado basal fue aquel con $S = 0$, lo cual permitió confirmar la naturaleza diamagnética de este ligante.

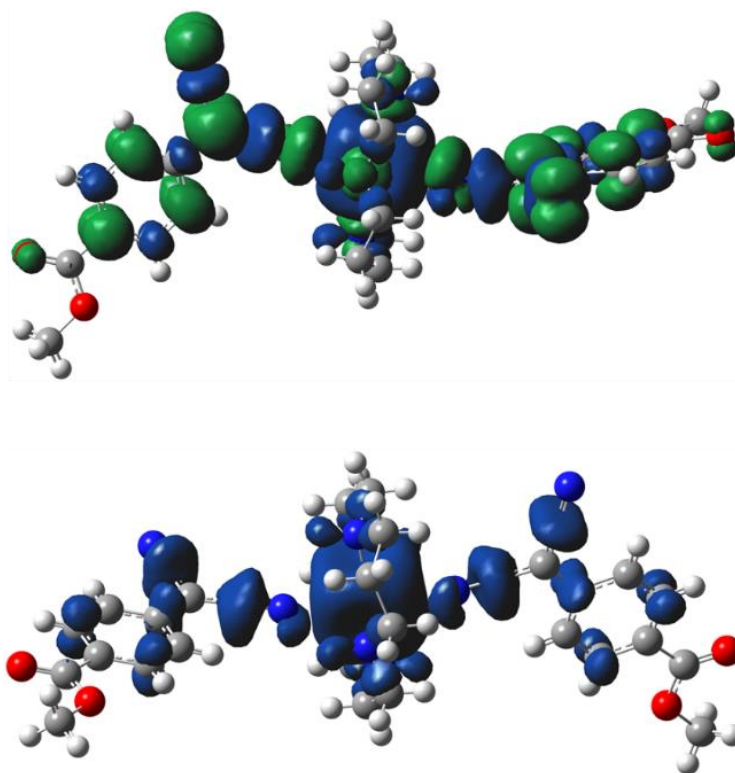


Fig. 96 Densidad de espín de *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH.

De los cálculos, tomando en cuenta el fragmento $trans-[Cr(\text{ciclam})(\text{DCNB})_2]^+$, se estimó una carga de -0.86 (cerca a -1) para el DCNB en el complejo, mientras que la densidad de espín estimada para la molécula en el complejo fue de 0.01 (cerca a cero), confirmándose así, la naturaleza diamagnética del DCNB.

Asimismo, el análisis de población de Mülliken reveló que la carga se encuentra deslocalizada sobre toda la molécula de DCNB, con contribución mayor sobre el átomo de oxígeno carbonílico y los grupos ciano.

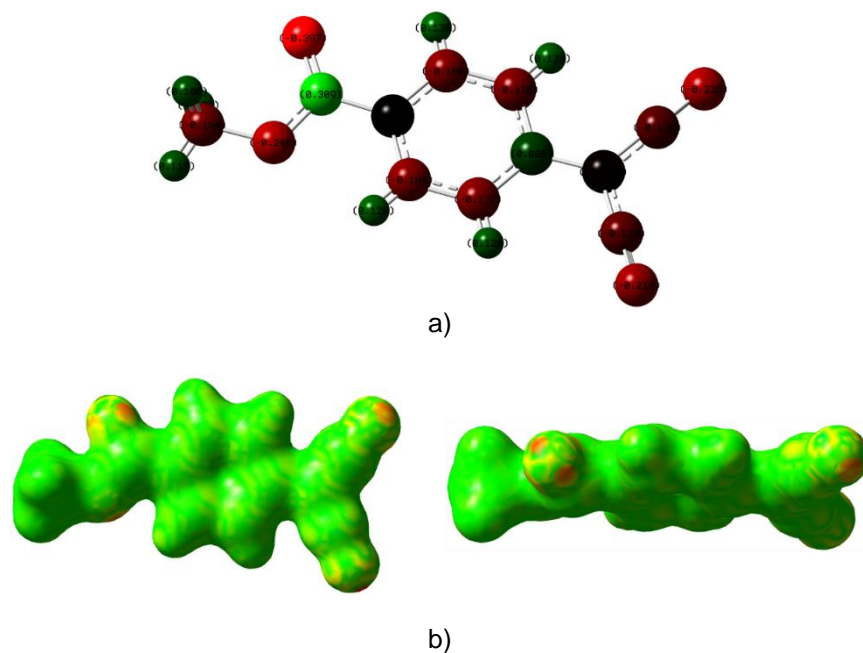
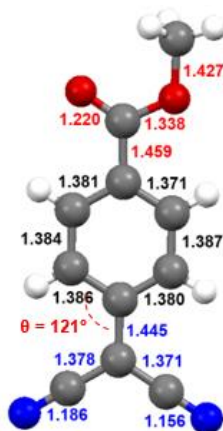


Fig. 97 a) Población de Mülliken y b) EPS de $trans-[Cr(\text{ciclam})(\text{DCNB})_2]\text{OH}$

El análisis de las longitudes de enlace C-C del anillo del anión DCNB^- permitió confirmar la aromaticidad de esta molécula. Las longitudes de los seis enlaces del anillo son casi iguales, con valores de 1.38 Å, las cuales, son cercanas al valor del benceno (1.39 Å) (Fig. 98).



Enlace	Sencillo	Doble	Triple
C-C	1.54	1.34	1.20
C-N	1.48	1.28	1.14
C-O	1.43	1.23	

Enlace	Longitud
Benceno (C-C)	1.39

Fig. 98 Longitudes de enlace del anión DCNB^- comparado con longitudes de enlace típicas

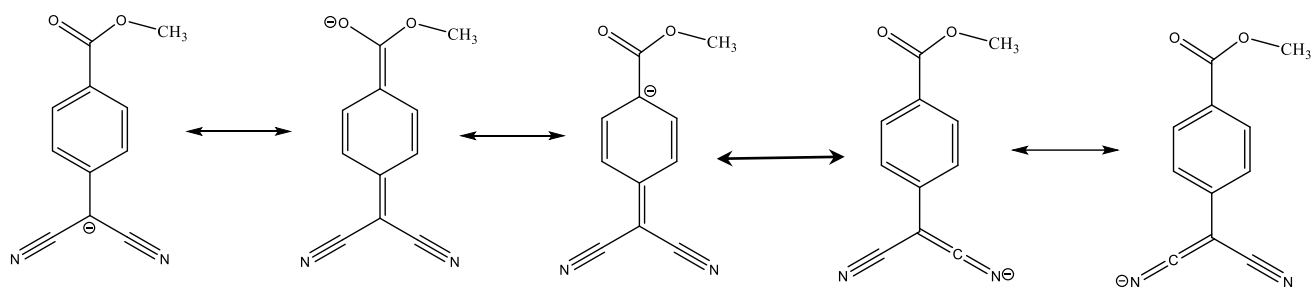


Fig. 99 Estructuras de resonancia del anión DCNB⁻

Cálculos de estados excitados

Se llevaron a cabo cálculos de estructura electrónica para el complejo *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH con el propósito de determinar las transiciones electrónicas relevantes en el espectro de absorción UV/Vis.

Se evaluaron las energías de los estados excitados del complejo utilizando los fragmentos *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂] y OH. Las transiciones más relevantes calculadas en este complejo tuvieron fuerzas del oscilador con valores entre 0.013 y 0.12. Del total de transiciones relevantes encontradas en este complejo, cuatro tuvieron energías cercanas a las bandas encontradas experimentalmente en su espectro electrónico de absorción. De esta forma, estas cuatro transiciones permitieron explicar satisfactoriamente las propiedades ópticas de absorción de este material.

Las cuatro transiciones encontradas en este complejo que permitieron explicar su espectro de absorción, tienen su origen en transiciones electrónicas de transferencia de carga entre el metal y los ligantes coordinados a él. El análisis de los orbitales moleculares pertenecientes a las configuraciones de los estados involucrados en las transiciones, permitió asignar la naturaleza de dichas transiciones. Estas transiciones de transferencia de carga son de dos tipos, por una parte, las que van desde el ligante DCNB⁻ hacia el Cr(III) y por otra, la que va desde el ligante ciclam hacia el Cr(III).

Las transiciones de transferencia de carga que van desde el ligante DCNB⁻ hacia el cromo(III) fueron aquellas con energías de 357, 363 y 650 nm, cuyos valores de sus fuerzas del oscilador fueron de 0.04, 0.12 y 0.02, respectivamente. La transición calculada en 357 nm fue atribuible a una transición de transferencia de carga que va desde el orbital HOMO de una de las especies DCNB⁻ hacia un orbital t_{2g} del Cr⁺³ y su energía es cercana a la de la banda experimental localizada en 331 nm. Asimismo, la transición encontrada a una energía de 363 nm, fue asignable a una

transición de transferencia de carga desde el orbital HOMO de la segunda molécula de DCNB⁻ hacia un orbital t_{2g} del Cr⁺³ y es concordante con la energía de la banda experimental localizada en 363 nm. Por otra parte, la transición calculada a una energía de 645 nm fue cercana a la energía de la banda experimental centrada en 657 nm y se atribuyó a una transición de transferencia de carga que va del orbital HOMO de una molécula de DCNB⁻ hacia un orbital t_{2g} del Cr⁺³.

La transición encontrada a una energía de 572 nm con una fuerza del oscilador de 0.01, fue cercana en energía a la banda experimental localizada en 585 nm. Esta transición fue asignable a una transición de transferencia de carga que va desde un orbital p localizado en un nitrógeno del ciclám hacia un orbital t_{2g} del Cr⁺³.

A partir de las energías obtenidas de las transiciones electrónicas, se pudo obtener el espectro de absorción del complejo, el cual fue graficado. Cada $\Delta\nu$ se modeló asumiendo una función gaussiana centrada en frecuencia asociada a la transición electrónica. La combinación lineal de cada una de las funciones gaussianas obtenidas para cada transición electrónica, permitió obtener el espectro de absorción del material (Fig. 100).

Tanto las fuerzas del oscilador como las energías de las transiciones electrónicas calculadas concordaron satisfactoriamente con las intensidades y energías de las bandas de absorción del espectro electrónico del material. Así, las propiedades ópticas de absorción de *trans*-[Cr(ciclám)(DCNB)₂]OH pudieron ser explicadas satisfactoriamente.

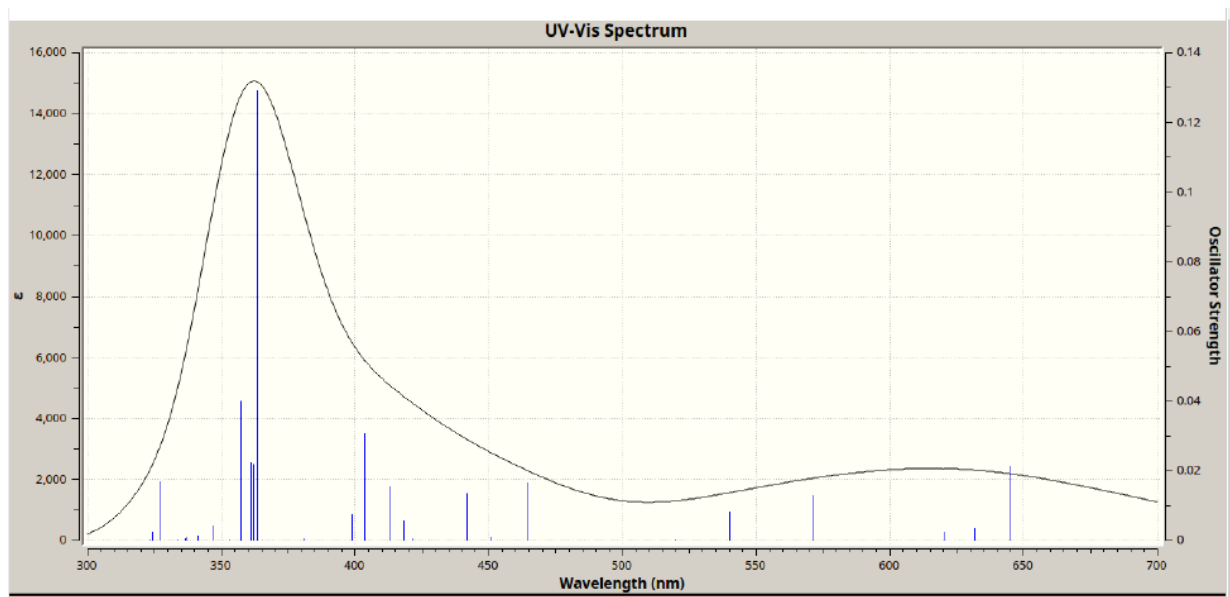


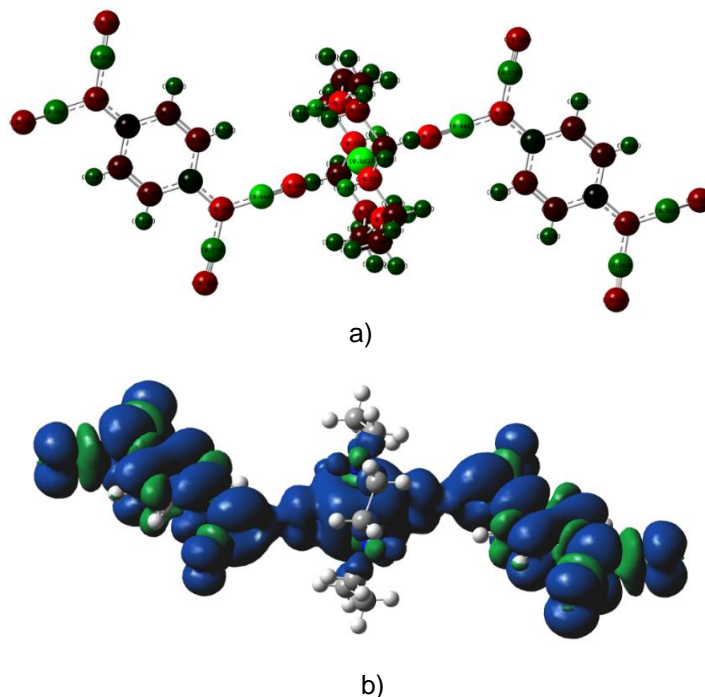
Fig. 100 Espectro de absorción calculado de *trans*-[Cr(ciclám)(DCNB)₂]OH

4.2.5 *trans*-di-(tetracianoquinodimetano-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂]

Este compuesto fue obtenido en forma cristalina como un segundo producto junto al compuesto *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH, a partir de la síntesis de difusión en frío con la que se buscaba reproducir al compuesto *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂]Cl. El producto *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂] es un derivado reducido de cromo con un estado de oxidación de +2, a como pudo verse a partir de su estructura cristalina y confirmado posteriormente por cálculos de estructura electrónica. La estructura cristalina de este material fue resuelta satisfactoriamente y publicada en un trabajo anterior de León Gómez [139].

4.2.5.1 Cálculos computacionales de estructura electrónica

Para el compuesto *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂] se realizaron cálculos DFT a partir del funcional B3LYP, con el conjunto de funciones de base cc-pVTZ. Para estos cálculos se partió de la estructura cristalina obtenida por difracción de Rayos-X. Para este sistema se fijó una carga de cero y multiplicidades de espín de 1, 3, 5 y 7. El estado basal del complejo fue aquel con $S = 6/2$. El análisis de población NBO reveló una configuración electrónica $4s^{0.13} 3d^{4.02}$ para el átomo de cromo, mientras que a partir del análisis de población de Mülliken, se calculó una carga de 1.88 (cercana a 2) para el fragmento [Cr(ciclam)]. La densidad de espín estimada fue de 4.1 (cercano a 4) para el átomo de cromo. Así, estos resultados revelaron que el átomo de cromo se encuentra en estado de oxidación +2 en este compuesto. Asimismo, se hicieron cálculos cambiando la geometría de la molécula, al hacer girar las moléculas de TCNQ 90° y 45°, de los cuales se observó que el estado basal seguía siendo aquel con $S = 6/2$.



150 Fig. 101 a) Población de Mülliken y b) densidad de espín de *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂]

4.2.6 Mecanismo de reacción propuesto para la formación de *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH y *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂]

Al intentar reproducir al compuesto *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂]Cl por el método de difusión en frío a temperatura ambiente y bajo el aire atmosférico, se aislaron dos compuestos cuyas estructuras obtenidas por difracción de Rayos-X de monocristal revelaron que se trata de los compuestos: *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH y *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂].

El derivado **DCNB (4-dicianometil benzoato de metilo)** es un derivado oxidado del **TCNQ**, del cual, a la fecha, no hay reporte en la literatura de compuesto alguno formado con esta molécula. El otro compuesto, como ha podido verse de los cálculos teóricos, contiene al cromo en estado de oxidación de +2.

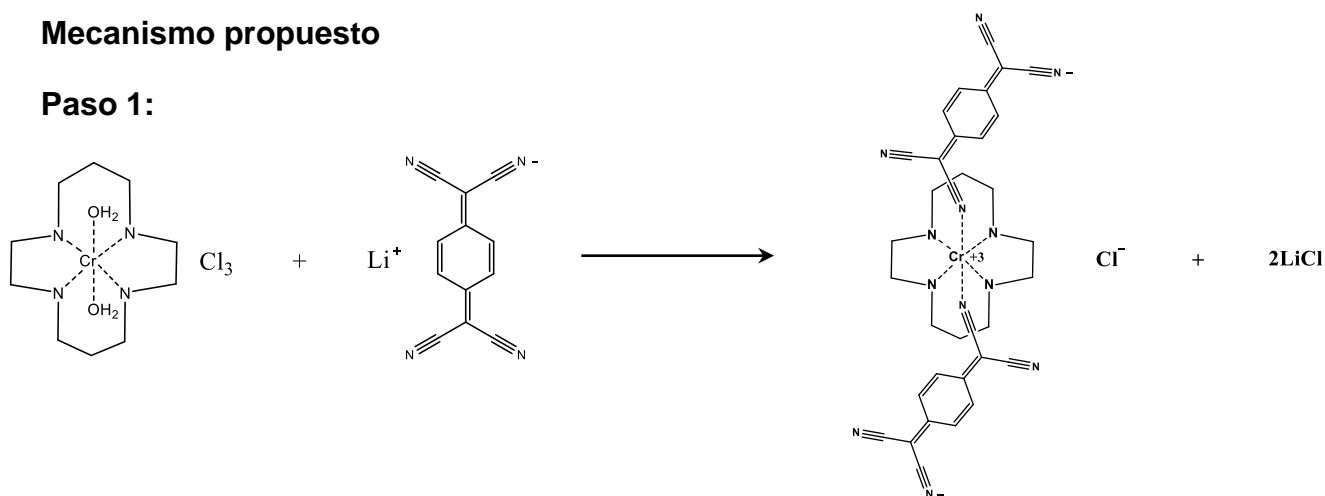
En este trabajo, se propuso un mecanismo de reacción con el fin de explicar la formación de ambos productos.

Reacción global:

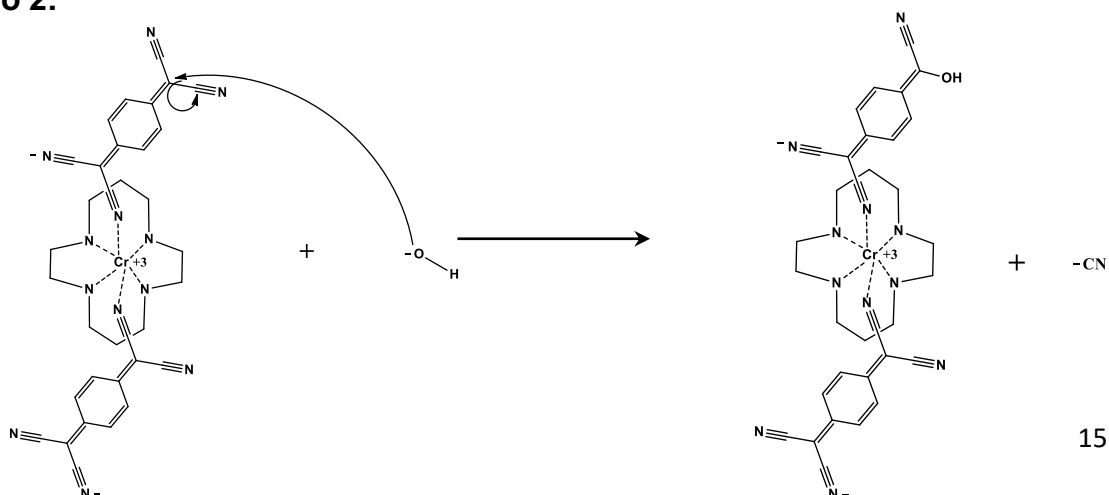


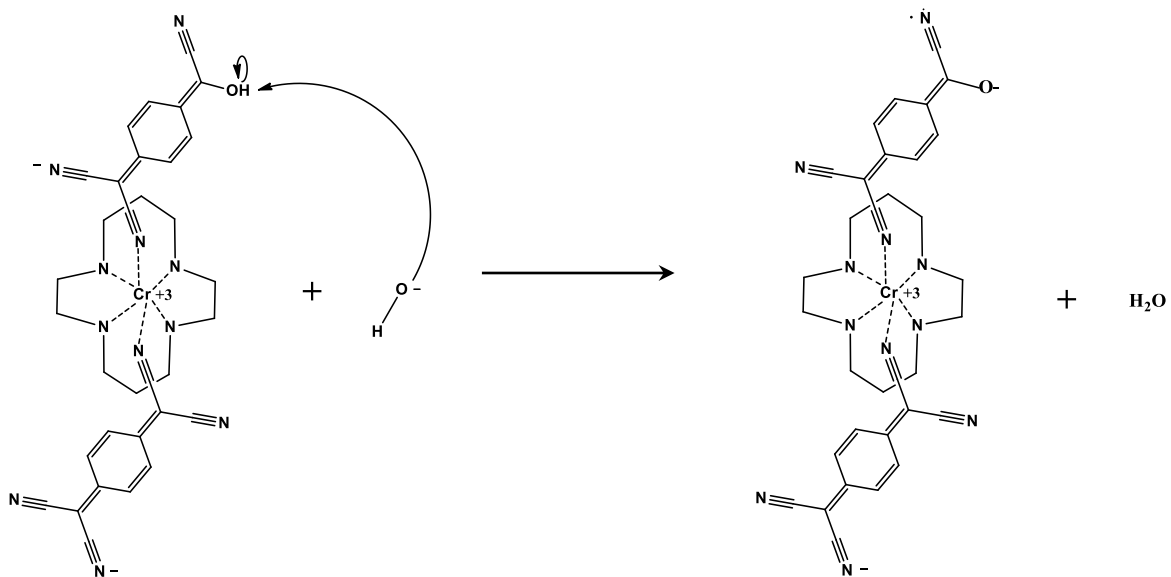
Mecanismo propuesto

Paso 1:

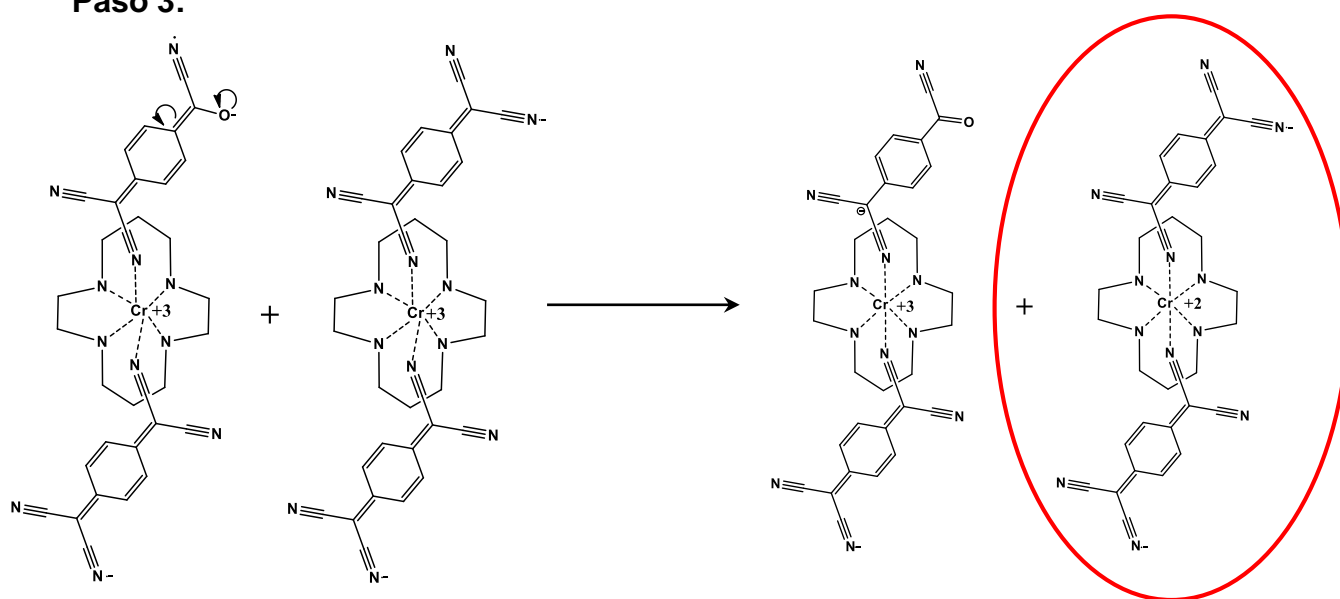


Paso 2:

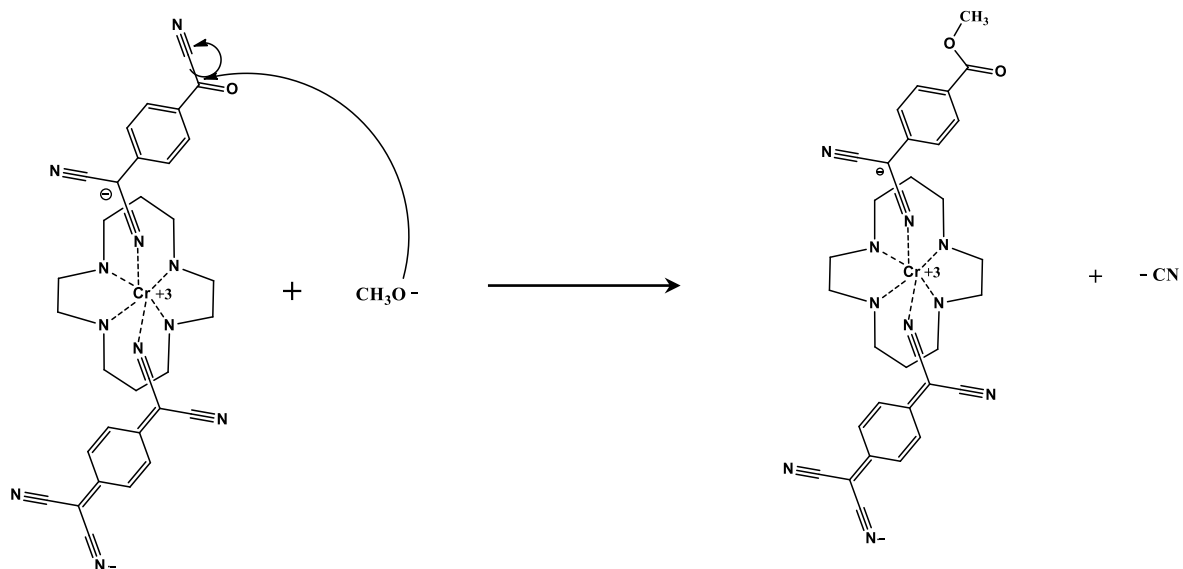




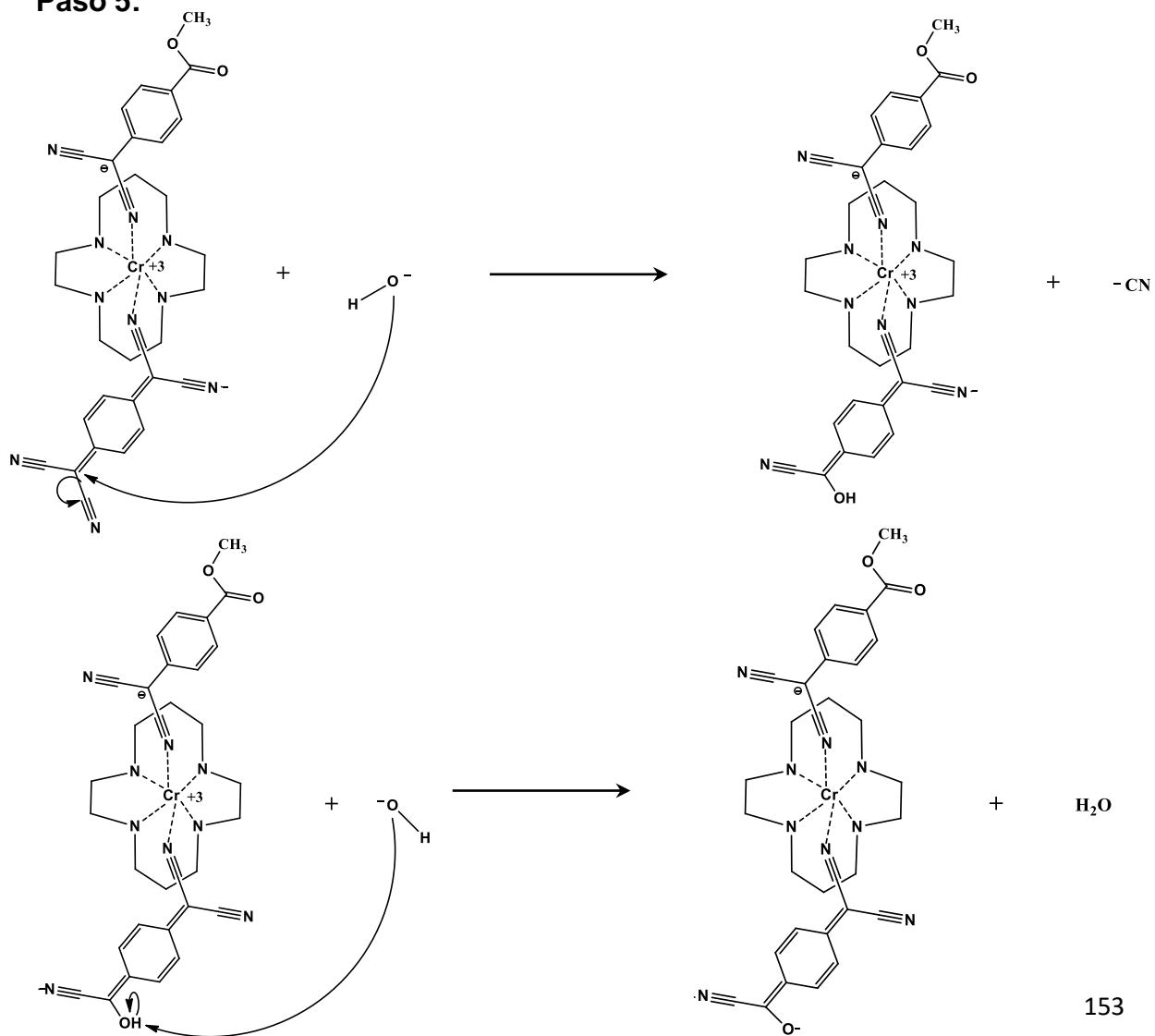
Paso 3:



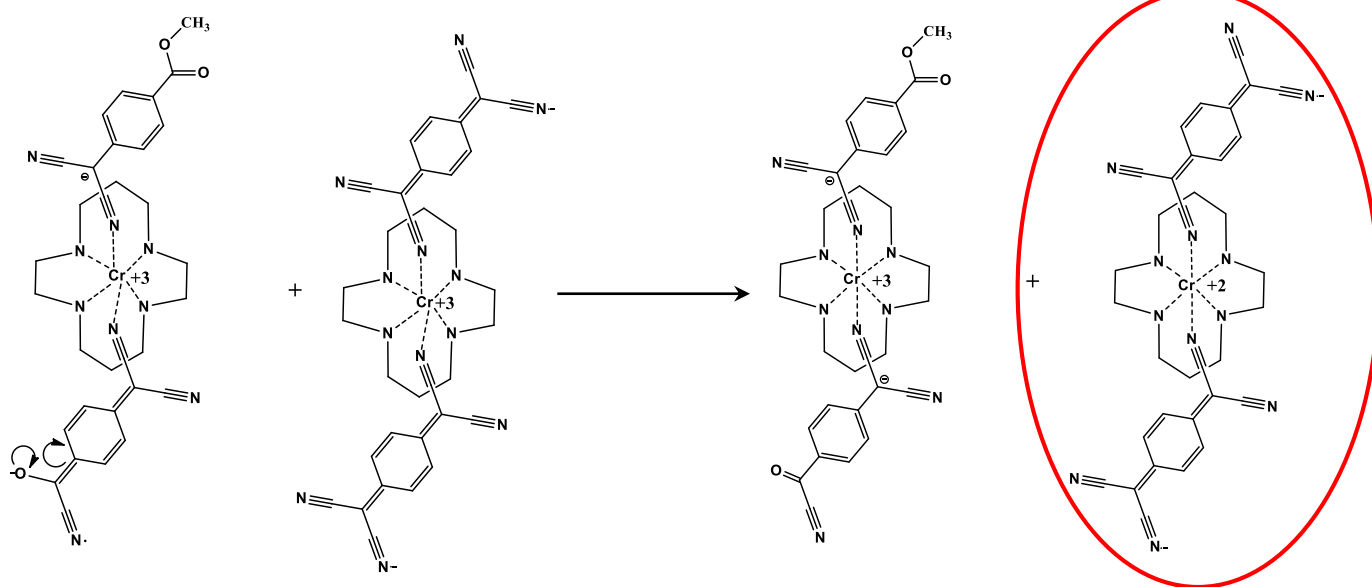
Paso 4:



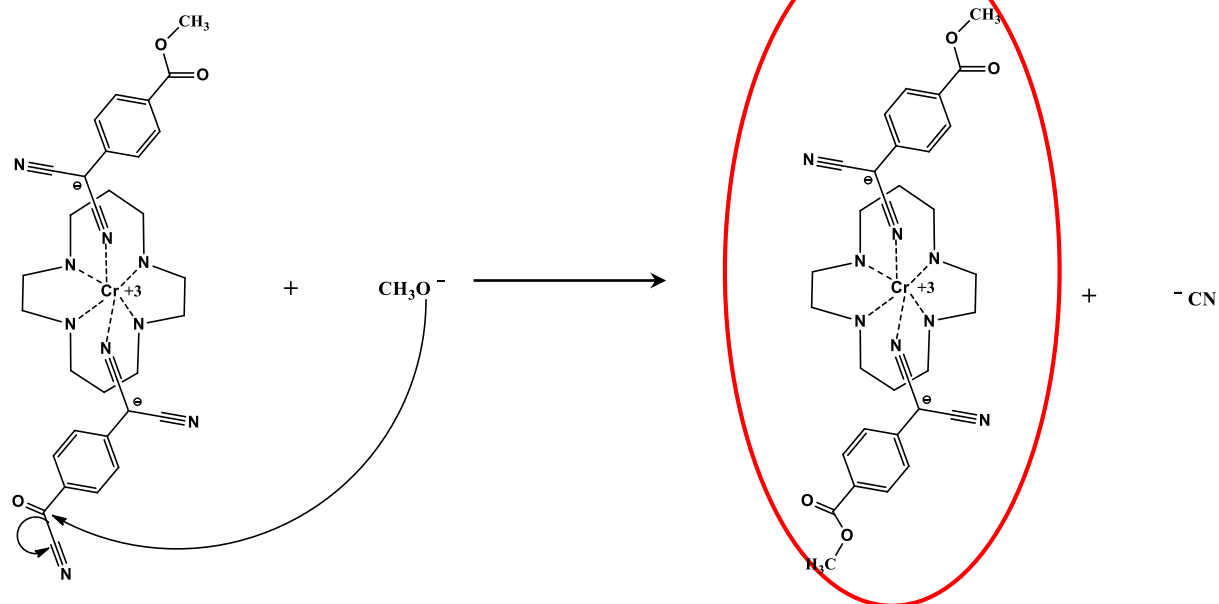
Paso 5:



Paso 6:

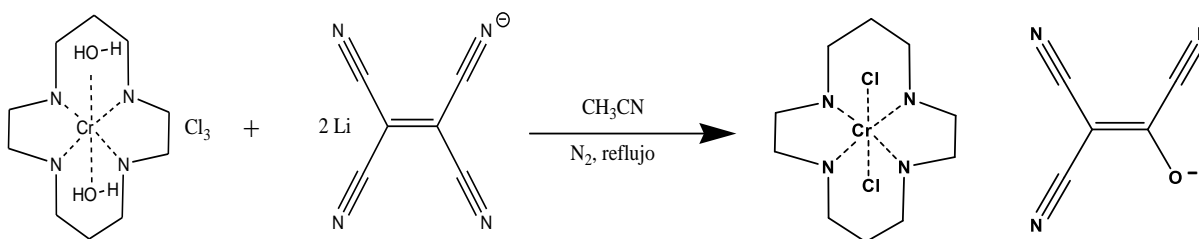


Paso 7:



4.2.6 1,2,2-tricianoetenolato de *trans*-dicloro-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA.

Buscando sintetizar al compuesto *trans*-[Cr(ciclam)(TCNE)₂]Cl, la reacción entre *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)₂]Cl₃ y LiTCNE produjo al compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA, obtenido a partir del filtrado de las aguas madre de la reacción. El compuesto se recuperó en forma de cristales color pardo-rojizos alargados, los cuales fueron estudiados por difracción de Rayos-X de monocristal, pudiendo resolver satisfactoriamente su estructura. El complejo, constituido por un átomo de cromo coordinado a una molécula de ciclam y a dos átomos de cloro, incorporó a la molécula de TCEA (tricianoetenolato) como contraión. El análisis elemental experimental de este compuesto coincidió bien con el análisis teórico. Anál. Calc. para *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA (CrC₁₅H₂₄N₇Cl₂O) (%): C, 40.82; H, 5.48; N, 22.22; encontrado: C, 39.56; H, 5.20; N, 22.22.



4.2.6.1 Espectro de infrarrojo

El espectro de IR de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA mostró las bandas del ciclam y de la especie TCEA. La banda ancha observable en 3412 cm⁻¹ se asignó a una vibración de tensión O-H, originada de las interacciones por puente de hidrógeno del oxígeno del TCEA con las aminas del ciclam. Las bandas en 3257 y 3195 se atribuyeron a vibraciones de tensión no equivalentes del grupo N-H. Las bandas localizadas en 2935 y 2875 fueron asignadas a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica C-H de los metilenos del ciclam. Una banda intensa localizada en 2200 cm⁻¹ fue atribuida a la vibración del grupo nitrilo del TCEA. Asimismo, se observa una banda intensa centrada en 1594, la cual muestra un hombro en 1611 cm⁻¹, atribuida a la vibración de tensión del grupo C=C, mientras que el hombro fue atribuido a la tensión del grupo C=O. Las bandas centradas en 1512, 1464 y 1424 fueron asignadas a las vibraciones de flexión de los grupos CH₂. El grupo de cinco bandas localizado en la región comprendida entre 1389 y 1302 cm⁻¹ fue asignado a las vibraciones de flexión en tijera de los metilenos. Las 7 bandas observadas en el intervalo entre 1129 y 1004 cm⁻¹ fueron atribuidas a las vibraciones de flexión fuera del plano de los grupos CH₂ del ciclam, así como a vibraciones de tensión C-C del TCEA. Asimismo, se observan dos bandas localizadas en 875 y 795 cm⁻¹ atribuibles a las

vibraciones de balanceo de los metilenos del ciclam, así este compuesto presenta solo dos bandas, a diferencia de los otros complejos de ciclam con cromo con conformación *trans*, los cuales muestran tres bandas en esta región. Esto ha sido atribuido a la existencia de menos interacciones C-H del ciclam con las moléculas adyacentes, a como puede verse si se compara la estructura cristalina de este compuesto con los otros compuestos basados en el Cr-ciclam.

Tabla 25. Bandas características del espectro IR de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA

Número de onda (cm ⁻¹)	Modo de vibración
3412	$\nu(\text{O-H})$
3257, 3195	$\nu(\text{N-H})$
2935, 2875	$\nu(\text{C-H}_2)$
2200	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
1611	$\nu(\text{C=O})$
1594	$\nu(\text{C=C})$
1512 – 1424	$\delta_{\text{bend}}(\text{CH}_2)$
1389 – 1302	$\delta_{\text{scis}}(\text{CH}_2)$
1129 – 1004	$\delta_{\text{twis}}(\text{CH}_2)$
875, 795	$\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_2)$

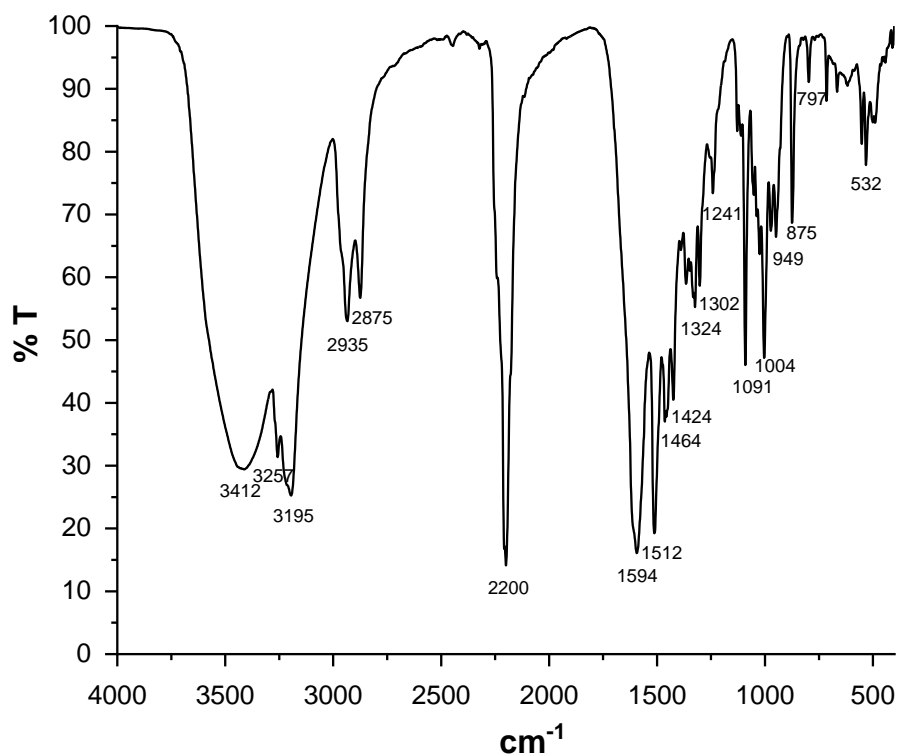


Fig. 102 Espectro de IR de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA

4.2.5.2 Difracción de rayos-X de monocristal

El compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA se obtuvo en forma cristalina a partir del filtrado de las aguas madre de la reacción entre *trans*-[Cr(ciclam)(H₂O)₂]Cl₃ y LiTCNE. Los cristales presentaban una morfología de prismas alargados y eran de color pardo-rojizo. Estos cristales fueron estudiados por difracción de Rayos-X de monocristal a 130 K, pudiendo resolverse satisfactoriamente su estructura cristalina. Los datos correspondientes a los datos cristalográficos, así como a las longitudes de enlace y los ángulos seleccionados, se muestran en las tablas 26 y 27.

La unidad asimétrica está constituida por un átomo de cromo hexacoordinado a una molécula de ciclam y a dos átomos de cloro, mientras que la molécula de TCEA se encuentra presente como contraión. Las distancias entre el cromo y los átomos coordinados a él, muestran que existe una distorsión de la geometría octaédrica en torno al cromo. Las longitudes de enlace entre el cromo y los átomos de cloro axiales son de 2.337 y 2.318 Å, mientras que las distancias entre el cromo y los nitrógenos ecuatoriales están en el intervalo entre 2.055 a 2.060 Å.

La estructura cristalina muestra que las unidades del anión TCEA forman arreglos que crecen en dirección paralela al eje *a*. Estos arreglos están formados por moléculas de TCEA que se acomodan en forma paralela desplazada una con respecto a la otra a lo largo de la dirección de crecimiento del arreglo, existiendo un ángulo de inclinación entre el plano de las moléculas y el eje *a*. No obstante, no se observan interacciones intermoleculares entre las moléculas de TCEA.

Por otra parte, las unidades de *trans*-Cr[(ciclam)Cl₂]⁺ se acomodan formando apilamientos entre ellas que crecen a lo largo de la dirección del eje *a*. Estos apilamientos están favorecidos a través de interacciones por puentes de hidrógeno entre los átomos de cloro y los hidrógenos de las aminas del ciclam. Asimismo, la estructura cristalina permite ver interacciones del tipo C-H y por puente de hidrógeno entre los cationes de *trans*-Cr[(ciclam)Cl₂]⁺ y las unidades de TCEA⁻. Las interacciones C-H están promovidas entre los grupos nitrilo del TCEA y los metilenos del ciclam, mientras que las interacciones por puente de hidrógeno están mediadas entre el oxígeno del TCEA y una de las aminas del ciclam. No obstante que las interacciones C-H en este compuesto se dan en menor número comparadas con las de otros compuestos macrocíclicos de la familia *trans*-Cr[(ciclam)X₂]X.

Tabla 26. Datos cristalográficos de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA

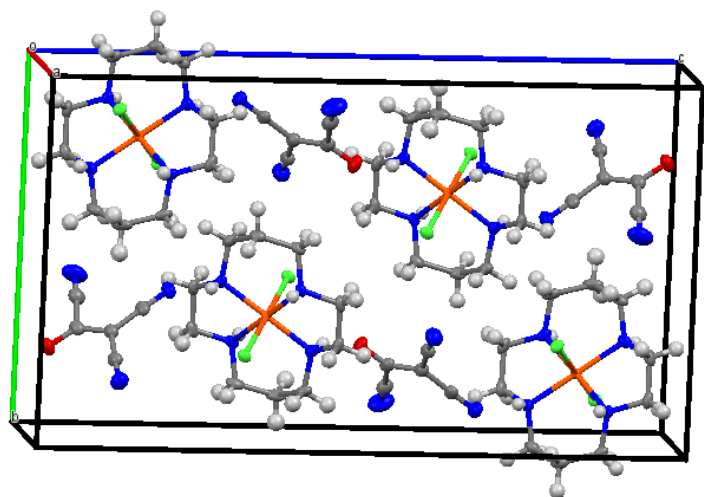


Fig. 103 Celda unitaria de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA

Temperatura	130 K
Fórmula	CrC ₁₅ H ₂₄ N ₇ Cl ₂ O
Peso fórmula	441.3
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 1/n
Parámetros de celda	a = 6.3782 α = 90 b = 13.2624 β = 93.034 c = 23.4266 γ = 90
Volumen de celda	1978.88 Å ³
Índices R finales	R ₁ = 0.0327 wR ₂ = 0.0787

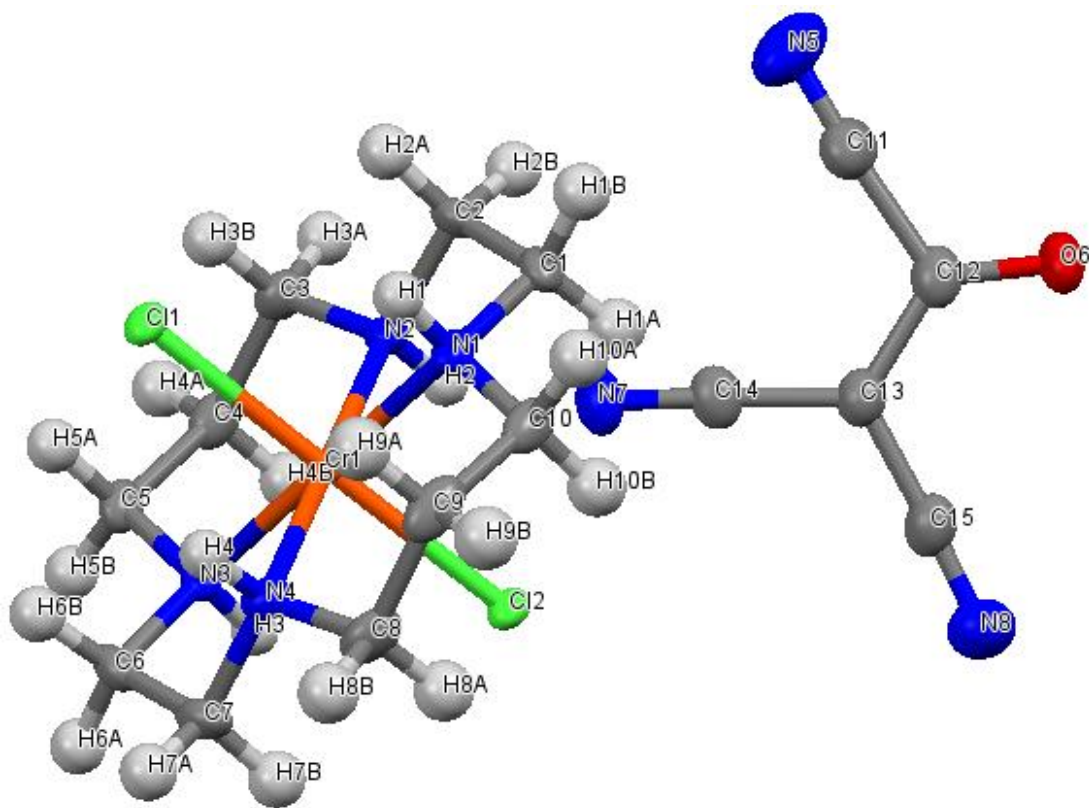


Fig. 104 Unidad asimétrica de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA

Tabla 27. Distancias y ángulos de enlace seleccionados de la estructura *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA

	Distancia (Å)
Cr(1) – N(1)	2.056
Cr(1) – N(2)	2.060
Cr(1) – N(3)	2.055
Cr(1) – N(4)	2.056
Cr(1) – Cl(1)	2.3179
Cr(1) – Cl(2)	2.3366
C(11) – N(5)	1.128
C(14) – N(7)	1.142
C(15) – N(8)	1.130
C(12) – O(6)	1.230
C(12) – C(13)	1.393
C(13) – C(14)	1.419
C(1) – N(1)	1.483
C(3) – N(2)	1.485

	Ángulo (°)
Cl(1) – Cr(1) – Cl(2)	179.54
Cl(1) – Cr(1) – N(1)	89.12
Cl(1) – Cr(1) – N(2)	91.44
Cl(1) – Cr(1) – N(3)	91.16
Cl(1) – Cr(1) – N(4)	88.96
Cl(2) – Cr(1) – N(1)	90.46
Cl(2) – Cr(1) – N(2)	88.33
Cl(2) – Cr(1) – N(3)	89.26
Cl(2) – Cr(2) – N(4)	91.27
C(14) – C(13) – C(15)	118.9
C(11) – C(12) – O(6)	118.0

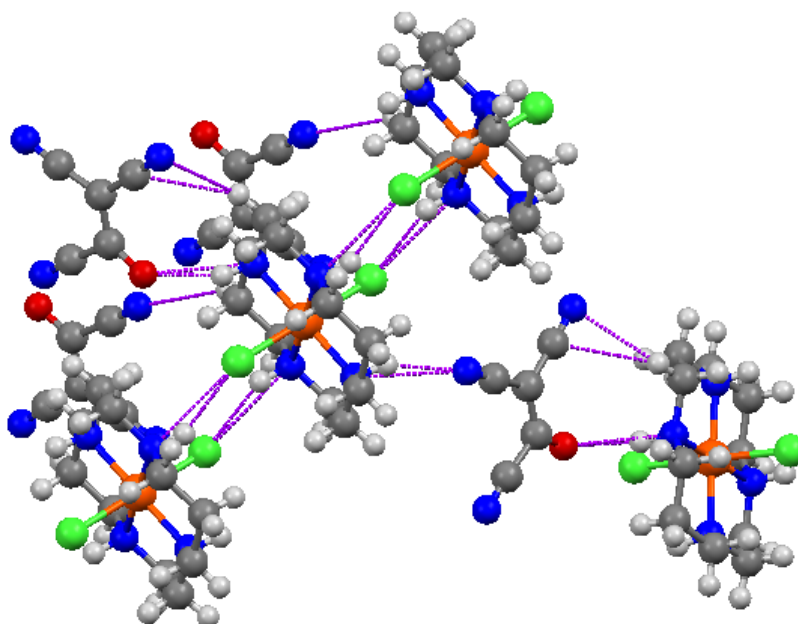


Fig. 105 Interacciones intermoleculares en *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA

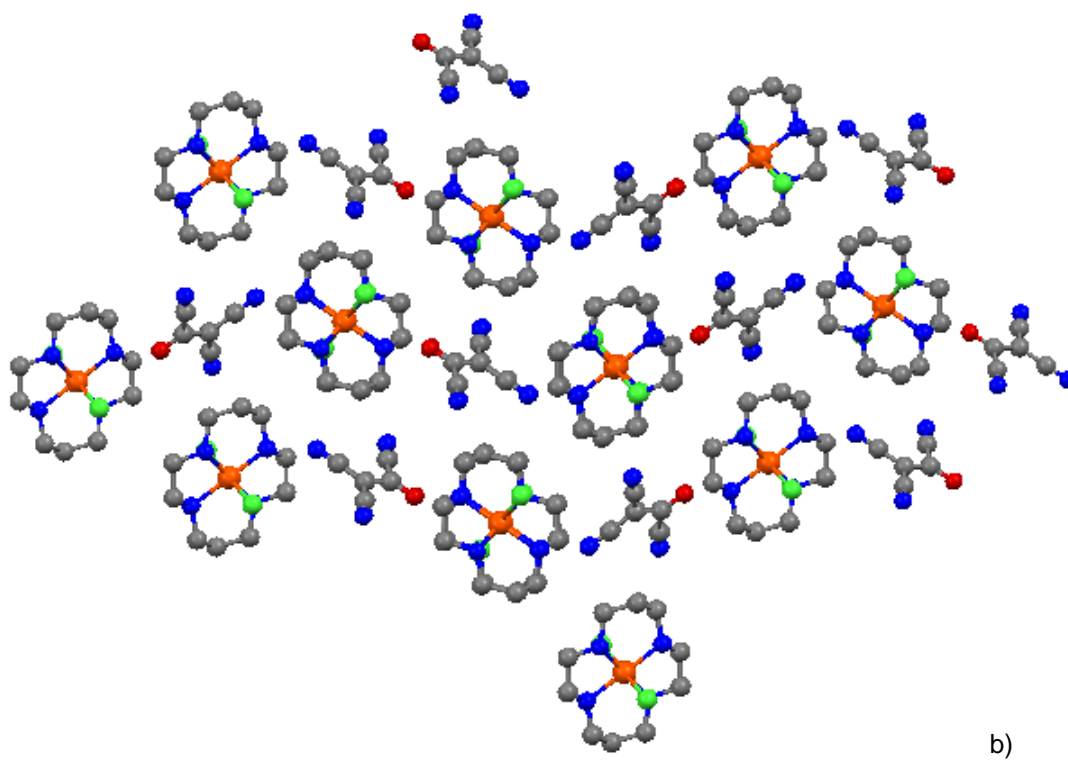
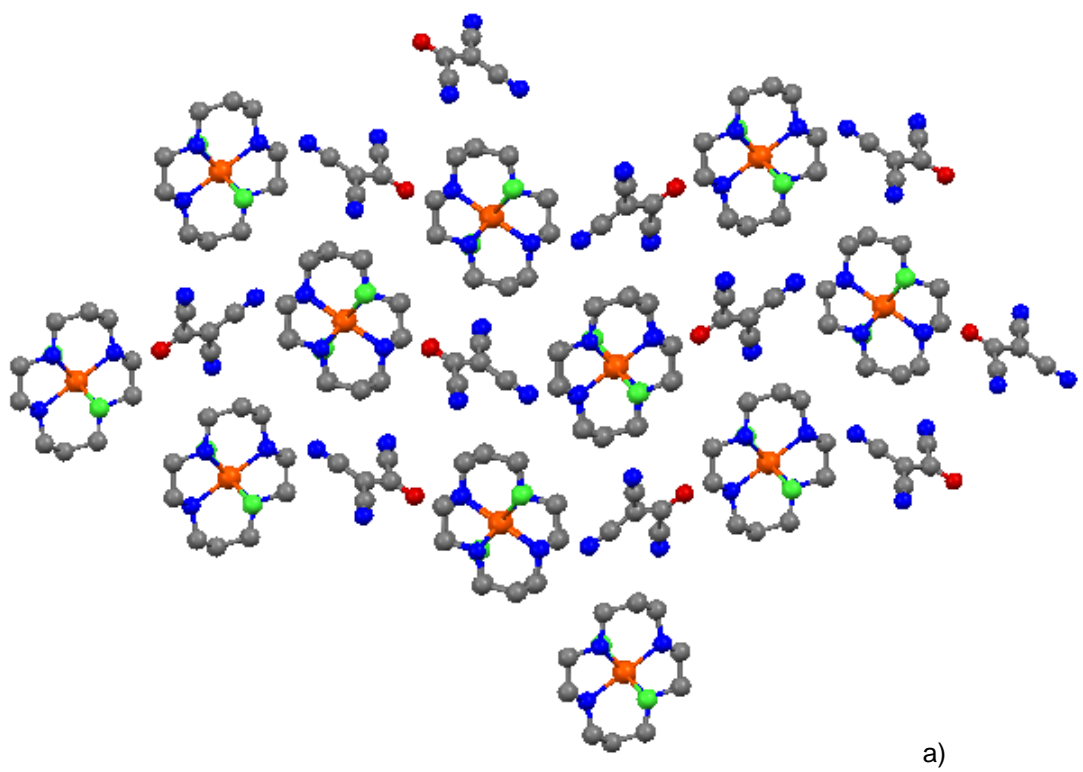


Fig. 106 a) Vista en dirección del eje a; b) vista en dirección del eje b de la estructura cristalina de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA

4.2.5.3 Espectro de resonancia paramagnética electrónica

El espectro de EPR de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA fue medido en banda-X a temperatura ambiente. El espectro mostró una señal ancha ligeramente axial, con valores de $g = 2.0116$ y $g = 4.2570$, la cual fue atribuible a la especie paramagnética de Cr(III). Dentro de la señal más intensa centrada en $g = 2.0116$, se detectó una pequeña señal aguda de radical libre, que indicaba la ligera presencia de una especie radicalaria.

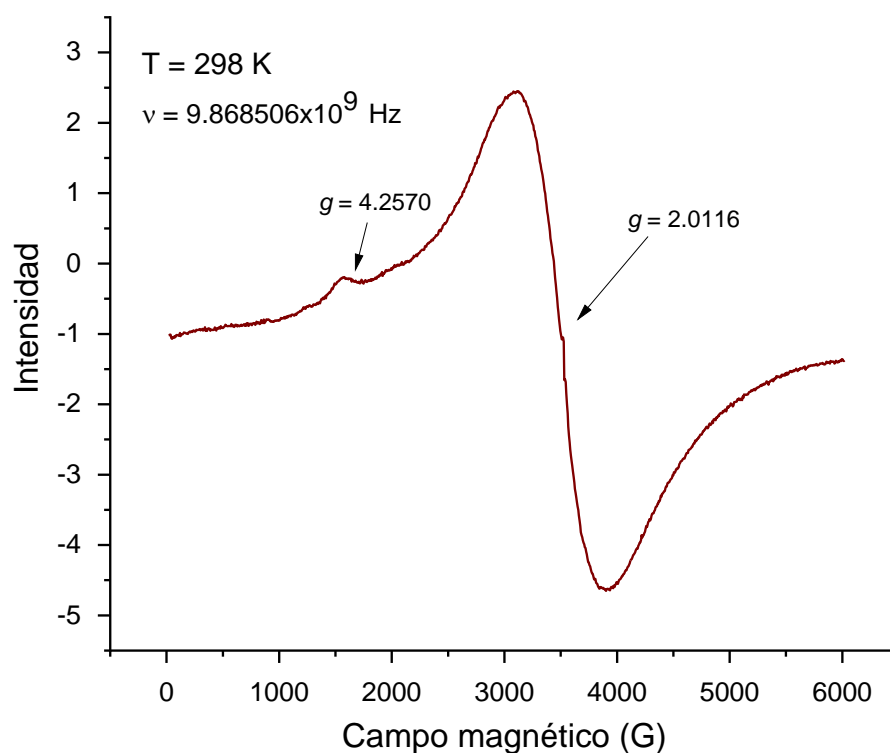


Fig. 107 Espectro de EPR de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA

4.2.5.4 Espectro electrónico de absorción

Se determinó el espectro de absorción de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA en estado sólido a 298 K en una pastilla de KBr en el modo de transmitancia. El espectro mostró dos bandas anchas de absorción centradas en 303 y 410 nm (Fig. 107a). A este espectro obtenido directamente de la medición, se le sustrajo la línea base con el fin de ver en mayor detalle las bandas de absorción. El espectro sustraído exhibió una banda ancha de absorción centrada en 303 nm, así como una banda de menor energía que presentó dos picos máximos agudos centrados en 392 y 426 nm

(Fig. 107b). La absorción de luz es máxima en el intervalo comprendido entre 350 - 480 nm, así el material absorbe fuertemente en el azul y el color del material es el complementario a este, es decir, pardo-naranja. La banda doble de menor energía es debida a una absorción de la especie TCEA^- y se atribuye a una transición doblemente permitida localizada en el anión TCEA^- ; lo mismo que la banda centrada en 303 nm.

Las bandas observadas en la región visible del espectro son debidas a transiciones electrónicas originadas en la especie aniónica TCEA^- , no observándose las bandas debidas al Cr(III) . De esta manera, las propiedades ópticas de absorción de este material están determinadas por la especie TCEA^- .

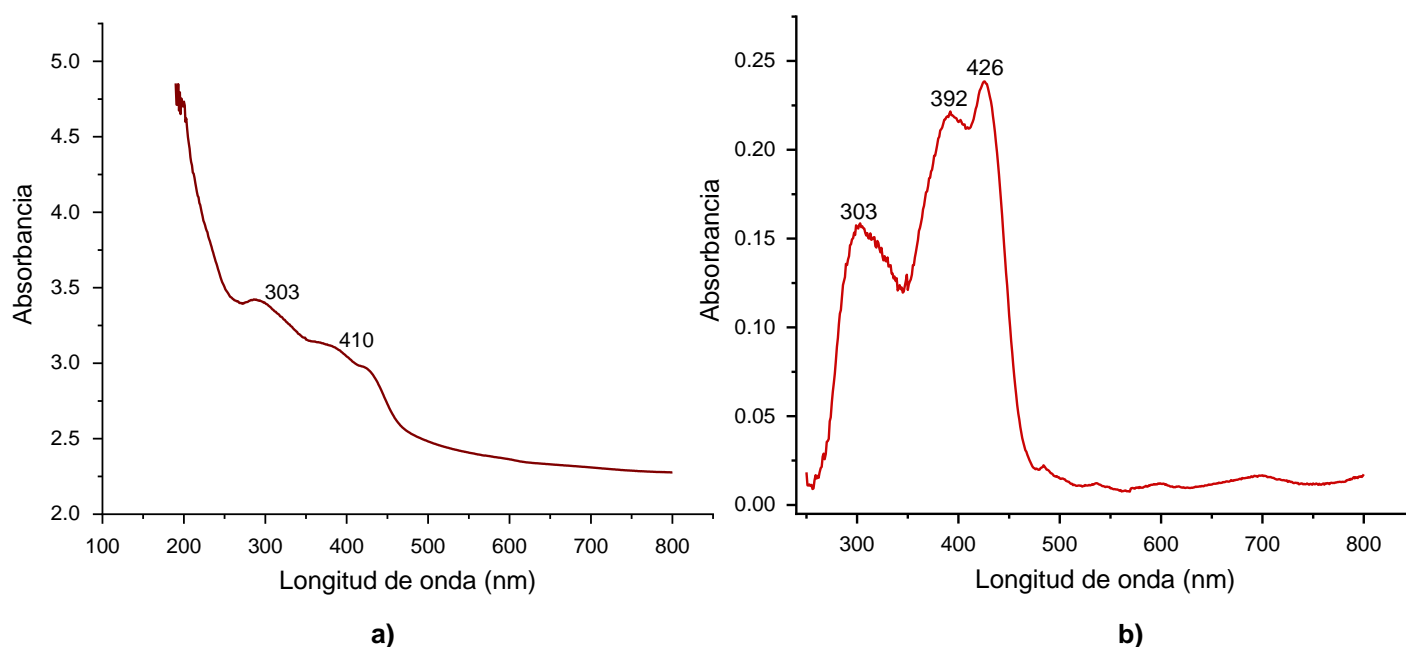


Fig. 108 Espectro de absorción de $\text{trans-[Cr(ciclam)Cl}_2\text{]TCEA}$; a) no sustraído, b) sustraído y desconvolucionado

4.2.5.5 Conductividad eléctrica

Se realizaron mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura de $\text{trans-[Cr(ciclam)Cl}_2\text{]TCEA}$, utilizando un pellet de dimensiones 122 x 0.185 x 0.85 mm. La conductividad de este compuesto fue indetectable con el equipo utilizado, indicando que este material es un aislante eléctrico.

4.2.5.6 Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA fueron estudiadas a temperatura y campo magnético variables. A partir de los datos recabados de la magnetización en función de la temperatura, se obtuvo el gráfico de susceptibilidad magnética vs temperatura, a partir de la ecuación ya conocida.

A los datos de susceptibilidad obtenidos se les corrigieron las contribuciones diamagnéticas de los ligantes tomando en cuenta los valores de las constantes de Pascal para cada átomo. De los datos de susceptibilidad corregidos por diamagnetismo, pudo obtenerse el gráfico de $1/\chi$ vs T , el cual mostró un comportamiento lineal ajustable al modelo de Curie-Weiss.

De la pendiente de la recta del gráfico de $1/\chi$ vs T se calculó la constante de Curie, la cual arrojó un valor de $C = 0.759$ emuK/mol. Asimismo, se obtuvo la constante de Weiss con valor de $\theta = -5.2$ K, el cual indicó la presencia de un ordenamiento de tipo antiferromagnético en el material.

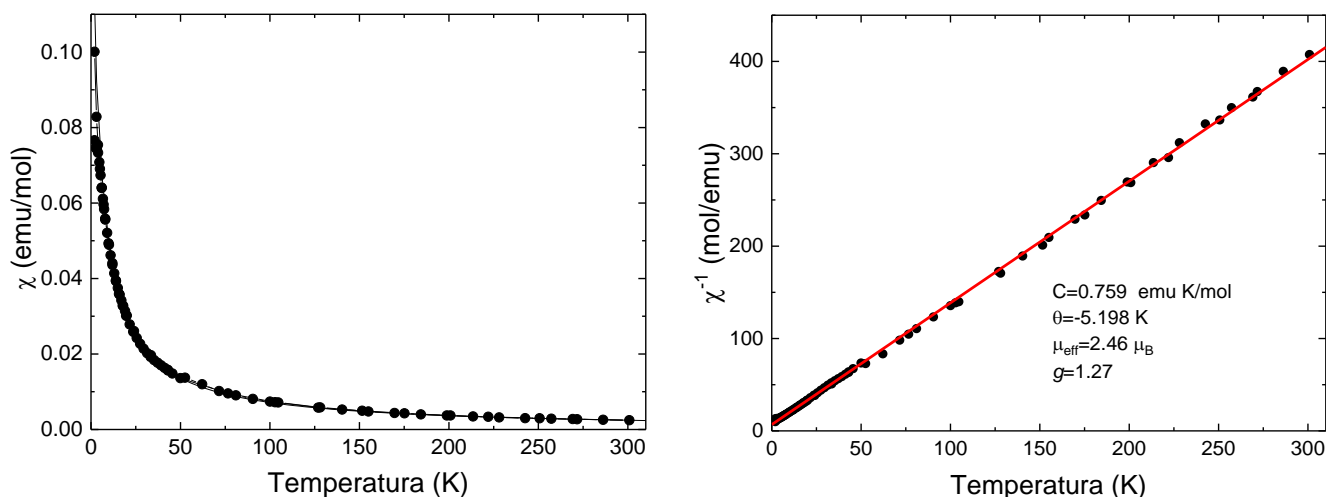


Fig. 109 Susceptibilidad magnética vs temperatura y $1/\chi$ vs T de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA.

Los valores del momento magnético efectivo se obtuvieron a partir de la susceptibilidad magnética a partir de la ecuación ya conocida. El momento magnético efectivo a temperatura ambiente fue de $2.46 \mu_B$ el cual resultó ser más pequeño que el valor teórico esperado de $3.86 \mu_B$ para un sistema constituido por iones magnéticos de Cr^{+3} . Este valor más pequeño es atribuible a la presencia de un acoplamiento espín-órbita en los iones de Cr^{+3} , lo cual puede verse a partir del ajuste de los datos de $1/\chi$ vs T , de los que se obtuvo un factor de Landé $g = 1.27$, más pequeño que el valor de $g = 2$, típico de sistemas que no presentan contribución de momento magnético orbital. La variación del momento magnético

efectivo con la temperatura muestra un valor constante de μ_{ef} desde 300 K hasta 80 K, y a partir de allí comienza a descender paulatinamente, observándose un descenso brusco a partir de 23 K, tomando un valor de $1.1 \mu_{\text{B}}$ a 2 K.

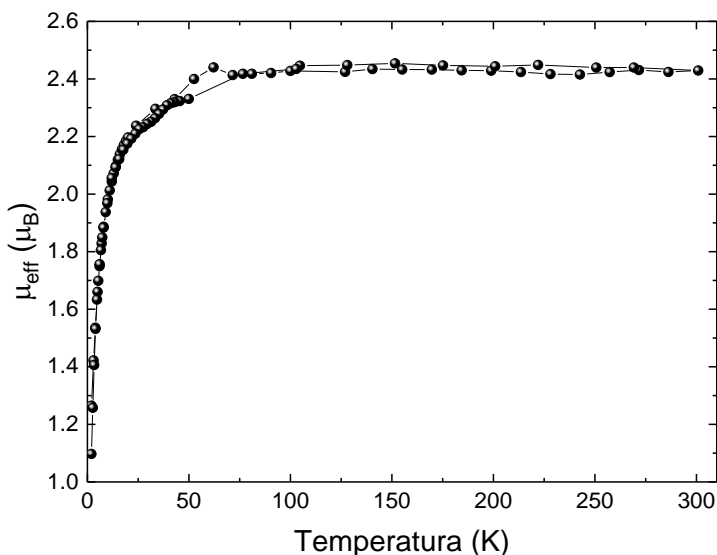


Fig. 110 Variación de μ_{ef} en función de la temperatura de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA.

Las mediciones de magnetización en función del campo magnético fueron realizadas a 5 K, mostrando una variación lineal en el intervalo de campo de -2 a 2 T, típica de un paramagneto.

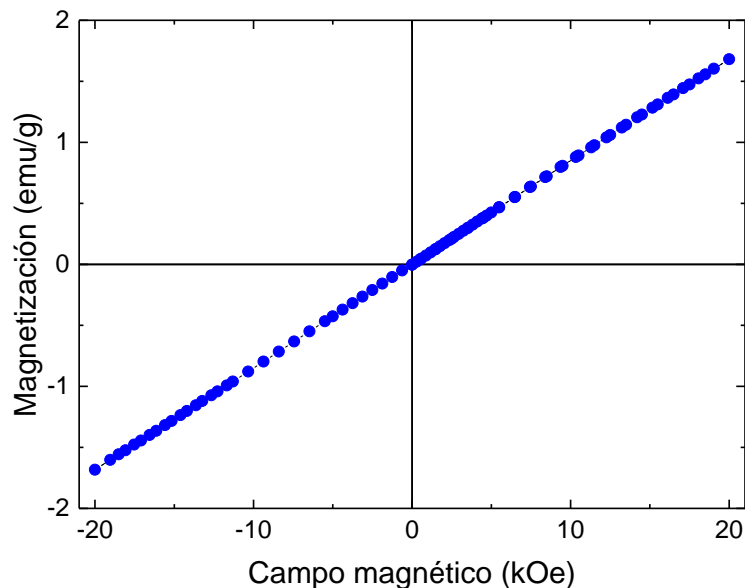
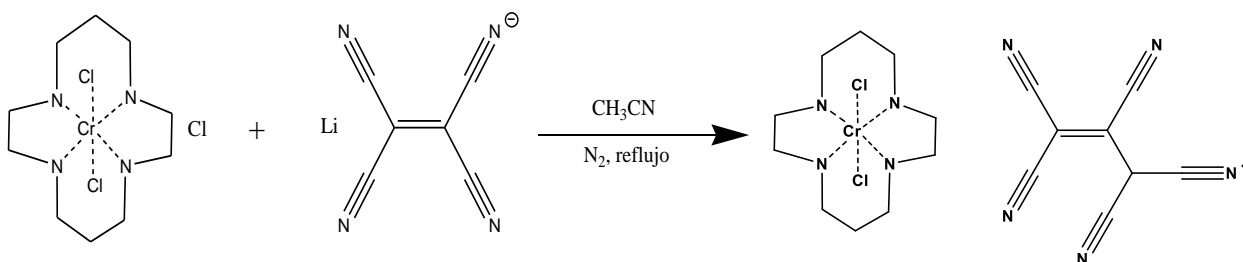


Fig. 111 Gráfica de Magnetización vs Campo aplicado a 5 K de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA.

4.2.7 1,1,2,3,3-pentacianopropileno de *trans*-dicloro-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP.

A partir de la reacción entre *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl y LiTCNE, con la que se buscaba sintetizar al compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNE, se obtuvo el compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP a partir del filtrado de las aguas madre de la reacción. El compuesto se recuperó en forma de cristales color pardo intenso, con morfología de prismas alargados. Los cristales fueron estudiados por difracción de Rayos-X de monocristal a una temperatura de 130 K pudiéndose resolver satisfactoriamente su estructura, la cual confirmó la presencia del átomo de cromo en un ambiente octaédrico, coordinado a una molécula de ciclam y a dos átomos de cloro, con la molécula de PCP (pentacianopropileno) presente como contraión. No obstante que este compuesto parece ser un tanto higroscópico. El análisis elemental de este compuesto fue cercano al análisis esperado para el *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP si se considera la presencia de una molécula de H₂O solvatando a la estructura; Anál. Calc. (CrC₁₈H₂₄N₉Cl₂(H₂O)) (%): C, 42.61; H, 5.17; N, 24.85. Encontrado: C, 42.60; H, 4.99; N, 25.59.



4.2.6.1 Espectro de infrarrojo

El espectro de IR de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP mostró una banda ancha intensa centrada en 3417 cm⁻¹, atribuible a la vibración de tensión O-H de moléculas de agua presentes en la estructura. Se pudieron identificar las bandas de los grupos funcionales del ciclam en 3220 y 3187 cm⁻¹, asignadas a las vibraciones de tensión de los grupos N-H. El conjunto de bandas en el intervalo entre 2978 y 2880 fueron atribuibles a las vibraciones de tensión de los grupos CH₂. Asimismo, se observan dos bandas muy intensas cercanas en energía localizadas en 2208 y 2200 cm⁻¹, así como una de intensidad media en 2244 cm⁻¹ asignadas a las vibraciones de tensión del grupo C≡N de la molécula de PCP. La banda localizada en 1579 cm⁻¹ se atribuyó a la vibración de tensión del grupo C=C del PCP. Las bandas observadas en 1512, 1463 y 1423 cm⁻¹ son atribuidas a las vibraciones de flexión de los metilenos del ciclam. El grupo de bandas localizado en el intervalo comprendido entre 1383 a 1304 cm⁻¹ se asignó a las vibraciones de flexión en tijera de los metilenos. En el intervalo entre 1130 a 1002 cm⁻¹ se localizaron 7 bandas que se atribuyeron a las vibraciones de flexión fuera del plano de los grupos CH₂ del ciclam, así como a las vibraciones de tensión C-C del TCEA. En la región comprendida en 900 - 800 cm⁻¹

se observaron dos bandas localizadas en 876 y 796 cm^{-1} atribuibles a las vibraciones de balanceo de los metilenos del ciclam, de esta forma, este compuesto presenta solo dos bandas en esta región, a diferencia de la mayoría de los complejos metálicos de ciclam. Esto se atribuye a la presencia en la estructura cristalina del complejo de menos interacciones de tipo C-H entre el ciclam con las moléculas vecinas, al igual que en el complejo *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA.

Tabla 28. Bandas características del espectro IR de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP

Número de onda (cm^{-1})	Modo de vibración
3417	$\nu(\text{O-H})$
3220, 3187	$\nu(\text{N-H})$
2978 – 2880	$\nu(\text{C-H}_2)$
2244 – 2200	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
1579	$\nu(\text{C=O})$
1594	$\nu(\text{C=C})$
1512 – 1423	$\delta_{\text{bend}}(\text{C-H}_2)$
1383 – 1304	$\delta_{\text{scis}}(\text{C-H}_2)$
1130 – 1002	$\delta_{\text{twis}}(\text{C-H}_2)$
876 – 796	$\delta_{\text{rock}}(\text{C-H}_2)$

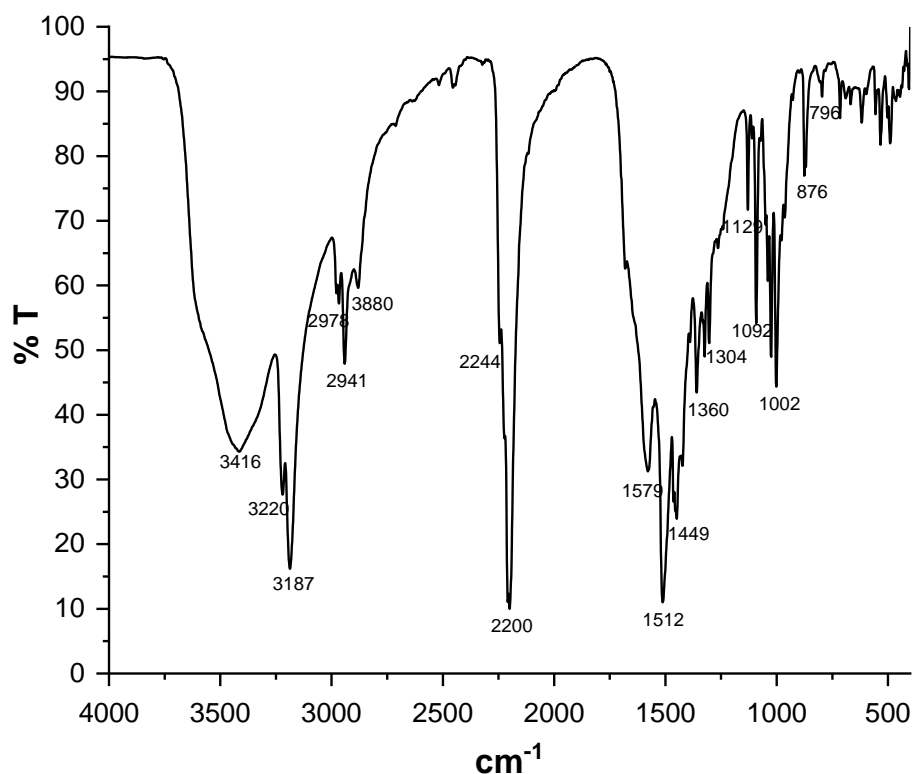


Fig. 112 Espectro de IR de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP

4.2.6.2 Difracción de rayos-X de monocristal

El filtrado de las aguas madre de la reacción de *trans*-[Cr(ciclám)Cl₂]Cl y LiTCNE produjo cristales de color café fuerte con formas de prismas alargados. Los cristales se estudiaron por difracción de Rayos-X de monocristal a 298 K, pudiendo resolverse satisfactoriamente su estructura. Los datos cristalográficos, así como las longitudes de enlace y ángulos seleccionados se muestran en las tablas 29 y 30.

La unidad asimétrica consta de un átomo de cromo hexacoordinado a una molécula de ciclám y a dos átomos de cloro, así como de una molécula del anión PCP⁻ que está presente como contraión. El análisis estructural reveló que el átomo de cromo se encuentra en un ambiente octaédrico distorsionado; las distancias entre el cromo y los cloros fueron de 2.323 y 2.330 Å y las distancias entre el cromo y los nitrógenos del ciclám fueron de 2.047, 2.056 y 2.059 Å.

El empaquetamiento cristalino del material muestra a las unidades de PCP formando apilamientos que crecen en forma paralela a la dirección del eje *a*. No obstante que, en estos arreglos no se observan interacciones entre las moléculas de PCP. Por otra parte, los fragmentos de *trans*-[Cr(ciclám)Cl₂] forman apilamientos entre ellos que crecen a lo largo de la dirección del eje *a*. Dichos arreglos están ordenados de tal forma que existe un ángulo entre el plano de los anillos del ciclám y el eje *a*.

El arreglo cristalino reveló interacciones de Van der Waals de tipo C-H entre los fragmentos de *trans*-[Cr(ciclám)Cl₂] y las unidades de PCP, las cuales están promovidas entre los grupos nitrilo del PCP y los metilenos del ciclám. Asimismo, se observan interacciones intermoleculares entre los fragmentos de *trans*-[Cr(ciclám)Cl₂]. Estas interacciones están promovidas por medio de puentes de hidrógeno entre los átomos de cloro y los hidrógenos de las aminas del ciclám, así como por interacciones C-H entre los metilenos del ciclám. Sin embargo, las interacciones C-H en este compuesto se dan en menor número comparadas con las de otros compuestos macrocíclicos de la familia *trans*-Cr[(ciclám)₂]X.

Tabla 29. Datos cristalográficos de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP

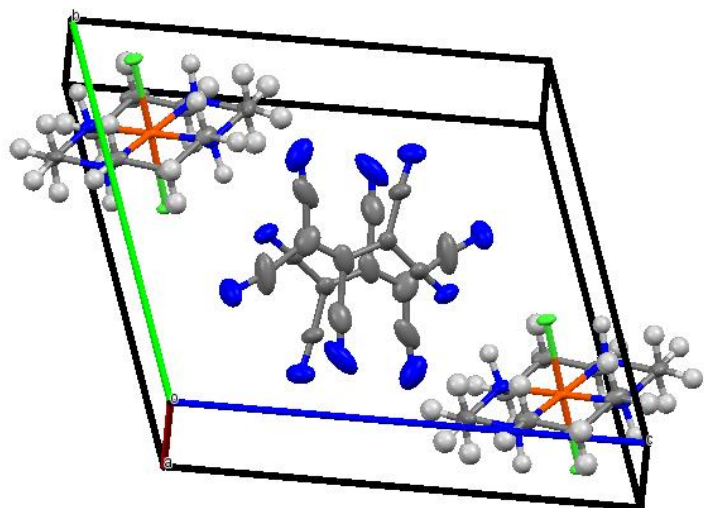


Fig. 113 Celda unitaria de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP

Temperatura	298 K
Fórmula	CrC ₁₅ H ₂₄ N ₇ Cl ₂ O
Peso fórmula	4489.36
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 1/n
Parámetros de celda	a = 8.2794 α = 110.563 b = 11.0828 β = 101.669 c = 138448 γ = 95.361
Volumen de celda	1146.0 Å ³
Índices R finales	R ₁ = 0.0824 wR ₂ = 0.2620

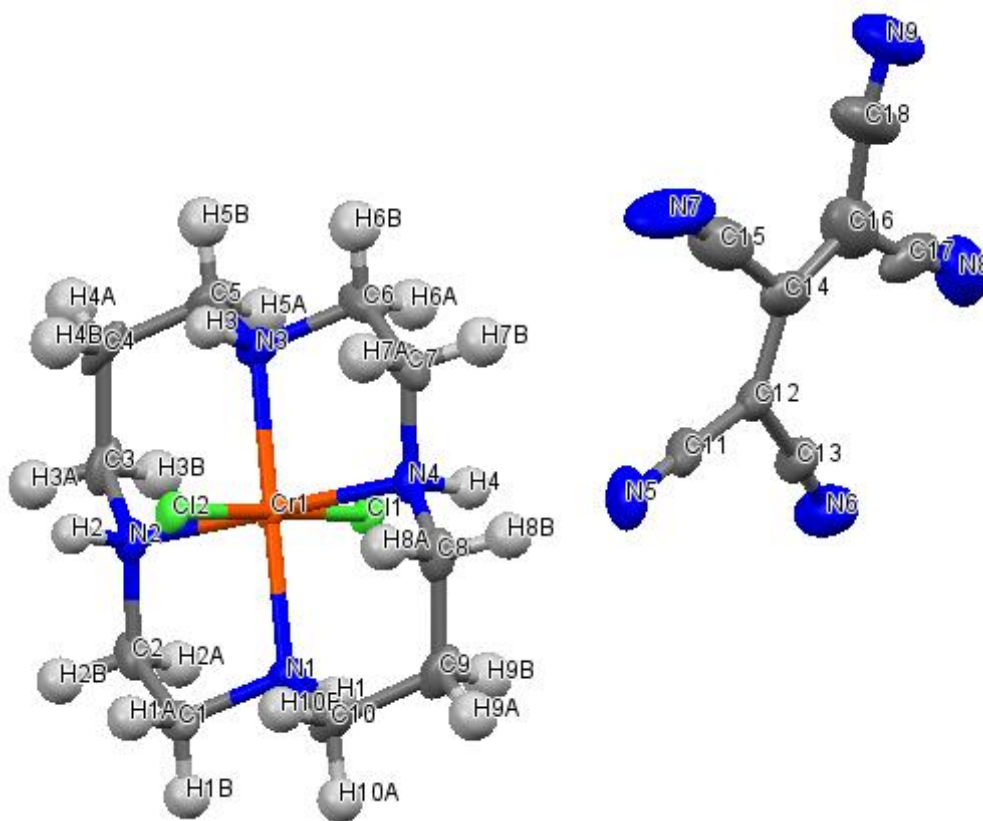


Fig. 114 Unidad asimétrica de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP

Tabla 30. Distancias y ángulos de enlace seleccionados de la estructura *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP

	Distancia (Å)
Cr(1) – N(1)	2.047
Cr(1) – N(4)	2.047
Cr(1) – N(8)	2.059
Cr(1) – N(11)	2.056
Cr(1) – Cl(1)	2.323
Cr(1) – Cl(2)	2.330
C(26) – N(26)	1.140
C(27) – N(27)	1.130
C(24) – N(24)	1.160
C(20) – C(23)	1.360
C(23) – C(25)	1.190
C(23) – C(24)	1.490
C(25) – C(26)	1.460

	Ángulo (°)
Cl(1) – Cr(1) – Cl(2)	178.54
Cl(1) – Cr(1) – N(1)	89.5
Cl(1) – Cr(1) – N(4)	91.9
Cl(1) – Cr(1) – N(8)	90.6
Cl(1) – Cr(1) – N(11)	88.4
Cl(2) – Cr(1) – N(1)	91.7
Cl(2) – Cr(1) – N(4)	89.0
Cl(2) – Cr(1) – N(8)	88.2
Cl(2) – Cr(2) – N(11)	90.6
N(1) – Cr(1) – N(4)	84.8
N(1) – Cr(1) – N(8)	179.6

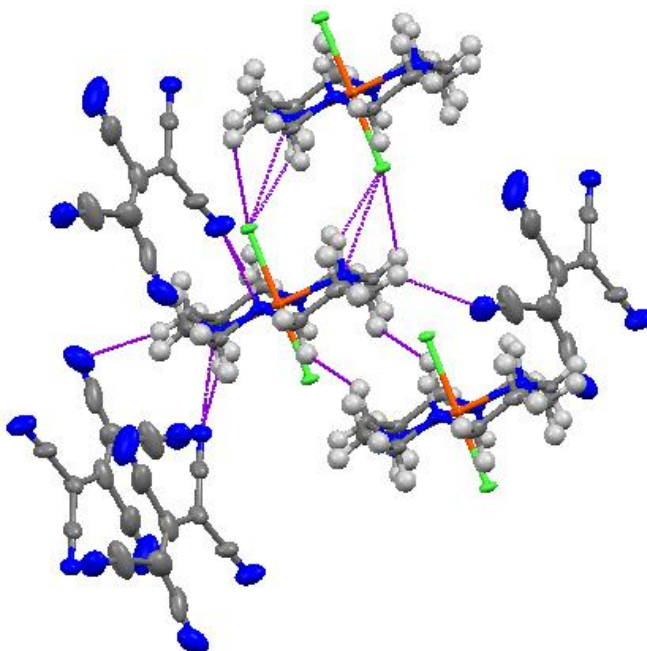


Fig. 115 Interacciones intermoleculares de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP

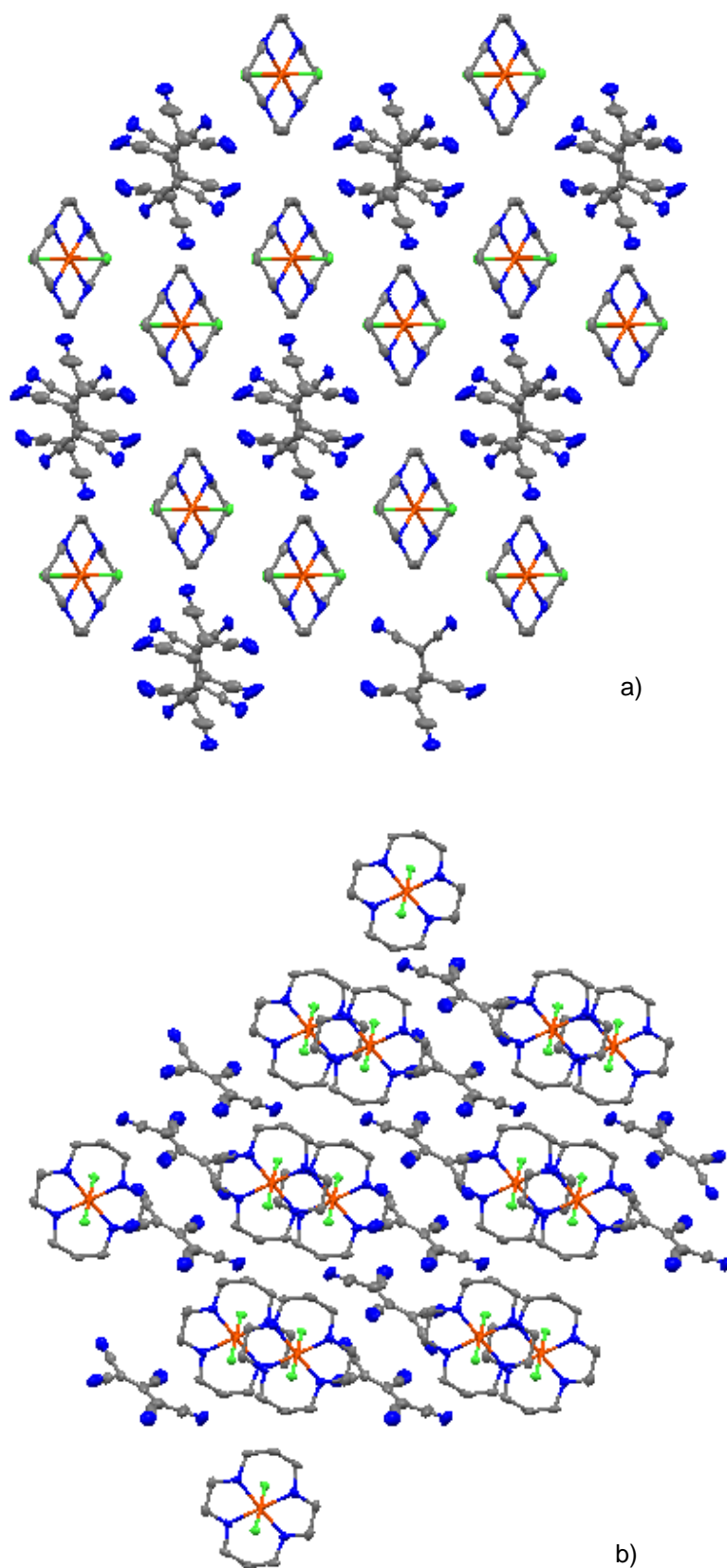


Fig. 116 a) Vista en dirección del eje a; b) vista en dirección del eje b de la estructura cristalina de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP

4.2.6.3 Espectro de resonancia paramagnética electrónica

El espectro de EPR de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP fue medido en banda-X a temperatura ambiente. El espectro mostró una señal ancha isotrópica ($\Delta H = 796$ G) centrada en un valor de $g = 2.0107$, atribuible a la especie paramagnética de Cr(III). Dentro de la señal más intensa centrada en $g = 2.0116$, se detectó una pequeña señal aguda de radical libre, que indicaba la ligera presencia de una especie radicalaria.

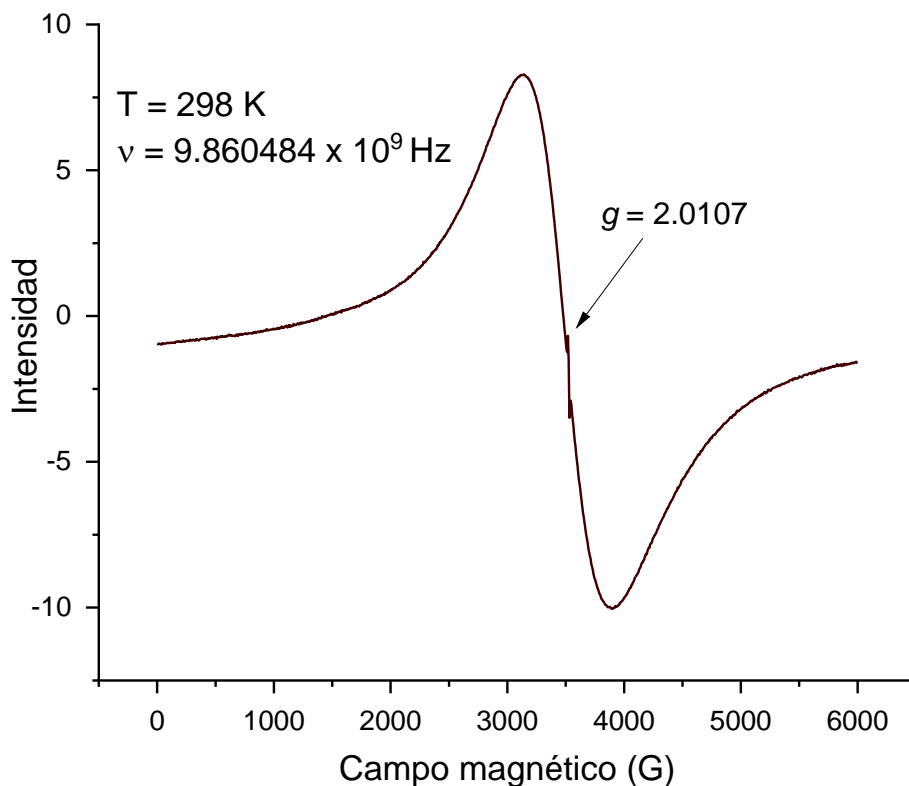


Fig. 117 Espectro de EPR de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP

4.2.6.4 Espectro electrónico de absorción

El espectro de absorción de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP se determinó en estado sólido a 298 K en una pastilla de KBr en el modo de transmitancia. El espectro exhibió dos bandas anchas de absorción centradas en 300 y 407 nm (Fig. 117a). A este espectro, se le sustrajo la línea base con el fin de ver en mejor detalle las bandas de absorción. El espectro sustraído permitió ver la presencia de una banda de absorción centrada en 299 nm, así como una banda de menor energía que presentó dos picos máximos agudos centrados en 392 y 425 nm (Fig. 117b). La banda doble

de menor energía corresponde a una absorción característica de la especie PCP^- y es atribuible a la transición doblemente permitida $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{B}_2$ localizada en el anión PCP^- . Por otra parte, la banda más intensa centrada en 299 nm, al no ser atribuible a ninguna de las especies cromóforas presentes en el complejo (PCP^- y Cr^{+3}), se asiga a una transición de transferencia de carga entre el Cr^{+3} y el PCP^- .

Las bandas observadas en la región visible del espectro son atribuibles a transiciones electrónicas originadas en la especie aniónica PCP^- , no observándose las bandas debidas al Cr(III) . De esta manera, las propiedades ópticas de absorción de este material están determinadas por la especie PCP^- .

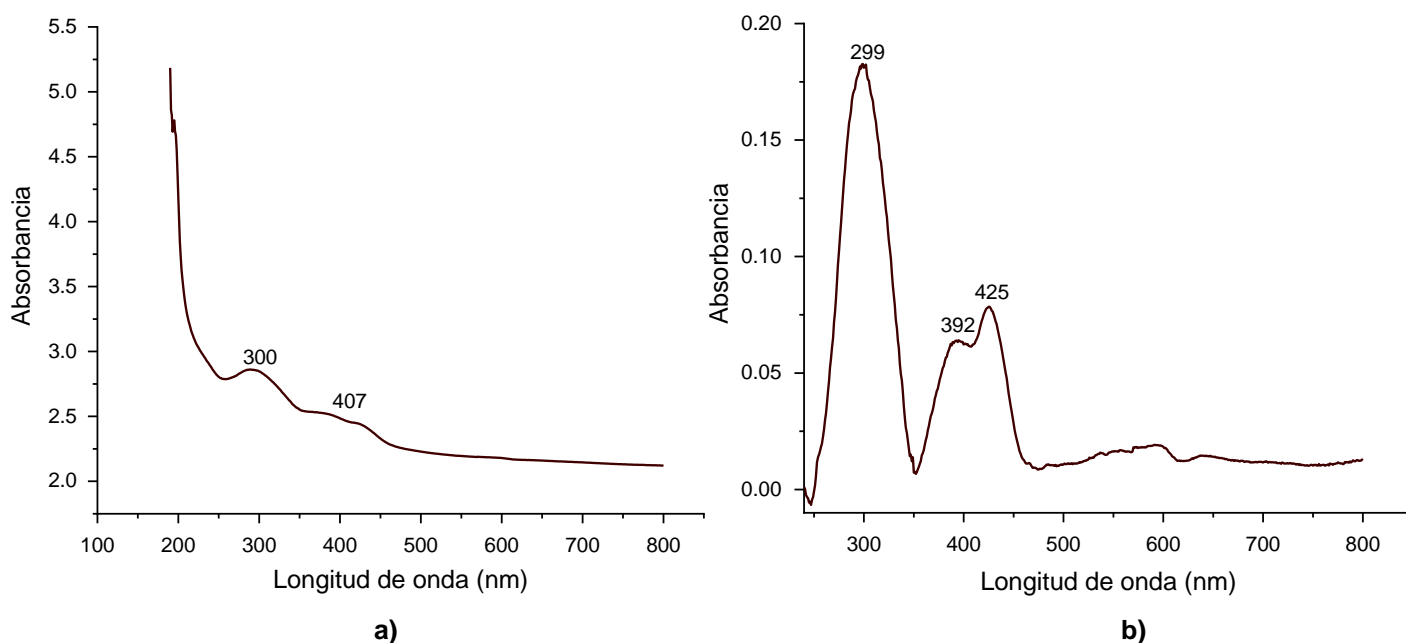


Fig. 118 Espectro de absorción de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP; a) no sustraído, b) sustraído

4.2.6.5 Conductividad eléctrica

La resistencia eléctrica en función de la temperatura de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP, fue medida utilizando un pellet de dimensiones 5 x 1.5 x 0.75 mm. La conductividad de este compuesto fue indetectable con el equipo utilizado, indicando que este material es un aislante eléctrico.

4.2.6.6 Propiedades magnéticas

Se determinaron las propiedades magnéticas de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP a temperatura y campo magnético variables. A partir de los datos recabados de la magnetización en función de la temperatura, se obtuvo el gráfico de susceptibilidad magnética vs temperatura, a partir de la ecuación ya conocida, el cual mostró una transición antiferromagnética de Neél a 4.7 K.

A los datos de susceptibilidad obtenidos se les corrigieron las contribuciones diamagnéticas de los ligantes tomando en cuenta los valores de las constantes de Pascal para cada átomo. De los datos de susceptibilidad corregidos por diamagnetismo, pudo obtenerse el gráfico de $1/\chi$ vs T , el cual mostró un comportamiento lineal ajustable al modelo de Curie-Weiss.

De la pendiente de la recta del gráfico de $1/\chi$ vs T se calculó la constante de Curie, la cual arrojó un valor de $C = 0.814 \text{ emu K/mol}$. Asimismo, se obtuvo la constante de Weiss con valor de $\theta = -9.88 \text{ K}$, indicando la presencia de un ordenamiento de tipo antiferromagnético en el material.

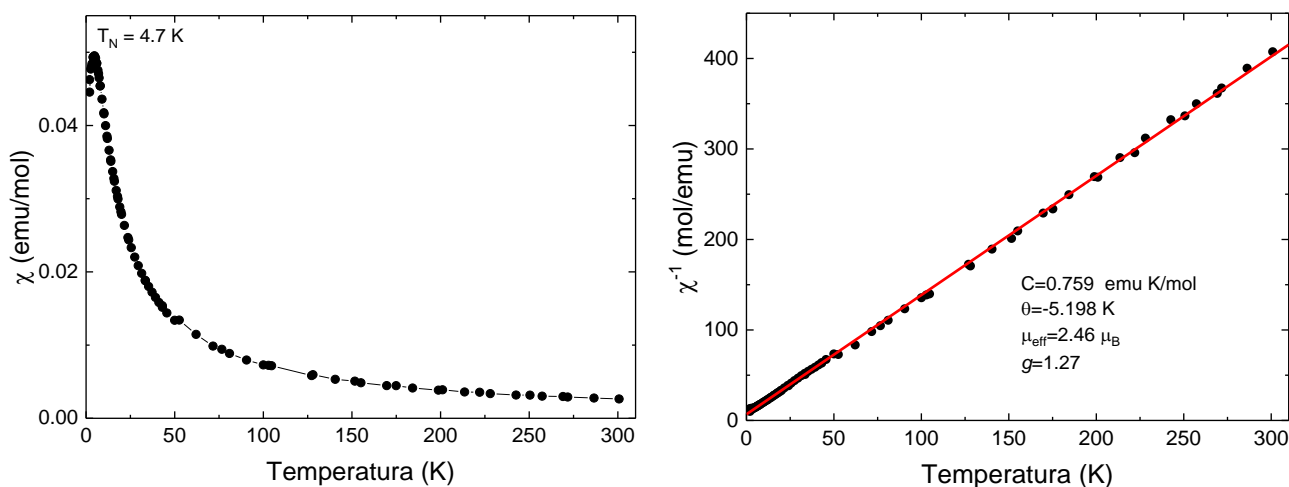


Fig. 119 Susceptibilidad magnética vs temperatura y $1/\chi$ vs T de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP

Los valores del momento magnético efectivo se obtuvieron a partir de la susceptibilidad magnética a partir de la ecuación ya conocida. El momento magnético efectivo a temperatura ambiente fue de $2.55 \mu_B$ el cual resultó ser más pequeño que el valor teórico esperado de $3.86 \mu_B$ para un sistema constituido por iones magnéticos de Cr^{+3} . Este valor más pequeño es atribuible a la presencia de un acoplamiento espín-órbita en los iones de Cr^{+3} , lo cual puede verse a partir del ajuste de los datos de $1/\chi$ vs T , de los que se obtuvo un factor de Landé $g = 1.32$, más pequeño que el valor de $g = 2$, típico de sistemas que no presentan

contribución de momento magnético orbital. La variación del momento magnético efectivo con la temperatura muestra un valor constante de μ_{ef} desde 300 K hasta 80 K, y a partir de allí comienza a descender paulatinamente, observándose un descenso brusco a partir de 27 K, tomando un valor de $0.86 \mu_B$ a 2 K.

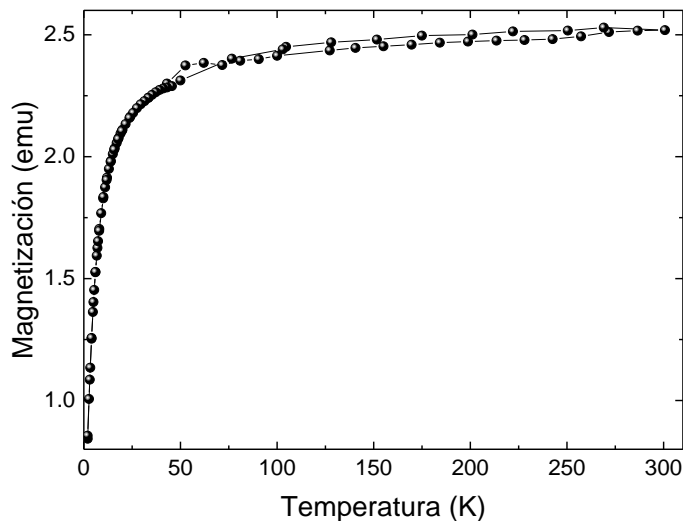


Fig. 120 Variación de μ_{ef} en función de la temperatura de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP

Las mediciones de magnetización en función del campo magnético fueron realizadas a 5 K, mostrando una variación lineal en el intervalo de campo de -2 a 2 T, típica de un paramagneto.

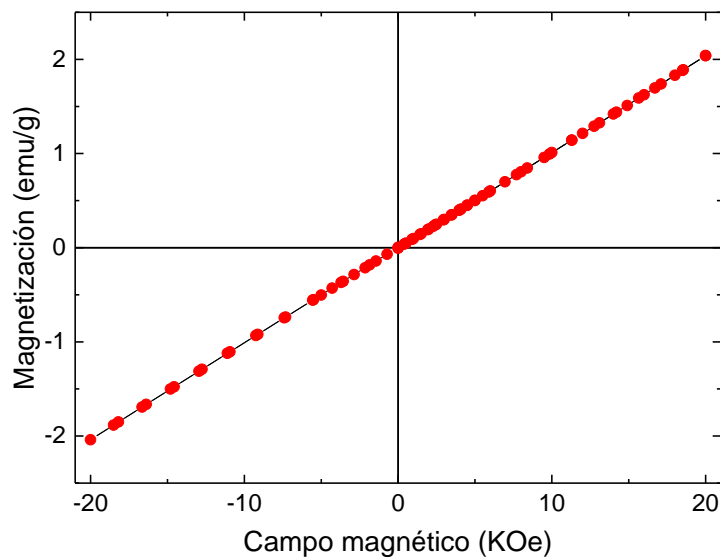


Fig. 121 Gráfica de Magnetización vs Campo aplicado a 5 K de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP

4.2.9 Monocristales de cloruro de *trans*-dicloro-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl

La síntesis de este compuesto fue reproducida de acuerdo a procedimientos ya publicados [134]. El producto se recuperó en forma cristalina a partir de su recristalización con metanol. Los cristales gris-rosados obtenidos de tamaño aproximado: 3x1x1 mm, fueron recuperados para estudiar sus propiedades magnéticas cuando es irradiado con un láser de argón.

4.2.9.1 Magnetismo fotoinducido

Se llevaron a cabo mediciones de las propiedades magnéticas de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl irradiándolo con un láser de argón, con el fin de evaluar su respuesta magnética ante un estímulo de luz y de compararla con la fotomagnetización exhibida por el compuesto análogo *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]₂ZnCl₄, estudiada con anterioridad en nuestro grupo de investigación [141]. Estas mediciones se realizaron utilizando un monocristal del material a estudiar, el cual fue colocado en una cápsula de polímero que fue alojada en un portamuestras de un magnetómetro SQUID (dispositivo superconductor de interferencia cuántica). Las mediciones de magnetización a temperatura variable se tomaron en el intervalo de 4 - 50 K en los modos ZFC y FC, aplicando un campo magnético de 1000 Oe. Las mediciones fueron hechas sin irradiar la muestra e irradiándola con un láser de Ar de 532 nm.

Las mediciones de magnetización en función de la temperatura en *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl se realizaron en los modos ZFC y FC sin irradiar e irradiando la muestra con un láser de Ar con una potencia de 200 mW.

Estas mediciones fueron comparadas con las realizadas con anterioridad en el compuesto análogo *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]₂ZnCl₄. Al ser irradiado dicho compuesto con un láser de Ar de 514 nm, se observó una disminución en su magnetización (Fig. 122). Dicha disminución en la magnetización de este material ha sido atribuida a la promoción de electrones desde el nivel basal ⁴A_{2g} del Cr⁺³ hacia el estado excitado doblemente prohibido, ²E_g. De esta forma, se promueve el poblamiento de un estado con espín más bajo con la consecuente disminución del momento magnético total del material. La variación de la magnetización con respecto a la temperatura tuvo un comportamiento reversible irradiando y sin irradiar la muestra (Fig. 122a).

Capítulo 4. Resultados y discusión

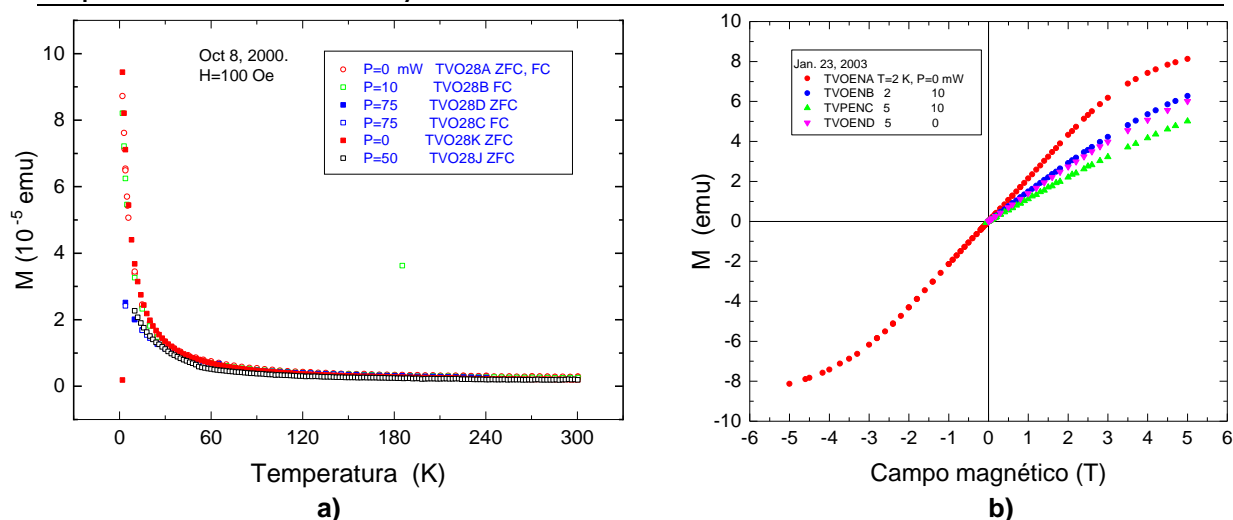


Fig. 122 a) Variación de la magnetización con respecto a la temperatura y b) con respecto al campo magnético sin irradiar y bajo irradiación de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]₂ZnCl₄ [141]

Las mediciones de magnetización sin irradiar la muestra de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl, mostraron un comportamiento de tipo Curie-Weiss, exhibiendo el material un incremento en su magnetización a medida que la temperatura disminuye. No obstante, esta variación en la magnetización es ligeramente diferente cuando se comparan las mediciones hechas en los modos ZFC y FC, indicando la existencia de irreversibilidad en la susceptibilidad magnética del material (Fig. 122a). En el modo ZFC, la magnetización aumenta conforme disminuye la temperatura, hasta que llega a un valor máximo en el que se mantiene casi constante a medida que la temperatura disminuye. Por otra parte, en el modo FC, la magnetización aumenta hasta que llega a un punto en el que se observa un ligero cambio en su variación, volviendo a incrementar conforme la temperatura disminuye. Este comportamiento en la magnetización y su irreversibilidad en los modos ZFC y FC, es parecido al de un vidrio de espín [128,129, 144].

Cuando el material se irradió con un láser de Ar de 532 nm, se observó un cambio en su respuesta magnética. La variación de la magnetización con respecto a la temperatura fue totalmente diferente en los modos ZFC y FC. Este hecho indicó que existe una irreversibilidad en la susceptibilidad magnética del material (Fig. 122b). Cuando la medición se realiza en el modo FC, la magnetización muestra una variación inversa casi lineal con respecto a la temperatura y a 4 K llega a un valor de 6.71 emu, que es casi doblemente menor al valor de 12.45 emu al que llega la magnetización FC a 4 K cuando el material no se irradia. Por otra parte, cuando la medición se realiza en el modo ZFC, la magnetización varía inversamente con la temperatura en el intervalo comprendido entre 50 y 14 K. A partir de 14 K, la variación de la magnetización comienza a disminuir paulatinamente hasta llegar a un valor máximo de 12 emu a 9 K, a partir del cual, la magnetización comienza a disminuir hasta alcanzar un valor de 10.22 emu a 4K.

Ambas curvas de magnetización, ZFC y FC, presentan valores iguales hasta 34 K, por debajo de esa temperatura los valores de magnetización de cada curva varían en forma diferente. Así, mientras que la curva ZFC comienza a decrecer rápidamente una vez que ha alcanzado el máximo, la curva FC continúa incrementándose. Dicho comportamiento se parece al de un vidrio de espín, no obstante que, a diferencia de otros ejemplos reportados, en este caso, la curva ZFC presenta valores más grandes que la curva FC, por debajo de la temperatura de transición.

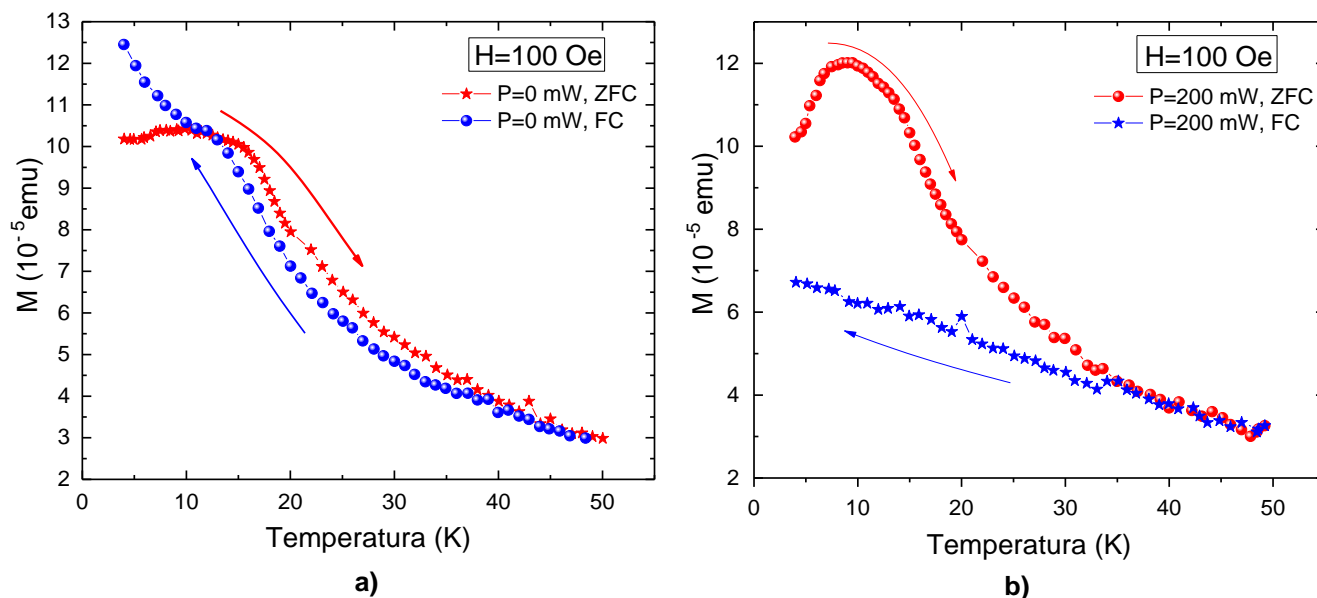


Fig. 123 Variación de la magnetización con respecto a la temperatura de $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ a) sin irradiar y b) irradiado con un láser de Ar de 532 nm

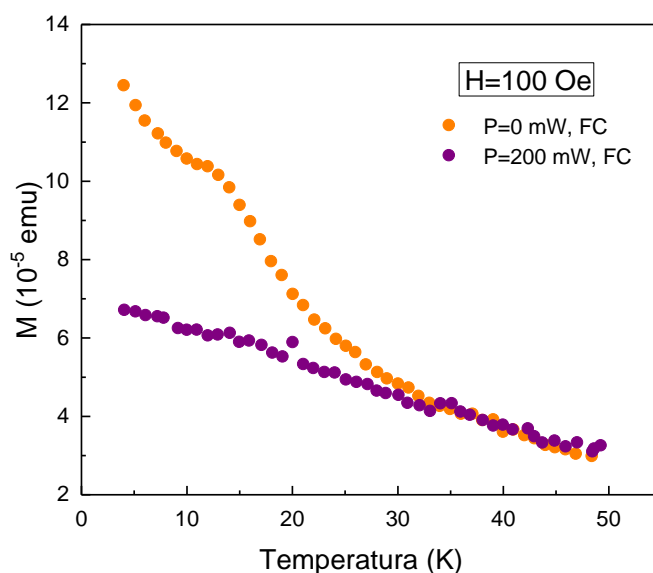


Fig. 124 Variación de la magnetización con respecto a la temperatura de $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ en el modo FC con radiación y sin irradiar.

Al igual que en el compuesto análogo, *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]₂ZnCl₄, se observa una disminución en el momento magnético de la muestra cuando se comparan las mediciones hechas en el modo FC bajo radiación y sin irradiar (Fig. 123). Este fenómeno es atribuido al poblamiento de estados excitados en los iones de Cr⁺³ con momento angular de espín más bajo que el nivel basal, lo cual es promovido por la radiación electromagnética incidente. Los estados electrónicos involucrados en el proceso fotofísico, ²T_{1g} y ²E_g, favorecen la disminución del momento magnético del material. Al incidir luz de 532 nm, se excita el sistema desde el nivel basal ⁴A_{2g} hacia el primer nivel excitado permitido por espín, ⁴T_{2g}, posteriormente la relajación del sistema puede producirse a través de varias vías: en una, puede relajarse hacia el nivel basal por medio de una conversión interna, lo cual involucra un proceso no radiativo; en otra, puede relajarse hacia el nivel basal a través de una emisión radiativa de tipo fluorescente; la otra vía involucra un cruce intersistema, en el cual el sistema transita entre estados con diferentes multiplicidades de espín, en este caso, entre ⁴T_{2g} y ²T_{1g}, ²E_g, y una vez en estos estados, se puede relajar en forma radiativa (fosforescencia) o no radiativa hacia el nivel basal.

En un compuesto de campo alto ($Dq/B > 2.1$), los niveles ²T_{1g} y ²E_g tienen una energía menor que el nivel ⁴T_{2g}. En el compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]₂ZnCl₄, la magnitud del Dq/B de los iones de Cr⁺³ es 2.39, mientras que en *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl, el valor del Dq/B es de 2.71, a como pudo estimarse a partir de la ecuación 69:

$$\frac{B}{Dq} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)^2 - 10\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)}{15\left[\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right) - 8\right]} \quad (\text{Ec. 69})$$

Siendo ΔE la diferencia de energía entre ν_1 (⁴A_{2g} → ⁴T_{2g}) y ν_2 (⁴A_{2g} → ⁴T_{1g}) y B el parámetro de Racah de repulsion interelectrónica.

Los valores obtenidos del Dq/B en *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl y *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]₂ZnCl₄, indicaron que son complejos de campo fuerte. Así, los niveles electrónicos de los iones de Cr⁺³ en ambos complejos tienen una configuración como la que se muestra en la figura 63b. Los valores de Dq/B de los complejos estudiados, fue comparado con los de compuestos conocidos de Cr⁺³, como el rubí y la esmeralda (Tabla 32). Los valores obtenidos para estos compuestos fueron concordantes con lo publicado [170].

Tabla 32. Valores calculados del campo cristalino para compuestos de Cr(III)

Compuesto	ν_1	ν_2	ΔE	D_q	D_q/B	$\nu_1 - {}^2E$	B
Rubí	17921	24096	6175	1792.1	3.02	0.44	592.4
Esmeralda	16529	22988	6459	1652.9	2.58	0.239	641.0
<i>trans</i> -[Cr(ciclam)Cl ₂]Cl	17637	24272	6635	1763.7	2.71	0.44	651.1
<i>trans</i> -[CrCl ₂ (cyclam)] ₂ ZnCl ₄	17301	24450	7149	1730.1	2.39	0.38	723.0

La diferencia en los valores del D_q/B de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl y *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]₂ZnCl₄ indicaron que en el primer compuesto existe un campo cristalino mayor que en el segundo. Aunque en ambos, el átomo de cromo está rodeado por el mismo ambiente cristalino, la diferencia es explicable debido al contraión presente en cada uno.

El valor del D_q/B determina la diferencia de energía entre los niveles 2E_g y ${}^4T_{2g}$ (Δ), cuando esta diferencia es mayor en un complejo de campo alto, la emisión desde los estados 2E_g y/o ${}^2T_{1g}$ está principalmente favorecida. Como puede verse del espectro de luminiscencia de ambos materiales [142], la emisión de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl a 17 K, se origina de los niveles desdoblados 2E_g y ${}^2T_{1g}$, mientras que la emisión de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]₂ZnCl₄ a la misma temperatura, es principalmente desde el nivel ${}^4T_{2g}$, ya que es más fácil para este compuesto acceder térmicamente a este nivel excitado. Así, ya que los estados 2E_g y ${}^2T_{1g}$, que están cercanos en energía, siendo los niveles excitados más bajos en ambos complejos, la relajación del sistema desde estos estados hacia el nivel basal ${}^4A_{2g}$ está favorecida. De esta forma, cuando el material es excitado con luz a bajas temperaturas, se favorece el poblamiento de los niveles 2E_g y ${}^4T_{2g}$ ($S = 1/2$), y consecuentemente, la magnetización del material disminuye, explicando así el fenómeno observado.

Los resultados de los experimentos de fotomagnetización de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl muestran que, la incidencia de radiación sobre este material, induce un cambio en las interacciones magnéticas presentes entre los iones de Cr⁺³. Estas interacciones dan lugar a un ordenamiento magnético correspondiente al de un vidrio de espín, al igual que en el material sin irradiar, sin embargo, al excitarse con luz, estas interacciones parecen incrementarse con respecto a las existentes en el material sin irradiar.

Este efecto es explicable si se considera que los estados excitados 2E_g y ${}^2T_{1g}$ favorecen una interacción magnética de diferente magnitud entre los iones de Cr⁺³ que la que presentan dichos iones cuando se hallan en el estado basal ${}^4A_{2g}$. De esta forma, los estados excitados dobles, además de promover una caída en el momento magnético del material, favorecerían una interacción magnética diferente entre los iones magnéticos de Cr⁺³.

4.2.10 Tetraclorozincato de *bis*trans-dicloro-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)cromo(III): *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]₂ZnCl₄

4.2.10.1 Cálculos computacionales de estructura electrónica

Con el fin de dar un soporte teórico a los resultados de los experimentos de fotomagnetización del compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]₂ZnCl₄, modelando su fotofísica y respuesta magnética bajo irradiación. se llevaron a cabo cálculos de estructura electrónica para los complejos [Cr(cyclam)Cl₂]⁺, [Cr(cyclam)Cl₂]₂ZnCl₄ and [Cr(cyclam)Cl₂]₂(ZnCl₄)⁻², empleados como sistemas modelos para los cromóforos de este material. En el caso del complejo [Cr(cyclam)Cl₂]⁺ se estudiaron los estados electrónicos cuadruplete basal (Q₀), así como los estados cuadruplete (Q₁) y doblete (D₁) más bajos. Se llevaron a cabo optimizaciones de geometría de estos estados y se buscó el punto de curce de mínima energía (MECP) (D₁/Q₀).

Para los complejos *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]₂ZnCl₄ y *trans*- ([Cr(cyclam)Cl₂]₂[ZnCl₄])⁻², las posiciones atómicas se fijaron a la geometría experimental, excepto para los hidrógenos, que fueron optimizados al nivel B3LYP y el conjunto de base def2-TZVPD. Subsecuentemente, se realizaron los cálculos de punto de energía para los estados electrónicos quintuplete y septuplete más bajos al nivel NEVPT2/def2-SVPD usando un espacio activo de (6e,10o). Finalmente, se obtuvieron las diferencias de energía entre los estados basales septuplete y singulete, así como las magnetizaciones en función del campo magnético aplicado. Todos estos cálculos fueron hechos utilizando los programas Bagel y Orca [158,159].

La Fig. 125 muestra las energías de las transiciones verticales calculadas para los estados electrónicos doblete y cuadruplete de Cr[(cyclam)Cl₂]⁺; incluyendo al espectro electrónico de absorción experimental para compararse. Por ejemplo, los estimados teóricos de 408 y 558 nm para las transiciones de los estados cuadrupletes concuerdan muy bien con las bandas experimentales localizadas en 409 y 571 nm. Sin embargo, las desviaciones para las transiciones que involucran los estados dobletes son más grandes, a como puede verse de la transición calculada ⁴A_{2g} → ²E_g en 652 nm, la cual corresponde a las señales estructuradas alrededor de 678 - 703 nm en el espectro experimental.

En el caso de Cr[(cyclam)Cl₂]₂ZnCl₄ y Cr[(cyclam)Cl₂]₂ZnCl₄⁻², se tuvo que utilizar un espacio activo más pequeño, por lo tanto, la comparación con los valores experimentales no es tan simple. La Fig. 126 muestra las energías de excitación verticales hacia los estados quintuplete y septuplete, que pueden ser comparadas con las de Cr[(cyclam)Cl₂]⁺. Una observación es que la interacción con el ZnCl₄ no tiene un efecto considerable sobre las transiciones más bajas en energía. Tal es el caso, por ejemplo, para los estados septupletes más bajos que pueden asociarse a la transición ⁴A_{2g} → ⁴T_{2g} del fragmento Cr[(cyclam)Cl₂]⁺. Además, ya que no se

observan transiciones espectrales relacionadas a transferencia de carga, se puede concluir que la desactivación fotofísica observada experimentalmente, puede ser analizada únicamente en términos del fragmento $Cr[(cyclam)Cl_2]^+$.

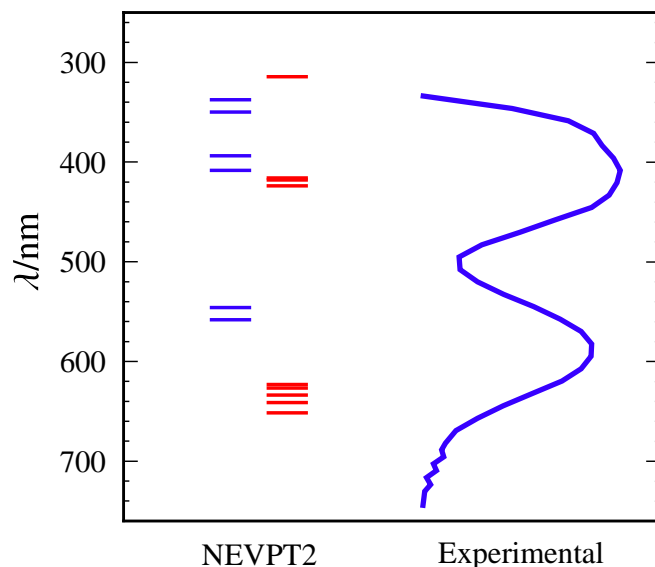


Figura 125 Transiciones electrónicas verticales desde el estado basal cuadruplete de $[Cr(cyclam)Cl_2]^+$ bajo el nivel de teoría NEVPT2/SA-CASSCF. Las líneas azules y naranjas corresponden a los estados electrónicos cuadrupletes y dobletes, respectivamente. A la derecha, se muestra el espectro electrónico experimental de $[Cr(cyclam)Cl_2]_2ZnCl_4$

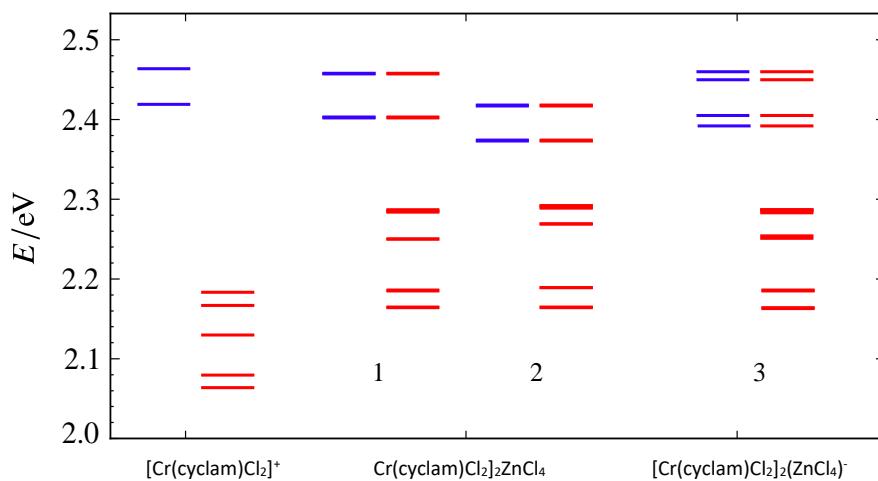


Figura 126 Energías de los estados excitados más bajos de $[Cr(cyclam)Cl_2]_2ZnCl_4$ y $[Cr(cyclam)Cl_2]_2(ZnCl_4)_2^{2-}$ bajo el nivel NEVPT2/CASSCF (6e,10o), usando el conjunto de base def2-SVPD e incluyendo ECA con cargas puntuales de 3.3×10^6 . también se incluyen los resultados para $[Cr(cyclam)Cl_2]^+$ bajo el nivel NEVPT2/CASSCF (3e,5o) y def2-SVPD

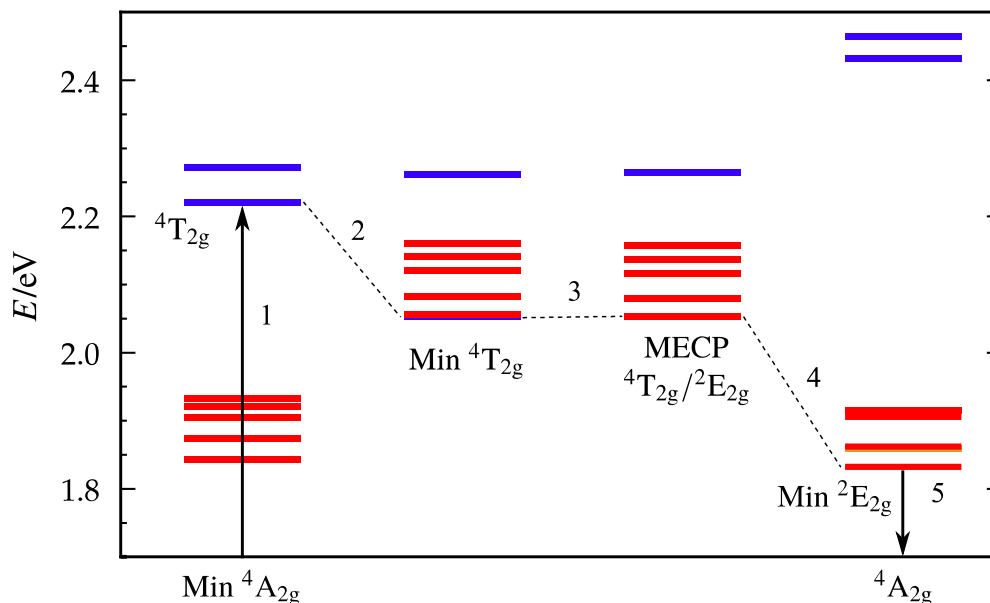


Figura 127 Energías moleculares de $\text{Cr}[(\text{ciclám})\text{Cl}_2]^+$ en los puntos seleccionados de las superficies de energía potencial con respecto al estado ${}^4\text{A}_{2g}$. 1) La transición Franck-Condon hacia el estado ${}^4\text{T}_{2g}$, 2) relajación de la geometría, 3) punto de cruce de mínima energía ${}^4\text{T}_{2g}/{}^2\text{E}_{2g}$. 4) relajación de la geometría y 5) emisión de fosforescencia hacia el estado basal ${}^4\text{A}_{2g}$. las líneas naranjas y azules corresponden a los estados electrónicos cuadrupletes y dobles, respectivamente.

La Fig. 127 muestra las energías moleculares de $\text{Cr}[(\text{cyclám})\text{Cl}_2]^+$ de los estados electrónicos cuadrupletes y dobles más bajos de los puntos seleccionados de sus superficies de energía potencial. Esta información permite analizar las transiciones electrónicas envueltas en la fotofísica del complejo. La transición ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ en la región de Franck-Condon es seguida por una relajación geométrica en el estado ${}^4\text{T}_{2g}$ y un MECP sin barrera energética desde el estado cuadruplete hacia el estado doblete con una constante de acoplamiento espín-órbita de 455.90 cm^{-1} , mostrando que, desde el punto de vista de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, el cruce intersistema está favorecido. Una relajación geométrica subsecuente y emisión de fosforescencia al estado basal cuadruplete complete el proceso fotosfísico. Resumiendo, estos resultados sugieren que la fotofísica observada experimentalmente implica el paso por un estado doblete.

Con respecto al mecanismo de acoplamiento de espín, las diferencias de energía entre los estados septuplete y singulete más bajos de los pares no equivalentes de $\text{Cr}[(\text{cyclám})\text{Cl}_2]_2\text{ZnCl}_4$ y $\text{Cr}[(\text{cyclám})\text{Cl}_2]_2\text{ZnCl}_4^{-2}$ son -0.6 , -3.1 y -7.8 K , bajo el presente nivel de cálculo. El último valor muestra la relevancia de la interacción Cr-Cr en $\text{Cr}[(\text{cyclám})\text{Cl}_2]_2\text{ZnCl}_4^{-2}$ sugiriendo así la existencia de un acoplamiento antiferromagnético entre los fragmentos $\text{Cr}[(\text{cyclám})\text{Cl}_2]^+$. Este resultado concuerda muy bien con el ordenamiento antiferromagnético observado para este

material ($\theta = -2.78$ K). La disminución de la respuesta magnética calculada cuando se incrementa la temperatura y disminuye la multiplicidad de espín (Fig. 128) soporta también la tendencia experimental de la magnetización vs temperatura cuando la muestra es irradiada, como se discutió en trabajos previos [141]. De esta forma, una excitación inducida por luz, es decir, un estado electrónico fotoexcitado 2E_g en *trans*-[Cr(ciclam)]Cl₂ ZnCl₄ disminuye el momento magnético del material.

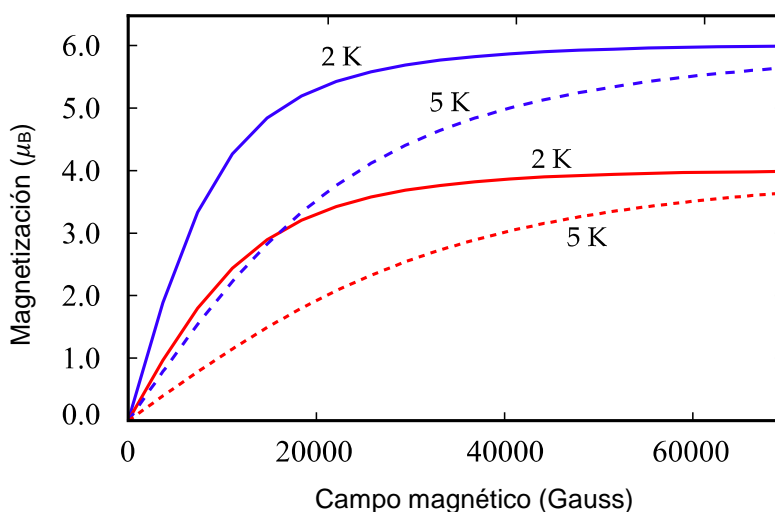


Figura 128 Efecto de la temperatura y la intensidad del campo magnético sobre la magnetización de $Cr[(ciclam)Cl_2]_2ZnCl_4$. Las líneas azules y naranjas se refieren a los estados electrónicos septuplete y quintuplete más bajos, respectivamente.

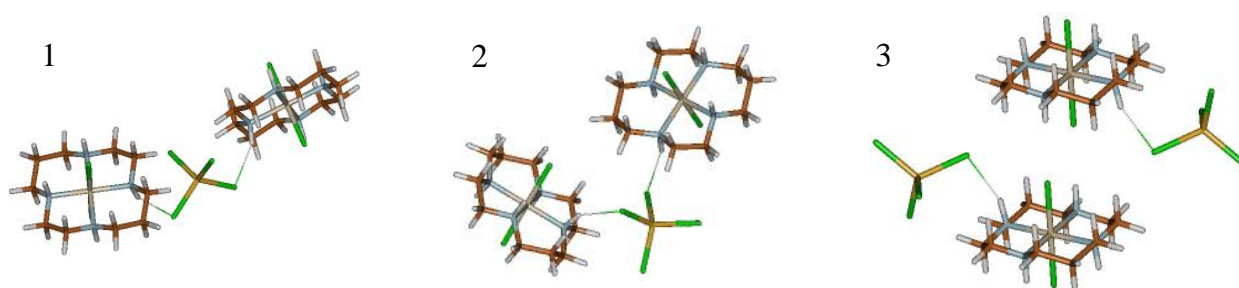


Figura 129 Estructuras relevantes de $[Cr(ciclam)Cl_2]_2ZnCl_4$ (1 y 2) y $[Cr(ciclam)Cl_2]_2(ZnCl_4)_2^{2-}$ (3) estudiadas en el presente trabajo, así como el enumerado usado para marcar a los complejos.

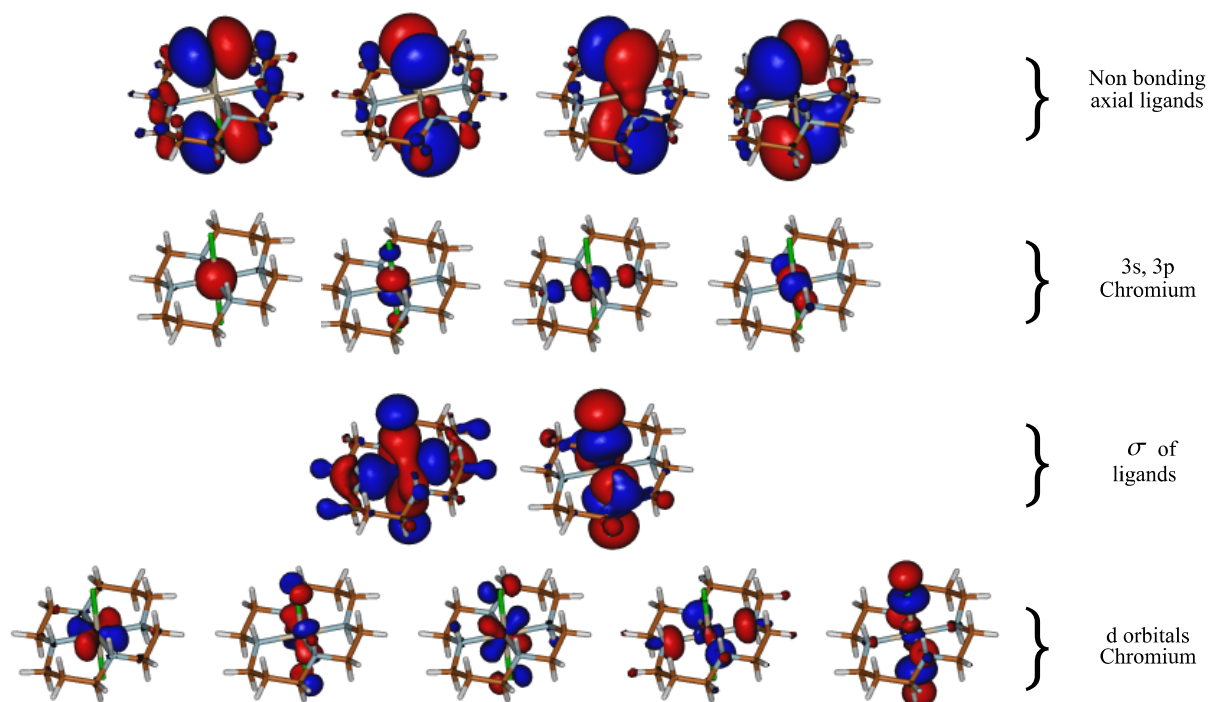


Figure 130 Espacio activo CASSCF del complejo $[Cr(ciclam)Cl_2]^+$ involucrando 23 electrones en 15 orbitales activos

Tabla 33. Diferencias de energía (cm^{-1}) entre los estados electrónicos singlete y septuplete ($\Delta E = E_{\text{singlet}} - E_{\text{septuplet}}$) para los complejos $Cr[(ciclam)Cl_2]_2ZnCl_4$ y $Cr[(ciclam)Cl_2]_2ZnCl_4^{-2}$ (ver figura 124) usando la aproximación Kohn-Sham con muchos funcionales de la densidad y el método NEVPT2.

Complex	B3LYP	CB3LYP	PBE0	M06	TPSS	TPSS0	TPSSh	NEVPT 2
1	-0.017	-0.876	-1.348	1.442	0.744	-1.092	0.131	-0.6
2	1.017	1.416	0.458	0.995	0.384	0.445	-0.093	-3.1
3	-3.832	15.606	1.787	-4.056	-9.943	5.951	-5.009	-7.8

Resumen de las propiedades exhibidas por los compuestos derivados del TCNQ

Los compuestos basados en el TCNQ obtenidos en este trabajo mostraron comportamientos de semiconductores eléctricos; *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ y *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ₂ presentaron conductividades eléctricas a T. A. de $7.57 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ y $3.26 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$, respectivamente. Este último compuesto, presenta asimismo un mecanismo de conducción por saltos a temperaturas más bajas, lo cual indica la presencia de estados localizados cerca del nivel de Fermi de este material. Las propiedades ópticas de absorción de estos materiales vienen determinadas por los dímeros que forma el TCNQ⁻ en las estructuras cristalinas de ambos compuestos, a como pudo demostrarse a partir de cálculos de estados excitados de *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ. Asimismo, el compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ exhibió fotoluminiscencia a 17 K, la cual desaparece gradualmente hasta hacerse cero a temperatura ambiente.

La química versátil del TCNQ queda manifiesta en la variedad de los compuestos obtenidos, lo cual implicó un enorme esfuerzo de química sintética. Así, pudo obtenerse un nuevo derivado, el DCNB⁻, a partir de la oxidación de la molécula de TCNQ⁻ por oxígeno y por Cr⁺³. De dicha reacción, se obtuvieron los complejos *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH y *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂], los cuales incorporan a la especie oxidada de TCNQ⁻ y al Cr⁺², respectivamente. Adicionalmente, la naturaleza “no-inocente” del TCNQ permite que pueda presentar diferentes estados de oxidación, encontrándose incluso en forma neutra, a como se encuentra en el complejo *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ₂.

Las propiedades exhibidas por los compuestos de TCNQ⁻ reportados en este trabajo los hacen susceptibles de ser aplicados en el campo de la optoelectrónica. Estudios posteriores de fotoconductividad, magnetoresistencia y de eficiencia cuántica, permitirán confirmar la idoneidad para su aplicación en la optoelectrónica o en el diseño de dispositivos de almacenamiento de información. Además, este trabajo permite incrementar el conocimiento relacionado al área de los materiales basados en moléculas y aporta puntos de vista en la explicación de sus propiedades físicas. Así, pudieron obtenerse materiales multifuncionales gracias a la combinación de dos bloques moleculares, *trans*-[Cr(ciclam)X₂]⁺ y TCNQ⁻. La fotoluminiscencia tiene su origen en el catión Cr⁺³, mientras que el TCNQ⁻ favorece las propiedades semiconductoras.

Capítulo 5

Resumen y conclusiones

Se han podido sintetizar y caracterizar nuevos materiales multifuncionales de base molecular basados en el cromo-ciclam-TCNQ.

Los nuevos materiales basados en el TCNQ mostraron ser semiconductores eléctricos y presentar propiedades luminiscentes. De esta manera, pudieron obtenerse materiales multifuncionales gracias a la combinación de dos bloques moleculares, *trans*-[Cr(ciclam)X₂]⁺ y TCNQ⁻. La fotoluminiscencia tiene su origen en el catión Cr⁺³, mientras que el TCNQ⁻ favorece las propiedades semiconductoras.

La conducción electrónica de estos materiales está favorecida por los apilamientos que presentan las unidades del anión radical TCNQ⁻ en sus estructuras cristalinas. Este acomodo permite un eficiente solapamiento entre los orbitales HOMO de cada molécula, conduciendo a una eficiente deslocalización de sus electrones de valencia. Así, esta deslocalización favorece la conducción electrónica a lo largo de la dirección en la que crecen los apilamientos.

El compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ (**1**) presentó un valor de banda prohibida de 0.4 eV y una conductividad eléctrica de 7.57x10⁻⁴ Scm⁻¹ a 297 K, mientras que el compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl(OH)]TCNQ₂ (**2**) mostró un valor de banda prohibida de 0.33 eV y una conductividad eléctrica de 3.26x10⁻² Scm⁻¹ a 296 K, siendo este valor de conductividad eléctrica dos órdenes de magnitud más grande que cualquier otro compuesto de la familia Cr-ciclam-TCNQ estudiados hasta el momento.

El compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ·H₂O (**3**) exhibió fotoluminiscencia a 17 y hasta 80 K, mostrando una banda ancha de emisión centrada en 840 nm, atribuida a la emisión ⁴T_{2g} → ⁴A_{2g} del Cr(III).

Los valores de conductividad eléctrica de los diferentes compuestos del TCNQ están relacionados a la presencia de la distorsión de espín-Peierls en dichos compuestos, en la cual, los aniones radicales TCNQ⁻, responsables de la conductividad eléctrica, forman dímeros, en los cuales, dos aniones radicales interactúan antiferromagnéticamente con una energía de intercambio que es proporcional a la distancia entre ellos y a la orientación que mantienen entre sí. De esta forma, se buscó que la energía de intercambio sirviera como un parámetro que permitiera estimar la magnitud de la distorsión de espín-Peierls relacionándola al mismo tiempo con la conductividad.

Los cálculos computacionales DFT permitieron estimar la fuerza del intercambio magnético entre los aniones radicales TCNQ⁻ de diversos compuestos basados en el TCNQ. La comparación entre los valores de J calculados y los de conductividad eléctrica de cada compuesto, permitió ver que existe una cierta relación inversa entre ambas magnitudes, de tal forma que, un antiferromagnetismo más grande (J más negativa), indicó estar relacionado con un valor de conductividad más pequeño. No obstante, dicha tendencia se invierte al considerar compuestos con cationes disintos y valores de J cercanos. Este cambio en la tendencia se asoció a la influencia de otros factores como el tipo de catión presente en el complejo, lo cual involucra la participación de orbitales atómicos de carácter diferente. Dichos factores, se espera que afecten de diferente manera a la estructura de bandas formada por los TCNQ's y como consecuencia tengan un efecto sobre la conductividad eléctrica del material.

Los cálculos de estados excitados del complejo **1**, permitieron explicar satisfactoriamente las propiedades ópticas de absorción de los compuestos de TCNQ sintetizados, siendo estas determinadas por la especie anión radical TCNQ⁻. Así, las bandas de absorción observadas en estos compuestos están determinadas por las transiciones electrónicas centradas en los dímeros que forma el TCNQ⁻ en las estructuras cristalinas. Las transiciones involucradas son la $S_0 \rightarrow S_3$ y la $S_0 \rightarrow S_9$ y las diferencias en energías encontradas entre bandas de la misma naturaleza se atribuyeron a las diferencias en las fuerzas de la interacción intermolecular subyacente entre las unidades de TCNQ⁻ en las diferentes clases de dímeros que forman.

La presencia de la especie neutra TCNQ en la estructura cristalina del complejo **2** fue confirmada por medio de su espectro de Infrarrojo. La presencia del TCNQ neutro confirmó tener un efecto sobre las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de este material. Así, este compuesto exhibió un mecanismo de conducción por saltos a bajas temperaturas y, asimismo, su espectro de EPR mostró la señal intensa de radical libre debida al TCNQ⁻. Las grandes diferencias en las propiedades de este compuesto con respecto a las de los derivados de la misma familia del Cr-ciclam-TCNQ, son explicables gracias a la existencia de la especie neutra TCNQ en la estructura cristalina de **2**, ya que, la presencia de esta especie favorecería un menor solapamiento entre los orbitales HOMO de los aniones radicales TCNQ⁻, reduciendo así la fuerza de la interacción antiferromagnética entre los radicales e induciendo a la vez, a la formación de estados localizados cerca del nivel de Fermi del material.

El compuesto *trans*-[Cr(ciclam)(DCNB)₂]OH (**4**) pudo obtenerse como un derivado de la reacción de óxido-reducción de *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂]Cl, la cual, produce además al derivado de Cr⁺², *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂]. El compuesto (**4**) incorpora

a la especie oxidada de TCNQ, 4-dicianometil benzoato de metilo (DCNB), siendo el primer ejemplo de un complejo metálico incorporando a esta molécula. El carácter diamagnético de este anión fue predicho a partir de cálculos computacionales DFT y confirmado a partir de los estudios de EPR y de propiedades magnéticas. El tamaño considerable de esta especie diamagnética, favorece una menor interacción magnética entre los átomos de Cr(III), lo cual permite que la señal del Cr⁺³ en el EPR de este compuesto se encuentre extendida sobre un amplio intervalo de campo magnético, permitiendo que el espectro de EPR muestre una estructura.

Las propiedades ópticas de absorción del compuesto **4** están determinadas por las transiciones de transferencia de carga entre el Cr⁺³ y los ligantes coordinados a él, las cuales pudieron asignarse a partir del estudio computacional de estados excitados. Las bandas centradas en 357, 363 y 650 nm fueron asignadas a transiciones de transferencias de carga entre el DCNB⁻ y el Cr(III), mientras que la transición en 572 nm se asignó a una transferencia de carga entre el ciclam y el Cr(III).

El compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl (**5**) mostró un cambio en la variación del momento magnético con la temperatura cuando fue irradiado con un láser de Ar de 532 nm. La variación del momento magnético (μ) vs temperatura (T) mostró un comportamiento irreversible, correspondiente al de un vidrio de espín. El cambio en la variación de μ vs T se explica debido al poblamiento de electrones hacia estados excitados doblemente prohibidos con menor momento angular de espín (²E_g, ²T_{1g}) cuando el material es irradiado. Los electrones localizados en estos estados alteran la interacción de intercambio y la anisotropía en la vecindad de los átomos excitados. De esta forma, los cambios en la interacción de intercambio se manifiestan a través de cambios en la susceptibilidad del cristal.

A partir del estudio computacional de estados excitados del complejo *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]₂ZnCl₄ pudo fundamentarse el mecanismo fotofísico propuesto para explicar la fotomagnetización exhibida por este compuesto. Los resultados de dichos cálculos permitieron confirmar que este compuesto presenta una configuración de estados propia de un sistema de Cr(III) (d³) de campo fuerte, teniendo a los estados excitados doblemente prohibidos (²E_g, ²T_{1g}) a menor energía que el primer estado excitado permitido por espín (⁴T_{2g}). De esta manera, la disminución del momento magnético de este complejo cuando es irradiado con un láser de Ar (514 nm) se origina en el poblamiento de los estados electrónicos excitados con menor momento angular de espín (²E_g, ²T_{1g}), a partir de los cuales, el sistema se relaja hacia el nivel basal (⁴A_{2g}). Así, una excitación inducida por luz en *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]₂ ZnCl₄ disminuye el momento magnético del material.

Los compuestos derivados del TCNE, PCP y TCEA mostraron ser materiales antiferromagnéticos y aislantes eléctricos. No obstante, las propiedades de emisión que presentan las moléculas de PCP y TCEA *per se*, hacen a los compuestos *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]TCEA (7) y *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]PCP (8) susceptibles de presentar una fotoluminiscencia eficiente al incorporar a estas moléculas en sus estructuras moleculares, actuando de esta manera como ligantes “antena”, permitiendo mejorar de esta manera la emisión del catión Cr⁺³.

Capítulo 6

Bibliografía

- [1]. L. Ouahab, “**Multifunctional Molecular Materials**” Pan Stanford Publishing, 1st Edition, New York, 2013.
- [2]. S. Decurtins, “**Multifunctional coordination compounds: design and properties**” *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 1999, 357 (1762), 3025-3040.
- [3]. S.C. Zimmerman, “**Putting Molecules Behind Bars**” *Science*, 1997, 276, 543-544.
- [4]. J. Tagüeña y E. Martina, “**De la Brújula al Espín: El Magnetismo**” Colección La ciencia para todos, Fondo de Cultura Económica, México, 2003.
- [5]. P. Langevin, “**Magnétisme et théorie des électrons**” *Ann. Chimie et Physique*, 1905, 5, 70-127.
- [6]. A. Beléndez, 9 de junio 2017, “**André-Marie Ampère el Newton de la electricidad**”, OpenMind BBVA Ventana al Conocimiento, <https://www.bbvaopenmind.com>.
- [7]. J. C. Oersted, “**Experiments on the Effect of a Current of Electricity on the Magnetic Needle**” *Ann. Philos.*, 1820, 16, 273 -276.
- [8]. A.M. Ampère, “**Théorie Mathématique des Phénomènes Électrodynamiques, Uniquement Déduite de l’Expérience**” Paris, 1827.
- [9]. P. Curie, “**Proprietes magnetiques des corps a diverses temperatures**”, Ph. D. Thesis, Paris, 1895.
- [10]. B.D. Cullity and C. D. Graham, “**Introduction to Magnetic Materials**” Wiley, 2nd edition, 2009.
- [11]. G. A. Bain and J. F. Berry, “**Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants**” *J. Chem. Educ.*, 2008, 85, 532-536.
- [12]. P. Weiss, 1907, “**L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique**” *J. Phys. Theor. Appl.*, 1907, 6, 661-690.
- [13]. L. Brillouin, “**Les moments de rotation et le magnétisme dans la mécanique ondulatoire**” *J. Phys. Radium*, 1927, 8, 74-84.

- [14]. W. E. Henry, "Spin Paramagnetism of Cr⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, and Gd⁺⁺⁺ at Liquid Helium Temperatures and in Strong Magnetic Fields" *Phys. Rev.*, 1952, 88, 559-562.
- [15]. W. Heisenberg, "Zur Theorie des Ferromagnetismus" *Zeitschrift für Physik*, 1928, 49, 619-636.
- [16]. L. Neel, "Influence des fluctuations des champs moléculaires sur les propriétés magnétiques des corps" *Ann. Phys.*, 1932, 10, 5-105.
- [17]. E. Braun, "Electromagnetismo: De la Ciencia a la Tecnología" Colección La ciencia para todos, Fondo de Cultura Económica, México, 2014.
- [18]. W. D. Callister, "Materials Science and Engineering: An Introduction" Wiley, New York, 2007.
- [19]. C. Kittel, "Introducción a la Física del Estado Sólido" Reverté, 3^a edición, Barcelona, 1997.
- [20]. a) N. F. Mott, "Conduction and switching in non-crystalline materials" *Contemporary Physics*, 1969, 10, 125-138. b) N. F. Mott, "Conduction in non-crystalline materials III. Localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence bands" *The Philosophical Magazine. A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 1969, 19, 835-852. c) N. F. Mott and E. A. Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials" Oxford University Press, 2nd edition, 1979.
- [21]. B. I. Shklovskii and A. L. Efros, "Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems" *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1975, 8, 49-51.
- [22]. A. Dussan, F. Mesa, "Procesos hopping a través del modelo difusional en materiales nanocristalinos usados para aplicaciones fotovoltaicas" *Univ. Sci.*, 2014, 19, 107-113.
- [23]. N. Miura, "High Magnetic Fields and their Application to Magnetism" in *Aspects of modern magnetism: lecture notes of the eighth Chinese International Summer School of Physics, Beijing, 1995*.
- [24]. H. Fukuyama, "Theory of spin-Peierls transition" *Synthetic Metals*, 1987, 19, 63-68.
- [25]. F. Creuzet, D. Jerome and A. Moradpour, "Pressure Induced Magnetic State in (TMTTF)₂PF₆" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 119, 297-302.
- [26]. Y.S. Karimov, G.I. Zvereva, E.B. Yagubskii, "Magnetoresistance of the high-conductivity complex TTT₂l₃" *JETP Lett*, 1977, 25, 234-237.

- [27]. W. W. Parson, “Modern Optical Spectroscopy” Springer, 2nd edition, New York, 2015.
- [28]. G.G. Stokes, “On the change of refrangibility of light” *Philosophical Transactions*, 1852, 142, 463-561.
- [29]. E. Becquerel, “La lumiere, ses causes et ses effects” Gauthier-Villars, Paris, 1867.
- [30]. R. Finkelstein and J. H. Van Vleck, “On the Energy Levels of Chrome Alum” *J. Chem. Phys.*, 1940, 8, 790-797.
- [31]. L.S. Forster, “The photophysics of chromium(III) complexes” *Chemical Reviews*, 1990, 90, 331-353.
- [32]. D. F. Nelson and M. D. Sturge, “Relation between Absorption and Emission in the Region of the R Lines of Ruby” *Phys. Rev.* 1965, 137, A1117.
- [33]. a) A. Urushiyama, T. Schonheer, H. Schmidtke, “Molecular Structure Determination Inferred from Highly Resolved $^4A_{2g} \leftrightarrow ^2E_g, ^2T_{1g}$ Spectra and Ligand Field Calculations of Trigonal Distorted Hexaamminechromate(III)” *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1986, 90, 1188-1195. b) O. S. Mortensen, “Vibronic Spectra of Transition-Metal Complexes I. Polarized Emission and Absorption Spectra of $\text{NaMg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ” *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, 4215-4222. c) U. Geiser, H. U. Giidel, “Single-crystal circular dichroism of $[(+)\text{D-Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ ” *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 3013-3019. d) W. N. Shepard, L. S. Forster, “The $^2E \leftrightarrow ^4A_2$ transition in tetragonal Cr^{3+} complexes” *Theor. Chim. Acta*, 1971, 20, 135. e) H. H. Schmidtke, H. Adamsky, T. Schonherr, “Pentaamminechromium(III) t_{2g}^3 Level Properties as Determined from Vibronic Spectra and Crystal Field Calculations” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1988, 61, 59-69.
- [34]. G.B. Porter and H.L. Schläfer, “Emission Spectra of the Chromium(III) Hexa Urea Complex” *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, 1963, 37, 109-114.
- [35]. a) D. M. Klassen and H. L. Schläfer, “The Temperature Dependence of the Luminescence of Chromium(III)hexaurea and -hexaantipyrine” *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1968, 72, 663-669. b) E. Koglin and W. Krasser, “Das Temperaturverhalten der Phosphoreszenz und Fluoreszenz von K_3CrF_6 / The Temperature Dependence of Phosphorescence and Fluorescence in K_3CrF_6 ” *Z. Naturforsch.*, 1973, 28, 1131-1135.
- [36]. P. Kisliuk and C. A. Moore, “Radiation from the 4T_2 State of Cr^{3+} in Ruby and Emerald” *Phys. Rev.*, 1967, 160, 307-312.

[37]. J. C. Walling, H. P. Janssen, R. C. Morris, E. W. O'Dell, O. G. Peterson, "Tunable-laser performance in $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ " *Opt. Lett.*, 1979, 4, 182-183.

[38]. a) H. L. Schläfer, "Angeregte Zustände von Chrom (III)-Komplexionen und ihre Bedeutung für Photochemie und Lumineszenz" *Z. Chem.*, 1970, 10, 9-22.

b) H. L. Schläfer, H. Gausmann, H.U. Zander, "Luminescence behavior and light absorption of some fluoro complexes of trivalent chromium" *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 1528-1532.

[39]. E. Koglin, W. Z. Krasser, "Das Temperaturverhalten der Phosphoreszenz und Fluoreszenz von K_3CrF_6 / The Temperature Dependence of Phosphorescence and Fluorescence in K_3CrF_6 " *Z. Naturforsch.*, 1973, 28a, 1131-1135.

[40]. D. Jérôme, "Organic Conductors: From Charge Density Wave TTF-TCNQ to Superconducting $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ " *Chem. Rev.*, 2004, 104, 5565-5591.

[41]. L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, "Substituted Quinodimethans. II. Anion-radical Derivatives and Complexes of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan" *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 3374-3387.

[42]. W. Kaim and M. Moscherosch, "The coordination chemistry of TCNE, TCNQ and related polynitrile acceptors" *Coord. Chem. Rev.*, 1994, 129, 157-193.

[43]. a) S. Hiinig and P. Erk, "DCNQIs—new electron acceptors for charge-transfer complexes and highly conducting radical anion salts" *Adv. Mater.*, 1991, 3, 225-233. b) A. Aumfiller, P. Erk, G. Klebe, S. Hilnig, J.U. von Schlitz, H.P. Werner, "Ein Radikalanionen-Salz von 2,5-Dimethyl-*N,N'*-dicyanochinondiimin mit extrem hoher elektrischer Leitfähigkeit" *Angew. Chem.*, 1986, 98, 759-761. c) M. B. Inoue, M. Inoue, Q. Fernando, K.W. Nebesny, "Tetracyanoquinodimethan salts of copper chelate with tetrabenzo[b,f,j,n][1,5,9,13]tetraazacyclohexadecine: electrical properties and mixed-valence states" *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 527-530.

[44]. a) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, "Molecular ferromagnets" *Act. Chem. Res.*, 1988, 21, 114-120. b) S. Chittipeddi, K. R. Cromack, J. S. Miller, A.J. Epstein, "Ferromagnetism in molecular decamethylferrocenium tetracyanoethenide (DMeFc TCNE)" *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58, 2695-2698. c) G. T. Yee, J. M. Manriquez, D. A. Dixon, R. S. McLean, D. M. Groski, R. B. Flippen, K. S. Narayan, A. J. Epstein, J.S. Miller, "Decamethylmanganocenium tetracyanoethenide, $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{TCNE}]^-$ a molecular ferromagnet with an 8.8 K T_c " *Adv. Mater.*, 1991, 3, 309-311. d) J. S. Miller, J.C. Calabrese, R.S. McLean, A.J. Epstein, *Adv. Mater.*, 1992, 4, 498-501.

[45]. a) R. Gross and W. Kaim, "Tetranuclear Mixed-Valence Manganese Complexes with Reduced TCNE or TCNQ as η^4 Bridging Ligands" *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1987, 26, 251-253. b) R. Gross-Lannert, W. Kaim and B. Olbrich-Deussner, "Electron delocalization in molecule-bridged polymetallic systems. Unique neutral complexes of TCNE or TCNQ and up to four organometallic fragments $(C_5R_5)(CO)_2Mn$ " *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 5046-5053. c) R. S. Potember, T. O. Poehler, R.C. Benson, "Optical switching in semiconductor organic thin films" *Appl. Phys. Lett.*, 1982, 41, 548-550. d) E. I. Kamitsos and W. M. Risen Jr., "Optically induced transformations of metal TCNQ materials" *Solid State Commun.*, 1983, 45, 165-169.

[46]. D. S. Acker and W. R. Hertler, "Substituted Quinodimethans. I. Preparation and Chemistry of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan" *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 3370-3374.

[47]. T. L. Cairns, R. A. Carboni, D. D. Coffman, V. A. Engelhardt, R. E. Heckert, E. L. Little, Edith G. McGeer, B. C. McKusick, W. J. Middleton, R. M. Scribner, C. W. Theobald, H. E. Winberg, "Cyanocarbon Chemistry. I. Preparation and Reactions of Tetracyanoethylene" *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 2775-2778.

[48]. O. W. Webster. W. Mahler, R. E. Benson, "Chemistry of Tetracyanoethylene Anion Radical" *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 3678-3684.

[49]. a) S. K. Hoffmann, P. J. Corvan, P. Singh, C. N. Sethulekshmi, R. M. Metzger, W. E. Hatfield, "Crystal structure and excited triplet-state electron paramagnetic resonance of the SIGMA bonded TCNQ dimer in bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(I) tetracyanoquinodimethane dimer $[Cu(DMP)_2]_2[TCNQ]_2$ " *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 4608-4617. b) M. Schwartz and W.E. Hatfield, "Spectroscopic and magnetic studies of two electrically conducting charge-transfer compounds of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethanide with cationic copper chelates" *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 2823-2825. c) M. D. Ward and D. C. Johnson, "Electrocrystallization and structural and physical properties of charge-transfer complexes derived from $[(\eta^6-C_6Me_6)_2M]_2^+$ (M = Fe, Ru) and TCNQ (TCNQ = tetracyanoquinodimethane)" *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 4213-4227. d) M. D. Ward, P. J. Fagan, J. C. Calabrese, D. C. Johnson, "Electrostatic structural enforcement in low-dimensional solids. Synthesis, structure, and electronic properties of polycationic ruthenium complexes with polycyanoanions" *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 1719-1732. e) P. J. Fagan and M. D. Ward, "Building Molecular Crystals" *Sci. Am.*, 1992, 267, 28-34.

[50]. M. C. Grossel, A. J. Duke, D. B. Hibbert, I. K. Lewis, E. A. Seddon, P. N. Horton, S. C. Weston, "An Investigation of the Factors that Influence the Decomposition of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) and Its Salts to,

and Structural Characterization of, the α,α -Dicyano-*p*-toluoylcyanide Anion” *Chem. Mater.*, 2000, 12, 2319-2323.

[51]. J. S. Miller, “Tetracyanoethylene (TCNE): The Characteristic Geometries and Vibrational Absorptions of Its Numerous Structures” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 2508-2525.

[52]. a) C. C. Fuller and R. A. Jacobson, “The crystal and molecular structure of Bis(O-tricyanoethyleneoate)bis(2,2',N,N'- bispyridylamine)copper(II)” *Inorg. Chim. Acta*, 1981, 48, 191-197. b) Y. Sato, H. Miyasaka, N. Matsumoto, H. Okawa, “Syntheses, structures and magnetic properties of the tricyanoethenolate adducts of quadridentate Schiff base manganese(III) complexes” *Inorg. Chim. Acta*, 1996, 247, 57-63. c) Y. Liu, L. Tang, S. Zhan, “Reactivity of tetracyanoethylene (TCNE): Synthesis and catalytic properties of a nickel complex supported by pentacyanopropenide derived from TCNE” *Inorg. Chem. Comm.*, 2017, 75, 49-53. d) L. B. Escobar, C. C. Correa, D. C. Ferreira, K. Krambrock, R. Diniz, F. C. Machado, “Synthesis, crystal structure and EPR studies of two coordination compounds containing the 2,2-dicyano-1-ethoxyethenolate anion” *Inorg. Chim. Acta*, 2018, 471, 640-648.

[53]. G. A. Candela, L. J. Swartzendruber, J. S. Miller, M. J. Rice, “Metamagnetic properties of one-dimensional decamethylferrocenium 7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethanide (1:1):[Fe(.eta.5-C₅Me₅)₂]⁺.cntdot.(TCNQ)⁻.cntdot.” *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 2755-2756.

[54]. J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. R. Chittipeddi, J. H. Zhang, W. M. Reiff, A. J. Epstein, “Ferromagnetic behavior of [Fe(C₅Me₅)₂]⁺.bul. [TCNE]⁻.bul.. Structural and magnetic characterization of decamethylferrocenium tetracyanoethenide, [Fe(C₅Me₅)₂]⁺.bul. [TCNE]⁻.bul..cntdot.MeCN and decamethylferrocenium pentacyanopropenide, [Fe(C₅Me₅)₂]⁺.bul. [C₃(CN)₅]⁻” *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 769-781.

[55]. a) F. Palacio, “In the dawn of magnets made from molecules” *Chem. Commun.*, 2014, 50, 11437-11439. b) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, “Molecular/Organic Ferromagnets” *Science*, 1988, 240, 40-47.

[56]. J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, “A Room-Temperature Molecular/Organic-Based Magnet” *Science*, 1991, 252, 1415-1417.

[57]. a) J. Zhang, J. Ensling, V. Ksenofontov, P. Gütlich, A. J. Epstein, J. S. Miller, “[M^{II}(tcne)₂]·x CH₂Cl₂ (M=Mn, Fe, Co, Ni) Molecule-Based Magnets with T_c Values Above 100 K and Coercive Fields up to 6500 Oe” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37 (5), 657-660. b) K. I. Pokhodnya, E. B. Vickers, M. Bonner, A. J.

Epstein, J. S. Miller, “Solid Solution $V_xFe_{1-x}[TCNE]_2 \cdot zCH_2Cl_2$ Room-Temperature Magnets” *Chem. Mater.*, 2004, 16, 3218-3223.

[58]. a) J. S. Miller, “Magnetically ordered molecule-based materials” *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 3266-3296. b) Joel S. Miller, “Organic- and molecule-based magnets” *Pramana - J. Phys.*, 2006, 67, 1-16.

[59]. W. E. Broderick, D. M. Eichhorn, X. Liu, P. M. Toscano, S. M. Owens, B. M. Hoffman, “Three Phases of $[Fe(C_5Me_5)_2]^+[TCNQ]^-$: Ferromagnetism in a New Structural Phase” *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 3641-3642.

[60]. W. E. Broderick, B. M. Hoffman, “The mechanism of spin coupling in metallocenium charge-transfer salts: ferromagnetism in decamethylchromocenium tetracyanoquinodimethanide” *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 6334-6335.

[61]. W. E. Broderick, J. A. Thompson, E. P. Day, B. M. Hoffman, “A Molecular Ferromagnet with a Curie Temperature of 6.2 Kelvin: $[Mn(C_5(CH_3)_5)_2]^+[TCNQ]^-$ ” *Science*, 1990, 249, 401-403.

[62]. K. Ueda, T. Sugimoto, S. Endo, N. Toyota, M. Kohama, K. Yamamoto, Y. Suenaga, H. Morimoto, T. Yamaguchi, M. Munakata, N. Hosoito, N. Kanehisa, Y. Shibamoto, Y. Kai, “1:2 TCNQ/TCNQ $^-$ mixed salts exhibiting ferromagnetic behavior at room temperature” *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 261, 295-300.

[63]. G.A. Candela, L.J. Swartzendruber, J.S. Miller, M.J. Rice, “Metamagnetic properties of one-dimensional decamethylferrocenium 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethanide (1:1): $[Fe(.eta.5-C_5Me_5)_2]^+.cntdot.(TCNQ)^-.cntdot.$ ” *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 2755-2756.

[64]. E. V. Vickers, I. D. Giles, J. S. Miller, “ $M[TCNQ]_y$ -Based Magnets (M = Mn, Fe, Co, Ni; TCNQ = 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane)” *Chem. Mater.*, 2005, 17, 1667-1672.

[65]. a) L. Ballester, A. Gutiérrez, M. F. Perpiñán, F. Rico, “Magnetic Behavior and Crystal Structure of $[Fe(cyclam)(NCS)_2](TCNQ)_2$: An Unusual One-Dimensional $(TCNQ)_2^-$ Radical-Ion System” *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 4430-4434. b) L. Ballester, A. M. Gil, A. Gutiérrez, M. F. Perpiñán, M. T. Azcondo, A. E. Sánchez, E. Coronado, C. J. Gómez-García, “Delocalized TCNQ Stacks in Nickel and Copper Tetraazamacrocyclic Systems” *Inorg. Chem.*, 2000, 39, 2837-2842. c) L. Ballester, A. Gutiérrez, M. F. Perpiñán, M. T. Azcondo, “Supramolecular architectures in low dimensional TCNQ compounds containing nickel and copper polyamine fragments” *Coordination Chemistry Reviews*, 1999, 190-192, 447-470.

[66]. a) J. Nishijo, M. Enomoto, "Synthesis, structure and magnetic properties of $[\text{CrCyclam}(\text{C}\equiv\text{C}-6\text{-methoxynaphthalene})_2](\text{TCNQ})_n(1,2\text{-dichloroethane})$ ($n = 1, 2$)" *Inorg. Chim. Acta*, 2015, 437, 59-63. b) J. Nishijo, "Chromium-ethynyltetrathiafulvalene complex based magnetic materials" *Polyhedron*, 2013, 66, 43-47.

[67]. L. Ballester, A. M. Gil, A. Gutiérrez, M. F. Perpiñán, M. T. Azcondo, A. E. Sánchez, U. Amador, J. Campo, F. Palacio, "Polymorphism in $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{TCNQ})_2](\text{TCNQ})$ Stacked Systems (cyclam = 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane, TCNQ = 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane)" *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 5291-5298.

[68]. a) L. Ballester, A. Gutiérrez, M. F. Perpiñán, U. Amador, M. T. Azcondo, A. E. Sánchez, C. Bellitto, "Supramolecular Architecture in Nickel(II) Polyamine Tetracyanoquinodimethanido Systems" *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 6390-6396. b) K. Matsuoka, T. Nogami, H. Mikawa, "Synthesis and Electrical Resistivities of Transition-Metal Cation-TCNQ-Cyclam Complexes" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1982, 86, 155-158.

[69]. E. Coronado and M. Yamashita, "Molecular spintronics: the role of coordination chemistry" *Dalton Trans.*, 2016, 45, 16553-16555.

[70]. H. N. McCoy and W. C. Moore, "ORGANIC AMALGAMS: SUBSTANCES WITH METALLIC PROPERTIES COMPOSED IN PART OF NON-METALLIC ELEMENTS" *J. Am. Chem. Soc.*, 1911, 33, 273-292.

[71]. D. D. Eley, "Phthalocyanines as Semiconductors" *Nature*, 1948, 162, 819.

[72]. H. Akamatu and Hiroo Inokuchi, "On the Electrical Conductivity of Violanthrone, Iso-Violanthrone, and Pyranthrone" *J. Chem. Phys.*, 1950, 18, 810-811.

[73]. H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, "Electrical Conductivity of the Perylene-Bromine Complex" *Nature*, 1954, 173, 168-169.

[74]. H. Inokuchi, "The discovery of organic semiconductors. Its light and shadow" *Organic Electronics*, 2006, 7, 62-76.

[75]. W. J. Siemons, P. E. Bierstedt, R. G. Kepler, "Electronic Properties of a New Class of Highly Conductive Organic Solids" *J. Chem. Phys.*, 1963, 39, 3523-3528.

[76]. A. J. Epstein, S. Etemad, A. F. Garito, A. J. Heeger, "Metal-Insulator Transition and Antiferromagnetism in a One-Dimensional Organic Solid" *Phys. Rev. B*, 5, 952-977.

- [77]. F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, **Bis-1,3-dithiolium chloride: an unusually stable organic radical cation**” *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1970, 1453-1454.
- [78]. F. Wudl, D. Wobschall, E. J. Hufnagel, **“Electrical conductivity by the bis(1,3-dithiole)-bis(1,3-dithiolium) system”** *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 670-672.
- [79]. J. Ferraris, D. O. Cowan, V. V. Walatka Jr., J. H. Perlstein, **“Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex”** *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 948-949.
- [80]. M. Sing, J. Meyer, M. Hoinkis, S. Glawion, P. Blaha, G. Gavrila, C. S. Jacobsen, R. Claessen, **“Structural vs electronic origin of renormalized band widths in TTF-TCNQ: An angular dependent NEXAFS study”** *Phys. Rev. B*, 2007, 76, 245119-1 - 245119-7.
- [81]. M. R. Bryce and L. C. Murphy, **“Organic metals”** *Nature*, 1984, 309, 119-126.
- [82]. G. Saito and J. P. Ferraris, **“Requirements for an “Organic Metal””** *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1980, 53, 2141-2145.
- [83]. a) I. Smirani, R. Lipiec, A. Brau, J. P. Farges, A. Graja, **“Electrical properties of new organic composites obtained by mechanochemical synthesis”** *Journal of Materials Science*, 2001, 36, 1227-1230. b) Dore A. Clemente and Armando Marzotto, **“Structure of two polymorphs of the TTF-TCNE charge-transfer complex and the degree of ionicity”** *J. Mater. Chem.*, 1996, 6, 941-946.
- [84]. a) H. Kobayashi, A. Kobayashi, H. Tajima, **“Studies on Molecular Conductors: From Organic Semiconductors to Molecular Metals and Superconductors”** *Chem. Asian J.*, 2011, 6, 1688-1704. b) H. Kobayashi, Hengbo Cui, A. Kobayashi, **“Organic Metals and Superconductors Based on BETS (BETS = Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene)”** *Chem. Rev.*, 2004, 104, 5265-5288. c) R. Kato, H. Kobayashi, **“Synthesis and properties of bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene (BEDT-TSeF) compounds”** *Synthetic Metals*, 1991, 41-43, 2093-2096. d) K. Hiraki, T. Takahashi, R. Kondo, S. Kagoshima, T. Hasegawa, T. Mochida, Y. Iwasa, **“Electronic states of novel donor/acceptor type of organic superconductor, (BETS)₂(Cl₂TCNQ)”** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2001, 62, 401-403. e) V. Gritsenko, H. Tanaka, H. Kobayashi, A. Kobayashi, **“A new molecular superconductor, κ-(BETS)₂TICl₄”** *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 2410-2411. f) A. Kobayashi, R. Kato, T. Naito, H. Kobayashi, **“2-dimensional nature of BEDT-TSeF compounds”** *Synthetic Metals*, 1993, 55-57, 2078-2083.

[85]. a) K. Bechgaard, C.S. Jacobsen, K. Mortensen, H.J. Pedersen, N. Thorup, "The properties of five highly conducting salts: $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, $\text{X} = \text{PF}_6^-$, AsF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- and NO_3^- , derived from tetramethyltetraselenafulvalene (TMTSF)" *Solid State Commun.*, 1979, 33, 1119-1125. b) S. S. P. Parkin, M. Ribault, D. Jerome, K. Bechgaard, "Superconductivity in the family of organic salts based on the tetramethyltetraselenafulvalene (TMTSF) molecule: $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$, PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , TaF_6^-)" *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1981, 14, 5305-5326.

[86]. A. Lebed (Ed.), "The Physics of Organic Superconductors and Conductors", Springer, Berlin, 2008.

[87]. a) P. Batail, L. Ouahab, J. B. Torrance, M. L. Pylman, S. S. P. Parkin, "Cation radical salts with magnetic anions: Preparation and characterization of FeCl_4 salts of TMTTF and TMTSF" *Solid State Commun.*, 1985, 55, 597-600. b) S. S. Turner, D. Le Pevelen, P. Day, K. Prout, "TTF based charge transfer salts of $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{phen})]^-$: bulk magnetic order and crystal structures of the TTF, TMTTF (tetramethyltetrathiafulvalene) and TMTSF (tetramethyltetraselenafulvalene) derivatives" *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 2739-2744.

[88]. a) P. Le Magueres, L. Ouahab, P. Briard, J. Even, M. Bertault, L. Toupet, J. Ramos, C. J. Gómez-García, P. Delhaes, "Molecular Materials Containing Conducting and Magnetic Sublattices: Phase Transitions in $[k-(\text{Et}_4\text{N})(\text{BEDT-TTF})_4\text{M}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}; \text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}]$ " *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, 305, 479-489. b) H. Mori, I. Hirabayashi, S. Tanaka, T. Mori, Y. Manyama, "Organic conductors with three-component system containing Co, Zn, and Cd based upon BEDT-TTF" *Synth. Met.*, 1995, 70, 789-790.

[89]. a) R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, "Synthesis and properties of bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene (BEDT-TSeF) compounds" *Synth. Met.*, 1991, 42, 2093-2096. b) R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, "Structural and Physical Properties of κ and θ -(BEDT-TSeF) $_2$ TaF $_6$. Molecular Design Aimed Toward the Two-dimensional Metal" *Chem. Lett.*, 1991, 1045-1048. c) M. Fujiwara, N. Tajima, T. Imakubo, M. Tamura, R. Kato, "Structural and Physical Properties of New Conducting Cation Radical Salts with Te-Based Counteranions, Tetraiodotellurate(II) and Hexaiododitellurate(II)" *J. Solid State Chem.*, 2002, 168 (2), 396-407. d) V. Gritsenko, H. Tanaka, H. Kobayashi, A. Kobayashi, "A new molecular superconductor, κ -(BETS) $_2$ TiCl $_4$ [BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene]" *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 2410-2411.

[90]. K. Bechgaard, D. O. Cowan, A. N. Bloch, "Synthesis of the Organic Conductor Tetramethyltetraselenofulvalenium 7,7,8,8-Tetracyano-p-quinodimethanide (TMTSF-TCNQ) [4,4',5,5'-Tetramethyl-2,2'-bis-1,3-

diselenolium 3,6 -Bis -(dicyanomethylene)cyclohexadienide]” *J. Chem. Soc., Chem Comm.*, 1974, 22, 937-938.

[91]. T. Ishiguro, H. Sumi, S. Kagoshima, K. Kajimura, H. Anzai, “Diffusive Conductivity in Quasi One-Dimensional Conductor TMTTF-TCNQ” *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1980, 48, 456-463.

[92]. T. Mori and H. Inokuchi, “Structural and electrical properties of (BEDT-TTF)(TCNQ)” *Solid State Communications*, 1986, 59, 355-359.

[93]. K. Ryusuke, H. Tatsuo, M. Tomoyuki, K. Seiichi, I. Yoshihiro, “Donor-Acceptor Type Superconductor, (BETS)₂(Cl₂TCNQ)” *Chemistry Letters*, 1999, 28, 333-334.

[94]. a) P. Batail, L. Ouahab, J. B. Torrance, M. L. Pylman, S. S. P. Parkin, “Cation radical salts with magnetic anions: Preparation and characterization of FeCl₄ salts of TMTTF and TMTSF” *Solid State Commun.*, 1985, 55, 597-600. b) J. A. Ayllon, I. C. Santos, R. T. Henriques, M. Almeida, E. B. Lopes, J. Morgardo, L. Alcacer, L. F. Veiros, M. T. Durante, “Perylene salts with tetrahalogenoferrate(III) anions. Synthesis, crystal structure of [(C₂₀H₁₂)₃][FeCl₄] and characterisation” *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 3543-3549. c) M. Lequan, R. M. Lequan, C. Hauw, J. Gaultier, G. Maceno, P. Delhaes, “A new class of conducting organo-metallic salts: TTF radical cation salts with metal halides” *Synth. Met.*, 1987, 19, 409-414. d) P. Le Magueres, L. Ouahab, P. Briard, J. Even, M. Bertault, L. Toupet, J. Ramos, C. J. Gómez-García, P. Delhaes, “Molecular Materials Containing Conducting and Magnetic Sublattices: Phase Transitions in [k-(Et₄N)(BEDT-TTF)₄M(CN)₆, 3 H₂O; M = Fe^{III}, Co^{III}, Cr^{III}]” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, 305, 479-489.

[95]. S. Bouherour, L. Ouahab, O. Pena, J. Padiou, D. Grandjean, “Structure of undeca(tetrathiafulvalene) tris(hexacyanoferrate) pentahydrate” *Acta Crystallogr.*, 1989, C45, 371-374.

[96]. P. Le Magueres, L. Ouahab, P. Briard, J. Even, M. Bertault, L. Toupet, J. Ramos, C. J. Gómez-García, P. Delhaes, “Molecular Materials Containing Conducting and Magnetic Sublattices: Phase Transitions in [k-(Et₄N)(BEDT-TTF)₄M(CN)₆, 3 H₂O; M = Fe^{III}, Co^{III}, Cr^{III}]” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, 305, 479-489.

[97]. a) C. Bourbonnais, R. T. Henriques, P. Wzietek, D. Kongeter, J. Voiron, D. Jerome, “Nuclear and electronic resonance approaches to magnetic and lattice fluctuations in the two-chain family of organic compounds (perylene)₂[M(S₂C₂(CN)₂)₂] (M=Pt,Au)” *Phys. Rev.*, 1991, B44, 641-651. b) V. Gama, M. Almeida, R. T. Henriques, I. C. Santos, A. Domingos, S. Ravy, J. P. J. Pouget, “Low-dimensional

molecular conductors $(\text{Per})_2\text{M}(\text{mnt})_2$, Per = perylene, mnt = maleonitrile dithiolate, M = copper or nickel: low- and high-conductivity phases” *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 4263-4267.

[98]. E. Coronado and P. Day, “Magnetic molecular conductors” *Chem. Rev.*, 2004, 104, 5419-54848.

[99]. A. W. Graham, M. Kurmoo, P. Day, “B⁻-(bedt-ttf)₄[(H₂O)Fe(C₂O₄)₃]·PhCN: the first molecular superconductor containing paramagnetic metal ions” *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 2001-2002.

[100]. M. Kurmoo, A. W. Graham, P. Day, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, J. M. Caulfield, J. Singleton, L. Ducasse, P. Guionneau, “Superconducting and Semiconducting Magnetic Charge Transfer Salts: (BEDT-TTF)₄AFe(C₂O₄)₃·C₆H₅CN (A = H₂O, K, NH₄)” *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 12209-12217.

[101]. (a) L. L. Martin, S. S. Turner, P. Day, P. Guionneau, J. A. K. Howard, D. E. Hibbs, M. E. Light, M. B. Hursthouse, M. Uruichi, K. Yakushi, “Crystal Chemistry and Physical Properties of Superconducting and Semiconducting Charge Transfer Salts of the Type (BEDT-TTF)₄[A^IM^{III}(C₂O₄)₃]·PhCN (A^I = H₃O, NH₄, K; M^{III} = Cr, Fe, Co, Al; BEDT-TTF = Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)” *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 1363-1371. (b) L. L. Martin, S. S. Turner, P. Day, F. E. Mabbs, E. J. L. McInnes, “New molecular superconductor containing paramagnetic chromium(iii) ions” *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1997, 1367-1368.

[102]. S. S. Turner, P. Day, K. M. A. Malik, M. B. Hursthouse, S. J. Tent, E. J. MacLean, L. L. Martin, “Effect of Included Solvent Molecules on the Physical Properties of the Paramagnetic Charge Transfer Salts B⁻-(bedt-ttf)₄[(H₃O)Fe(C₂O₄)₃]·Solvent (bedt-ttf = Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)” *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 3543-3549.

[103]. a) S. Rashid, S. S. Turner, D. Le Pevelen, P. Day, M. E. Light, M. B. Hursthouse, S. Firth, R. J. H. Clark, “B⁻-(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Cr(C₂O₄)₃]CH₂Cl₂: Effect of Included Solvent on the Structure and Properties of a Conducting Molecular Charge-Transfer Salt” *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 5304-5306. b) S. Rashid, S. S. Turner, P. Day, J. A. K. Howard, P. Guionneau, E. J. L. McInnes, F. E. Mabbs, R. J. H. Clark, S. Firth, T. Biggs, “New superconducting charge-transfer salts (BEDT-TTF)₄[A·M(C₂O₄)₃]·C₆H₅NO₂ (A = H₃O or NH₄, M = Cr or Fe, BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)” *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 2095-2101.

[104]. A. Sato, E. Ojima, H. Kobayashi, Y. Hoshkoshi, K. Inose, A. Kobayashi, P. Cassoux, “Coexistence of Antiferromagnetically Ordered Fe³⁺ Spins and Metal

π -Electrons in λ -BETS₂FeCl₄ [BETS = Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene]” *Adv. Mater.*, 1999, 11, 1192-1194.

[105]. S. Uji, H. Shinagawa, T. Tereshima, T. Yakabe, Y. Terai, M. Tokumoto, A. Kobayashi, H. Tanaka, H. Kobayashi, “**Magnetic-field-induced superconductivity in a two-dimensional organic conductor**” *Nature*, 2001, 410, 908-910.

[106]. J. R. Elliott, “**Magnetism**”, Academic Press: New York, 1965.

[107]. a) M. Y. Ogawa, B. M. Hoffmann, S. Lee, M. Yudkowsky, W. P. Halperin, “**Transition of Local Moments Coupled to Itinerant Electrons in the Quasi One-Dimensional Conductor Copper Phthalocyanine Iodide**” *Phys. Rev. Lett.*, 1986, 57, 1177-1180. b) L. G. Caron, C. Bourbonnais, “**Magnetic properties of the Cu(tatbp)I, CuxNi1 - x(pc) I family of compounds**” *Synth. Met.*, 1991, 41-43, 3941-3946. c) H. Yainakado, T. Ida, A. Ugawa, K. Yakushi, K. Awaga, Y. Maruyama, K. Imaeda, H. Inokuchi, “**Structure and solid-state properties of the stable ring-oxidized conductor CoPc(AsF₆)_{0.5}: interaction between ring π -electrons and cobalt d-electrons**” *Synth. Met.*, 1994, 62, 169-178.

[108]. M. Almeida, R. T. Henriques, “**Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. Volume 1: Charge-transfer salts, Fullerenes and Photoconductors**” John Wiley and Sons, New York, 1997.

[109]. C. Bourbonnais, R. T. Henriques, P. Wzietek, D. Kongeter, J. Voiron, D. Jerome, “**Nuclear and electronic resonance approaches to magnetic and lattice fluctuations in the two-chain family of organic compounds (perylene)₂[M(S₂C₂(CN)₂)₂] (M=Pt,Au)**” *Phys. Rev. B*, 1991, 44, 641.

[110]. R. T. Henriques, L. Alcacer, M. Almeida, S. Tomic, “**Transport and Magnetic Properties on the Family of Perylene-Dithiolate Conductors**” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 120, 237-241.

[111]. V. Gama, M. Almeida, R. T. Henriques, I. C. Santos, A. Domingos, S. Ravy, J. P. Pouget, “**Low-Dimensional Molecular Conductors (Per)₂M(mnt)₂, M = Cu and Ni: LOW- and High-Conductivity Phases**” *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 4263-4267.

[112]. V. Gama, R. T. Henriques, M. Almeida, L. Alcacer, “**Magnetic properties of the low-dimensional systems (Per)₂M(mnt)₂ (M = Cu and Ni)**” *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 997-1001.

[113]. E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, V. Laukhin, “**Coexistence of ferromagnetism and metallic conductivity in a molecule-based layered compound**” *Nature*, 2000, 408, 447-449.

[114]. a) A. Alberola, E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, F. M. Romero, “Multifunctionality in hybrid molecular materials: design of ferromagnetic molecular metals and hybrid magnets” *Synth. Met.*, 2003, 133-134, 509-513. b) A. Alberola, E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, E. Martínez-Ferrero, A. Murcia-Martínez, “Multifunctionality in hybrid molecular materials: Design of ferromagnetic molecular metals” *Synth. Met.*, 2003, 135-136, 687-689.

[115]. A. Alberola, E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, “A Molecular Metal Ferromagnet from the Organic Donor Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene and Bimetallic Oxalate Complexes” *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 10774-10775.

[116]. E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, E. Martínez-Ferrero, S. Van Smaalen, “Incommensurate Nature of the Multilayered Molecular Ferromagnetic Metals Based on Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene and Bimetallic Oxalate Complexes” *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 4808-4810.

[117]. a) M. Matsuda, T. Naito, T. Inabe, H. Tajima, T. Otsuka, K. Awaga, B. Narymbetov, H. Kobayashi, “one-dimensional macrocyclic π -ligand conductor carrying a magnetic center. Structure and electrical, optical and magnetic properties of TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ {TPP = tetraphenylphosphonium and [Fe(Pc)(CN)₂] = dicyano(phthalocyaninato)iron(III)}” *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 631-636. b) N. Hanasaki, H. Tajima, M. Matsuda, T. Naito, T. Inabe, “Giant negative magnetoresistance in quasi-one-dimensional conductor TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂: Interplay between local moments and one-dimensional conduction electrons” *Phys. Rev. B*, 2000, 62, 5839-5842.

[118]. P. Gütllich, Y. Garcia, T. Woike, “Photoswitchable coordination compounds” *Coord. Chem. Rev.*, 2001, 219-221, 839-879.

[119]. A. Kirilyuk, A. V. Kimel, T. Rasing, “Controlling spins with light” *Phil. Trans. R. Soc. A.*, 2011, 369, 3631-3645.

[120]. V. F. Kovalenko and E. L. Nagaev, “Photoinduced magnetism” *Sov. Phys. Usp.*, 1986, 29, 297-321.

[121]. E. L. Nagaev, “Ground State and Anomalous Magnetic Moment of Conduction Electrons in an Antiferromagnetic Semiconductor” *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 1967, 6, 18-20.

[122]. Zakharchenya in “Proceedings of the XI International Conference on Physics of Semiconductors”, Warsaw, 1972, p. 1315.

[123]. J. van der Ziel and N. Bloembergen, “Optically Induced Magnetization in Ruby” *Phys. Rev.*, 1965, 138, 1287-1292.

[124]. O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, “Photoinduced Magnetization of a Cobalt-Iron Cyanide” *Science*, 1996, 272, 5262, 704-705.

[125]. K. D. Bozdag, J. W. Yoo, N. P. Raju, A. C. McConnell, J. S. Miller, A. J. Epstein, “Optical control of magnetization in a room-temperature magnet: V-Cr Prussian blue analog” *Phys. Rev. B*, 2010, 82, 094449.

[126]. M. F. Dumont, E. S. Knowles, A. Guet, D. M. Pajerowski, A. Gomez, S. W. Kycia, M. W. Meisel, D. R. Talham, “Photoinduced Magnetism in Core/Shell Prussian Blue Analogue Heterostructures of $K_jNi_k[Cr(CN)_6]_l \cdot nH_2O$ with $Rb_aCo_b[Fe(CN)_6]_c \cdot mH_2O$ ” *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 4295-4300.

[127]. D. M. Pajerowski, J. E. Gardner, F. A. Frye, M. J. Andrus, M. F. Dumont, E. S. Knowles, M. W. Meisel, D. R. Talham, “Photoinduced Magnetism in a Series of Prussian Blue Analogue Heterostructures” *Chem. Mater.*, 2011, 23, 3045-3053.

[128]. D. A. Pejakovic, J. L. Manson, J. S. Miller, A. J. Epstein, “Photoinduced magnetism, dynamics, and cluster glass behavior of a molecule-based magnet” *Physical Review Letters*, 2000, 85, 1994-1997.

[129]. D. A. Pejakovic, J. L. Manson, J. S. Miller, A. J. Epstein, “Photoinduced magnetism in a cluster glass: Co-Fe Prussian blue” *Synthetic Metals*, 2001, 122, 529-533.

[130]. a) Bruker, *SAINT and TWINABS in APEX2*, Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, 2012. b) George M. Sheldrick, “*SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination*” *Acta Cryst.*, 2015, A71, 3-8. c) C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, “*ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL*” *J. Appl. Cryst.*, 2011, 44, 1281-1284.

[131]. 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, 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. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö.

Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, "Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian Inc" Wallingford CT, 2009.

[132]. A.D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange" *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648-5652.

[133]. a) T. Shiozaki, W. Gyorffy, P. Celani, H-J Werner, "Communication: extended multi-state complete active space second-order perturbation theory: energy and nuclear gradients" *J. Chem. Phys.*, 2011, 135, 081106. b) D. Rappoport, F. Furche, "Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations" *J. Chem. Phys.*, 2010, 133, 134105.

[134]. M. E. Sosa and M. L. Tobe, "Proton exchange and base-catalysed hydrolysis of some *trans*- and *cis*-dichloro(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) complexes of chromium(III), ruthenium(III), and rhodium(III)" *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 427-432.

[135]. J. P. León-Gómez, R. A. Toscano, R. Escudero, F. Morales, E. Camarillo, J. M. Hernández, H. Murrieta, C. Reber, M. E. Sosa-Torres, "Semiconducting, magnetic, luminescence properties and theoretical calculations of the tetraazamacrocyclic compound: *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]TCNQ" *Polyhedron*, 2018, 155, 209-217.

[136]. M. Flores-Álamo, "Efecto de algunos contraiones en las propiedades ópticas y magnéticas de los complejos del tipo *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]X", Tesis doctoral. Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM, México, 2004.

[137]. G. M. Roberts, J. Lecointre, D. A. Horke, J. R. R. Verlet, "Spectroscopy and dynamics of the 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethaneradical anion" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 6226-6232.

[138]. K. W. Hipps, U. Geiser, U. Mazur, R. D. Willett, "Cesium pentacyanopropenide. Crystal structure, vibrational spectra and assignments, and vibronic structure in the visible emission spectrum" *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 2498-2504.

[139]. J. P. León Gómez, "Propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas de compuestos teraazamacrocíclicos de Cr(III) y TCNQ", Tesis de Maestría. Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM, México, 2016.

[140]. L. M. Flores Vélez, "Complejos de Cr(III) con una amina secundaria *tetradentada*", Tesis de Licenciatura. Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM, UNAM, México, 1988.

- [141]. A. Solano Peralta, “Estudio de resonancia paramagnética electrónica y de susceptibilidad magnética de compuestos de cromo(III) con ligantes tetraazamacrocíclicos”, Tesis doctoral. Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM, México, 2007.
- [142]. M. Flores-Álamo, M. E. Sosa-Torres, A. Solano-Peralta, R. Escudero, R. A. Toscano, M. Castro, E. Camarillo, J. M. Hernández, H. Murrieta, “Magnetic and optical properties of *trans*-RSSR-[CrCl₂(cyclam)]₂ZnCl₄ (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) attributed to counterion via hydrogen bonding” *Inorg. Chim. Acta*, 2004, 357, 4596-4601.
- [143]. P. Kisliuk and C. A. Moore, “Radiation from the 4T₂ State of Cr³⁺ in Ruby and Emerald” *Phys. Rev.*, 1967, 160, 307-312.
- [144]. J. A. Mydosh, “Spin Glasses An Experimental Introduction” 1st Edition, Taylor and Francis, 1993.
- [145]. C. Avendano, Z. Zhang, A. Ota, H. Zhao, K. R. Dunbar, “Dramatically Different Conductivity Properties of Metal-Organic Framework Polymorphs of Tl(TCNQ): An Unexpected Room-Temperature Crystal-to-Crystal Phase Transition” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 6543-6547.
- [146]. W. W. Parson, “Modern Optical Spectroscopy: With Exercises and Examples from Biophysics and Biochemistry” 2nd Edition, Springer, Berlin, 2015.
- [147]. F. Weigend y R. Ahlrichs, “Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, 7, 3297-3305.
- [148]. Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai y K. Hirao, “A long-range-corrected time-dependent density functional theory” *J. Chem. Phys.*, 2004, 120, 8425-8433.
- [149]. A. Viecek and S. Zalis, “Modeling of charge-transfer transitions and excited states in d⁶ transition metal complexes by DFT techniques” *Coord. Chem. Rev.*, 2007, 251, 258-287.
- [150]. T. Shiozaki, W. Gyroffy, P. Celani, H-J Werner, “Communication: extended multi-state complete active space second-order perturbation theory: energy and nuclear gradients” *J. Chem. Phys.*, 2011, 135, 081106.
- [151]. D. Rappoport, F. Furche, “Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations” *J. Chem. Phys.*, 2010, 133, 134105.

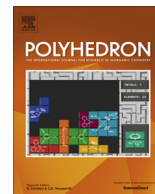
- [152]. C. Angeli, R. Cimiraglia, J-P Malrieu, “*n*-electron valence state perturbation theory: A spinless formulation and an efficient implementation of the strongly contracted and of the partially contracted variants” *J. Chem. Phys.*, 2002, 117, 9138-9153.
- [153] V. Vasilyev, “Online complete basis set limit extrapolation calculator” *Comput. Theo. Chem.*, 2017, 1115, 1-3.
- [154]. D. Ganyushi and F. Neese, “First-principles calculations of zero-field splitting parameters” *J. Chem. Phys.*, 2006, 125, 024103.
- [155] M. Atanasov, D. Aravena, E. Suturina E. Bill, D. Maganas, F. Neese, “First principles approach to the electronic structure, magnetic anisotropy and spin relaxation in mononuclear 3d-transition metal single molecule magnets” *Coord. Chem. Rev.*, 2015, 289-290, p. 177-214.
- [156]. D. Maganas, M. Roemelt, M. Hahn, A. Trunschke, A. Knop-Gericke, R. Schlogly F. Neese, “First principles calculations of the structure and V L-edge X-ray absorption spectra of V₂O₅ using local pair natural orbital coupled cluster theory and spin-orbit coupled configuration interaction approaches” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 7260-7276.
- [157] A. E. Emiliana-Laura, A. Calin, Brik M. G., Chernyshev V. A., Avram N. M., “*Ab initio* analysis of the optical spectra and EPR parameters of Ni²⁺ ions in CaF₂ and CdF₂ crystals” *J. Lumin.*, 2019, 214, 116577.
- [158]. T. Shiozaki, “BAGEL: Brilliantly Advanced General Electronic-structure Library” *WIREs Comput. Mol. Science*, 2018, 8, e1331.
- [159] F. Neese, “The ORCA program system” *WIREs Comput. Mol. Science*, 2012, 2, 73-78.
- [160]. L. Shields, “Crystal structure of AgTCNQ and contrasting magnetic properties of electrochemically synthesised AgTCNQ and CuTCNQ (7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane)” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1985, 81, 1-9.
- [161]. M. Kono and Y. Saito, “The crystal structure of sodium 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethanide” *Acta Cryst.*, 1974, B30, 1294-1299.
- [162]. a) R. G. Kepler, P. E. Biersted, R. E. Merrifield, “Electronic Conduction and Exchange Interaction in a New Class of Conductive Organic Solids” *Phys. Rev. Lett.*, 1960, 5, 503-504. b) M. Konno, T. Ishii, Y. Saito, “The crystal structures of the low- and high-temperature modifications of potassium 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethanide” *Act. Cryst.*, 1977, B33, 763-770.

[163]. H. Kobayashi, “Redetermination of the Crystal Structure and the Electrical Resistivity of Rb-TCNQ-II” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1981, 54, 3669-3672.

[164]. R. Kumai, Y. Okimoto, Y. Tokura, “Current-Induced Insulator-Metal Transition and Pattern Formation in an Organic Charge-Transfer Complex” *Science*, 1999, 284, 1645-1647.

[165]. C. P. Constantinides, A. A. Berezin, M. Manoli, G. M. Leitus, M. Bendikov, J. M. Rawson, P. A. Koutentis, “Effective exchange coupling in alternating-chains of a π -extended 1,2,4-benzotriazin-4-yl” *New J. Chem.*, 2014, 38, 949-954.

[170]. W. M. Fairbank, Jr., G. K. Klauminzer, A. L. Schawlow, “Excited-state absorption in ruby, emerald, and MgO:Cr^{+3} ” *Phys. Rev. B*, 1975, 11, 60-76.



Semiconducting, magnetic, luminescence properties and theoretical calculations of the tetra-azamacrocyclic compound: *trans*-Cr(cyclam)Cl₂] TCNQ

Juan Pablo León-Gómez^a, Rubén A. Toscano^b, Roberto Escudero^c, Francisco Morales^c, Enrique Camarillo^d, José M. Hernández^d, Héctor Murrieta^d, Christian Reber^e, Martha E. Sosa-Torres^{a,*}

^a Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 04510, México

^b Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 04510, México

^c Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 04510, México

^d Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 04510, México

^e Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, QC H3C 3J7, Canada

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 February 2018

Accepted 31 July 2018

Available online 11 August 2018

Keywords:

TCNQ⁻
Chromium(III)
Semiconductor
Luminescent
Magnetic

ABSTRACT

We report the new macrocyclic compound: *trans*-[Cr(RSSR-cyclam)Cl₂]TCNQ·H₂O (**1**), (where cyclam: 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane and TCNQ: 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane). Its 3D structure showed π - π interactions between the TCNQ⁻ moieties with alternating distances (3.24 and 3.87 Å). **1** exhibited an electric conductivity, $\sigma = 1.94 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ at 300 K and a band-gap of 0.53 eV in the range of a semiconductor. Its magnetic behavior is of a typical Curie–Weiss paramagnet with an antiferromagnetic coupling ($\theta = -15 \text{ K}$). The measured magnetic moment, $\mu_{\text{exp}} = 3.84 \text{ B. M.}$ at room temperature is lower than the expected, $\mu_{\text{calc}} = 4.86 \text{ B. M.}$ (only spin) for a d³ octahedral chromium (III) and an anionic radical TCNQ⁻; this is explained by the presence of diamagnetic dimers of TCNQ⁻ in the crystal packing. **1** shows photoluminescence at low temperature from 80–17 K. Finally, by using DFT calculations, it was possible to assign van der Waals (CH- π , Cl- π) interactions and N–H hydrogen bonding, which are likely determining the observed antiferromagnetism. The calculations also allowed us to verify the presence of diamagnetic dimers in the crystal packing, formed by strong π - π interactions of TCNQ-entities.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The theoretical as well as the experimental research focused on functional molecular materials has increased notably in the last decades. The interest, is based on the specific properties and advantages of these new materials compared to conventional inorganic materials, like lightness, synthesis at relatively low temperatures, flexibility, multifunctionality, among others [1]. The study of these systems is also attractive in view of their potential technological applications like: spintronics, molecular sensors, data storage, quantum processing of information, etc. [2]. Besides, the synthesis of molecules that combine two or three functional properties, either magnetic, photophysics, or electric, represent a great challenge for many scientists.

The relevance of these compounds for materials sciences is due mainly to the almost unlimited modulation of their physical

properties by conventional methods in chemical synthesis through soft routes, from organic, coordination to supramolecular chemistry [3]. In this field, coordination compounds with properties of technological interest are already known [4].

The combination of two or more functional properties in a given compound is achieved through the appropriate selection of the molecules and/or ions that already have those properties. The organic radicals have been an important source in the design of multifunctional materials based on molecules [5]. In this way, the coordination of the functional molecule to a metal ion leads to an increase of its properties compared to the individual molecules. One of the most used organic radical in the design of materials that combine magnetic and electric properties has been the anion TCNQ⁻ [6]. Some compounds based on TCNQ that present semi and conductive properties are AgTCNQ, TlTCNQ, CuTCNQ, MnTCNQ4 [7]. AgTCNQ and CuTCNQ have also optical properties that make them suitable to be used as optical switches [8]. Additionally, the organic metal TTF-TCNQ presents magnetoresistance [9]. The iron complexes, [Fe(abpt)₂(TCNQ)₂], [Fe(acpa)₂]

* Corresponding author.

E-mail address: mest@unam.mx (M.E. Sosa-Torres).

(TCNQ) and $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{TCNQ})_3$ present the phenomenon of spin-crossover, [10]. Historically, compounds formed with TCNQ were known by presenting high electric conductivities that could be explained by their π - π stacking among the TCNQ^- units [11].

On the other hand, up to date, few compounds with chromium and TCNQ in their structure are known. In the 90's, the decamethylchromocene: $[\text{Cr}(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)_2][\text{TCNQ}]$ was reported as a massive ferromagnet with a $T_c = 3.1$ K [12]. The crystalline structure of this compound, is an alternate packed one, between the donor chromium and the acceptor (TCNQ^-)...D + A – D + A... , which magnetic properties could be explained due to the CT configuration mixing mechanism. Additionally, some compounds based on TCNQ have shown ferromagnetism. such as $[\text{Mn}(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)_2][\text{TCNQ}]$ [13], $(\text{NMe}_4\text{TCNQ}) \cdot \frac{1}{2}\text{TCNQ}$ [14], $[\text{Fe}(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)_2][\text{TCNQ}]$ [15], $(\text{CsTCNQ}) \cdot \frac{1}{2}\text{TCNQ}$ [14] and $\text{V}[\text{TCNQ}]_2$ [16]. The first reports on compounds formed by the chromium and TCNQ, the $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2\text{Cr}]^+(\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_4)^-$ ($\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_4$), indicated that they were semiconductors, besides in their crystalline packing, it was found that the TCNQ units were stacked into an infinite array [17]. More recently, the group of J. Nishijo, has reported the compounds: $[\text{Cr}(\text{cyclam})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{MeEDT}-\text{TTF})_2](\text{TCNQ})_3$ (MeEDT-TTF = 5-methyl-4',5'-ethylenedithiotetrafulvalen) and $[\text{Cr}(\text{cyclam})(\text{C}\equiv\text{C}-6\text{-methoxynaphthalen})_2](\text{TCNQ})_n$ (1,2-dichloroethane) ($n = 1, 2$) NaphOMe = 6-methoxynaphthalen, $n = 1, 2$), which presented ferro and ferrimagnetism [18]. Additionally, it should be mentioned that the dichlorocyclamchromium(III) X based compounds (X = ZnCl_4 , CrCN_6 , Cl) exhibit luminescence [19]. Here we describe the synthesis, characterization and semiconducting, magnetic and luminescence properties, as well as DFT theoretical calculations of the new macrocyclic chromium compound *trans*- $[\text{Cr}(\text{Cyclam})\text{Cl}_2]\text{TCNQ}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

2. Experimental

2.1. Materials

All chemicals were from Sigma-Aldrich, without further purification.

2.2. Physical measurements

Fourier transform infrared reflectance spectra over the range 4000–400 cm^{-1} of the complexes were obtained on a Perkin-Elmer 599-B instrument. Raman spectra were measured on a Renishaw Invia microscope spectrometer using an argon ion laser with an excitation wavelength of 514.5 nm and a Linkam liquid nitrogen cryostat to control the sample temperature. Electronic absorption spectra were measured on a diluted sample in a pellet with KBr on a Cary – 5E Varian spectrometer over the range 40,000–4,000 cm^{-1} in diffuse reflectance mode. The photoluminescence spectra were recorded with an excitation wavelength of an Ar laser ($\lambda = 514$ nm, 100 mW) at 80 K and with a YAG-Nd laser ($\lambda_{\text{exc}} = 532$ - nm, 500 mW) and ($\lambda_{\text{exc}} = 650$ nm, 1000 mW) at 17 K on sample pellets mounted on a copper sample holder of an Air Products helium closed cycle cryostat and the resultant signals were averaged and saved in an Infinium 500 MHz Hewlett-Packard Digital Oscilloscope. Elemental analyses C, H and N were carried out in a Perkin-Elmer 2400, using cystine as standard. EPR spectra were recorded on polycrystalline samples at room temperature with a Bruker Elexsys E500 spectrometer using the X-band (9.45 GHz) microwave frequency operating at 100 kHz. The g values were determined by measuring the magnetic field and the microwave frequency. The magnetic susceptibility measurements were obtained by using a Gouy balance at 300 K which was calibrated with $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ as standard. Experimental effective magnetic moments were obtained using the expression: $\mu_{\text{exp}} = 2.83\sqrt{\chi M^{\text{cd}}T}$

B. M. and compared with the calculated effective magnetic moment, only spin, $\mu_{\text{calc}} = 2\sqrt{S(S+1)}$ B. M. Magnetic susceptibility versus temperature was measured in the range of 2–300 K and carried out using a MPMS SQUID magnetometer. Isothermal magnetization studies as a function of field strength (–5 – 5 T) were performed at 2 K. The magnetic measurements were performed on microcrystalline powdered sample and corrected for the diamagnetism using Pascal's constants [20]. The electrical resistance was obtained as a function of temperature (254–298) K by using a two-pronged measurement approach on a sample bar of 1 $\text{mm}^2 \times 1$ cm. The readings of the electrical resistance were done through a Hewlett Packard model 3478 A multimeter and the temperature was taken with a LakeShore model 330 controller.

2.3. Synthesis of *trans*- $[\text{Cr}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]\text{TCNQ}\cdot\text{H}_2\text{O}$

trans- $[\text{Cr}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (0.3587 g, 1 mmol) (prepared according to Sosa and Tobe [19c]) was dissolved in the minimum amount of water and some drops of a hot saturated solution of LiOH were added till the solution changed from pink to a light orange colour. Separately, (0.4222 g, 2 mmol) of LiTCNQ (obtained according to the published method [6e]) were dissolved in 200 mL of a mixture of acetonitrile/methanol (2:1) and added to the previous solution, under N_2 . The resulting mixture was under reflux for 4 h. The final solution was set aside for several days, until deep purple crystals were formed. These crystals were filtered and washed with cold water and dried to air (Yield = 65%). Calculated elemental analysis for **1**, $\text{CrC}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{OCl}_2$, C:48.45, H:5.54, N:20.54 % coincided well with the experimental analysis found for **1**: C: 49.68, H: 5.18, N: 20.63 %.

2.4. Crystal structure determination

The crystal evaluation and data collection were performed at 150 K on a Bruker Smart Apex CCD diffractometer with $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å) radiation. Deep-blue crystals of $\{[\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{CrN}_4]^+, [\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_4]^- \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ appeared as needles, a sample with approximate dimensions 0.057 \times 0.148 \times 0.456 mm, proved to be a two-component twin with a 28.5% second component contribution. The twin components are related by a 179.9° rotation about reciprocal axis [1 0 2]. Frames were integrated using the Bruker SAINT software. Experimental data were corrected for Lorentz, polarization, and absorption effects; for the latter, the multiscan method was employed using Bruker TWINABS software. The structure was solved as dual space approach as implemented in SHELXT and difference Fourier maps as embedded in the SHELXL-2016/6 software running under SHELXLE [21]. Hydrogen atom positions were determined employing difference Fourier maps; these were later used as a starting point for the refinement with the following constraints: N...H distances at same distance value (SADI) and isotropic displacement parameters 1.2 the U_{eq} of the corresponding parent N-atom and the O–H bonds distances make similar (SADI) with the U_{iso} refined freely. The final refined positions of hydrogen atoms defined a reasonable hydrogen-bond network. Crystallographic data have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center as supplementary material number CCDC 1547475. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK. E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

2.5. Computational method

To evaluate the contribution of the intermolecular interactions on magnetic properties presented by this mononuclear compound **1**, a Density Functional Theory (DFT) study was performed. Using

the quantum chemistry software GAUSSIAN-09 [22], all-electron calculations were done at the B3LYP/6-311+G(d,p) level of theory [23].

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and characterization

The reaction between *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]Cl and LiTCNQ produced a very dark purple solution which was set aside for several days, until deep purple crystals were formed. The I.R. (ν_{\max} , cm⁻¹, vs: very strong, s: strong, m: medium and w: weak intensities) of the product showed bands at 3535m, [$\nu(\text{HOH})$], 3209s [$\nu(\text{NH})$], 2945w, 2932w, 2910 w, 2878w [$\nu(\text{CH})$], 2175vs, 2166vs, 2157s cm⁻¹ [$\nu(\text{CN})$], 1575s, 1505 m cm⁻¹ [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1466m, 1451w, 1425w cm⁻¹ [$\delta_{\text{asym}}(\text{C}-\text{H}_2)$], 1359–1298 m cm⁻¹ [$\delta_{\text{sym}}(\text{C}-\text{H}_2)$] and 823w cm⁻¹ [$\delta_{\text{ar}}(\text{C}-\text{H})$]. Raman bands (λ_{\max} , cm⁻¹, Stokes, measured at 80 K) were observed at 3210w, 2950w (broad), 2214s, 1601vs, 1520w, 1430w, 1330m, 1275m, 1175m, 1005w, 960w, 344w, 230w. The frequencies of Raman bands at 3210, 2950, 1430, 1330, 1175, 1005 and 960 are consistent with the frequencies of vibrational modes of **1** observed in the IR.

3.2. Single-crystal X-ray diffraction

The crystal data and the structure refinement of compound **1** is listed in Table 1. The structure of the title compound consists of a *trans* dichloro cyclam chromium complex cation [Cr(cyclam)Cl₂]⁺, TCNQ⁻ anion and a water solvent molecule. The macrocyclic skeleton adopts the most stable *trans*-III conformation [24]. The diffraction study revealed that chromium(III) is in a distorted octahedral environment with axial bonds elongated with respect to the equatorial ones. The chromium(III) ion lies in the center (−0.0108(11)Å) of a four-nitrogen plane (N1: 2.048 Å, N11: 2.050 Å, N8: 2.063 Å and N4: 2.067 Å) (Rms = 0.0146 Å) and its coordination environment is completed by two chlorine atoms in the apical positions (Cl1: −2.3384(12) Å and Cl2: 2.3187(12) Å). The TCNQ⁻ anion is essentially planar (Rms deviation over all atoms = 0.0551 Å) making an angle to previous plane = 50.477(38)°, shown in Fig. 1, Table 3.

Table 1
Crystal data and structure refinement for *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]TCNQ·H₂O.

Empirical formula	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ CrN ₈ O	
Formula weight	545.44	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	$a = 13.988 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 6.486 \text{ \AA}$	$\beta = 99.082^\circ$
	$c = 28.008 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
V	2509.2 Å ³	
Z	4	
D _{calc}	1.444 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.701 mm ⁻¹	
T	123 K	
F(0 0 0)	1136	
θ range	1.912–27.480°	
Index ranges	−18 ≤ h ≤ 17, 0 ≤ k ≤ 8, 0 ≤ l ≤ 36	
Reflections collected	5732	
Independent reflections	5732 [R _{int} = 0.0523]	
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.9%	
Max. and min. transmission	0.9611 and 0.7401	
Data/restraints/parameters	5732/7/328	
Goodness-of-fit on F ²	1.086	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0389, wR ₂ = 0.0806	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0481, wR ₂ = 0.0855	
Largest diff. peak and hole (e Å ⁻³)	0.636 a nd −0.357	

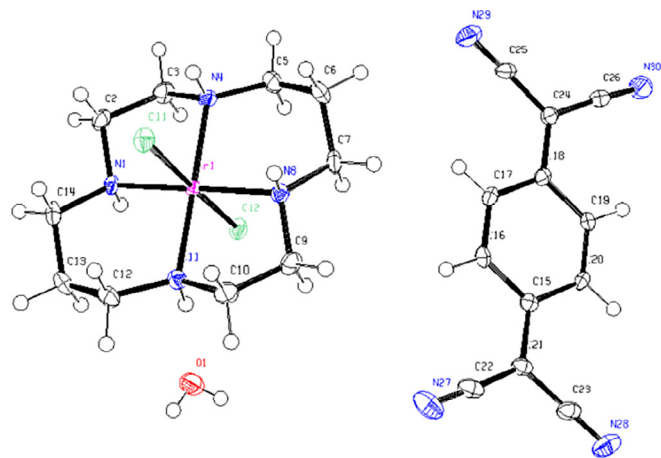


Fig. 1. ORTEP drawing of *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]TCNQ·H₂O with thermal ellipsoids on the 50% probability level.

In the crystal packing, neighboring molecules of the cation complex are connected *via* strong hydrogen bonds (2.49 Å) between protonated amine groups (N1 and N8) and chlorine atoms, forming the structural motif of eight-membered rings and infinite chains along the *b* direction. Along the same direction the aromatic rings of TCNQ⁻ anions stack into columns with centroid distances of 3.8711(14)[1 − *x*, 1 − *y*, −*z*] and 3.2419(14)[1 − *x*, −*y*, −*z*] Å above and below. These chains and columns are interconnected through H-bonds by intermediacy of the water solvent [O1... N27, O1... N30] and direct interaction between the cations and anions [N4... N28] [Fig. 2, Table 2]. The stacking between TCNQ units shows strong π - π interactions (3.8711 and 3.2419 Å) [Fig. 3], as well as CH- π interactions with the *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]⁺ [Fig. 4].

3.3. Electronic spectra

3.3.1. Absorption

The UV-Vis spectrum (298 K) of *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]TCNQ·H₂O in the solid state exhibited two broad bands, at 370, and at 589 nm [Fig. 5]. A further analysis by subtracting the base line of such spectrum produced a well-defined absorption bands at $\lambda_{\max} = 370$ and $\lambda_{\max} = 589$ nm. (black line experimental spectrum in Fig. 6). Then, it was deconvoluted and four overlapping bands were obtained [Fig. 6]. The intense bands at 368 and 671 nm (green line) correspond to defined intramolecular transitions of TCNQ⁻. The band at higher energy is assigned to the $\pi^2 1\pi^1$ (²B_{2g}) → $\pi^2 2\pi^1$ (²B_{3u}) transition which can be interpreted as a HOMO-LUMO transition of TCNQ, while the band at 671 nm is assigned to the $\pi^2 1\pi^1$ (²B_{2g}) → $\pi^1 1\pi^2$ (¹B_{3u}) transition. Additionally, the peaks at 421 (⁴A_{2g} → ⁴T_{1g}) and 586 (⁴A_{2g} → ⁴T_{2g}) nm. (pink line) are typical of the electronic transitions of chromium(III) compounds in an octahedral field, which are Laporte forbidden and spin allowed. Their maxima are at slightly longer wavelengths than the values of 412 and 567 nm reported for *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]Cl in the solid state [19b] and also than the values of 406 and 542 nm reported for *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]⁺ in aqueous solution [25].

3.3.2. Luminescence

Pellets obtained from the solid samples of **1** were excited with an Ar laser at wavelengths, $\lambda_{\text{exc}} = 514$ nm, 100 mW at 80 K and at $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm, 500 mW and $\lambda_{\text{exc}} = 650$ nm, 1000 mW at 17 K. At 80 K, the emission spectrum shows a weak broad band centered at 840 nm, most likely quenched at room temperature, this band becomes broader and more intense as the temperature decreases at 17 K (see Fig. 7). This emission band is shifted to a lower energy

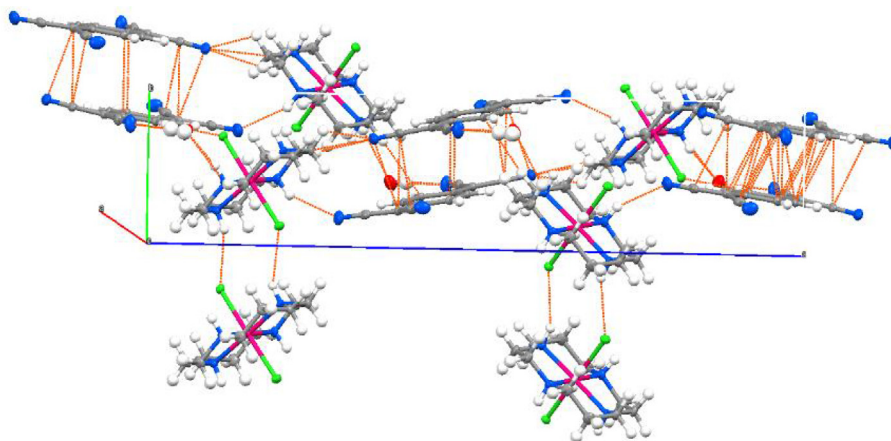


Fig. 2. Hydrogen bonding and van der Waals interactions found in *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]TCNQ.

Table 2

Hydrogen bonds for *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]TCNQ·H₂O [Å and °].

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	(DHA)
O(1)–H(1A)...N(27)#1	0.71	2.28	154
O(1)–H(1B)...N(30)#2	0.71	2.26	159
N(1)–H(1)...Cl(1)#3	0.851	2.59	146
C(3)–H(3A)...Cl(2)	0.99	2.93	109.7
C(3)–H(3B)...N(29)#4			
N(4)–H(4)...N(28)#5	0.856	2.36	150
N(8)–H(8)...Cl(2)#6			
C(10)–H(10A)...N(30)#7			
C(10)–H(10B)...O(1)#6			
N(11)–H(11)...O(1)			
C(12)–H(12A)...Cl(1)			

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-x, -y + 1, -z$ #2 $-x + 1, -y + 1, -z$ #3 $x, y + 1, z$ #4 $-x + 1, y + 1, z$ #5 $-x + 1/2, -z + 1/2$ #6 $x, y - 1, z$ #7 $x - 1, y, z$.

Table 3

Selected bond lengths [Å] and angles [°] for *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]TCNQ·H₂O.

Bond	Length (Å)		
Cr(1)–N(1)	2.048	C(10)–N(11)	1.497
Cr(1)–N(11)	2.050	N(11)–C(12)	1.482
Cr(1)–N(8)	2.063	C(12)–C(13)	1.522
Cr(1)–N(4)	2.067	C(13)–C(14)	1.525
Cr(1)–Cl(1)	2.330	C(15)–C(21)	1.412
Cr(1)–Cl(2)	2.331	C(15)–C(20)	1.424
O(1)–H(1A)	0.71	C(15)–C(16)	1.428
O(1)–H(1B)	0.71	C(16)–C(17)	1.359
Angles (°)			
N(1)–Cr(1)–N(11)	93.85	C(3)–N(4)–Cr(1)	106.24
N(1)–Cr(1)–N(8)	178.37	N(4)–C(5)–C(6)	112.6
N(11)–Cr(1)–N(8)	85.34	C(5)–C(6)–C(7)	116.5
N(1)–Cr(1)–N(4)	85.25	N(8)–C(7)–C(6)	112.31
N(11)–Cr(1)–N(4)	179.07	C(7)–N(8)–C(9)	114.5
N(8)–Cr(1)–N(4)	95.57	C(7)–N(8)–Cr(1)	116.16
N(1)–Cr(1)–Cl(1)	92.53	C(9)–N(8)–Cr(1)	106.53
N(11)–Cr(1)–Cl(1)	91.64	N(8)–C(9)–C(10)	108.2
N(8)–Cr(1)–Cl(1)	88.91	N(11)–C(10)–C(9)	108.4
N(4)–Cr(1)–Cl(1)	88.18	C(12)–N(11)–C(10)	113.2
N(1)–Cr(1)–Cl(2)	87.07	C(12)–N(11)–Cr(1)	116.96
N(11)–Cr(1)–Cl(2)	90.08	C(10)–N(11)–Cr(1)	106.66
N(8)–Cr(1)–Cl(2)	91.51	N(11)–C(12)–C(13)	111.8
N(4)–Cr(1)–Cl(2)	90.09	C(12)–C(13)–C(14)	116.1
Cl(1)–Cr(1)–Cl(2)	178.26	N(1)–C(14)–C(13)	112.02

compared to the lowest energy absorption band (586 nm, Fig. 5) attributed to Cr(III) in *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]TCNQ·H₂O, showing the expected Stokes shift. On the other hand, the emission spectrum of the reactant *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]Cl (see Fig. 7) shows four

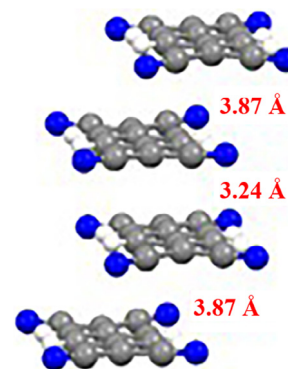


Fig. 3. π - π stacking among TCNQ⁻ units along *b* axis showing alternating distances.

sharp peaks at 681, 694, 708 and 721 nm [19b], attributed to the emissions from ²T_{1g} and ²E_g energy levels of the tetragonal distorted *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]Cl. There is a clear difference when comparing the above mentioned sharp bands with the emission broad band centered at 840 nm in **1**, indicating that the latter emission originates from a different excited state, namely from ⁴T_{2g} → ⁴A_{2g}. This is exceptional but consistent with the longer-wavelength maximum of the ⁴T_{2g} absorption band. The sharp bands characteristic of the forbidden transitions ²T_{1g} → ⁴A_{2g} and ²E_g → ⁴A_{2g} are not found in the emission spectrum of **1** under these conditions.

3.4. Magnetic properties

The magnetic susceptibility at 300 K corrected for diamagnetism [20], was used to calculate the magnetic moment for *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]TCNQ·H₂O, $\mu_{\text{exp}} = 3.84$ B. M., which is lower than the expected for a d³ in chromium (III) and a radical TCNQ⁻, $\mu_{\text{cal}} = 4.86$ B. M. (only spin) and very close to the μ_{exp} value of 3.88 B. M. for a chromium(III) complex. The magnetic susceptibility was also studied as a function of temperature (2–300 K) [Fig. 8]. The obtained plot showed a typical Curie-Weiss behavior, no magnetic transition was observed in this range of temperature.

From the linear plot $1/\chi$ versus *T* in the range of 2–300 K (Fig. 8 insert), a Weiss constant (θ) of -15.38 K was obtained indicating a weak antiferromagnetic ordering in the compound. The obtained Curie constant, 1.898 cm³ K/mole was used to calculate a total spin of $S = 3/2$. The plot of μ_{exp} versus *T* is linear at high temperatures and at approximately 40 K, a sudden fall in the magnetic moment,

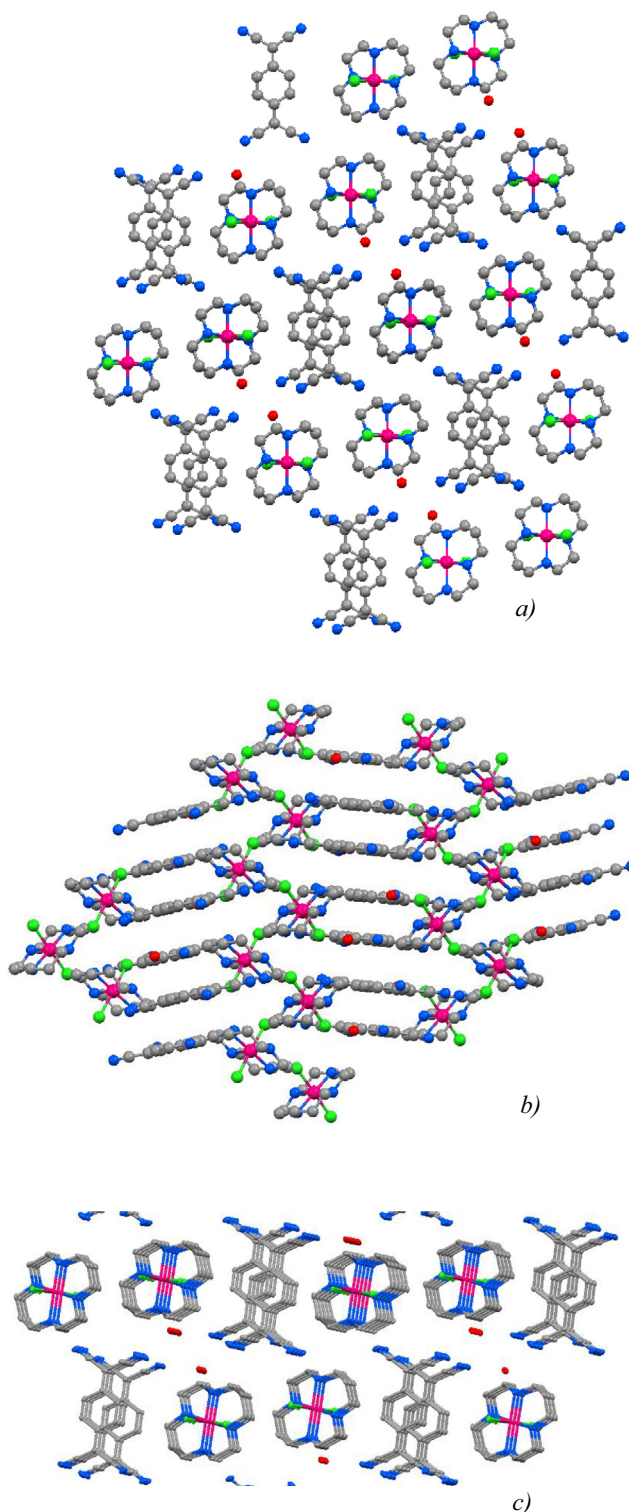


Fig. 4. View in direction of (a) axis *b* and (b) axis *a*, (c) perspective view in the crystal structure of *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]TCNQ·H₂O. Hydrogens are omitted for clarity.

characteristic of an antiferromagnetic material [Fig. 9]. The expected value for the magnetic moment at high temperatures is greater than that observed for **1**. Finally, from the graph of magnetization as a function of the applied magnetic field at low temperature showed a linear curve, characteristic of common paramagnets [Fig. 10].

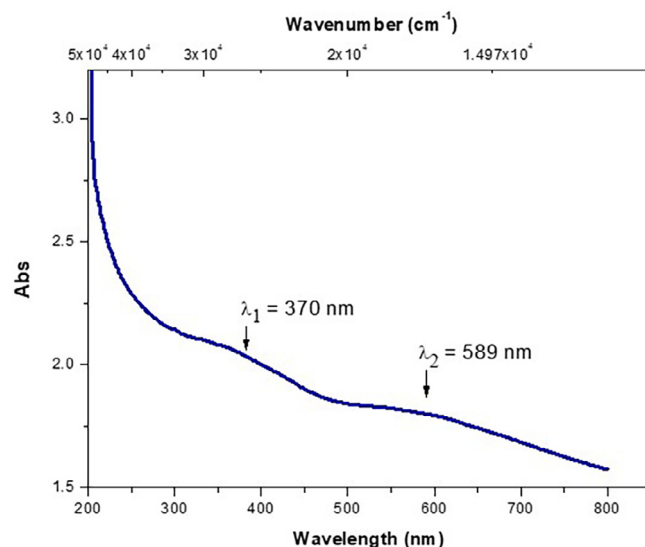


Fig. 5. Solid UV-Vis. experimental spectrum of **1**.

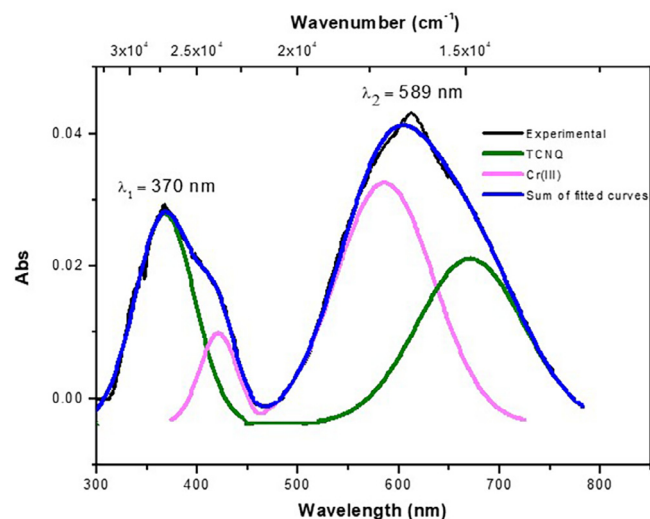


Fig. 6. Deconvoluted experimental UV-Vis spectrum of **1** showing the bands for Cr³⁺ and TCNQ⁻.

3.5. EPR spectrum

The EPR of **1** (powder), was obtained at X-Band at 298 K and frequency = 9.86715 GHz. [Fig. 11]. It showed an isotropic signal at $g = 2.025$ and line width of 684 Gauss, typical of Cr(III) compounds. The radical from TCNQ⁻ was not observed, these results are consistent with the previous discussion.

3.6. Electrical properties

The electric resistance *versus* *T* of **1** was measured from 298 to 254 K. The measured values were multiplied by area/length of the pellet in order to get the resistivity (ρ). The conductivity ($\sigma = 1/\rho$) *versus* *T* of **1**, increases exponentially as the temperature increases [Fig. 12]. This behavior is observed in semiconducting materials [26]. Thus, the electric conductivity found at 298 K was $1.941 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$, this value it is also in the range of the semiconductors. (for example, Si: 5×10^{-6} , Ge: 2×10^{-2} , KTCNQ: $5 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$).

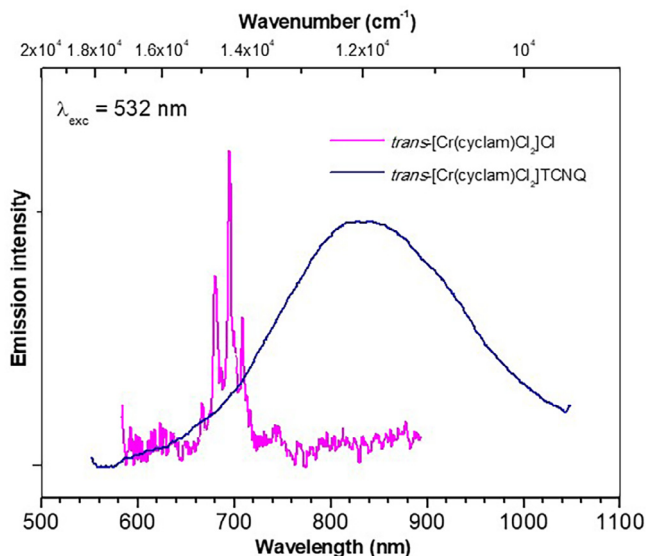


Fig. 7. Emission spectra at 17 K of *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]Cl and *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]TCNQ in the solid state showing emission bands of chromium (III).

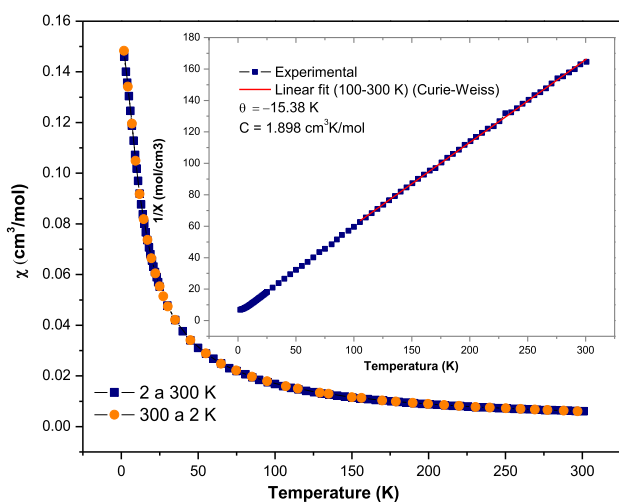


Fig. 8. Magnetic susceptibility of **1** as a function of temperature.

When the $\ln(\sigma)$ was plotted against $1/T$, a straight line with a negative slope was obtained [Fig. 12 insert]. This curve was adjusted with the electric conductivity of an intrinsic semiconductor model and can be written as:

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

Under these conditions, the term $T^{3/2}$ in Eq. (1) is negligible, as it varies slowly compared to the exponential term ($E_g \gg kT$). Then, E_g was evaluated as 0.53 eV, being the value of the band gap for **1** [Fig. 13] which lies within the magnitude of semiconductors (Si: 1.11 eV, Ge: 0.66 eV). The semiconductor behavior of this compound can be visualized by the movement of the electrons along the b axis which presents π - π interactions among the TCNQ⁻ radicals.

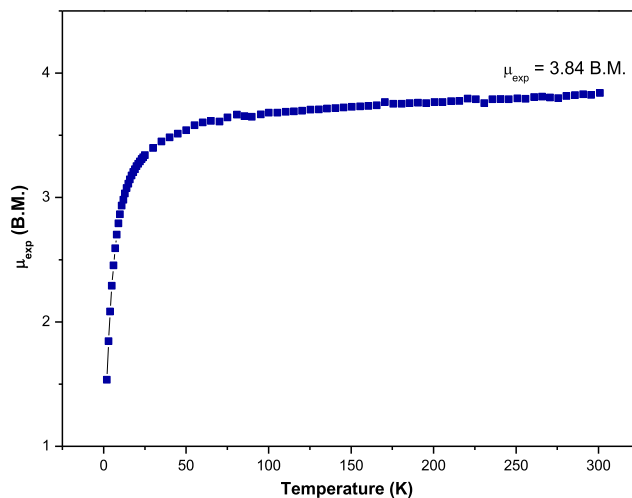


Fig. 9. Effective magnetic moment vs temperature.

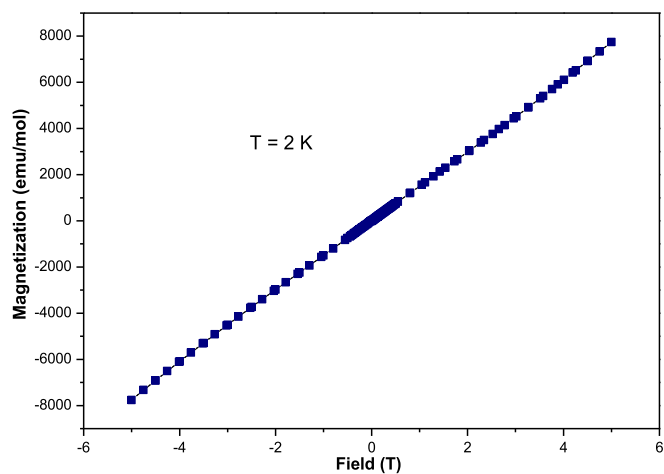


Fig. 10. Curve of magnetization as a function of the applied magnetic field at 2 K.

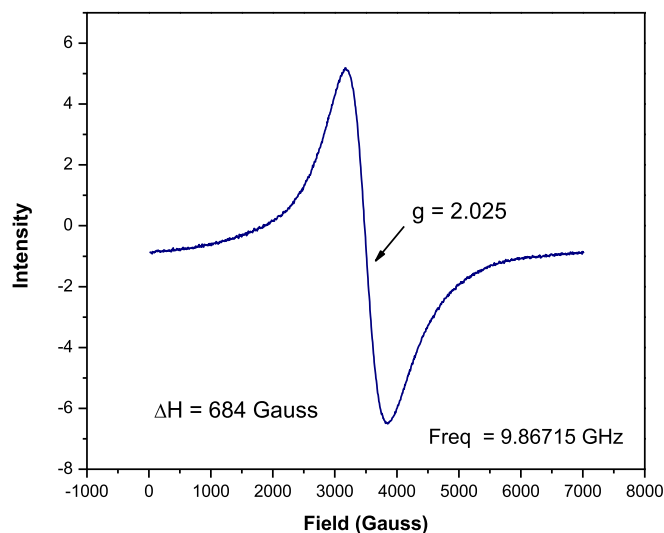


Fig. 11. X-band EPR spectrum at 298 K for polycrystalline sample of **1**.

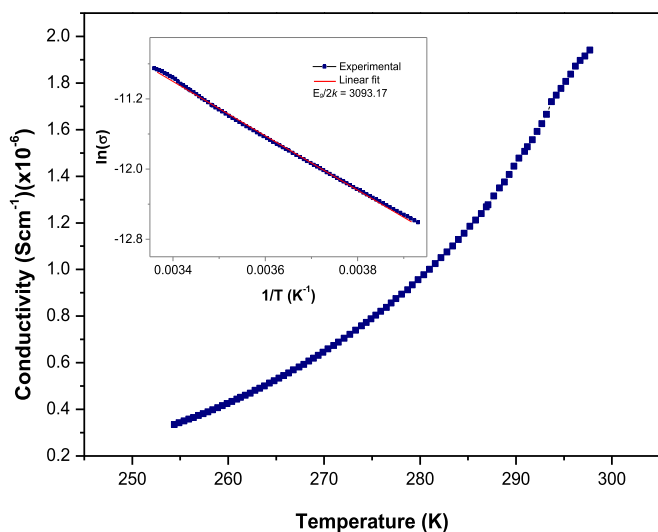


Fig. 12. Electrical conductivity as a function of temperature for **1**.

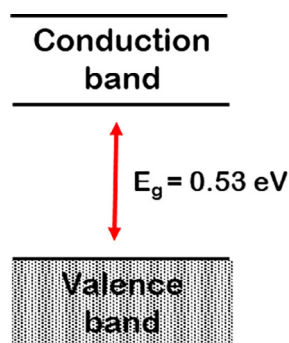


Fig. 13. Band-gap found for **1**.

Interestingly, the compound $\text{Ti}(\text{TCNQ})$ [**7b**], in its two crystalline phases, $\text{Ti}(\text{TCNQ})$ I and $\text{Ti}(\text{TCNQ})$ II, exhibit very different electric conductivities, namely 2.4×10^{-4} for I and $5.4 \times 10^{-1} \text{Scm}^{-1}$ for II. For the phase II with the higher conductivity, the distances between the TCNQ molecules along the stacking showed equal distances (3.22 Å), while those found in the phase I, had different distances (3.16 and 3.35 Å), the latter, reflects a partial dimerization leading to the formation of a spin-Peierls insulator state and a relatively low conductivity.

In our molecule, **1**, we also found, that the distances between TCNQ⁻ molecules are different (3.24 and 3.87 Å), along the b axis, suggesting the formation of dimers between the TCNQ⁻ radicals and due to its relatively low conductivity ($1.941 \times 10^{-5} \text{Scm}^{-1}$) it is likely that the formation of a spin-Peierls insulator state also exists in **1**.

3.7. Theoretical calculations

In order to explain the observed magnetic properties of **1**, a theoretical study was carried out. A methodology for magnetic molecular crystals, following the published procedure, was used [27]. Different pairs of paramagnetic molecules were chosen from the crystallographic data, selecting the more relevant interactions, taking into account that the magnetic exchange interaction, J_{AB} , varies inversely with the distance. 12 different pairs were studied, the results showed that only 7 values of intermolecular J_{AB} are relevant, see Table 4.

First of all, the fragments: TCNQ⁻ and $\text{trans}[\text{Cr}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]^+$ were studied separately. In the TCNQ⁻ it was found that the HOMO

is an antibonding π orbital, delocalized mainly in the aromatic ring. Thus, the possible magnetic exchange interactions are favored in the central part of the ring. A similar analysis of the molecular orbitals of the cation $\text{trans}[\text{Cr}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]^+$ showed that the HOMO is localized mainly over the Cl^- , exhibiting a strong p character. On the other hand, H_2O presented a lower orbital contribution and therefore, this molecule does not contribute significantly to the total magnetic exchange interaction.

The magnetic exchange interactions were obtained by means of the Heisenberg-Dirac-Van Vleck Hamiltonian:

$$\hat{H} = -2J_{AB}\hat{S}_A\hat{A}\cdot\hat{S}_B \quad (2)$$

The main values of J_{AB} of the seven pairs are listed in Table 4. These calculations were made taking into account the closest distances of eclipsed atoms, e.g. C15–C20 (3.12 and 3.40 Å) of the alternating TCNQ neighbors. These values indicated that the TCNQ pair (d1) presents a very high antiferromagnetic exchange coupling J_{AB} via strong π - π interactions, making this pair a diamagnetic dimer. So, these diamagnetic dimers do not contribute to the total magnetic moment of the compound. In fact, most of the remaining studied pairs presented antiferromagnetic coupling, except the d₃ pair which exhibited a ferromagnetic interaction. These magnetic exchange couplings can be visualized through CH- π , Cl- π and hydrogen bonding [Fig. 14].

On the other hand, the results from the $\text{trans}[\text{Cr}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]^+$ and TCNQ⁻ alone resulted in a $S = 3/2$ and $S = 1/2$ ground state respectively. However, as these theoretical results confirmed, the TCNQ⁻ units are grouped as diamagnetic dimers (Fig. 14a) and do not contribute to the paramagnetism of $\text{trans}[\text{Cr}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$

Table 4
Distances and exchange interaction values (J_{AB}) for the different pairs.

Pair		Distance (Å)	J_{AB} (K)
(d1)	TCNQ...TCNQ	3.12	-2137.49
(d2)	CrcyCl ₂ ...TCNQ	2.70	-0.26
(d ₃)	CrcyCl ₂ ...TCNQ	2.36	0.69
(d ₄)	CrcyCl ₂ ...TCNQ	2.88	-0.42
(d ₅)	CrcyCl ₂ ...TCNQ	2.55	-0.26
(d ₆)	Crcy-H ₂ O...TCNQ	2.69	-0.27
(d ₇)	Crcy-H ₂ O...TCNQ	2.70	-0.29

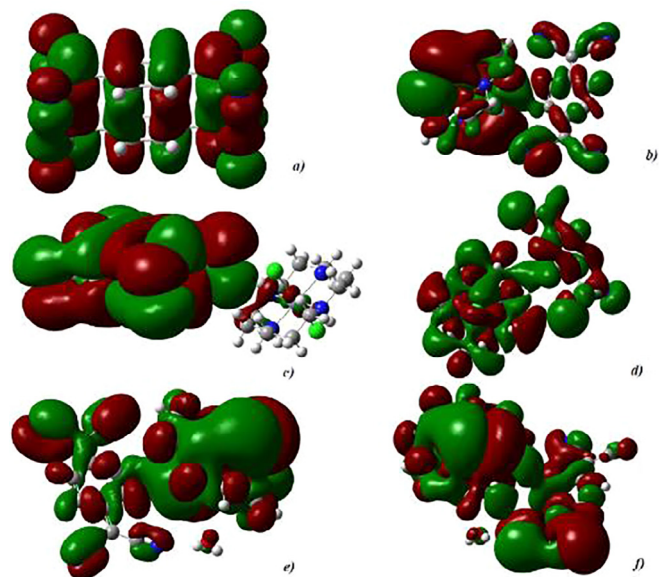


Fig. 14. MOs of the pairs: (a) HOMO of d1, (b) FOMO 135 of d2, (c) HOMO of d3, (d) FOMO 121 of d4, (e) FOMO 135 of d6, (f) FOMO 135 of d7.

TCNQ, finding that only the *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]⁺ cation is responsible for the observed paramagnetism. As a result, the van der Waals, CH–π, Cl–π and the N–H hydrogen bonding are originating the observed antiferromagnetism ($\theta = -15.38$ K) in **1**.

4. Conclusions

The reaction between the pinkish *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]Cl and LiTCNQ produced the very dark purple *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]TCNQ·H₂O compound, which structure consists of a *trans* dichloro cyclam chromium cation [Cr(RSSR-cyclam)Cl₂]⁺, a TCNQ⁻ anion and a water solvent molecule. The crystalline array showed that the molecules of TCNQ⁻ anions in compound **1** are stacked into columns along the *b* axis with alternating distances (3.24 and 3.87 Å), through strong π–π interactions. This stacking favors the free movement of the conduction electrons through the columns of TCNQ⁻, causing the semiconductor behavior of **1**, for which the measured conductivity was $\sigma_{298K} = 1.94 \times 10^{-5}$ Scm⁻¹ and its band gap of 0.53 eV is well in the range of the semiconductors.

1 shows a typical Curie–Weiss behavior at variable temperature. Its magnetic moment at room temperature $\mu_{\text{exp}} = 3.84$ B. M. is lower than the expected $\mu_{\text{calc}} = 4.86$ B. M. DFT calculations show a strong antiferromagnetic interaction between TCNQ⁻ molecules, causing pairing of the electrons, which lead to the formation of stable diamagnetic dimers with a strong exchange interaction of $J = -2137.49$ K. This is consistent with the EPR spectrum where no radical signal from TCNQ⁻ is observed. Thus, the exhibited magnetic moment of $\mu_{\text{exp}} = 3.84$ B. M. for *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]TCNQ·H₂O lower than the expected value for 4 unpaired electrons, $\mu_{\text{calc}} = 4.86$ B. M. can be explained by the good overlap of the HOMO's orbitals of the TCNQ⁻ along the *b* axis through π–π stacking. The antiferromagnetic coupling, $\theta = -15.38$ K found for this compound, was rationalized with van der Waals, CH–π, Cl–π and hydrogen bonding interactions.

The broad band centered at 840 nm in the emission spectrum of **1**, was attributed to the ⁴T_{2g} → ⁴A_{2g} transition of Cr(III). Unexpectedly, no sharp bands from the ²T_{1g} and ²E_g levels were observed under these conditions.

As a general conclusion, a multifunctional molecular material, **1**, has been obtained by the combination of two selected molecular blocks, specifically *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]⁺ and TCNQ⁻. The magnetic and photoluminescence properties are originated in the Cr³⁺ cation. In counterpart, TCNQ⁻ allowed **1** to have the semiconducting properties, which could possibly be explored in the field of optoelectronics.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the financial support of CONACYT (México), Project 128921, J.P.L.G. thanks for the PhD scholarship 378482. DGAPA-UNAM, Project IT100217 and finally to the super-computing facilities, LANCAD-UNAM-DGTIC-315. We also thank to V. H. Lemus Neri, N. Lopez Balbiaux and M. Gutierrez Franco from USAII-UNAM (Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, Facultad de Química, UNAM) for their analytical services and technical assistance; S. Barragán Rosendo from Departamento de Diseño y Medios Audiovisuales FQ-UNAM; to Nicolas Bélanger-Desmarais for measuring the Raman spectra and to Dr. Miguel Castro for the revision of the theoretical calculations.

Appendix A. Supplementary data

CCDC 1547475 contains the supplementary crystallographic data for *trans*-[Cr(RSSR-cyclam)Cl₂]TCNQ·H₂O. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/>

[retrieving.html](#), or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

References

- [1] L. Ouahab (Ed.), Multifunctional Molecular Materials, Pan Stanford Publishing, USA, 2013.
- [2] (a) R. Maurice, C. de Graaf, N. Guihéry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 18784; (b) E. Coronado, M. Yamashita, *Dalton Trans.* 45 (2016) 16553; (c) H. Ohno, *Nature Materials* 9 (2010) 952; (d) J. Camarero, E. Coronado, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 1678; (e) D. Stepanenko, M. Trif, D. Loss, *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 3740; (f) A. Fert, *Thin Solid Films* 517 (2008) 2.
- [3] (a) S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, *Science* 234 (2001) 1488; (b) L. Ouahab, *Coord. Chem. Rev.* 178–180 (1998) 1501; (c) E. Coronado, M. Clemente-León, J.R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C.J. Gómez-García, E. Martínez-Ferrero, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 3955; (d) E. Coronado, Peter Day, *Chem. Rev.* 104 (2004) 5419.
- [4] (a) S. Decurtins, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 357 (1999) 3025; (b) N. Hanasaki, H. Tajima, M. Matsuda, T. Naito, T. Inabe, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 5839; (c) E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 66; (d) Y. Einaga, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 7 (2006) 69; (e) C. Atmani, F. El Hajj, S. Benmansour, M. Marchivie, S. Triki, F. Conan, V. Patinec, H. Handel, G. Dupouy, C.J. Gómez-García, *Coordination Chemistry Reviews* 254 (2010) 1559; (f) N. Sabbatini, M. Guardigli, I. Manet, *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier 23 (1996).
- [5] (a) D. Gatteschi, L. Bogani, A. Cornia, M. Mannini, L. Sorace, R. Sessoli, *Solid State Sci.* 10 (2008) 1701; (b) J.V. Yakhmi, *Physica B* 321 (2002) 204; (c) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 392; (d) E. Coronado, L.R. Falvello, J.R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C.J. Gómez-García, V.N. Laukhin, A. Pérez-Benitez, C. Rovira, J. Veciana, *Adv. Mater.* 9 (1997) 984; (e) D. Amabili, J. Cirujeda, J. Veciana, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 357 (1999) 2873; (f) J.S. Miller, A.J. Epstein, W.M. Reiff, *Science* 240 (1988) 40; (g) W. Fujita, K. Awaga, *Science* 286 (1999) 261.
- [6] (a) A.A. Talin, A. Centrone, A.C. Ford, M.E. Foster, V. Stavila, P. Haney, R.A. Kinney, V. Szalai, F.E. Gabaly, H.P. Yoon, F. Léonard, M.D. Allendorf, *Science* 343 (2014) 66; (b) M.R. Saber, A.V. Posvirin, B.F. Abrahams, R.W. Elliott, R. Robson, K.R. Dunbar, *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 7593; (c) W. Kaim, M. Moscherosch, *Coord. Chem. Rev.* 129 (1994) 157; (d) S.A. Chavan, J.V. Yakhmi, I.K. Gopalakrishnan, *Mater. Sci. Eng. C* 3 (1995) 175; (e) L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, R.E. Benson, W.E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3374; (f) J.S. Miller, D.T. Glatzhofer, D.M. ÓHare, W.M. Reiff, A. Chakraborty, A.J. Epstein, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2930.
- [7] (a) A. Nafady, A.P. ÓMullane, A.M. Bond, *Coord. Chem. Rev.* 268 (2014) 101; (b) C. Avendano, Z. Zhang, A. Ota, H. Zhao, K.R. Dunbar, *Angew. Chem., Int. Ed.* 50 (2011) 6543; (c) R.P. Shibaeva, L.O. Atovmyan, *Zhurnal Strukturnoi Khimii* 13 (1972) 546.
- [8] (a) E.I. Kamitsos, W.M. Risen Jr., *Solid State Commun.* 45 (1983) 165; (b) R.S. Potember, T.O. Poehler, R.C. Benson, *Appl. Phys. Lett.* 41 (1982) 548; (c) B. Mukherjee, M. Mukherjee, K. Sim, S. Pyo, J. Mater. Chem. 21 (2011) 1931.
- [9] T. Tiedje, J.F. Carolan, A.J. Berlinsky, L. Weiler, *Can. J. Phys.* 53 (1975) 1593.
- [10] (a) Y.N. Shvachko, D.V. Starichenko, A.V. Korolyov, E.B. Yagubskii, A.I. Kotov, L. I. Buravov, K.A. Lissenko, V.N. Zverev, S.V. Simonov, L.V. Zorina, O.G. Shakirova, L.G. Lavrenova, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 9121; (b) Z. Chen, B. Zhao, P. Cheng, X.Q. Zhao, W. Shi, Y. Song, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 3493.
- [11] (a) A.J. Epstein, E.M. Conwell, *Solid State Commun.* 24 (1977) 627; (b) R.L. Green, G.B. Street, *Sci. New Series* 226 (1984) 651.
- [12] W.E. Broderick, B.M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 6334.
- [13] W.E. Broderick, J.A. Thompson, E.P. Day, B.M. Hoffman, *Science* 249 (1990) 401.
- [14] K. Ueda, T. Sugimoto, S. Endo, N. Toyota, M. Kohama, K. Yamamoto, Y. Suenaga, H. Morimoto, T. Yamaguchi, M. Munakata, N. Hosoito, N. Kanehisa, Y. Shibamoto, Y. Kai, *Chem. Phys. Lett.* 261 (1996) 295.
- [15] G.A. Candela, L.J. Swartzendruber, J.S. Miller, M.J. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2755.
- [16] E.B. Vickers, T.D. Selby, M.S. Thorum, M.L. Taliaferro, J.S. Miller, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 6414.
- [17] (a) R.P. Shibaeva, L.O. Atovmyan, L.P. Rozenberg, *Chem. Comm.* (1969) 649; (b) R.P. Shibaeva, L.O. Atovmyan, M.N. Orfanova, *Chem. Comm.* (1969) 1494; (c) A.R. Siedle, G.A. Candela, T.F. Finnegan, *Inorg. Chim. Acta* 35 (1979) 125.
- [18] (a) J. Nishijo, M. Enomoto, *Inorg. Chim. Acta* 437 (2015) 59; (b) J. Nishijo, *Polyhedron* 66 (2013) 43.

- [19] (a) M. Flores-Alamo, M.E. Sosa-Torres, R.A. Toscano, E. Camarillo, J.M. Hernández, H. Murrieta, *Inorg. Chem. Comm.* 7 (2004) 1087;
(b) M. Flores-Alamo, M.E. Sosa-Torres, A. Solano-Peralta, R. Escudero, R.A. Toscano, M. Castro, E. Camarillo, J.M. Hernández, H. Murrieta, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 4596;
(c) M.E. Sosa, M.L. Tobe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986) 427.
- [20] G.A. Bain, J.F. Berry, *J. Chem. Educ.* 85 (2008) 532.
- [21] (a) Bruker, SAINT and TWINABS in APEX2, Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, 2012;
(b) George M. Sheldrick, SHELXT – Integrated space-group and crystal structure determination, *Acta Cryst.* A71 (2015) 3;
(c) G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Cryst.* C71 (2015) 3–8;
(d) C.B. Hübschle, G.M. Sheldrick, B. Dittrich, ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL, *J. Appl. Cryst.* 44 (2011) 1281.
- [22] 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, 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. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian Inc, Wallingford CT, 2009.
- [23] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [24] B. Bosnich, C.K. Poon, M. Tobe, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1102.
- [25] Frank DeRosa, Bu. Xianhui, Kristina Pohaku, Peter C. Ford, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 4166.
- [26] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed., John Wiley & Sons, 2005.
- [27] M. Deumal, M.A. Robb, J.J. Novoa, Theoretical study of the magnetism in molecular crystals using a first-principles bottom-up methodology, in: S. Lahmar, J. Maruani, S. Wilson, G. Delgado-Barrio (Eds.), *Topics in the Theory of Chemical and Physical Systems. Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, Springer, Dordrecht, 2007, p. 271.