

TESI DOCTORAL

**Materials Moleculars
Nanoporosos Magnètics**

Daniel Maspoch Comamala

Abril, 2004

DANIEL RUIZ MOLINA i CONCEPCIÓ ROVIRA ANGULO, Investigador Titular i Professora del CSIC de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona.

CERTIFIQUEN

Que Daniel Maspoch Comamala, Llicenciat en Ciències Químiques, ha dut a terme sota la seva direcció el treball que porta per títol “Materials Moleculars Nanoporosos Magnètics”, i que queda recollit en aquesta memòria per optar al grau de Doctor en Ciències dels Materials.

I perquè així consti, signen el present certificat.

Dr. Daniel Ruiz Molina

Prof. Concepció Rovira

Bellaterra, 2 d'abril del 2004.

Agraïments.

Per a tots aquells que llegeixin aquesta Tesi Doctoral, voldria que coneguessin que aquesta ha estat possible gràcies a una gran quantitat de persones, a les quals els hi voldria agrair els bons consells, les bones estones i l'amistat amb unes paraules sinceres:

En primer lloc, vull agrair al Dr. Daniel Ruiz Molina i la Prof. Concepció Rovira, directors d'aquesta Tesi, la confiança que han dipositat en mi, per tot el temps dedicat i els innumerables consells que m'han donat tant a nivell científic com personal. De la mateixa manera, també agraeixo al Prof. Jaume Veciana l'haver-me donat la oportunitat d'entrar dins el món de la investigació, així com també els nombrosos bons consells que he tingut el plaer de seguir. A tots ells, però, els voldria agrair especialment la motivació i il·lusió que m'han sabut transmetre constantment.

A tots els meus companys de laboratori al llarg d'aquests quatre anys, Maria (Minguet), Marta, Imma, Laure, Laura, Aris, Santi, Philippe, Vega, Elba, Jordi, Maria (Muntó), Xavi, Christian i Miquel, i els recentment incorporats, Nuria, Emi, Josep i Mari, els vull donar les gràcies per l'ambient excel·lent que han aportat i aporten dins del grup i que faciliten enormement el treball. Especialment a la Marta, la Imma i el Santi, els hi voldria agrair la seva amistat i tot el que m'han ensenyat durant aquests dos anys, així com tots els cafès i tertúlies que hem compartit. També vull fer especial menció a la Laure, la qual em va ajudar molt a l'inici d'aquesta Tesi Doctoral, sobretot al laboratori, tot competint amb les cristal·litzacions. Sempre, però, amb una rialla en la cara, de la qual ha sorgit una gran amistat.

També vull agrair a la resta del grup, és a dir, als "jefecillos" Nora, David i Pepe i a la Dra. Elena Laukhina i Prof. Volodia Laukhin la seva disponibilitat per a qualsevol cosa que he necessitat. Aquí, també vull incloure en Philippe, el qual també m'ha donat molts consells de com s'ha de treballar dins un laboratori.

Aquest treball ha estat possible també a totes les persones que m'han ajudat amb totes les mesures dels compostos. Principalment voldria agrair la gran dedicació de la Neus Domingo i el Prof. Javier Tejada en la mesura i anàlisi de les propietats magnètiques de bona part dels compostos, i sense els quals aquesta Tesi no hauria estat possible. Igualment voldria donar les gràcies al Dr. Pepe Vidal, per la realització de totes les mesures i estudis mitjançant la tècnica de RPE; a la Dra. Susanna Ricard, per la síntesi de la piridina quiral utilitzada en la síntesi del material CMOROF-1; al "Chema" i al Dr. Carlos Gómez de la Universitat de València per les mesures magnètiques dels primers compostos obtinguts en aquesta Tesi; al Dr. Klaus Wurst de la Universitat d'Innsbrück per la resolució de totes les estructures cristal·lines que apareixen en aquest treball; i al Dr. Xavier Alcobé, per iniciar-me dins el món de la cristal·lografia en pols.

Finalment, voldria donar les gràcies a les persones que m'han aguantat en el dia a dia i que realment són part essencial d'aquest treball. Per aquest motiu, agraeixo tot el suport que he rebut per part dels meus pares, i molt especialment de la Sira, que no tan sols entén les innumerables hores que un es passa en el laboratori, sinó que em recolza constantment en els moments "baixos" que un té mentre realitza la Tesi Doctoral.

Abreviacions.

PTM	Radicals policlorotrifenilmetílics
PTMMC	Radical policlorotrifenilmetílic monocarboxílic
PTMDC	Radical policlorotrifenilmetílic dicarboxílic
PTMTC	Radical policlorotrifenilmetílic tricarboxílic
Pi	Piridina
Pirim	Pirimidina
POROF	“Pure Organic-Radical Open-Framework”
MOROF	“Metal-Organic Radical Open-Framework”
MOOF	“Metal-Organic Open-Framework”

Índex

INTRODUCCIÓ	1
1. Materials moleculars porosos	2
1.1. Materials moleculars porosos orgànics	3
1.2. Materials moleculars porosos híbrids metal·lorgànics	4
2. Materials moleculars porosos i magnètics	10
3. Els radicals trifenilmetílics policlorats	13
4. Referències	16
OBJECTIUS	23
CAPÍTOL 1: Aproximació supramolecular per ponts d'hidrogen	29
1.1. Síntesi	30
1.2. Estructures supramoleculars per ponts d'hidrogen	32
1.2.1. Estudi estructural dels sintons moleculars	34
1.2.2. Sintons supramoleculars	34
1.2.3. Empaquetament supramolecular	36
1.2.3.1. Fase ζ -PTMMC	36
1.2.3.2. POROF-1	37
1.2.3.3. POROF-2	38
1.2.4. Modulació dels sintons supramoleculars: la importància dels dissolvents pròtics polars en l'empaquetament supramolecular	40
1.2.4.1. Fase η -PTMMC	40
1.2.4.2. Fase η -PTMTC	42
1.3. Propietats poroses. Estudis d'estabilitat i rigidesa	44
1.4. Propietats magnètiques	47
1.4.1. Fase ζ i η -PTMMC	48
1.4.2. POROF-1	49
1.4.3. POROF-2 i η -PTMMC	49
1.5. Resum i valoració dels resultats	51
1.6. Referències	52

ARTICLES RELACIONATS AMB EL CAPÍTOL 1	55
Article A: Radical para-benzoic acid derivatives: Transmission of ferromagnetic interactions through hydrogen bonds at long distances	
Article B: A robust nanocontainer based on a pure organic free radical	
Article C: A robust purely organic nanoporous magnet	
Article D: Hydrogen-bonded nanoporous frameworks with magnetic properties based on polycarboxylic polychlorinated triphenylmethyl radicals	
CAPÍTOL 2: Aproximació metal·lorgànica	59
SUBCAPÍTOL 2.1: Sistemes metal·lorgànics zero-dimensionals	63
2.1.1. Sistemes metal·lorgànics mononuclears	63
2.1.1.1. Geometria molecular	63
2.1.1.2. Empaquetament supramolecular	67
2.1.1.3. Propietats magnètiques	69
2.1.2. [Co(PTMMC) ₂ (pi) ₂ (H ₂ O) ₂]·[Co(PTMMC)(pi) ₃ (H ₂ O)(Cl)] ₂ ·2pi·2THF (81): un complex rar format per la cocrystal·lització de dos complexos mononuclears	74
2.1.3. Clústers moleculars	76
2.1.3.1. [Cu ₂ (PTMMC) ₂ (CH ₃ COO) ₂ (H ₂ O) ₂ ·2EtOH] (82): un clúster dimèric de Cu(II)	76
2.1.3.1. [Mn ₃ (PTMMC) ₆ (EtOH) ₆]·6EtOH (81): un clúster trimèric de MnII (S=5/2)	79
2.1.4. Resum i valoració dels resultats	81
2.1.5. Referències	81
ARTICLES RELACIONATS AMB EL SUBCAPÍTOL 2.1	83
Article E: A very bulky carboxylic perchlorotriphenylmethyl radical as a novel ligand for transition metal complexes. A new spin frustrated metal system	
Article F: Synthesis, structural and magnetic properties of a series of copper(II) complexes containing a monocarboxylated perchlorotriphenylmethyl radical as a coordinating open-shell ligand.	
Article G: Synthesis, X-ray structure and magnetic properties of a unusual transition Co(II) complex with polychlorotriphenylmethyl radicals	

SUBCAPÍTOL 2.2: Sistemes metal·lorgànics multi-dimensionals	87
2.2.1. Sistemes metal·lorgànics amb el radical PTMDC	87
2.2.1.1. [Cu ₂ (PTMDC) ₂ (pi) ₅ (EtOH)•3EtOH] (MOROF-4)	87
2.2.2. Sistemes metal·lorgànics amb el radical PTMTC	88
2.2.2.1. Cu ₃ (PTMTC) ₂ (pi) ₆ (EtOH) ₂ (H ₂ O) (MOROF-1)	90
2.2.2.2. Co(PTMTC)(4,4'-bipiridina)(H ₂ O) ₃ •2H ₂ O•6EtOH (MOROF-2)	97
2.2.2.3. Co ₆ (PTMTC) ₄ (pi) ₁₇ (H ₂ O) ₄ (EtOH) (MOROF-3)	100
2.2.2.4. [Co(bpy) ₃] ₃ [PTMTC] ₂ •7H ₂ O i [Co(bpy) ₃][PTMTC]•29.5H ₂ O, dues sals iòniques formades per l'empaquetament supramolecular dels carboxilats PTMTC	103
2.2.3. Resum i valoració dels resultats	105
2.2.4. Referències	107
 ARTICLES RELACIONATS AMB EL SUBCAPÍTOL 2.2	 109
Article H: A nanoporous molecular magnet with reversible solvent-induced mechanical and magnetic properties	
Article I: EPR characterization of a nanoporous metal-organic framework exhibiting a bulk magnetic ordering	
Article J: A new (6 ³)•(6 ⁹ .8 ¹) non-interpenetrated paramagnetic network with helical nanochannels based on a tricarboxylic perchlorotriphenylmethyl radical.	
Article K: A non-interpenetrated nanoporous helical (6,3) network exhibiting ferrimagnetism based on a tricarboxylic perchlorotriphenylmethyl radical	
Article L: Open-shell nanoporous salts formed by the supramolecular assembly of a polycarboxylate perchlorinated triphenylmethyl radical and a Co(bpy) ₃] ₂ ⁺ cation	
 CAPÍTOL 3: Materials magnètics multifuncionals	 113
 CONCLUSIONS	 121

Introducció

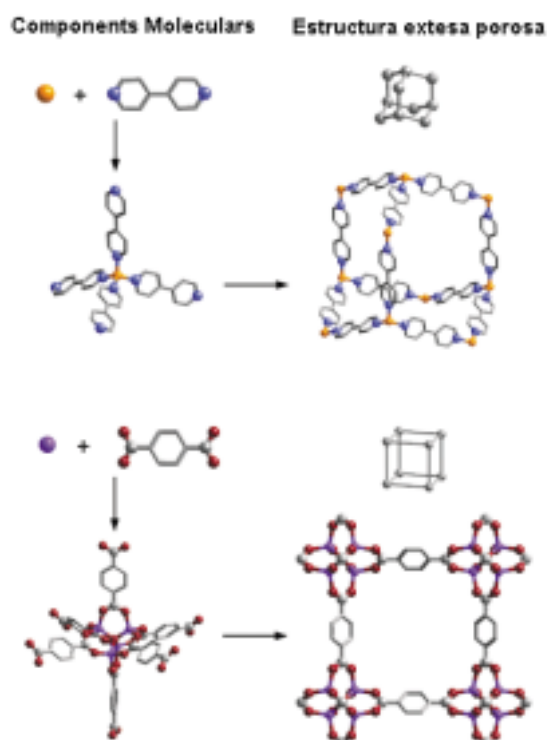
El camp dels materials porosos ha experimentat un creixement espectacular, degut sobretot als interessos industrials i tecnològics que ha suscitat el descobriment de les excepcionals característiques estructurals de les zeolites.¹ Aquestes, formades per tetràedres de SiO_4 i AlO_4 , presenten una estructura porosa molt rígida i estable a elevades temperatures, fet que les habilita per actuar com a catalitzadors del craqueig del petroli per obtenir la gasolina. Aquesta aplicació explica només en part la seva importància, doncs també presenten interessants aplicacions com a: 1) bescanviadors d'ions per a detergents, descalcificadors d'aigua, pinso pels animals i atrapadors d'elements radioactius; 2) separadors moleculars per separar el N_2 de l' O_2 de l'aire, agents assecants, per eliminar el sofre del gas natural i separador del HCFs; i 3) catalitzadors de certes reaccions, com la isomerització del xilè i del butè o la transformació del metanol en gasolina, entre moltes d'altres. No és d'estranyar, doncs, que nombroses empreses internacionals, tal com Mobil, Union Carbide, British Petroleum i Chevron, hagin jugat un paper molt important en el seu desenvolupament. Aquest interès, juntament amb la recerca de nombrosos científics d'arreu del món, ha originat que fins a l'actualitat s'hagin descobert més d'un centenar de zeolites amb estructures diferents, ja siguin naturals o sintètiques. A més, també s'han desenvolupat noves famílies de materials porosos, no només inorgànics,² sinó també formats per molècules orgàniques.³ Dels nous materials inorgànics, es poden destacar els fosfats metàl·lics, amb metalls com l'alumini, el gal·li, l'indi, el bor, el ferro, el cobalt, entre d'altres, els sulfits i els selenits. En canvi, la segona família, de la qual pertanyen els sistemes obtinguts en la present Tesi Doctoral, presenta una composició força diferent. Aquests nous materials neixen de la idea d'utilitzar molècules orgàniques amb diverses posicions coordinants com a blocs moleculars per formar estructures poroses orgàniques o com a elements enllaçants d'ions metàl·lics a través de l'espai, formant així, estructures moleculars híbrides inorgàniques-orgàniques poroses. El camp d'aquests materials s'ha desenvolupat molt en els darrers anys, degut sobretot a les limitacions que ofereixen els materials inorgànics en el que es refereix a les dimensions dels seus canals, que difícilment excedeixen dels 10 Å, arribant en pocs casos als 20 Å. Una de les principals característiques d'aquests nous materials és que són més modulables, el que fins ara ha permès obtenir estructures amb canals regulars de dimensions compreses entre 2 Å i 35 Å.

Paral·lelament al desenvolupament d'aquesta nova família de materials moleculars híbrids porosos, la presència d'ions metàl·lics de capa electrònica oberta formant part de l'estructura porosa també ha despertat un gran interès per la possibilitat d'obtenir nous materials que combinin aquestes característiques estructurals amb propietats físiques, ja siguin magnètiques, òptiques o elèctriques.⁴ Més específicament, un dels camps on s'hi estan abocant més esforços ha estat la recerca de materials moleculars porosos i magnètics. Idealment, aquests materials incorporarien les propietats estructurals pròpies dels materials porosos (absorció, catàlisi, ...) amb les propietats magnètiques macroscòpiques d'interès (ferromagnetisme, superparamagnetisme, antiferromagnetisme, ...). A més, adoptarien les propietats intrínseques dels materials moleculars amb elevat caràcter orgànic, tal com la transparència, biocompatibilitat, etc. Pensant en possibles aplicacions immediates, aquests materials magnètics i porosos podrien ser uns candidats excel·lents per a ser utilitzats com a atrapadors selectius de substàncies paramagnètiques, tal com l' O_2 .⁵ A més, la presència de volums buits dins l'estructura magnètica obre la possibilitat d'introduir noves molècules en el seu interior, permetent així el disseny de nous materials multifuncionals, que incorporarien més d'una propietat física.

Dins d'aquesta línia es troba aquesta Tesi Doctoral, enfocada al disseny de nous materials moleculars porosos, híbrids orgànic-inorgànic i purament orgànics, els quals presentin propietats magnètiques interessants. En concret, s'estudiarà una nova aproximació basada en la combinació d'ions metàl·lics magnèticament actius amb radicals trifenilmetílics perclorats (PTM) polifuncionals, els quals tinguin la capacitat d'actuar com a unitats paramagnètiques enllaçants. Per aquest motiu, en aquesta introducció s'inclourà una breu definició dels materials moleculars porosos, exposant quins han estat fins ara els problemes principals que han sorgit per obtenir materials que combinin porositat i magnetisme, per acabar comentant quines són les avantatges d'utilitzar lligands paramagnètics, i en concret els radicals PTM, en l'obtenció d'aquests materials.

1. Materials moleculars porosos.

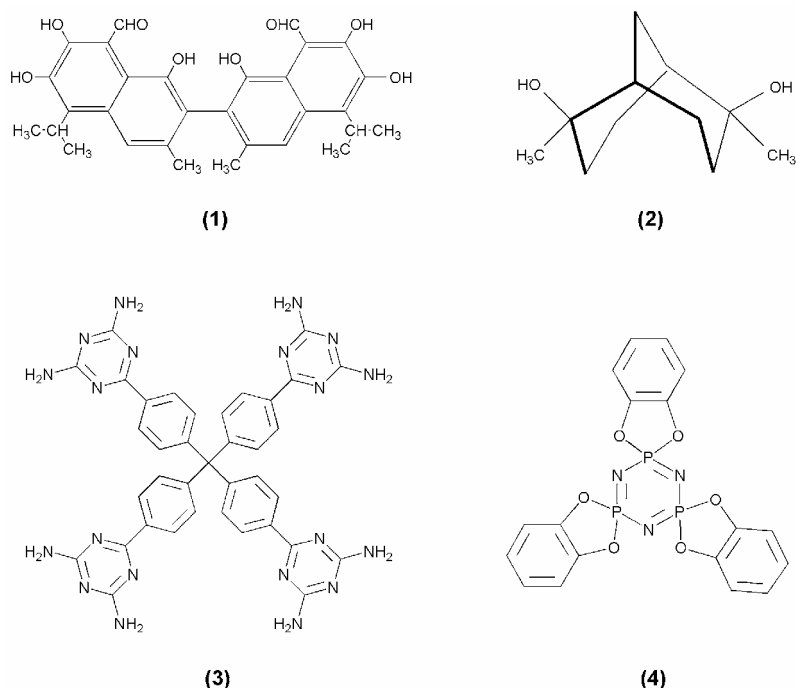
Tal i com s'ha comentat, en la darrera dècada, un dels principals reptes de la química supramolecular i de coordinació ha estat la formació de materials moleculars amb estructures poroses, els quals poguessin ser considerats símilis de zeolites. Perquè compleixin aquesta condició, aquests materials han de ser suficientment estables perquè un cop el dissolvent de l'interior dels canals sigui extret, l'estructura romangui intacte. Basant-se en aquestes premisses, es poden utilitzar dues aproximacions diferents: 1) l'ús d'interaccions supramoleculares, que no siguin enllaços covalents ni datius, les quals permetin enllaçar molècules orgàniques amb diversos grups funcionals (principalment amb enllaços per pont d'hidrogen o interaccions de tipus ϕ - ϕ) per formar materials moleculars porosos purament orgànics i 2) l'ús d'interaccions datives en química de coordinació, on s'ha plantejat la possibilitat d'utilitzar molècules orgàniques, també amb diversos grups funcionals, susceptibles d'enllaçar ions metàl·lics a través de l'espai per formar estructures metal·lorgàniques poroses (Esq. 1).



Esq. 1. Representació esquemàtica de l'aproximació metal·lorgànica enfocada cap a la formació d'estructures infinites poroses.

1.1. Materials moleculars porosos orgànics.

Seguint les aproximacions exposades, una molècula orgànica susceptible de ser un bon bloc molecular per formar estructures poroses orgàniques robustes i estables ha de complir com a mínim tres requisits. En primer lloc, aquesta ha de presentar diversos grups que siguin capaços d'interaccionar amb les molècules veïnes a través de diversos enllaços intermoleculars, a poder ser enllaços supramoleculars relativament forts, tal com enllaços per pont d'hidrogen o interaccions tipus ϕ - ϕ . En segon lloc, aquesta molècula ha de presentar una geometria susceptible de generar estructures poroses, tal i com seria una geometria trigonal. I en tercer lloc, aquesta molècula haurà de presentar un punt de fusió relativament elevat, és a dir, haurà de tenir una certa estabilitat tèrmica. No obstant, degut a la impossibilitat de predir amb exactitud l'estructura cristal·lina final de qualsevol compost, l'empaquetament d'una molècula que compleixi les tres condicions esmentades, no ha de portar automàticament a formar una estructura porosa robusta. Aquest fet, juntament amb la debilitat d'aquestes interaccions intermoleculars en comparació amb els enllaços covalents, ha provocat que fins ara, només siguin quatre les estructures poroses purament orgàniques estables un cop han estat desolvatades (Esq. 2).



Esq. 2. Molècules orgàniques capaces de formar estructures moleculars poroses robustes purament orgàniques

El primer exemple conegut d'un compost capaç de formar una estructura porosa robusta és el producte natural **1** funcionalitzat amb diversos grups hidroxils. Aquesta molècula, publicada per Ibragimov i col.⁶ al 1994, forma una estructura enllaçada per ponts d'hidrogen, la qual no col·lapsa un cop s'extreu el dissolvent del seu interior. Posteriorment, es varen descobrir dues noves estructures formades per les molècules **2** i **3** enllaçades novament per ponts d'hidrogen, que també presentaven aquest comportament. Aquestes, formades respectivament per dos grups

hidroxils i vuit grups amino, foren descobertes per Bishop i col.⁷ i Wuest i col.⁸, respectivament. Més recentment, Sozanni i col.⁹ han publicat un nou polimorf de la molècula **4**, que és estable en absència de dissolvent i és capaç d'absorbir àtoms de gas de xenó. Aquest últim resultat ha significat un pas molt important per reafirmar la potencialitat d'aquests materials purament orgànics.

1.2. Materials moleculars porosos híbrids metal·lorgànics.

Cronològicament, encara que algunes estructures metal·lorgàniques poroses foren publicades abans de l'any 1998, no fou fins aquest any quan el Prof. Yaghi va proposar explícitament l'aproximació sintètica denominada MOF (Metal-Organic Open-Framework),¹⁰ per la síntesi de sistemes metal·lorgànics porosos robustos. Fins a l'actualitat, Yaghi i col. han publicat aproximadament un centenar d'estructures poroses seguint aquesta estratègia, la majoria formades per lligands policarboxílics amb un ventall variat d'ions metàl·lics.¹¹ Paral·lelament, nombrosos científics, d'entre els quals cal destacar el Prof. Zaworotko,¹² el Prof. Férey,² el Prof. Robson¹³ i el Prof. Kitagawa,¹⁴ han contribuït amb igual importància al desenvolupament d'aquests tipus de materials (Fig. 1).

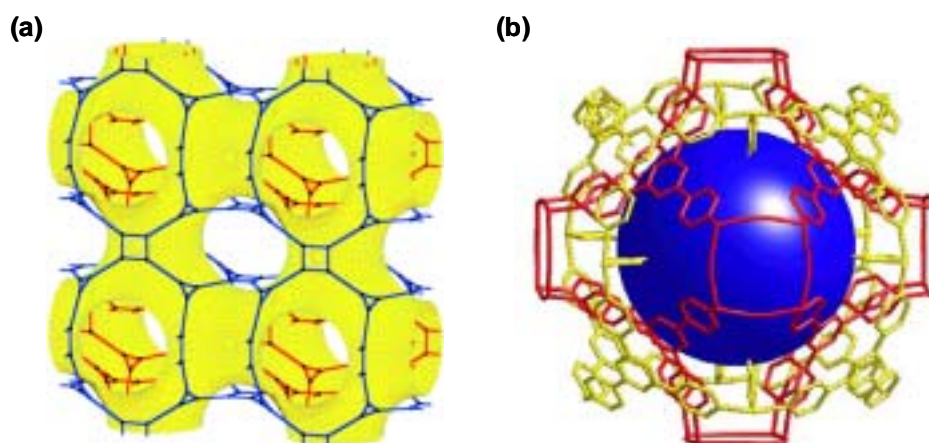
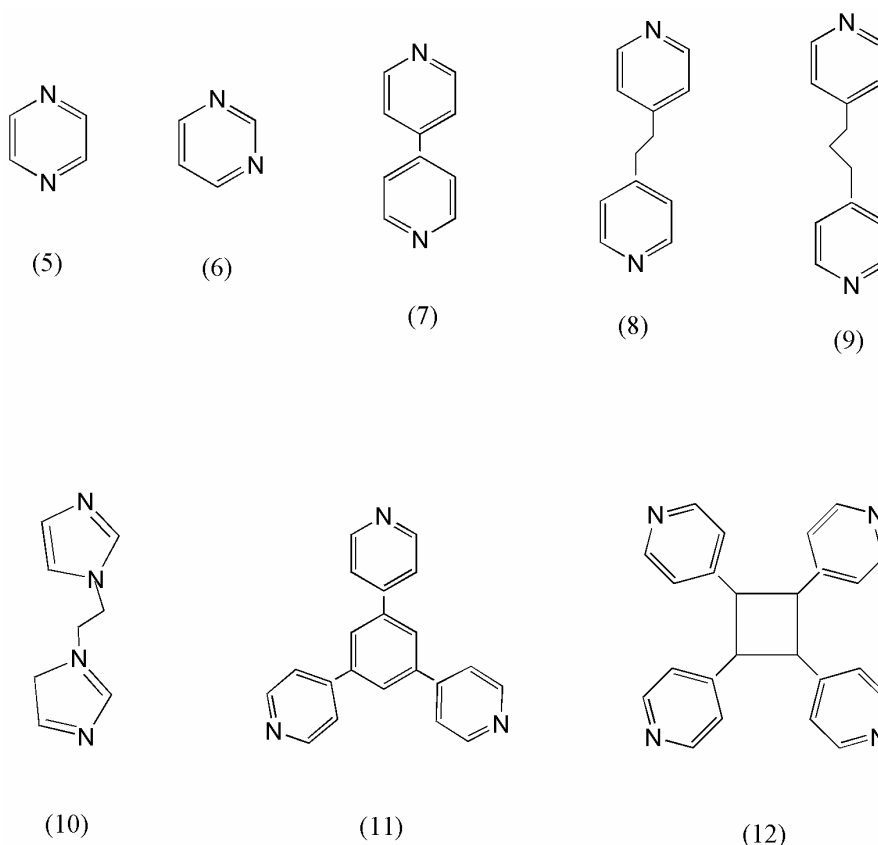


Fig. 1. Exemples de sistemes metal·lorgànics porosos. (a) Estructura del complex $\text{Cu}_3(\mathbf{23})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 9\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MOF-14) obtinguda per Yaghi amb una estructura porosa molt estable. (b) Estructura $\text{Zn}(\text{CN})(\text{NO}_3)(\mathbf{11})_{2/3}$ obtinguda per Robson i col.,¹⁵ la qual presenta cavitats de grans dimensions, i que es troba simbolitzada amb una esfera de color blau.

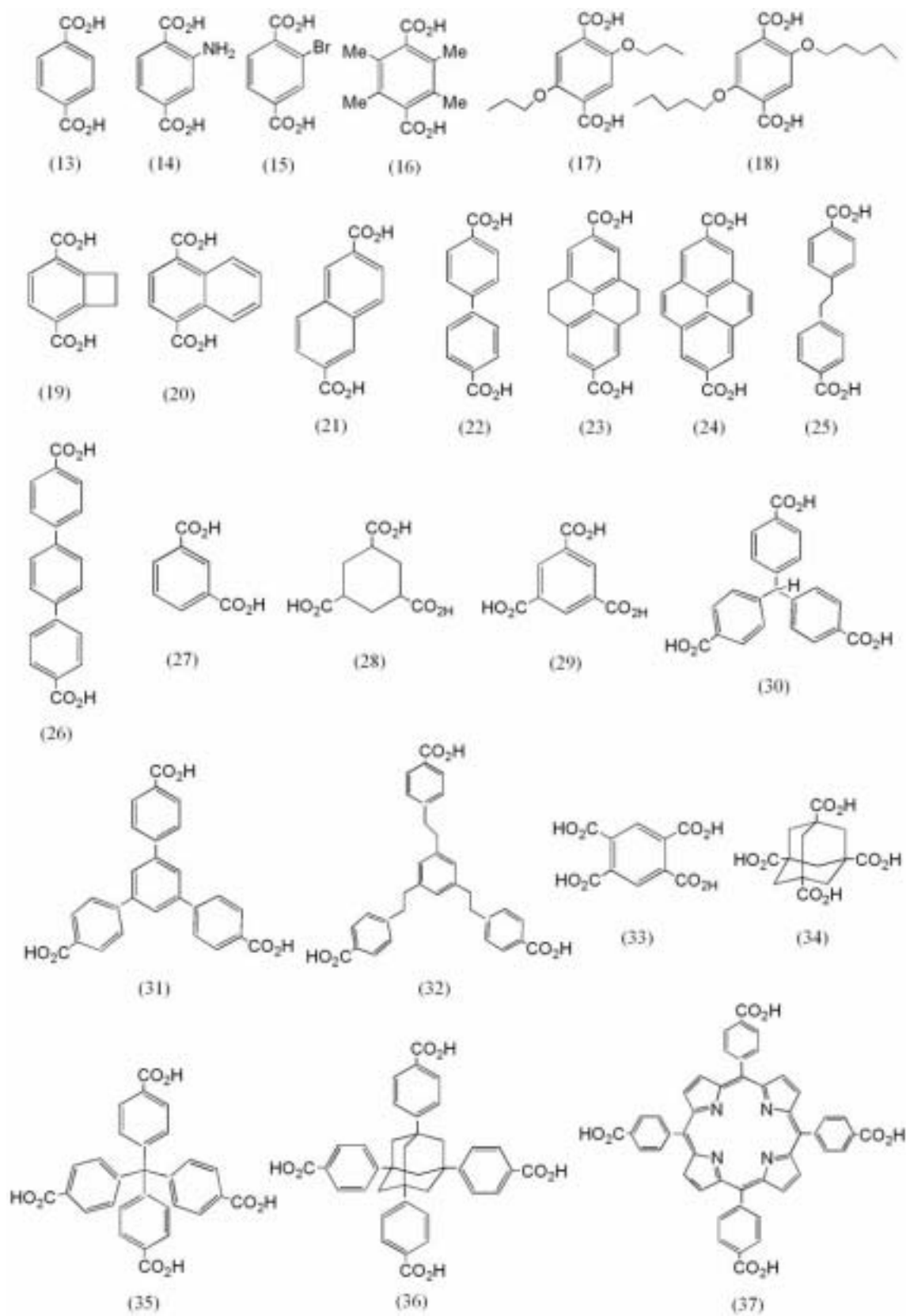
Des del punt de vista sintètic, aquesta aproximació s'ha beneficiat de la gran versatilitat que ofereix la química orgànica, la qual és capaç de proporcionar una gran quantitat de molècules polifuncionals aptes per actuar com a elements connectors d'ions metàl·lics. Òbviament, per formar estructures metal·lorgàniques poroses, la unió d'aquests ions metàl·lics s'ha de produir sota uns criteris geomètrics concrets. Així doncs, és lògic pensar que la geometria que regeix la posició dels grups coordinants dels elements orgànics connectors juga un paper molt important. Fent un repàs a les diferents geometries que presenten aquests lligands, hom s'adona que la majoria de les estructures metal·lorgàniques poroses obtingudes han estat formades per molècules connectores lineals o trigonals. A més, els lligands també han de ser capaços de

formar enllaços de coordinació forts i amb una cert caràcter direccional. Per aquest motiu, els més utilitzats han estat lligands amb grups coordinants que contenen nitrogen o amb grups carboxílics. D'aquesta manera, la combinació d'aquesta primera família de lligands que contenen nitrogen amb ions metàl·lics, ha permès obtenir tota una sèrie d'estructures poroses amb caràcter tant catiònic com neutra (Esq. 3).¹⁶



Esq. 3. Alguns dels principals lligands amb grups coordinants que contenen del nitrogen utilitzats per la formació d'estructures moleculars híbrides metal·lorgàniques poroses: **5**,¹⁷ **6**,¹⁸ **7**,¹⁹ **8**,²⁰ **9**,²¹ **10**,²² **11**¹⁵ i **12**.²³

Per altra banda, la utilització de lligands policarboxílics també ha permès obtenir una gran quantitat d'estructures metal·lorgàniques poroses,²⁴ les quals solen presentar una major estabilitat i rigidesa. Per aquest motiu, en aquesta Tesi Doctoral, s'ha plantejat l'ús d'aquests grups carboxílics per actuar com a grups funcionals enllaçants. Degut a la importància que a partir d'ara tindran aquests grups funcionals, s'ha realitzat una recerca sistemàtica d'estructures poroses formades a partir de lligands cíclics amb grups carboxílics. Així, utilitzant la base de dades del Cambridge Structural Database, s'han classificat part d'aquests materials, analitzant els trets més característics de la seva porositat. El resultat d'aquesta recopilació es mostra en l'esquema 4 i la taula 1.



Esq. 4. Molècules cíclics policarboxíliques utilitzades en l'obtenció de materials moleculars porosos.

Taula 1. Sistemes porosos metal·lorgànics 2-D i 3-D formats per lligands cíclics policarboxílics.^a

Fórmula	Definició estructura	Sist. porós	T _{desol.} ^b - Estabilitat	T _{desc} ^c	Ref.
Zn(13)(DMF)(H ₂ O)	Plans 2-D connectats per interaccions pont d'hidrogen	1-D, 5Å	160°C; pèrdua cristal·linitat – estructura continua porosa; isoterma tipus I en N ₂	315°C	25
Tb(13)(NO ₃) ₂ ·2DMF	3-D		223°C; degradació estructura – continua porosa; isoterma tipus I en CO ₂ , absorció MeOH, EtOH, i-PrOH i CHCl ₂	320°C	26
Tb ₂ (13) ₃ (H ₂ O) ₄	3-D		115°C; estable; absorció H ₂ O i NH ₃	450°C	27
Zn ₃ (13) ₃ ·6MeOH	3-D	3-D, 7x7Å	170°C; estable - lleu deformació; recuperada després contacte MeOH		28
Zn ₇ (13) ₆ (OH) ₄ (H ₂ O) ₂ ·6DMF·4H ₂ O	Estructura tipus CaB ₆	3-D, 3.5-5.5Å	140°C		39
Zn ₄ O(13) ₃ (DMF) ₈ (BzCl)	3-D, estructura tipus CaB ₆	3-D, 13Å	25°C (3 hores); estable; absorció CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , CCl ₄ , C ₆ H ₆ , C ₆ H ₁₂	300°C	29
Zn ₄ O(X) ₃ , X= 13 , 14 , 15 , 17 , 18 , 19 , 20 , 21 , 22 , 23 , 24 , 26	3-D, estructura tipus CaB ₆ interpenetrada (X=5-12) i no interpenetrada (X=13-18)	3-D, 3.8x12.8 a 11.2x18.6Å (X=5-12) i 12.6x21.4 a 19.1x28.8Å (X=13-18)	100-150°C; estable; isoterma tipus I en N ₂ , CH ₂ Cl ₂ , CCl ₄ , C ₆ H ₆ i C ₆ H ₁₂ , estudis absorció de CH ₄	400°C	30
M ₂ (13) ₂ (quinolina) ₂ , M= Cu, Co, Zn	3-D	2.5Å			31
Cu ₂ (13) ₂ (pi) ₃	3-D, estructura tipus CdSO ₄ distorsionada				31
InH(13) ₂ ·1.5DMF·4H ₂ O	3-D, estructura tipus ηquars interpenetrada	1-D, 7.8Å	100°C; estable; isoterma tipus I en N ₂	270 °C	32
Cd(13)Cl(Ph ₃ PCH ₂ Ph)·2H ₂ O	3-D interpenetrada	1-D, 16x11Å	130°C	300°C	33
In ₂ (OH) ₃ (13) _{1.5}	3-D amb plans tipus panell d'abella	1-D	400°C; estable; experiments de catàlisi en hidrogenació de nitroaromàtics i oxidació de sulfits.		34
Zn ₃ (13)(BTC) ₂ (DMF) ₂ ·2DMF	3-D	1-D en 2 direccions	240°C	328°C	35
Cr(OH)(13)·(13) _{0.75} ; Cr(OH)(13); Cr(OH)(13)·H ₂ O	3-D	1-D, 8.6x8.6Å i 9.4x11.4Å	300°C; estable; isoterma tipus I i absorció d'H ₂ O	400°C	36
V(OH)(13)·0.75 13	3-D	Solvatat 7.9x12.0Å; desolvatat 10.5x11.0Å	300°C; estable; isoterma tipus I en N ₂ , absorció de diferents dissolvents com Et ₂ O.	420°C	4
Zn(14)(DMF)·(BzCl) _{0.25}	Plans 2-D	1-D	310°C	350°C	37
Cu(15) ₂ (H ₂ O) ₂ ·8DMF·2H ₂ O	3-D, estructura tipus NbO	12-14Å amb cavitats 20Å	100°C, col·lapse estructura, no porosa	300°C	38
Zn(16) ₂ (H ₂ O) _{1.5} (DMF) _{0.5} ·DMF·H ₂ O	Plans 2-D	1-D	90°C	350°C	37
Zn ₆ (21) ₅ (OH) ₂ (DMF) ₂ ·4DMF	3-D	1-D, 6.2Å	380°C		39

Fórmula	Definició estructura	Sist. porós	T _{desol.} ^b - Estabilitat	T _{desc} ^c	Ref.
Zn ₂ (21) ₃ [(HTEA)(DEF)(BzCl)] ₂	Estructura tipus CaB ₆	3-D, 5x13Å			40
Zn ₃ (OH) ₂ (21) ₂ ·4DEF·2H ₂ O	Estructura tipus Al en SrAl ₂	1-D, 12x16.5Å	150°C, col·lapse estructura, no porós		41
Zn ₃ (OH) ₂ (22) ₂ ·4DEF·2H ₂ O	Estructura tipus Al en SrAl ₂	1-D, 12x16.5Å	150°C, col·lapse estructura, no porós		41
Tb ₂ (25) ₃ (DMSO) ₄ ·16DMSO	3-D, estructura interpenetrada	3D, 7.5x6 Å i 7.6Å	180°C; estable; absorció CHCl ₃ , DMF i DMSO		42
[M ₂ (27) ₂ (pi) ₂] ₄ , M=Zn, Cu	Plans 2-D	1-D, 1.5Å amb cavitats 9x9x6.5Å	col·lapse estructura un cop desolvatada		43
[Cu ₂ (pi) ₂ (27) ₂] ₃	Plans 2-D, tipus Kagome	1-D, 9.1Å	200°C; estable		44
[V(H ₂ O)] ₃ O(27) ₃ ·Cl·9H ₂ O	3-D	Formació cavitats			45
Ni(C ₂₀ H ₃₂ N ₈) ₃ (28) ₂ ·16H ₂ O	Plans 2-D connectats per enllaços φ-φ	1-D, 4.0x8.5Å	85°C; canvis estructurals; recuperació en contacte en H ₂ O/MeOH	225°C	46
Er(28)(H ₂ O) ₂ ·2.5H ₂ O	3-D	Canals 1-D en 3 direccions, 2.7 i 4.7Å	25°C (P=2.10 ⁻³ torr); estable; absorció H ₂ O.		47
Co ₃ (29) ₂ (pi) ₆ ·2pi	Plans 2-D connectats per interaccions φ-φ	1-D, 7x10Å	190°C; estable; absorció molècules aromàtiques	350°C	48
Zn ₂ (29)(NO ₃)·H ₂ O·5EtOH	3-D	3-D, 9Å	25°C; pèrdua cristal·linitat; recuperada després contacte EtOH i altres alcohols		49
Zn ₃ O(29) ₂ (HTEA) ₂					40
M ₃ (29) ₂ ·12H ₂ O, M = Co, Ni, Zn	Plans 2-D connectats per ponts d'hidrogen	1-D, 4x5Å	Pèrdua parcial cristal·linitat en ser desolvat; recuperació en contacte amb H ₂ O.		50
Cd ₃ (29) ₃ ·8H ₂ O	3-D amb plans tipus panell d'abella.	1-D, 8x8Å	110°C	425°C	51
Ni ₃ (29) ₂ (pi) ₆ (eg) ₆ ·3eg·4H ₂ O	3-D interpenetrada	1-D, 12Å	150°C; estable, lleugera pèrdua de cristal·linitat	300°C	52
Ni ₃ (29) ₂ (pi) ₉ (H ₂ O) ₃ ·3.3C ₅ H ₁₂ O·1.5pi·4H ₂ O	Plans 2-D connectats per pont d'hidrogen	1-D	150°C; col·lapse estructura; recuperació en contacte amb pi		53
Ni ₃ (29) ₂ (pi) (t ⁿ BuOH) ₆ ·2.2(t ⁿ BuOH)·6.5H ₂ O	Plans hexagonals 2-D connectats per pont d'hidrogen	1-D, 13.7x13.4 Å	150°C; col·lapse de l'estructura		53
Cu ₃ (29) ₂ (Im) ₆ (H ₂ O)·7H ₂ O	Plans 2-D connectats per enllaços φ-φ i ponts d'hidrogen	1-D, 10.9x6.6Å	Desolvat és estable	200°C	54
Cu ₃ (29) ₂ (Me-Im) ₆ ·(H ₂ O)·16H ₂ O	Plans 2-D	1-D, 10.9x6.6Å	Desolvat es col·lapse l'estructura		54
Zn ₄ O(30) ₂ ·3DMF·3H ₂ O	3-D, estructura tipus pirita FeS ₂ interpenetrada	4 Å amb cavitats 7-8Å	25°C		55
Cu ₃ (31) ₂ (H ₂ O) ₃ ·9DMF·2H ₂ O	3-D, estructura tipus Pt ₃ O ₄ interpenetrada	3-D, 7.7x14.0 Å amb cavitats 16.4Å	25°C (40 hores); estable; isoterma tipus I en N ₂ , Ar, CO, CH ₄ , CH ₂ Cl ₂ , CCl ₄ , Bz, hexà.		56
Zn ₃ O(31) ₂ (H ₂ O) ₃ ·0.5DMF·3H ₂ O					40

Fórmula	Definició estructura	Sist. porós	T _{desol.} ^b - Estabilitat	T _{desc} ^c	Ref.
20 Ni(32) ₂ (C ₁₀ H ₂₄ N ₄) ₃ ·6pi·4H ₂ O	Plans de tipus panell d'abella interpenetrats	1-D, 18.4x14.7x9.5Å	205°C, pèrdua cristal·linitat amb deformació estructura; recuperació parcial en contacte amb pi/H ₂ O		57
[Cu ₂ (33)(H ₂ O) ₄ ·2H ₂ O	Plans 2-D connectats per ponts d'hidrogen	1-D, 6.5x4.5Å			58
[Cu ₃ (33)(OH) ₂	3-D	1-D, 7.4x9.6Å			58
[V(OH)] ₂ (33)·4H ₂ O	3-D	1-D, 4Å	100°C	380°C	59
V(OH)(33)·H ₂ O	3-D	1-D	200°C	275°C	59
Yb(33) _{0.75} (H ₂ O) ₄ ·6H ₂ O	3-D	1-D, 15.4x5.6Å i 8.5x3.4Å	200°C, pèrdua cristal·linitat; recuperada parcialment després exposició H ₂ O		
Er ₂ (33) _{1.5} (H ₂ O) ₄ ·4H ₂ O	3-D	1-D, 9.1x7.1Å	150°C, pèrdua cristal·linitat; recuperada després exposició H ₂ O		
Tb(33) _{0.5} (H ₂ O) ₂₅ ·(H ₂ O)·2H ₂ O	3-D	1-D, 12.1x11.2Å	280°C, pèrdua cristal·linitat; recuperada parcialment després exposició H ₂ O		
Zn ₂ (34)(EtOH) ₂ (H ₂ O) ₂	3-D, estructura tipus Ga en CaGa ₂ O ₄	5Å			40
Cu ₂ (34)·6H ₂ O	3-D, estructura tipus PtS	3-D, 6-6.5Å	120°C; estable; isoterma tipus I en N ₂ i absorció de CH ₂ Cl ₂	260°C	60
Ni ₂ (34)(H ₂ O) ₄ ·4H ₂ O	Estructura tipus Al em SrAl ₂	3-D, 5x8Å			40
Cd(34)·[Cd(H ₂ O) ₆]·5H ₂ O	3-D, estructura tipus diamantoide	4Å			40
Zn ₂ (35)(H ₂ O) ₂ ·6DMF·5H ₂ O	Estructura tipus PtS	3-D, 5x5Å			40
Zn ₂ (36)(H ₂ O)·3H ₂ O·3DMF	3-D, estructura tipus diamantoide interpenetrada	5x9Å			40
[Co(37)] [Co _{1.5} (pi) ₃ (H ₂ O)]·11pi	3-D amb una dimensió finita	3-D, 9x7Å i 14x7Å (cavitats 30.8x30.8x10Å	250°C (5 dies); estable; absorbeix aigua, estudis d'absorció d'amines alquílques, alcohols i alcans.	375°C	61

^a Aquesta taula s'ha basat exclusivament en materials moleculars híbrids porosos formats a partir de lligands cíclics policarboxílics degut a la importància que tenen aquest lligands en aquesta Tesi Doctoral. No obstant, la diversitat de lligands utilitzats dins d'aquesta aproximació metal·lorgànica per obtenir aquests materials porosos és molt variada, existint una gran quantitat de sistemes moleculars porosos formats: a) a partir de lligands no cíclics amb diversos grups carboxílics⁶²; b) a partir de lligands amb diversos grups que contenen nitrogen¹⁶; c) per diverses classes de molècules connectores de naturalesa diferent, per exemple, un àcid policarboxílic i un lligand polifuncional contenint nitrogen (4,4'-bipiridina, pirazina,...)⁶³; d) per molècules connectores amb grups funcionals de naturalesa diferent com un àcid carboxílic i un derivat amb nitrogen (àcid nicotànic, ...).⁶⁴ Les molècules policarboxíliques també poden formar estructures discretes amb volums buits al seu interior.⁶⁵

^b Temperatura de desolvatació, en la qual s'han extret totes les molècules presents dins els canals.

^c Temperatura de descomposició.

Abreviacions: DMF, dimetilformamida; MeOH, metanol; BzCl, clorbenzè; Bz, benzè; BzNO₂, nitrobenzè; BzMe, toluè; BzCHO, benzaldehid; pi, piridina; HTEA, trietilamina; DEF, dietilformamida; DMSO, dimetilsulfòxid; EtOH, etanol; eg, etilenglicol; ⁿBuOH, n-butanol; Im, imidazol; MeIm, 2-metilimidazol.

Les propietats d'aquests nous materials híbrids són diferents als seus anàlegs inorgànics. Tot i que la seva estabilitat química i tèrmica és inferior, aquests materials presenten uns canals uniformes, els quals tenen l'avantatge de ser relativament modulables. És a dir, disminuint o augmentant la distància entre els grups funcionals de la molècula connectora es poden obtenir estructures poroses semblants amb dimensions de canals diferents.^{30,40} Una altra diferència significativa és que el percentatge de volum buit dins el material pot ser molt més elevat que en el cas de les zeolites, havent-se aconseguit el disseny d'un sistema metal·lorgànic amb un percentatge de volum buit del 91%. Aquestes noves característiques han permès obtenir propietats absorbents similars, o en alguns casos, superiors al de les zeolites. Com a exemple, el sistema metal·lorgànic MOF-5 publicat per Yaghi i col,¹¹ presenta una absorció reversible de gasos com el nitrogen i argó, així com per vapors de solvents orgànics com el clorur de metilè, el cloroform, el tetraclorur de carboni, el benzè o l'hexà (Fig. 2). Càlculs realitzats a partir d'aquesta absorció mostren uns volums de canal de 0.61-0.54 cm³·cm⁻³, que són en molts casos superiors als de les zeolites. Així doncs, malgrat que aquests sistemes difícilment mai podran ser substituïts de les zeolites en certes aplicacions, com per exemple seria el craqueig del petroli per generar gasolina (degut a les seves limitacions d'estabilitat), sí que es pot pensar en futures aplicacions molt interessants, com l'emmagatzematge de gas hidrogen i gas metà.⁶⁶ A més, tal i com s'ha comentat anteriorment, aquests materials també poden arribar a ser uns candidats excel·lents per a la formació de nous sistemes moleculars multifuncionals. En aquest sentit, l'obtenció d'estructures poroses amb propietats intrínseques, tal com el magnetisme, afavorirà la seva formació. D'aquesta manera, únicament la incorporació d'una substància amb una nova propietat dins l'estructura porosa magnètica, permetria la formació d'una nova família de materials, *materials moleculars magnètics multifuncionals*.

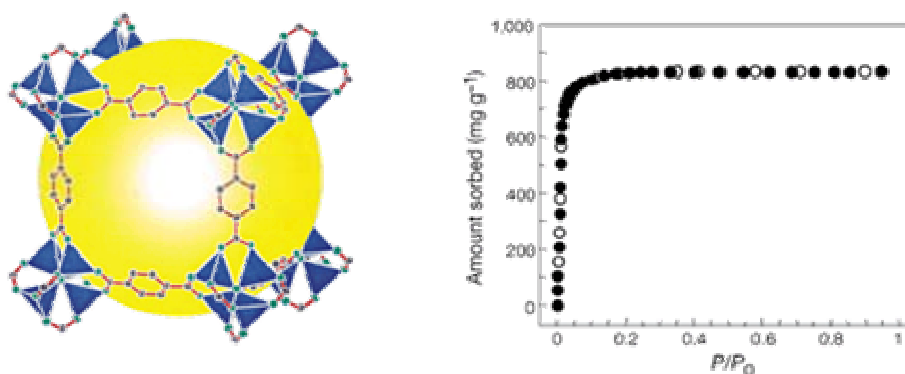


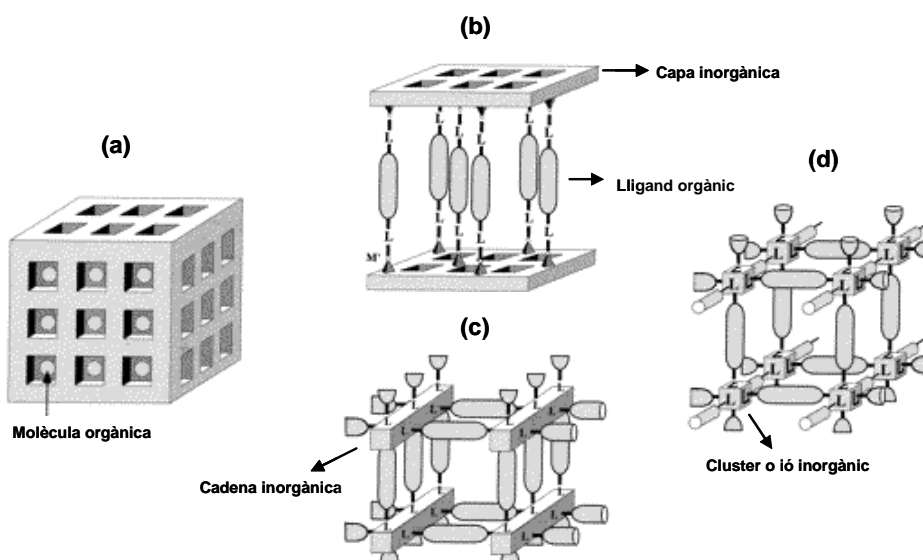
Fig. 2. Estructura cristal·lina del complex metal·lorgànic Zn₄(O)(13)₃ (MOF-5) realitzat per Yaghi i col. Isoterma d'absorció del gas N₂ a 78K.

2. Materials moleculars porosos i magnètics.

Malgrat l'existència de nombrosos materials moleculars tan purament orgànics com metal·lorgànics amb una gran varietat de propietats magnètiques interessants, en l'actualitat, encara no es coneix cap material molecular porós purament orgànic amb propietats magnètiques d'interès. En aquest sentit, els primers materials porosos amb propietats magnètiques notables que apareixen en la literatura corresponen a materials purament inorgànics. En concret, els primers materials descrits foren uns fosfats de molibdè i vanadi,⁶⁷ seguits d'una família de

fosfats de ferro cap a l'any 1996.⁶⁸ Des d'aquest any fins a l'actualitat, s'han publicat nombrosos fosfats de diversos metalls, els quals solen presentar un ordenament antiferromagnètic degut a la presència d'interaccions antiferromagnètiques entre els diferents ions metàl·lics que conformen l'estructura porosa. No fou fins la publicació del compost MIL-21 per Férey i col.,⁶⁹ quan es va obtenir la primera estructura porosa que es comportava com un ferrimagnet. Més recentment, altres fosfats de Co també han presentat interessants propietats magnètiques, tal com comportament ferrimagnètic.⁷⁰ Tot i això, aquests materials presenten un inconvenient insalvable, doncs la majoria no són estables en absència de les molècules que ocupen l'interior dels seus canals. A més, tal com s'ha comentat anteriorment, tots aquests materials inorgànics presenten limitacions a l'hora d'obtenir canals amb dimensions grans.

Per aquest motiu, en els darrers anys, s'han abocat molts esforços en intentar obtenir materials moleculars porosos magnètics a partir de l'aproximació metal·lorgànica. Aquesta aproximació ofereix múltiples possibilitats per connectar metalls paramagnètics en l'espai, formant estructures poroses amb una gran quantitat de topologies diferents. I, precisament, és aquesta característica la que proporciona la possibilitat de dissenyar sistemes porosos amb la topologia adequada per afavorir la presència d'interaccions magnètiques. Així, en els darrers set anys, s'han descrit alguns exemples que es poden classificar en dues categories (Esq. 5). Els primers, es caracteritzen per estar formats per capes o cadenes majoritàriament inorgàniques unides tridimensionalment per lligands orgànics (Fig. 5b i c). I els segons, es formen per la unió de clústers o ions metàl·lics individuals a través únicament de lligands orgànics. De la primera família se'n coneixen aproximadament una vintena d'exemples. No fou, però fins l'any 1998, quan Férey i col. van publicar un primer sistema ferrimagnètic format per capes de hidròxid de cobalt, les quals estaven unides a través d'una molècula orgànica amb grups carboxílics, com es l'àcid succínic.⁷¹ Després d'aquest primer exemple, se n'han publicat d'altres, la majoria constituïts per capes o cadenes inorgàniques formades per la unió de ions metàl·lics a través de grups hidroxils o sulfats, les quals es troben interconnectades per elements orgànics, habitualment cadenes alquíliques amb grups carboxílics. Entre ells, cal destacar sistemes porosos antiferromagnètics,^{4,72} ferrimagnètics,⁷³ metamagnètics⁷⁴ i ferromagnètics.⁷⁵



Esq. 5. (a) Material porós purament inorgànic; (b) Capes, (c) cadenes i (d) clústers o ions inorgànics units per lligands orgànics.

Més específicament, de la segona família, a la qual pertanyen els sistemes obtinguts en aquesta Tesi Doctoral, se'n coneixen pocs exemples que presentin un comportament magnètic interessant. No obstant, la gran diversitat de topologies que pot arribar a assolir, la fa l'aproximació més creativa i interessant. El primer exemple del qual es té constància és el sistema anomenat KHUST-1, publicat a l'any 1999, i format per dímers de Cu^{II} interconnectats tridimensionalment a través de l'àcid **29**.⁷⁶ Aquest material presenta un ordenament antiferromagnètic a una temperatura de 75 K. Malgrat això, cal remarcar que prèviament a aquest, ja s'havien obtingut alguns exemples amb interessants propietats magnètiques utilitzant l'àcid oxàlic, encara que no es va estudiar en detall les seves característiques poroses.⁷⁷ Més recentment, s'han obtingut nous exemples d'aquesta família, d'entre els que cal ressaltar el sistema de Kagomé obtingut per Zaworotko i col.⁷⁸ (Fig. 3), el qual presenta fenòmens de frustació d'espí, i el ferromagnet obtingut per Férey i col.⁷⁹

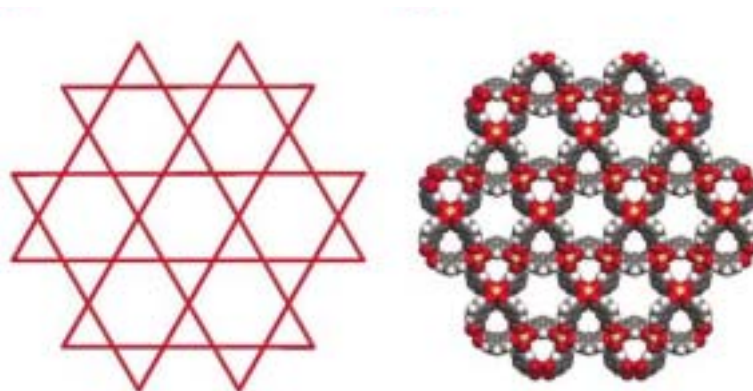
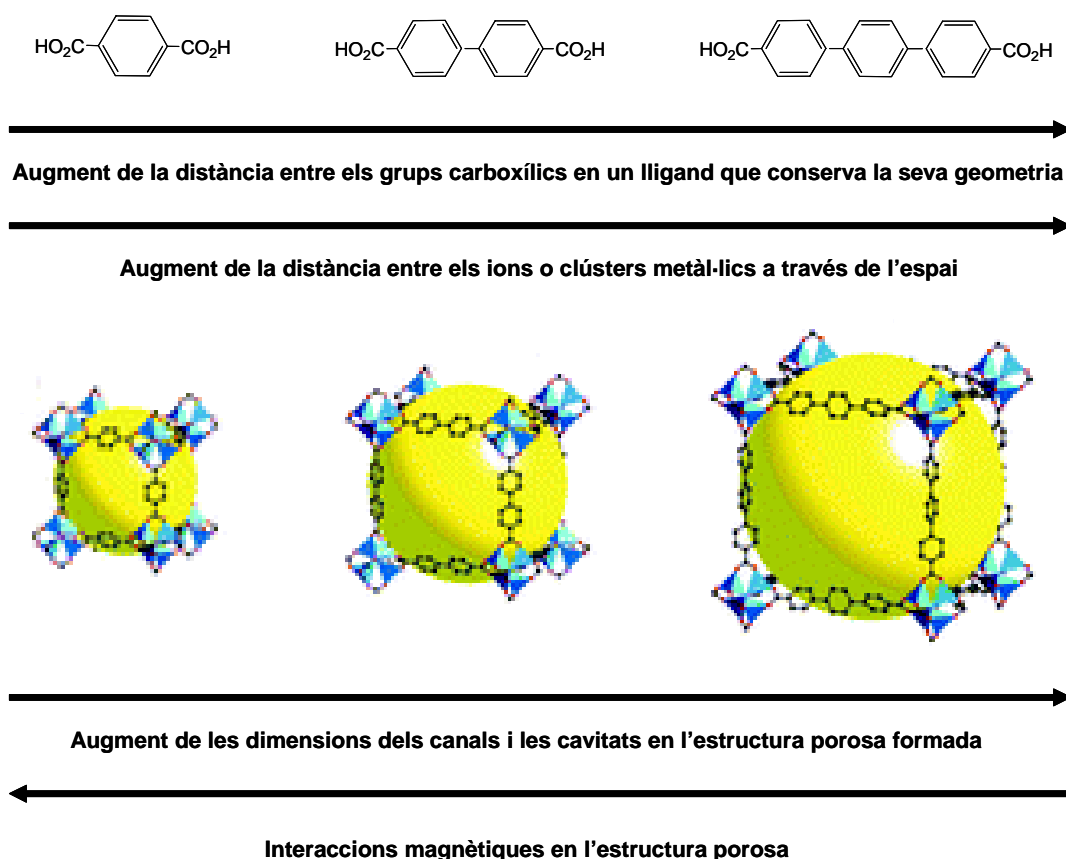


Fig. 3. Sistema molecular tipus Kagomé obtingut per Zaworotko i col, format per la unió de ions de Cu^{II} mitjançant l'àcid **27**.

Malgrat la gran diversitat de sistemes amb diferents propietats magnètiques que ja s'han descrit, tots ells mostren estructures poroses amb canals que no excedeixen els 10 Å. L'acoblament magnètic entre ions metàl·lics transcorre a través d'un mecanisme de superintercanvi que inclou els orbitals del lligand, un mecanisme que depèn fortament de la seva orientació i especialment de la distància entre els ions que interaccionen. Així doncs, existeix una relació directament proporcional entre la distància entre els ions metàl·lics i la intensitat de la interacció magnètica, de manera que al augmentar la distància entre els ions metàl·lics, aquestes interaccions magnètiques passen a ser molt dèbils o desapareixen completament, el que suposa un handicap molt gran per aquesta aproximació.

Per a solucionar aquest problema i desenvolupar nous materials magnètics porosos, els quals específicament presentin canals amb dimensions superiors a 1 nm, en aquest treball s'estudia una nova aproximació basada en la combinació d'ions metàl·lics magnèticament actius amb radicals trifenilmetílics perclorats polifuncionals amb grups carboxílics, els quals actuaran com a unitats paramagnètiques connectores, incrementant les interaccions i la dimensionalitat magnètica del material resultant. De la mateixa manera, també s'estudiarà el seu ús com a blocs

moleculares per obtenir els primers exemples de materials moleculars purament orgànics que combinin característiques nanoporoses amb interessants propietats magnètiques.⁸⁰



Esq. 6. Esquema que il·lustra la contradicció que sorgeix a l'hora d'utilitzar lligands diamagnètics per obtenir sistemes moleculars porosos i magnètics amb canals grans.

3. Els radicals trifenilmetílics policlorats.

La família dels radicals trifenilmetílics policlorats (PTM) es caracteritza per la gran estabilitat dels seus membres que estan formats per tres anells aromàtics totalment o parcialment clorats units a un carboni central amb hibridació sp^2 (Fig 4).⁸¹ Un anàlisi detallat de la seva estructura indica que difícilment el carboni central, els aromàtics *ipso*-, els *orto*- i els àtoms de clor situats en la posició *orto*- poden estar continguts en el mateix pla. Així, la congestió estèrica existent en aquesta regió, originada principalment pels àtoms de clor, provoca una rotació dels anells aromàtics en torn dels enllaços $C_{\text{aromàtic}}-C_{\text{metílic}}$, que adopten una disposició helicoidal típica (Fig. 4). En conseqüència, des del punt de vista estereoquímic, forçosament han d'existir dues formes enantiomèriques. Seguint la nomenclatura Cahn-Ingold-Prelog, aquestes dues formes s'anomenaran *hèlix Plus (P)* quan els anells presenten un sentit de gir horari i *hèlix Minus (M)* quan el sentit de gir és antihorari.

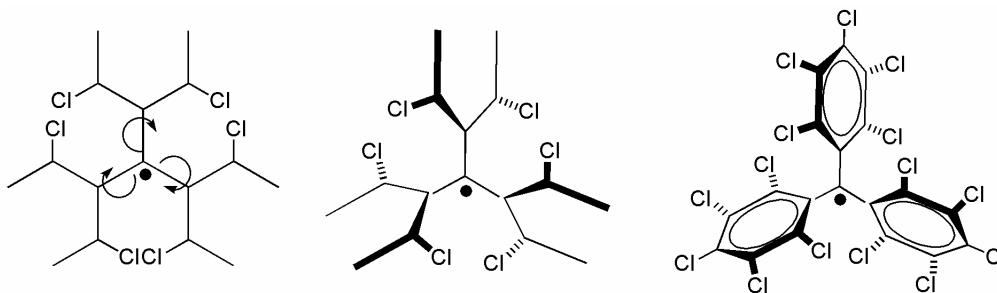


Fig. 4. Representació esquemàtica dels impediments estèrics i helicitat en els radicals trifenilmetílics perclorats.

A banda de la generació d'helicitat, l'existència dels àtoms de clor en posició *orto*- resulta molt important per la protecció estèrica que ofereixen al carboni metílic, el qual és a la vegada l'àtom que presenta una major densitat d'espí. A la figura 5 es mostra un model molecular del radical trifenilmetílic perclorat. En ell es pot observar que el carboni metílic és accessible únicament a través d'un camí estret protegit pels tres àtoms de clor que ocupen les posicions *orto*-. Prenent els radis de Van der Waals d'aquests àtoms com a referència de la seva grandària, l'amplada de pas que determinen és extraordinàriament petita; de fet, aquesta és menor que el diàmetre de Van der Waals d'un àtom d'hidrogen. Així doncs, aquesta protecció del carboni metílic es tradueix en una sorprenent estabilitat química i tèrmica dels radicals trifenilmetílics policlorats. En dissolució, aquests romanen perfectament inerts, tant a l'acció dels dissolvents com a l'oxigen, descomposant-se únicament en presència de llum. De cara a la seva purificació, els radicals trifenilmetílics policlorats es poden tractar amb tècniques usuals, com per exemple la cromatografia en columna. Un cop precipitats o cristal·litzats, aquests radicals en estat sòlid descomponen sense fondre a temperatures pròximes a 300°C i són estables a l'acció de la llum i la intempèrie de forma pràcticament indefinida.

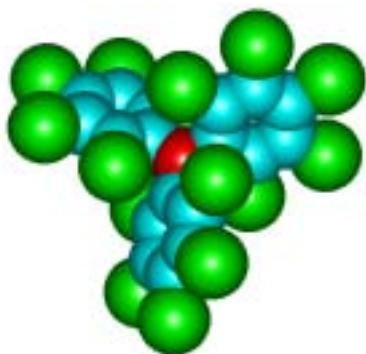


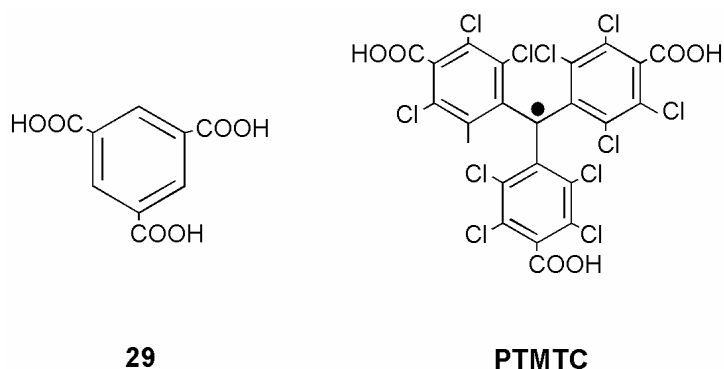
Fig. 5. Model molecular del radical trifenilmetílic perclorat (PTM).

La possibilitat de funcionalitzar les diferents posicions *meta*- i *para*- dels anells aromàtics sense que els radicals resultants perdin estabilitat, ha proporcionat que aquests radicals presentin una química molt versàtil. Gràcies a un gran treball realitzat pel grup del Prof. Ballester durant la dècada dels setanta i vuitanta, aquests radicals es van funcionalitzar amb èxit a través de moltes reaccions.⁸² Així, malgrat que sovint es requereixen condicions extremes per la seva

síntesi, la possibilitat de funcionalitzar-los ha permès utilitzar amb èxit aquests radicals PTM per la formació de certs materials moleculars amb propietats específiques. Una de les seves primeres aplicacions fou el marcatge d'aminoàcids i pèptids.⁸³ Més recentment, han estat utilitzats amb èxit com a unitats constitutives de sistemes macromoleculars amb estats fonamentals d'alt espí (dendrímers),⁸⁴ per l'obtenció de sistemes de valència mixta que presenten fenòmens de transferències electròniques intramoleculars⁸⁵, interruptors moleculars,⁸⁶ i també per l'obtenció de sistemes amb propietats d'òptica no lineal⁸⁷ i de tautomerisme de valència.⁸⁸

En aquesta Tesi Doctoral, s'ha plantejat la possibilitat d'utilitzar radicals PTM, funcionalitzats en posició *para* amb un o diversos grups carboxílics, com a sintons moleculars per formar estructures supramoleculars purament orgàniques, i com a lligands paramagnètics per formar estructures híbrides, i així dissenyar sistemes moleculars porosos, els quals presentin propietats magnètiques interessants.

La decisió d'utilitzar l'esquelet trifenilmetílic policlorat radicalari i la seva funcionalització amb grups carboxílics a la posició *para* fou presa seguint uns criteris concrets. En primer lloc, aquesta funcionalització dibuixa perfectament una geometria trigonal, on, per exemple, el radical tricarboxílic PTMTC es pot assemblar a l'àcid trimèsic **29**, una de les molècules més utilitzades en l'obtenció de materials moleculars porosos (Esq. 7). No cal oblidar, tampoc, que aquesta geometria trigonal és una de les dues, juntament amb la lineal, susceptibles de generar estructures amb canals (veure Introducció - apartat 1.2). A més, aquesta família de radicals PTM presenta diverses propietats intrínseques, que els fan idonis per obtenir aquests materials moleculars porosos i magnètics: 1) la voluminositat que provoquen els múltiples àtoms de clor, pot facilitar que les estructures generades a partir d'aquests radicals no presentin el fenomen d'interpenetració, característica molt important per formar estructures altament poroses; 2) l'elevada estabilitat tèrmica, superior en molts casos als 300°C, que caracteritzen aquests radicals pot afavorir l'obtenció d'estructures tèrmicament estables; i 3) el seu caràcter paramagnètic s'espera que ajudi a transmetre les interaccions magnètiques en el si de l'estructura porosa, incrementant la dimensionalitat magnètica d'aquesta. S'espera, doncs, obtenir estructures poroses purament orgàniques o amb metalls de transició amb interessants propietats magnètiques. A més, s'espera que aquests siguin uns excel·lents candidats per trencar la contradicció que sembla existir en l'obtenció de materials moleculars magnètics amb canals de dimensions superiors a 1 nm.



Esq. 7. El radical policlorotrifenilmetílic tricarboxílic PTMTC es pot comparar a l'àcid trimèsic **29**.

4. Referències.

-
- [1] (a) J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 149; (b) A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.
- [2] A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3269.
- [3] (a) P. J. Langley, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 279; (b) O. M. Yaghi, M. O'Keefe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, 423, 705.
- [4] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 281.
- [5] G. Férey, *Chem Mater.* **2001**, 13, 3084.
- [6] B.T. Ibragimov, S. A. Talipov, *J. Incl. Phenom. Mol. Rec.* **1994**, 17, 317.
- [7] A. T. Ung, D. Gizachew, R. Bishop, M. L. Scudder, I. G. Dance, D. C. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8745.
- [8] P. Brunet, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2737.
- [9] P. Sozzani, A. Comotti, R. Simonutti, T. Meersman, J. W. Logan, *Angew. Chem, Int, Ed.* **2002**, 39, 2695.
- [10] O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 474.
- [11] (a) M. Eddaoudi, H. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1391; (b) M. Eddaoudi, J. Kim, J. B. Wachter, H. K. Chae, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4368.
- [12] (a) M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2001**, 1; (b) M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3052.
- [13] R. Robson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3735.
- [14] K. Uemura, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Fukui, R. Kitaura, H. C. Chang, T. Mizutani, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3586.
- [15] S. R. Batten, B. F. Hoskin, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5185.
- [16] P. H. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 2638.
- [17] L. R. MacGillivray, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1325.
- [18] S. W. Keller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 247.
- [19] F. Robinson, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2413.
- [20] P. S. Mukherjee, S. Konar, E. Zangrando, T. Mallah, J. Ribas, N. R. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2695.
- [21] L. Carlucci, G. Ciani, D. W. Gudenberg, D. M. Proserpio, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3812.
- [22] L. P. Wu, Y. Yamagiwa, T. Kuroda-Sowa, T. Kamirawa, M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 256, 155.
- [23] A. J. Blake, N. R. Champness, S. S. M. Chung, W. S. Li, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1997**, 1675.
- [24] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 319.
- [25] (a) H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8571; (b) Per altres estudis sobre aquest complex veure: M. Edgard, R. Mitchell, A. M. Z. Slawin, P. Lighfoot, P. A. Wright, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5168.
- [26] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2590.
- [27] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1651.
- [28] H. Li, C. E. Davis, T. L. Groy, D. G. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2186.
- [29] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276
- [30] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, 295, 469.

-
- [31] B. Moulton, H. Abourahma, M. W. Bradner, J. Lu, G. J. McManus, M. J. Zaworotko, *Chem Commun* **2003**, 1342.
- [32] J. Sun, L. Weng, Y. Zhou, J. Chen, Z. Chen, Z. Liu, D. Zhas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4471.
- [33] J. Dai, X. Wu, Z. Fu, S. Hu, W. Du, C. Cui, L. Wu, H. Zhang, R. Sun, *Chem. Commun.* **2002**, 12.
- [34] B. Gómez-Loz, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, C. Ruiz-Valero, N. Snejko, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2429.
- [35] W. Chan, J. Wang, C. Chen, Q. Yue, H. Yuan, J. Chen, S. Wang, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 944.
- [36] (a) F. Millange, C. Serre, G. Férey, *Chem. Commun.* **2002**, 822; (b) C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguis, G. Massolier, D. Lover, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519.
- [37] M. E. Brawn, C. D. Steffek, J. Kim, P. G. Rasmussen, O. M. Yaghi, *Chem. Commun.* **2001**, 2532.
- [38] M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 376.
- [39] D. V. Todak, M. E. Braun, J. Kim, M. Eddaoudi, O. M. Yaghi, *Chem. Commun.* **2001**, 2534.
- [40] J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8329.
- [41] N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 284.
- [42] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, D. Moler, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4843.
- [43] S. A. Bourne, J. Lu, A. Mondal, B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2111.
- [44] B. Moulton, J. Lu, R. Hajndl, S. Hariharan, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2821.
- [45] K. Barthelet, D. Riou, G. Férey, *Chem. Commun.* **2002**, 2492.
- [46] K. S. Min, M. P. Suh, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 303.
- [47] L. Pan, E. B. Woodlock, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4174.
- [48] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703.
- [49] O. M. Yaghi, C. E. Davis, G. Li, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2861.
- [50] O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9096.
- [51] J. Dai, X. Wu, Z. Fu, S. Hu, W. Du, C. Cui, L. Wu, H. Zhang, R. Sun, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1391.
- [52] (a) C. J. Kepert, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5158; (b) Per veure altres fases derivades d'aquestes: T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1564.
- [53] C. J. Kepert, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *J. Sol. State Chem.* **2000**, *152*, 261.
- [54] D. Cheng, M. A. Khan, R. P. Houser, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6858.
- [55] H. K. Chae, J. Kim, O. O. Friedrichs, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3907.
- [56] B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science* **2001**, *291*, 1021.
- [57] M. P. Sun, H. J. Choi, S. M. So, B. M. Kim, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 676.
- [58] R. Cao, Q. Shi, D. Sun, M. Hong, W. Bi, Y. Zhao, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6161.
- [59] K. Barthelet, D. Riou, M. Nogue, G. Férey, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1739.
- [60] B. Chen, M. Eddaoudi, T. M. Reineke, J. W. Kampf, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11559.
- [61] M. E. Kosal, J. H. Chou, S. R. Wilson, K. S. Suslick, *Nature Mat.* **2002**, *1*, 118.
- [62] (a) D. J. Price, S. Tripa, A. K. Powell, P. T. Wood, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 200; (b) Y. Zhang, M. K. Saha, I. Bernal, *CrystEngCommun.* **2003**, *5*, 34; (c) B. F. Abrahams, M. Molán, S. D. Orchard, R. Robson, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1848.
- [63] (a) F. A. A. Paz, Y. Z. Khimiyak, A. D. Bond, J. Rocha, J. Klinowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2823; (b) Z. Fu, X. Wu, J. Dai, S. Hu, W. Du, H. Zhang, R. Sun, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2730; (c) B.

- Rather, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun* **2003**, 830; (d) T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **2001**, 495; (e) L. Pan, H. Liu, X. Lei, X. Huang, D. H. Olson, N. J. Turro, J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 542.
- [64] (a) B. Rather, B. Moulton, R. D., B. Walsh, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun* **2002**, 694; (b) A. D. Kulynych, G. K. H. Shimizu, *CrystEngCommun* **2002**, 4, 102; (c) R. Sekiya, S. Nishikiori, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 20; (d) J. Y. Lu, A. M. Babb, *Chem. Commun.* **2003**, 1346; (e) J. Y. Lu, A. M. Babb, *Chem. Commun.* **2002**, 1340; (f) D. M. Ciurtin, M. D. Smith, H. C. zur Loye, *Chem. Commun.* **2002**, 74; (g) J. Y. Lu, V. Schauss, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1945; (h) Y. Liu, Y. Lu, H. Wu, J. Wang, K. Lu, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2592; (i) P. Ayyappan, O. R. Evans, W. Lin, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3328; (j) Y. Dong, M. D. Smith, H. zur Loye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4271; (k) J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature* **2000**, 404, 982; (l) J. Y. Li, A. M. Babb, *Chem. Commun.* **2001**, 821; (m) Y. Liu, H. Tsai, Y. Lu, Y. Wen, J. Wang, K. Lu, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6426; (n) P. Ayyappan, O. R. Evans, W. Lin, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4627; (o) Y. Liang, M. Hong, W. Su, R. Cao, W. Zhang, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4574; (p) J. Y. Lu, A. M. Babb, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3261.
- [65] (a) F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 759; (b) F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6413; (c) F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillos, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 575; (d) F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillos, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 472; (e) F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. Lin, C. A. Murillo, S. Yu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 502.
- [66] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science* **2003**, 300, 1127.
- [67] G. Bonavia, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *J. Solid State Chem.* **1996**, 126, 292, i referències allà presents.
- [68] Per observar una recopilació d'aquesta família de fosfats de Fe^{III} veure: M. Cavellec, D. Riou, G. Férey, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 291, 317.
- [69] M. Riou-Cavellec, J. M. Greneche, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1999**, 148, 150.
- [70] A. Choudhury, S. Natajaran, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **2000**, 155, 62
- [71] C. Livage, C. Egger, M. Nogués, G. Férey, *J. Mat. Chem.* **1998**, 8, 2743.
- [72] (a) C. Serre, F. Millaje, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louier, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13519; (b) F. Millaje, C. Serre, G. Férey, *Chem. Commun.* **2002**, 822; (c) L. Long, X. Chen, M. Tong, Z. Sun, Y. Ren, R. Huang, L. Zheng, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2888; (d) K. Barthelet, D. Riou, M. Bogues, G. Férey, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1739; (e) K. Barthelet, K. Adil, F. Millaje, C. Serre, D. Riou, G. Férey, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2208.
- [73] C. Livage, C. Egger, G. Férey, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1546; (b) N. Guillou, C. Livage, W. Van Beek, M. Noguès, G. Férey, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 644; (c) S. O. H. Gutschke, D. J. Price, A. K. Powell, P. T. Wood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1920.
- [74] A. Rujiwatra, C. J. Kepert, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **1999**, 2307.
- [75] A. Rujiwatra, C. J. Kepert, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, H. Kumagai, M. Kurmoo, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10584.
- [76] S. S. Y. Chui, S. M. L. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, 283, 1148.
- [77] (a) S. O. H. Gutschke, M. Moliner, A. K. Powell, P. T. Wood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 991; (b) S. O. H. Gutschke, D. J. Price, A. K. Powell, P. T. Wood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1088.
- [78] B. Moulton, J. Lu, R. Hajndl, S. Hariharan, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 42, 2821.
- [79] N. Guillou, C. Livage, M. Drillon, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5314.

-
- [80] Una recopilació de l'aproximació purament orgànica als materials moleculars magnètics es pot consultar en: J. Veciana, H. Iwamura, *MRS Bulletin* **2000**, 25, 41. I una de l'aproximació metall-radical es pot consultar en: A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 392.
- [81] M. Ballester, *Acc. Chem. Rev.* **1985**, 18, 380.
- [82] (a) M. Ballester, J. Riera, J. Castañer, C. Rovira, O. Armet, *Synthesis* **1986**, 64; (b) M. Ballester, J. Veciana, J. Riera, J. Castañer, C. Rovira, O. Armet, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2472.
- [83] M. Ballester, J. Riera, J. Castañer, C. Rovira, J. Veciana, C. Onrubia, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3716.
- [84] (a) J. Veciana, C. Rovira, M. I. Crespo, O. Armet, V. M. Domingo, F. Palacio, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2552; (b) J. Veciana, C. Rovira, N. Ventosa, M. I. Crespo, F. Palacio, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 57.
- [85] (a) J. Bonvoisin, J.P. Launay, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2106; (b) J. Sedó, D. Ruiz, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, J. Bonvoisin, J. P. Launay, J. Veciana, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 748.
- [86] I. Ratera, D. Ruiz-Molina, J. Vidal-Gancedo, K. Wurst, N. Daro, J. F. Létard, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 919.
- [87] I. Ratera, S. Marcen, S. Montant, D. Ruiz-Molina, C. Rovira, J. Veciana, J. F. Létard, E. Freysz, *Chem. Phys. Let.* **2002**, 363, 245.
- [88] I. Ratera, D. Ruiz-Molina, F. Renz, J. Enslin, K. Wurst, C. Rovira, P. Gülich, J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1462.