

UNIVERSIDAD DE CHILE
PROGRAMA DOCTORADO EN QUÍMICA



**“INTERCALACIÓN DE COMPLEJOS MACROCÍCLICOS DE
METALES DE TRANSICIÓN Y LANTÁNIDOS EN FASES
LAMINARES MPS₃”.**

**Tesis presentada a la Universidad de Chile
para optar al Grado de Doctor en Química**

Por:

PABLO ANDRES FUENTEALBA CASTRO

Directores de Tesis

**EVGENIA SPODINE SPIRIDONOVA
JORGE MANZUR SAFFIE**

**SANTIAGO- CHILE
2015**

UNIVERSIDAD DE CHILE

PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA

INFORME DE APROBACIÓN TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Dirección de Postgrado de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis presentada por el candidato:

PABLO ANDRES FUENTEALBA CASTRO

Ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito para optar al Grado de Doctor en Química, en el examen de defensa de Tesis rendida el día.....de de

Directores de Tesis:

Prof. Evgenia Spodine Spiridonova _____

Prof. Jorge Manzur Saffie _____

Comisión Informante:

Dr. Victor Manriquez (Presidente) _____

Dra. Carolina Aliaga _____

Dr. José Parada _____

Dr. Ernesto Clavijo _____

A toda persona que alguna vez me tendió una mano.

Agradecimientos

Todo el trabajo realizado no hubiese sido posible sin el gran apoyo de mis directores de tesis, profesora Evgenia y el profesor Jorge, quienes en todo momento me apoyaron y orientaron para poder realizar una buena investigación. Agradezco enormemente toda conversación científica y personal, de donde siempre saqué algo en limpio. Dejo en claro que para mí fueron mucho más que directores de tesis. Agradecer al grupo de trabajo, donde más que compañeros encontré un gran grupo de amigos. Camila, Lorenzo y Pedro, quienes también trabajaron en el área, y juntos pasamos largas jornadas e inolvidables momentos. Me alegra de sobremanera el mantener contacto permanente pese a la distancia, y espero eso nunca se pierda. A Pato, compañero de jornadas de estudio e investigación, de fenomenales viajes y eternas charlas: de verdad muchas gracias por todo, eres un amigazo en las buenas y más aún en las malas. A Karina y Nete, grandes amigas quienes siempre hacen los días más agradables. Agradecer el apoyo de la nueva generación, Catita C. muy buena amiga y compañera, Fabiola, Jeannette, Carla y Catalina: les deseo lo mejor. Y también agradecer por su gran amabilidad y buena disposición, a los profesores Diego Venegas, Verónica Paredes y Ana María García y sus correspondientes grupos de trabajo, quienes facilitaron equipamiento para realizar la investigación.

Agradecer a la comisión, quienes siempre aportaron con críticas constructivas.

A los profesores que me recibieron en el extranjero, Dra. Nathalie Audebrand en Francia, donde tuve la oportunidad de conocer grandes amigos como Gonzalo, Guillermo y toda la comunidad de latinos. Al Dr. Claudio José Magón quien me invitó a trabajar a Brasil, donde tuve la oportunidad de conocer a Dieguito y la comunidad de colombianos, con quienes conviví. También agradecer al profesor Ricardo C. de Santana, por su gran ayuda científica y muy gratos momentos que compartimos. Todos ellos me ayudaron a hacer más fáciles los difíciles momentos de estar lejos de casa y de los seres queridos.

A mi familia, quienes me dieron las herramientas para salir adelante: Mi tata, de quien aprendí lo que es trabajar duro. A mi titi, de quien aprendí lo que es amor y paciencia. A mi madre por su amor incondicional y comprensión. A mis hermanos Rodrigo y Gonzalo por su eterno apoyo, quienes junto a Marcia y Carolina me han dado las mejores razones para levantarme con una sonrisa cada día, mis sobrinos, Consuelo, Javiera, Agustina, Emilia e Ignacio. Una mención especial también para las familias de mis cuñadas quienes siempre me han recibido de la mejor manera.

A mis amigos de la vida, Flavio y Priscila, Jose y Angélica, Gerardo y Laurita, Diego y Vinka, por su gran apoyo en esta etapa. A mis amigos de infancia, Miguel, Carlos, Patricio y Denisse. Quien me conoce sabe que mis amigos siempre han sido y serán una parte muy importante en mi vida.

Agradecer a toda la familia Valenzuela Andrade por su gran apoyo, cariño y recibimiento. Finalmente agradecer a quien ha sido y será mi gran compañera en la vida, Marcela: por tu apoyo y paciencia, por tu amor y comprensión. Simplemente lo mejor que me llevo de esta etapa.

Celzor Antonio Fuentealba López, Q.E.P.D. 29-03-1952 / 22-06-2008

¡Siempre te extrañaré!

Financiamiento

Esta investigación fue realizada gracias al otorgamiento de becas y financiamiento de proyectos de investigación nacionales:

- Beca Doctorado Nacional año 2011, 21110612, CONICYT.
- Beneficio de Gastos Operacionales de tesis doctoral, 21110612, CONICYT.
- Proyecto 1120001, FONDECYT.
- Proyecto 1120109, FONDECYT.
- Proyecto Basal FB0807, CEDENNA.
- Proyecto LIA-MIF
- Beca de Pasantías y Cotutelas Doctorales, CONICYT.
- CONICYT-FONDEQUIP/PPMS/EQM130086

Publicaciones

- "Macrocyclic Zn^{II} and Cu^{II} complexes as guests of the hybrid composites based on the layered MnPS₃ phase. Comparison of spectroscopic properties."

P. Fuentealba, L. Serón, C. Sánchez, J. Manzur, V. Paredes-García, N. Pizarro, M. Cepeda, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine.

J. Coord. Chem. 67(23-24), 3894-3908 (2014).

- "First copper(II) phase M'_{0.2}Mn_{0.8}PS₃·0.25H₂O and analogous M' = Co^{II}, Ni^{II} and Zn^{II} materials obtained by microwave assisted synthesis"

P. Fuentealba, C. Cortés, N. Audebrand, E. Le Fur, V. Paredes-García, D. Venegas-Yazigi, J. Manzur, E. Spodine.

Dalton Trans., 44, 12493-12496 (2015).

Presentaciones a Congresos

- "Complejos macrocíclicos asimétricos homo y heteronucleares de Cu^I y Zn^{II}."

P. Fuentealba, L. Serón, C. Sanchez, P. Montero, J. Manzur, V. Paredes-García, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine

XIV Encuentro de Química Inorgánica. Olmué, Chile; 6-9 de Noviembre, 2012.

- "Intercalación de complejos macrocíclicos asimétricos homo y heteronucleares de Cu^{II} y Zn^{II} en la fase laminar MnPS₃"

E. Spodine, **P. Fuentealba**, L. Serón, C. Sanchez, P. Montero, J. Manzur, V. Paredes-García, D. Venegas-Yazigi

XIV Encuentro de Química Inorgánica. Olmué, Chile; 6-9 de Noviembre, 2012.

- "Physical Properties of Composites Derived from Lamellar MnPS₃"

E. Spodine, **P. Fuentealba**, P. Montero, L. Serón, C. Sánchez, J. Manzur, V. Paredes, D. Venegas-Yazigi.

Third International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials.

Sorrento, Italy; 2-7th March, 2013.

-“Compositos Basados en la Intercalación de Complejos Macrocíclicos en la Fase Laminar $MnPS_3$ ” (*Mención honrosa como mejor trabajo de investigación modalidad panel*)

P. Fuentealba, P. Montero, E. Spodine, J. Manzur

Jornadas de Investigación en Ciencia y Tecnología de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. Santiago, Chile; 24 de Abril, 2013.

- “Magnetic properties of $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3$ intercalated with assymetric macrocyclic complexes with Zn^{II} or Cu^{II} centers”.

P. Fuentealba, P. Montero, V. Paredes, D.Venegas-Yazigi, E. Spodine, J. Manzur

V Workshop Chile-Méjico sobre Magnetismo, Nanociencia y sus Aplicaciones.

Santiago, Chile; 31 de Mayo y 1 de Junio, 2013.

-“Hybrid Materials by Intercalation of Asymmetric Zn,Zn ; Cu,Cu ; $ZnCu$ Macrocyclic Complexes in Layered Thiophosphate Hosts”.

P. Fuentealba, L. Serón, C. Sánchez, P. Montero, J. Manzur, V. Paredes-García, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine.

International Conference on Pure and Applied Chemistry (44th IUPAC). Istanbul, Turkey; 11-16th August, 2013.

-“Composites based on the $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3$ phase intercalated with Zn^{II} macrocyclic complexes”.

P. Fuentealba, P. Montero, V. Paredes, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine, J. Manzur (FLASH ORAL)

4th European Conference on Molecular Magnetism (ECMM2013).
Karlsruhe, Germany; 6-10th October, 2013.

-“Estudio comparativo de las propiedades ópticas de complejos macrocíclicos homonucleares de Cu^{II} y Zn^{II} y de sus compositos basados en $MnPS_3$ ” (ORAL)

P. Fuentealba, L. Serón, C. Sanchez, J. Manzur, V. Paredes-García, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine.

XXX Jornadas Chilenas de Química, Pucón, Chile, 12-15 Noviembre, 2013.

-“Magnetic properties of composites obtained from the intercalation of diamagnetic macrocyclic complexes in the $MnPS_3$ phase” (ORAL)

E. Spodine, **P. Fuentealba**, J. Manzur, V. Paredes-García, D. Venegas-Yazigi

The 14th International Conference on Molecule-based Magnets. Saint Petersburg, Russia. July 5-9, 2014.

- "Optical properties of hybrid multilayers derived from the intercalation of macrocyclic complexes in a semiconductor host"

P. Fuentealba, V. Paredes-García, N. Pizarro, M. Cepeda, D. Venegas-Yazigi, J. Manzur, E. Spodine.

XXIII International Materials Research Congress, Cancun, Mexico, 17-21th August, 2014.

- "Propiedades magnéticas de compositos laminares basados en la intercalación de complejos macrocíclicos en la fase $MnPS_3$ ".

P. Fuentealba, V. Paredes-García, J. Manzur, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine.

XV Encuentro de Química Inorgánica, Catillo, Chile, 10-12 Diciembre, 2014

-A New Route for the Preparation of Bimetallic $M'_{0.2}Mn_{0.8}PS_3 \cdot 0.25H_2O$ Phases ($M' = Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}$).

E. Spodine, **P. Fuentealba**, C. Cortés, V. Paredes-García, D. Venegas-Yazigi, J. Manzur.

3th EuChMS, Inorganic Conference, Wroctaw, Polonia, 28 Junio – 1 Julio, 2015.

-“Magnetic Properties of New Ordered Bimetallic Phases $M'_{0.2}Mn_{0.8}PS_3 \cdot 0.25H_2O$ ($M' = Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}$).

E. Spodine, **P. Fuentealba**, C. Cortes, N. Audebrand, E. Le Fur, V. Paredes, D. Venegas-Yazigi, J. Manzur.

5th European Conference on Molecular Magnetism, Zaragoza, España, 6-10 Septiembre 2015,.

-“Analysis of the magnetic behavior of composites based on the layered manganese(II) thiophosphate phase.” (ORAL)

P. Fuentealba, J. Manzur, C. J. Magon, I. D. A. Silva, R. C. de Santana, V. Paredes-García, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine.

5° SILQCOM, Angra dos Reis, Rio de Janeiro, Brasil, 18-23 Octubre 2015.

Pasantías doctorales.

Université de Rennes 1, Rennes, Francia, bajo la supervisión de la Dra. Nathalie Audebrand.

- 11 de Octubre a 10 Noviembre de 2013
- 5 de Enero a 27 Febrero de 2015

Instituto de Física de Sao Carlos, Universidad de Sao Paulo, Sao Carlos, Brasil, bajo la supervisión del Dr. Claudio José Magón.

- 10 a 21 Noviembre de 2014
- 20 de Junio a 04 Julio de 2015
- 25 de Octubre a 6 de Noviembre 2015

Índice

1.	Revisión Bibliográfica.	1
1.1.	Fase laminar MnPS ₃ y sus compuestos de intercalación.	3
1.1.a)	Intercalación por donación de electrones	5
1.1.b)	Intercalación por exfoliación	6
1.1.c)	Intercalación por intercambio de iones	6
1.1.d)	Intercalación por transferencia catiónica.	7
1.1.1.	Propiedades ópticas de la fase laminar y sus intercalados.	8
1.1.2.	Propiedades magnéticas de la fase laminar MnPS ₃ y sus intercalados.	13
1.2.	Complejos Macrocíclicos	20
1.2.1.	Propiedades ópticas de complejos macrocíclicos.	24
1.2.2.	Propiedades magnéticas de complejos macrocíclicos.	28
2.	Hipótesis y objetivos.	35
3.	Métodos experimentales.	36
3.1.	Síntesis de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarbaldehído.	36
3.2.	Síntesis de complejos macrocíclicos simétricos, homodinucleares con iones metálicos 3d (Cu ^{II} y Zn ^{II}) y mononucleares 4f (Eu ^{III} , Dy ^{III} e Yb ^{III})	36
3.3.	Síntesis de complejos macrocíclicos asimétricos, homonucleares con iones metálicos 3d-3d (Cu ^{II} y Zn ^{II}).	41
3.4.	Síntesis de complejos macrocíclicos asimétricos heteronucleares (3d-3d y 3d-4f).	45
3.5.	Síntesis de la fase laminar y precursor de potasio.	47
3.6.	Intercambio iónico de los iones potasio por los complejos macrocíclicos	47
3.7.	Síntesis de fases bimetálicas	48
3.8.	Estudio de propiedades ópticas de complejos macrocíclicos.	48
4.	Técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras y el estudio de sus propiedades.	50

4.1.	Espectroscopía infraroja (FTIR)	50
4.2.	Análisis elemental (AE)	50
4.3.	Absorción atómica (AA)	50
4.4.	Espectrometría de masas	51
4.5.	Difracción de rayos X, muestras policristalinas	51
4.6.	Microscopía electrónica de barrido, con detector de energía dispersiva de rayos-X	52
4.7.	Espectroscopia UV-vis de absorción y emisión	52
4.8.	Reflectancia difusa	52
4.9.	Susceptibilidad magnética	53
4.10.	Resonancia paramagnética electrónica	53
5.	Resultados y Discusión.	54
5.1.	Complejos macrocíclicos.	54
5.1.1.	Caracterización de complejos macrocíclicos simétricos	54
5.1.2.	Complejos macrocíclicos asimétricos.	59
5.1.3.	Complejos macrocíclicos asimétricos heteronucleares.	62
5.1.4.	Propiedades ópticas de complejos macrocíclicos.	65
5.1.4.1.	Propiedades ópticas de los complejos homodinucleares 3d.	65
5.1.4.2.	Propiedades ópticas de complejos macrocíclicos con iones 4f	73
5.1.5.	Propiedades magnéticas de complejos macrocíclicos	80
5.2.	Caracterización de las fases laminares.	83
5.2.1.	Caracterización de la fase MnPS_3 y el precursor $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\text{H}_2\text{O}$.	84
5.2.2.	Caracterización de los compositos obtenidos.	87
5.2.3.	Propiedades ópticas de las fases laminares.	94
5.2.4.	Propiedades magnéticas de las fases laminares	97
5.3.	Fases bimetalicas.	114
5.3.1.	Caracterización de las fases bimetalicas.	114
5.3.2.	Propiedades ópticas de las fases bimetalicas.	120
5.3.3.	Propiedades magnéticas de las fases bimetalicas.	122

6.	Comentarios finales	135
7.	Conclusiones	138
8.	Bibliografía	140

Lista de figuras

Figura 1	Esquema de intercalación de especies catiónicas, donde las láminas corresponden al anfitrión MPX_3 ; las esferas rojas a la especie química intercalada y las esferas blancas las vacancias generadas en las láminas.	3
Figura 2	Entorno octaédrico de los centros metálicos, y disposición laminar de la fase $MnPS_3$ con la distancia interlaminar.	5
Figura 3	Esquema de distribución de vacancias.	7
Figura 4	Espectro de reflectancia de la fase $MnPS_3$ (izquierda), y el diagrama de las transiciones correspondientes (derecha)	10
Figura 5	Diagrama general de bandas para la familia MPS_3	11
Figura 6	Espectros de absorción de los compositos $Mn_{0,8}PS_3[Ru(bpy)_3]_{0,15}[K]_{0,1}[H_2O]_{1,5}$ (V), y $Mn_{0,5}PS_3[Ru(bpy)_3]_{0,22}[Na]_{0,5}[H_2O]_2$ (VI).	12
Figura 7	Esquema explicativo del fenómeno magnético intralaminar presente en la fase laminar $MnPS_3$; a la izquierda la disposición laminar de los iones Mn^{II} , al centro la orientación de los dipolos magnéticos (flechas negras), a la derecha los ejes cristalográficos, los espaciados interlaminares donde se alojarán los cationes huéspedes de potasio y la interacción magnética interlaminar.	14
Figura 8	Esquema del cambio de orientación de los dipolos magnéticos; fenómeno “spin flop”.	15
Figura 9	Gráfica de la magnetización en función del campo magnético externo, y su primera derivada de la fase $MnPS_3$ a 5 K	15

Figura 10	Gráfica del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura de la fase MnPS_3 , A , y $\text{Mn}_{0,85}\text{PS}_3(\text{Me}_4\text{N})_{0,3}(\text{H}_2\text{O})$, B . A la derecha la magnetización en función de la temperatura de $\text{Mn}_{0,86}\text{PS}_3\text{-DAMS}_{0,28}$.	17
Figura 11	Grafica del producto de la susceptibilidad por la temperatura en función de la temperatura, y los esquemas de las dos teorías postuladas para explicar el fenómeno magnético presente en la fase $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$.	18
Figura 12	Ejemplo de un complejo macrocíclico asimétrico: centros metálicos unidos a través de átomos dadores puente, los cuales provienen del ligando macrocíclico.	20
Figura 13	Complejos macrocíclicos dinucleares con ligandos simétricos (izquierda), y asimétricos (derecha).	21
Figura 14	Esquema de reacción para la formación de una base de Schiff.	22
Figura 15	Productos de la reacción de compuestos dicarbonílicos con diaminas.	22
Figura 16	Esquema de probables transiciones en el rango UV-visible.	24
Figura 17	Esquema de los procesos de fluorescencia y fosforescencia.	25
Figura 18	Esquema representativo del efecto antena.	26
Figura 19	Esquema del efecto antena en $[\text{Tb}_2(\text{HBA})_6(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.	27
Figura 20	Espectros de emisión del complejo $[\text{Eu}(\text{LH}_2)(\text{NO}_3)_3]$ en mezcla metanol:etanol (1:4) (a) y en sólido (b), ambos a 77K.	28
Figura 21	Complejos dinucleares: a) con dos ligandos quelantes y dos monodentados y b) complejos tipo Robson, con ligandos macrocíclicos.	29
Figura 22	Definición de los parámetros a y t en complejos con dos ligandos quelantes y dos monodentados.	30
Figura 23	Estructura y propiedades magnéticas del complejo macrocíclico $[\text{Cu}_2\text{LCl}_2]\times 2\text{H}_2\text{O}$.	31
Figura 24	ORTEP de complejos dinucleares $[(\text{L}^{\text{CH}_3})_2\text{Cu}_2]$ $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_4 \times \text{CH}_3\text{CN} \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ (izquierda) y $[(\text{L}^{\text{t-Bu}})_2\text{Cu}_2]$, $\text{C}_{62}\text{H}_{94}\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (derecha).	32

Figura 25	Ligando utilizado por Manzur y <i>col.</i> para la obtención de complejos bi y trinucleares de cobre(II).	33
Figura 26	Esquema de los complejos macrocíclicos simétricos obtenidos con iones 3d.	37
Figura 27	Esquema de los complejos macrocíclicos simétricos obtenidos con iones 4f.	39
Figura 28	Espectros EDXS de los complejos simétricos con iones metálicos 4f. a) $[\text{EuL}^3\text{H}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$, (10) ; b) $[\text{DyL}^3\text{H}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$, (13) ; c) $[\text{YbL}^3\text{H}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$, (16) .	41
Figura 29	Esquema de los ligandos hemicíclicos [2+1].	41
Figura 30	Esquema de los complejos macrocíclicos homonucleares asimétricos.	43
Figura 31	Esquema de los complejos macrocíclicos simétricos obtenidos con iones 3d. En los complejos de Zn^{II} se han omitido las moléculas de agua.	54
Figura 32	Esquema de los complejos macrocíclicos simétricos con centros 4f. Aniones y moléculas de agua han sido omitidas.	55
Figura 33 ^a	Espectro FTIR del complejo macrocíclico simétrico homodinuclear de cobre(II) con 1,3-diaminopropano, $[\text{Cu}_2\text{L}^2\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_2$, (6) .	57
Figura 33 ^b	Espectro FTIR del complejo macrocíclico simétrico homodinuclear de cobre(II) con <i>o</i> -fenilendiamina, $[\text{Cu}_2\text{L}^4\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_2$ (8) .	58
Figura 33 ^c	Espectro FTIR del complejo macrocíclico simétrico mononuclear de europio(III) con 1,3-diaminopropano, $[\text{EuL}^2\text{H}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$ (10) .	58
Figura 34	Esquema de los ligandos hemicíclicos [2+1].	60
Figura 35	Espectro FTIR del complejo asimétrico $[\text{Cu}_2\text{L}^5\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_2$, (21) .	61
Figura 36	Esquema propuesto para el complejo heteronuclear asimétrico 3d-4f (30) .	63
Figura 37	Esquema propuesto para el complejo heteronuclear asimétrico 3d-4f (30) , basado en la información del espectro de masas.	64

Figura 38	Espectros de absorción (a) y emisión (c) de los complejos macrocíclicos simétricos de Zn ^{II} y espectros de absorción (b) y emisión (d) de los complejos macrocíclicos simétricos de Cu ^{II} .	66
Figura 39	Espectros de absorción (a) y emisión (c) de los complejos macrocíclicos asimétricos de Zn ^{II} y espectros de absorción (b) y emisión (d) de los complejos macrocíclicos asimétricos de Cu ^{II} .	68
Figura 40	Espectros de emisión de los complejos de cinc(II) simétricos con etilendiamina (1) , <i>o</i> -fenilendiamina (4) , y asimétrico con etilendiamina y <i>o</i> -fenilendiamina (18) .	70
Figura 41	Espectros de absorción y emisión de los complejos de europio(III), (9) , (10) y (11) .	74
Figura 42	Espectros de absorción y emisión de los complejos simétricos con <i>o</i> -fenilendiamina, con centros de europio(III) (11) , disprosio (14) e yterbio (17) .	75
Figura 43	Espectro de emisión en estado sólido a temperatura ambiente del complejo (9) , [EuL ¹ H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O).	79
Figura 44	Espectro de emisión en estado sólido a temperatura ambiente del complejo (10) , [EuL ² H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O).	79
Figura 45	Espectro de emisión en estado sólido a temperatura ambiente del complejo (15) , [YbL ¹ H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O).	80
Figura 46	Esquema de intercalación para obtener el precursor de potasio y los compositos basados en complejos macrocíclicos.	83
Figura 47	Espectros FTIR (izquierda) y difractogramas de rayos-X (derecha) para la fase MnPS ₃ (rojo) y el precursor de potasio K _{0,4} Mn _{0,8} PS ₃ ·xH ₂ O (negro).	85
Figura 48	Espectro FTIR del composito {[Cu ₂ L ¹] _{0,07} K _{0,26} Mn _{0,8} PS ₃ } (d) .	87
Figura 49	Celda unitaria; vista en dirección del eje β . β es el ángulo formado entre los ejes <i>a</i> y <i>c</i> .	89
Figura 50	Dimensiones del complejo de [Cu ₂ L ³] ²⁺ . Hidrógenos, aniones y moléculas de agua se han omitido para mejor claridad del esquema.	90
Figura 51	Distancias entre los átomos de azufre de la superficie de la lámina.	90

Figura 52	Distancia entre los centros de cobre en el complejo $[\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	91
Figura 53	Esquema de la interacción entre los centros metálicos del complejo (verde) y los átomos de azufre de la lámina (amarillo). El ligando macrocíclico del complejo ha sido omitido para mayor claridad del esquema.	92
Figura 54	Micrografía obtenida por SEM-EDX para $\{[\text{Cu}_2\text{L}^1]_{0,07}\text{K}_{0,26}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\}$ (d).	92
Figura 55	Susceptibilidad, χ_M , en función de la temperatura de la fase MnPS_3 .	98
Figura 56	Dependencia con la temperatura del producto de la susceptibilidad por la temperatura, para la fase MnPS_3 .	98
Figura 57	Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para la fase MnPS_3 .	99
Figura 58	Dependencia de la susceptibilidad con la temperatura para el precursor de potasio, $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.	100
Figura 59	$\chi_M T$ vs T de la fase pura MnPS_3 y del precursor de potasio $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$.	100
Figura 60	Gráfica del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura de la fase de potasio, $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.	101
Figura 61	Esquema explicativo del fenómeno magnético intralaminar presente en la fase laminar MnPS_3 ; a la izquierda la disposición laminar de los iones Mn^{II} , y de los correspondientes dipolos magnéticos; a la derecha el espaciado interlaminar donde se alojarán los cationes huéspedes de potasio.	102
Figura 62	Esquema explicativo de los modelos del fenómeno magnético presente en la fase $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.	103
Figura 63	Gráficas $\chi_M T$ vs T de los compositos $[\text{Zn}_2\text{L}^1]_{0,02}\text{K}_{0,36}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (izquierda), $[\text{Zn}_2\text{L}^5]_{0,04}\text{K}_{0,32}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (centro) y $[\text{Zn}_2\text{L}^4]_{0,02}\text{K}_{0,36}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (derecha), con ligandos macrocíclicos simétricos con etilendiamina, asimétrico etilendiamina y α -fenilendiamina, y simétrico con α -fenilendiamina respectivamente.	104

Figura 64	Gráfica $\chi_M T$ vs T del compuesto $[Zn_2L^5]_{0,04}K_{0,32}Mn_{0,8}PS_3$ a diferentes campos magnéticos externos.	105
Figura 65	Gráficas $\chi_M T$ vs T de los compuestos $[Cu_2L^1]_{0,07}K_{0,26}Mn_{0,8}PS_3$ (izquierda), $[Cu_2L^5]_{0,08}K_{0,24}Mn_{0,8}PS_3$ (centro) y $[Cu_2L^4]_{0,07}K_{0,26}Mn_{0,8}PS_3$ (derecha), con ligandos simétricos de etilendiamina, asimétrico etilendiamina y <i>o</i> -fenilendiamina, y simétrico con <i>o</i> -fenilendiamina respectivamente.	105
Figura 66	Comparación de las gráficas $\chi_M T$ de los compuestos obtenidos con complejos macrocíclicos con centros de cinc(II) y con centros de cobre(II). A la izquierda $[Zn_2L^1]_{0,02}K_{0,36}Mn_{0,8}PS_3$ (a') y $[Cu_2L^1]_{0,07}K_{0,26}Mn_{0,8}PS_3$ (d). A la derecha $[Zn_2L^5]_{0,04}K_{0,32}Mn_{0,8}PS_3$ (c) y $[Cu_2L^5]_{0,08}K_{0,26}Mn_{0,8}PS_3$ (f).	106
Figura 67	χ' vs T (izquierda) y χ'' vs T (derecha) de $[Zn_2L^4]_{0,02}K_{0,36}Mn_{0,8}PS_3$ (b), ligando simétrico con <i>o</i> -fenilendiamina.	108
Figura 68	Gráficas de χ_M' vs T (izquierda) y χ_M'' vs T (derecha) de $[Cu_2L^5]_{0,08}K_{0,24}Mn_{0,8}PS_3$ (f), ligando asimétrico con etilendiamina y <i>o</i> -fenilendiamina.	109
Figura 69	Espectros EPR de la fase $MnPS_3$ a diferentes temperaturas.	110
Figura 70	Espectros EPR de la fase $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot xH_2O$ a diferentes temperaturas.	110
Figura 71	Espectros EPR obtenidos del compuesto $[Zn_2L^5]_{0,04}K_{0,32}Mn_{0,8}PS_3$ (c) a diferentes temperaturas.	111
Figura 72	Espectros EPR obtenidos del compuesto $[Cu_2L^5]_{0,08}K_{0,24}Mn_{0,8}PS_3$ (f) a diferentes temperaturas.	112
Figura 73	Espectros EPR de la fase precursora de potasio, $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot xH_2O$ y los compuestos $[Zn_2L^5]_{0,04}K_{0,32}Mn_{0,8}PS_3$ (c) y $[Cu_2L^5]_{0,08}K_{0,24}Mn_{0,8}PS_3$ (f) a 20 K.	112
Figura 74	Espectros EPR de la fase $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ a 3,7 K, experimental (negro) y simulado (rojo).	
Figura 75	Espectro EDXS de la fase precursora de potasio, $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot xH_2O$.	114

Figura 76	Espectro EDXS de la fase bimetálica de cobre(II), $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$.	115
Figura 77	Espectro EDXS de la fase bimetálica de cinc(II), $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$.	115
Figura 78	Espectros FTIR de la fase prístina, MnPS_3 , precursor de potasio, $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, y las fases bimetálicas, $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$.	116
Figura 79	Difractogramas de la fase prístina, MnPS_3 , precursor de potasio, $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, y las fases bimetálicas obtenidas, $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$. La zona de 15-60° fue ampliada debido a la baja intensidad de los máximos en ésta zona.	118
Figura 80	Esquema de la secuencia de reacciones para la obtención de las fases bimetálicas. Las esferas rojas corresponden a los iones potasio intercalados, las blancas a las vacancias generadas, y las esferas azules al catión(II) insertado (M^{II} : Cu^{II} ó Zn^{II}). Las moléculas de agua han sido omitidas para mejor claridad del esquema.	120
Figura 81	Espectro de reflectancia difusa de las fases: MnPS_3 , $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$.	121
Figura 82	Gráficas del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura (izquierda) y del producto de la susceptibilidad por la temperatura en función de la temperatura (derecha) de las fases MnPS_3 , $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$.	123
Figura 83	Curvas de la primera derivada del producto $\chi_M T$ vs T de la fase prístina MnPS_3 (izquierda), $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ (centro) y $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ (derecha)	124
Figura 84	Dependencia térmica de la susceptibilidad magnética de las fases $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{PS}_3$; mediciones hechas sobre monocristal.	125

Figura 85	Gráfica de la susceptibilidad en función de la temperatura de la fase MnPS_3 , $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$.	126
Figura 86	Gráficas de magnetización en función del campo magnético aplicado, y la primera derivada de las mismas, para la fase MnPS_3 .	127
Figura 87	H_{SF} en función de la temperatura para la fase MnPS_3 .	129
Figura 88	Gráficas de magnetización en función del campo magnético aplicado, y la primera derivada de las mismas, para la fase $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$.	129
Figura 89	Gráficas de magnetización en función del campo magnético aplicado, y la primera derivada de las mismas para la fase $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$.	130
Figura 90	Magnetización en función de campo magnético aplicado a 3 K para la fase prístina, MnPS_3 , y las fases bimetálicas $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$.	131
Figura 91	Dependencia de la susceptibilidad en fase y fuera de fase con la temperatura de $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$. Datos a diferentes valores de frecuencia. "Drive field" 3 Oe.	132
Figura 92	Dependencia de la susceptibilidad en fase y fuera de fase con la temperatura de $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$. Datos a diferentes valores de frecuencia. "Drive field" 3 Oe.	133

Lista de tablas

Tabla 1	Parámetros de celda de las diferentes fases laminares	2
Tabla 2	Resultados de AE y AA de los complejos macrocíclicos simétricos.	38
Tabla 3	Resultados de análisis elemental de los complejos mononucleares simétricos, con iones 4f.	40
Tabla 4	Resultados de los análisis de ligandos hemicíclicos.	42
Tabla 5	Resultados de AE y AA de los complejos homonucleares con iones 3d.	44
Tabla 6	Resultados de la caracterización de los complejos hemicíclicos mononucleares de Zn ^{II} .	45
Tabla 7	Resultados de la caracterización de especies heteronucleares.	46
Tabla 8	Resultados de EDXS obtenidos para el precursor de potasio (K _{0,4} Mn _{0,8} PS ₃ ·xH ₂ O).	47
Tabla 9	Espectros de absorción y emisión de los complejos macrocíclicos simétricos homonucleares de Cu ^{II} y Zn ^{II} .	71
Tabla 10	Espectros de absorción y emisión de los complejos macrocíclicos asimétricos homonucleares de Cu ^{II} y Zn ^{II} .	72
Tabla 11	Espectros de absorción y emisión de los complejos macrocíclicos con centros metálicos 4f (excitación con longitud de onda de 350 nm).	76
Tabla 12	Propiedades ópticas de los complejos con el ligando macrocíclico simétrico derivado de etilendiamina.	77
Tabla 13	Propiedades ópticas de complejos con el ligando macrocíclico simétrico derivado de diaminopropano.	77
Tabla 14	Propiedades ópticas de complejos con el ligando macrocíclico simétrico derivado de <i>o</i> -fenilendiamina.	78
Tabla 15	Valores del momento magnético efectivo calculado por la fórmula de "spin only" y experimental de los complejos en estudio.	81
Tabla 16	Posición (2θ°) de la familia de planos 00l para la fase inicial y precursor de potasio.	86
Tabla 17	Parámetros de la celda unitaria para la fase pura y el precursor de potasio.	86

Tabla 18	Posición de los máximos ($2\theta^\circ$) asociados a la familia de planos 00/ para el composito $\{[\text{Cu}_2\text{L}^1]_{0,07}\text{K}_{0,26}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\}$ y la fase precursora.	88
Tabla 19	Parámetros de la celda unitaria para el composito $\{[\text{Cu}_2\text{L}^1]_{0,07}\text{K}_{0,26}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\}$.	88
Tabla 20	Estequiometrías obtenidas para los compositos con macrociclos de cobre(II) y cinc(II).	93
Tabla 21	Valores de la energía del borde de absorción para las fases laminares.	95
Tabla 22	Intercalación en MnPS_3 con complejos de cinc(II) y manganeso(III) (LH_2 : ligando derivado de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarbaldéhidó y o-fenilendiamina).	96
Tabla 23	Posición de los máximos de la magnetización espontánea.	107
Tabla 24	Parámetros de la celda unitaria de las fases bimetálicas obtenidas.	119
Tabla 25	Radio iónico de los iones en geometría octaédrica.	119
Tabla 26	Valores del "GAP" de energía de las fases en estudio.	121
Tabla 27	Valores de la constante de Weiss (θ) para las fases en estudio.	123

Resumen

Se estudiaron complejos macrocíclicos con ligandos [2+2] derivados de 2-hidroxi-5-metil-1,3-benzenodicaldehido y di-aminas alifáticas y aromáticas, y con distintos centros metálicos, Cu^{II}, Zn^{II}, Eu^{III}, Dy^{III} e Yb^{III}. Estos complejos fueron intercalados en la fase MnPS₃ y sus compositos fueron caracterizados por métodos espectroscópicos y magnéticos.

Los estudios ópticos se centraron en espectroscopia UV-visible de absorción y emisión. Los complejos de Zn^{II} con aminas aromáticas presentan un mayor rendimiento cuántico que los complejos con aminas alifáticas, con la banda de emisión a mayores longitudes de onda ($\lambda = 500$ nm), que las de complejos con aminas alifáticas ($\lambda = 430-480$ nm). Por otra parte, los centros de Cu^{II} reducen la emisión, a diferencia de los centros de Zn^{II}. Para los complejos con iones de metales de transición la emisión observada corresponde a una emisión intraligando. Para los complejos con iones lantánidos y macrociclos derivados de aminas alifáticas es posible observar la emisión del ion metálico; no así para el complejo macrocíclico, derivado de la 1,2-fenilendiamina, cuya emisión es mas intensa y solapa la del ion lantánido.

La energía del borde de absorción de los espectros de reflectancia difusa de los compositos intercalados con complejos macrocíclicos de iones de metales de transición presenta una relación inversa con la cantidad de complejo intercalado. En cuanto a las propiedades magnéticas, se logró determinar a través de susceptibilidad *dc* que los compositos derivados de complejos con centros paramagnéticos de Cu^{II} presentan dos máximos de magnetización espontánea en 13 y 27 K, a diferencia de los compositos derivados de complejos con centros diamagnéticos de Zn^{II}, los cuales presentan un máximo asimétrico cerca de los 30 K. Los datos de susceptibilidad *ac* permitieron asignar estos resultados a fenómenos de "spin canting" en las fases.

Además, se prepararon, por una reacción asistida por microondas, fases bimetálicas M_{0,2}Mn_{0,8}PS₃·0,25H₂O (M = Zn^{II} y Cu^{II}), donde se destaca la primera fase bimetálica de la familia MPS₃ que contiene centros de Cu^{II}.

Abstract

Complexes with [2+2] macrocyclic ligands, derived from 2-hydroxy-5-methyl-1,3-benzenedicarbaldehyde and aliphatic or aromatic amines, and different metallic centers, Cu^{II}, Zn^{II}, Eu^{III}, Dy^{III} and Yb^{III} have been studied. These complexes were intercalated in the MnPS₃ phase, and their composites were characterized by spectroscopic and magnetic methods.

The optical studies were centered on UV-visible absorption and emission spectroscopy. The Zn^{II} complexes with aromatic amines have a higher quantum yield and their emission band is at higher wavelengths than for the ones derived from aliphatic amines. On the other hand, Cu^{II} centers reduce the emission of the complexes, in contrast to those with Zn^{II} centers. In both cases the origin of the emission is intraligand. The solid state spectra of the complexes with lanthanide ions and macrocyclic ligands, derived from aliphatic amines, show the lanthanide center emission. In the complexes derived from aromatic amine the emission of the ligand is so intense that it superimposes over the lanthanide ion emission.

The energy of the absorption edge in the diffuse reflectance spectra of the intercalated composites with the complexes of the studied transition metal ions shows an inverse relationship with the amount of intercalated complex. For the Cu^{II} derived composites the magnetic properties obtained from the *dc* susceptibility data, show two maxima of magnetization at 11 and 27K. In contrast, the Zn^{II} derived composites present only one asymmetric maximum at 30 K. The *ac* susceptibility data allow to infer that these results correspond to a spin canting phenomenon.

In addition, M_{0.2}Mn_{0.8}PS₃·0.25H₂O (M = Zn^{II} y Cu^{II}) bimetallic phases were obtained by a microwave assisted reaction. It is important to remark that the first Cu^{II} bimetallic phase of the MPS₃ family was obtained by this method.

1. Revisión Bibliográfica.

Tanto para los grupos de investigación enfocados en la química de coordinación como en ciencia de materiales, los compuestos laminares han sido de gran interés. Esto se debe a las propiedades anisotrópicas que presentan ¹, y a que estas pueden ser modificadas por reacciones de intercalación ^{2,3}. Existen diferentes tipos de compuestos laminares, como lo son el sulfuro de molibdeno ⁴⁻⁶, hidróxidos dobles laminares ⁷⁻¹⁰, tiosulfatos de metales de transición ^{2,11-13}, entre otros ¹⁴⁻¹⁶.

Uno de los compuestos laminares más conocidos es el grafito, el cual corresponde a una de las formas alotrópicas del carbono ¹⁶. Las láminas de grafito están formadas por átomos de carbono dispuestos en un arreglo hexagonal. De este compuesto laminar deriva el grafeno, el cuál corresponde a una lámina individual de grafito, y es considerado el material más delgado del mundo, ya que tiene sólo un átomo de espesor ^{15,16}. Uno de los métodos de obtención de grafeno es mediante la exfoliación de grafito ¹⁵. Éstos compuestos son de gran interés, y en los últimos años han recibido gran atención, ya que de aquí derivan los nanotubos de carbono ^{17,18}, compuestos de alto impacto tecnológico e interés científico.

Los hidróxidos dobles corresponden a minerales naturales o sintéticos, donde las láminas formadas por metales de transición coordinados a través de iones hidróxidos presentan una carga positiva, la cual es compensada por la presencia de aniones en la interlámina ¹⁰. Estos compuestos reciben gran atención en bioquímica, debido a que la mayoría de las biomoléculas presentan una carga negativa, siendo posible su intercalación en este tipo de fases ¹⁰. Este tipo de materiales, al enlazar iones de metales de transición a través de los iones hidróxidos, pueden llegar a presentar además interesantes propiedades magnéticas ^{7,9,19,20}.

El sulfuro de molibdeno ⁵ también es un compuesto laminar, con una estructura análoga al grafito, el cual recibe gran atención debido a sus potenciales aplicaciones. El espesor de las láminas de MoS₂ es de tres átomos, que correspondería a un átomo de molibdeno entre dos átomos de azufre; estas láminas interactúan entre sí por fuerzas de van der Waals.

Debido a la similitud estructural con el grafito, también se pueden obtener láminas individuales, o composites de solo un par de láminas, compuestos denominados nanoestructuras tipo grafeno. Se ha demostrado que las propiedades de estas nanoestructuras difieren de las propiedades de la fase macroscópica, lo que se atribuye al menor número de láminas que forman el composite. Similares son las propiedades de TaS₂ ⁴.

Entre los diversos compuestos laminares, la familia de tiofosfatos de metales de transición MPX₃ (donde M corresponde a un ion de un metal de transición como lo son Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Zn^{II}, Cd^{II}; y X corresponde a un elemento del grupo VI A del sistema periódico: selenio o azufre) es un conjunto de fases que aparte de ser conocidas por su carácter semiconductor ²¹⁻²³, presentan interesantes propiedades magnéticas ^{3,24,25}. Es una familia isoestructural, ya que todas las fases cristalizan en una simetría C2/m y presentan similares parámetros de celda, los cuales están detallados en la tabla 1 ^{22,26,27}.

Tabla 1. Parámetros de celda de las diferentes fases laminares

	MnPS ₃ ²⁶	FePS ₃ ²⁶	CoPS ₃ ²⁶	NiPS ₃ ²⁶	ZnPS ₃ ²⁷	CdPS ₃ ²⁶
<i>a</i> (Å)	6,077	5,947	5,901	5,812	5,972	6,218
<i>b</i> (Å)	10,524	10,300	10,222	10,070	10,342	10,763
<i>c</i> (Å)	6,796	6,722	6,658	6,632	6,756	6,867
<i>β</i> (°)	107,35	107,16	107,17	106,98	107,14	107,58

Las láminas de los compuestos de la familia MPS₃ están constituidas por iones M^{II} coordinados a través de ligandos P₂S₆²⁻, y éstas interactúan entre sí por fuerzas de van der Waals; interacción débil que permite realizar diferentes reacciones de intercalación ^{28,29}. Para esta familia de compuestos existen diversos métodos para llevar a cabo la intercalación, mediante los cuales se ha logrado intercalar una amplia gama de especies químicas, tales como cationes monovalentes ³⁰, especies orgánicas ³¹⁻³³, compuestos

organometálicos ^{12,34,35}, polímeros ³⁶, aminoácidos ³⁷, complejos macrocíclicos ^{25,38-42}, entre otros ^{29,43}.

Una reacción de intercalación corresponde a la inserción de una especie química en el espacio interlaminar, como se muestra en el siguiente esquema:

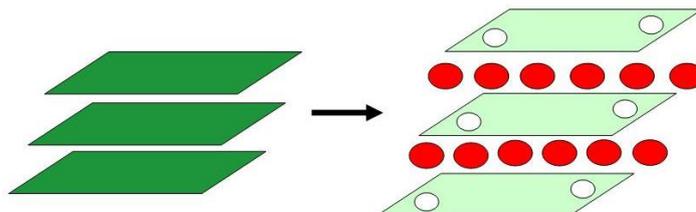


Figura 1. Esquema de intercalación de especies catiónicas, donde las láminas corresponden al anfitrión MPX_3 ; las esferas rojas a la especie química intercalada y las esferas blancas las vacancias generadas en las láminas.

Dentro de la familia MPS_3 , la fase de manganeso(II) es una de las que ha recibido mayor atención debido al interesante cambio en las propiedades magnéticas, que se ha observado luego de la intercalación de monocaciones ^{2,3,12,28,34,44,45}. Cuando se intercalan iones K^+ se obtiene una fase que además de presentar interesantes fenómenos magnéticos, es útil para posteriores reacciones de intercalación, debido a que los iones intercalados en el espacio interlaminar tienen una débil interacción con la red anfitriona ²⁸. Es así como es posible obtener nuevos materiales multifuncionales, reemplazando los iones potasio por diferentes huéspedes de mayor tamaño, como complejos con ligandos macrocíclicos o bases de Schiff ^{25,38-41}. Son los complejos macrocíclicos y los compositos derivados de su intercalación en la fase $MnPS_3$ los que son de interés para la presente investigación.

1.1. Fase laminar $MnPS_3$ y sus compuestos de intercalación.

La primera fase MPS_3 fue obtenida por Friedel en el año 1894, quien obtuvo la fase $FePS_3$ ^{29,46}. Sin embargo, los estudios más acabados de las fases fueron publicados del año 1970 en adelante por los grupos de Klingen,

Brec y Clement ^{2,11,12,47}. Las fases MPS_3 han sido obtenidas principalmente por método cerámico ^{11,48}, pero también es posible obtenerlas por síntesis en solución ⁴⁹. El método cerámico es una vía eficiente para la obtención de las fases, debido a su alto rendimiento y excelente cristalinidad de los productos, pero cuya síntesis requiere de altas temperaturas, y días o semanas de reacción ^{11,48}. La síntesis en solución es un método que además del bajo rendimiento, requiere de precursores que son de difícil acceso, ya que son especies explosivas. También se ha informado la obtención de las fases por síntesis asistida por radiación microondas, pero para esto además del equipo de microondas es necesario un dispositivo llamado ampolla de Dewar, dispositivo donde se realiza la síntesis ⁵⁰.

La síntesis por método cerámico corresponde a la mezcla de los elementos pulverizados, sellados en ampollas de cuarzo en atmósfera inerte, llevadas a altas temperaturas por períodos de días ^{11,48}. Al realizar esta metodología en un horno con temperatura única, se obtiene como producto un sólido policristalino. Pero también se puede utilizar un horno con dos temperaturas, donde la gradiente de temperatura se utiliza para realizar transporte en fase vapor, y obtener como producto monocristales ^{51,52}. Es gracias a la obtención de monocristales por este método que fue posible la determinación de la estructura de estas fases laminares. Este estudio fue realizado por Brec y *col.*, y en el se estableció que la familia MPS_3 corresponde a un conjunto isoestructural de fases laminares, que cristaliza en una simetría $C2/m$. Las láminas están constituidas por iones de M^{II} coordinados a través de ligandos $P_2S_6^{2-}$, donde los iones M^{II} presentan un entorno octaédrico formado por seis átomos de azufre provenientes de los grupos $P_2S_6^{2-}$. En la figura 2 se muestra el entorno octaédrico de los centros metálicos, y la distancia interlaminar de la fase, en específico para la fase de manganeso(II) ²⁶:

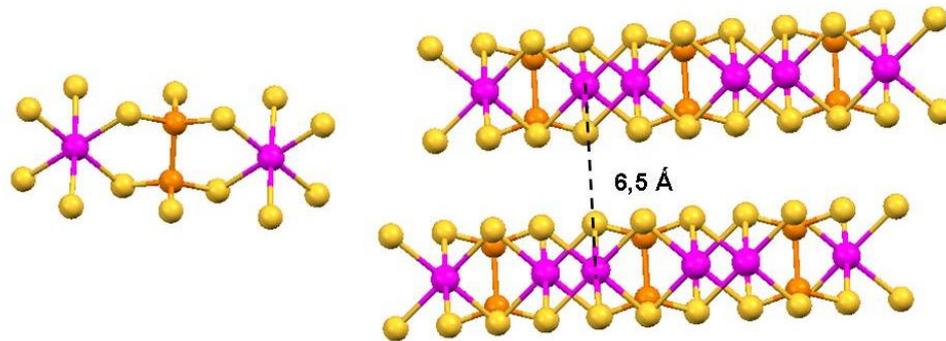


Fig. 2: Entorno octaédrico de los centros metálicos, y disposición laminar de la fase MnPS_3 con la distancia interlaminar. (Mn: lila, P: naranja y S: amarillo).

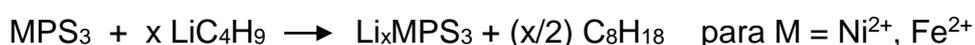
Las láminas así formadas interactúan entre sí a través de fuerzas de van der Waals ^{28,29}, generando un sistema laminar, con una distancia entre las láminas de 6,5 Å, donde es viable realizar reacciones de intercalación.

Existen diversos métodos que se pueden utilizar en las reacciones de intercalación, los cuales dependen principalmente de la especie a intercalar y las propiedades que se desean estudiar. A continuación se detallarán algunas reacciones de intercalación.

a) Intercalación por donación de electrones

Esta metodología consiste en la reducción de la matriz anfitriona y la oxidación de la especie huésped. Para lograr este objetivo, existen dos alternativas:

1) La reacción directa de la fase prístina con el huésped catiónico a intercalar, como lo es en el caso de la intercalación de litio en la fase de níquel o hierro ²⁹.



2) Intercalación electroquímica, proceso que utiliza una celda donde el anfitrión actúa como cátodo, y el huésped como ánodo; otra opción utilizada para la intercalación de litio en la fase de níquel ².



Este tipo de fases son potenciales baterías recargables ⁵³.

b) Intercalación por exfoliación

En este proceso de intercalación, la fase anfitriona expande sobre el máximo su espacio interlaminar, quedando como láminas independientes, y a medida que ocurre la intercalación, las láminas se vuelven a apilar, formando así el composito final. Este tipo de intercalación fue informado por Yang *y col.* ³⁶, utilizando la fase de cadmio(II), CdPS₃, como anfitrión. Estos autores observaron a través de medidas de difracción de rayos-X que la fase en el proceso de intercalación produce láminas independientes bidimensionales, las cuales son reapiladas. Mediante este proceso lograron la intercalación de diferentes polímeros, como polietilenglicol, polivinilpirrolidona, polietilenimina y polímero de ácido acrílico ³⁶.

c) Intercalación por intercambio de iones

En esta metodología, el huésped a intercalar corresponde a una especie catiónica, la cual al ingresar al espacio interlaminar, genera una remoción parcial de iones M²⁺ del anfitrión laminar, con el fin de mantener la electroneutralidad del composito final ^{34,47}.



G = Cs⁺, Rb⁺, K⁺, (C₂H₅)₄N⁺, pyH⁺.

Ésta metodología ha sido muy utilizada, debido a los interesantes cambios en las propiedades que se ha observado luego de la generación de

vacancias en las láminas ^{3,30,34,54,55}. Gran interés también recibió este fenómeno debido a que no era claro si las vacancias generadas estaban ordenadas o distribuidas al azar en las láminas. Fue en el año 1985 cuando Evans y *col.* demostraron por un estudio de difracción de neutrones, que las vacancias no estaban al azar, sino en posiciones específicas, generando así una red de vacancias a lo largo de las láminas ^{54,55}.

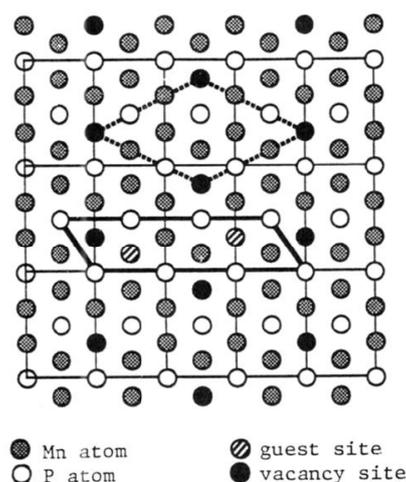


Fig. 3. Esquema de distribución de vacancias ⁵⁴.

Cuando se intercalan iones potasio se obtiene el precursor de potasio $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$, el cual es de gran interés debido a que se demostró que los iones potasio intercalados en el espacio interlaminar tienen una débil interacción con la fase anfitriona²⁸, y pueden ser intercambiados por diferentes cationes. Así se obtiene un precursor útil para posteriores reacciones de intercalación, proceso denominado "Transferencia Catiónica".

d) Intercalación por transferencia catiónica.

En esta metodología, a diferencia de las descritas anteriormente, se parte de una fase ya intercalada y no de una fase prístina. El proceso de transferencia catiónica consiste en un reemplazo de huéspedes, donde los cationes monovalentes previamente intercalados, son removidos por el ingreso de cationes de mayor tamaño. Así se han logrado intercalar diferentes especies tales como complejos macrocíclicos de Zn^{II} y Mn^{III} ,

complejos de Cr^{II} y Ru^{II} con ligandos quelantes, y especies organometálicas de Co^{II} y Fe^{II} ^{13,25,41,48,56}.



Con ésta metodología se ha logrado la intercalación de especies que por reacción directa no se había logrado. Esta reacción tradicionalmente se lleva a cabo por agitación constante a temperatura ambiente, por periodos que pueden demorar días o semanas ^{25,41,48}. En los últimos años Spodine y *col.* demostraron, utilizando un complejo homodinuclear de zinc(II) como huésped, que es posible utilizar radiación microondas para poder llevar a cabo esta segunda etapa de intercalación, logrando reducir los largos tiempos de reacción a solo 12 minutos ²⁵. Un factor importante a destacar de este trabajo es la similar estequiometría de los compositos obtenidos, tanto por el método tradicional (agitación continua a temperatura ambiente por dos semanas), como por síntesis asistida por microondas (solución irradiada durante 12 min. con una potencia de 800 W). Esto confirma que la síntesis asistida por microondas es una ruta viable y eficiente para la obtención de nuevos materiales.

1.1.1. Propiedades ópticas de la fase laminar y sus intercalados.

Las propiedades ópticas de la fase laminar se estudiaron por medidas de reflectancia difusa en estado sólido, técnica que permite determinar el "GAP" de energía de estos semiconductores ⁵⁷⁻⁵⁹. La brecha de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción de un sólido extendido es denominado "GAP" de energía, y según el valor de los diferentes materiales se clasifican en conductores, semiconductores (los que presentan valores de "GAP" entre 0 - 4 eV) o aislantes (materiales con valores de "GAP" superiores a 4 eV) ⁶⁰. Los tiofosfatos de metales de transición son clasificados como semiconductores, ya que en literatura se informan los siguientes valores de "GAP" para las fases prístinas: MnPS₃, 2,5 eV ²⁵;

FePS₃, 1,5 eV ^{2,61}; CoPS₃ 1,4 eV ^{2,61}; NiPS₃, 1,6 eV ^{2,61}; ZnPS₃, 3,4 eV ⁶¹;
CdPS₃, 3,5 eV ².

Gracias a numerosos estudios tanto experimentales como teóricos ^{2,22,23,61}, hoy existe una detallada descripción de la naturaleza de las bandas correspondientes a la fases laminares. Para realizar los estudios se han utilizado dos modelos teóricos, los cuales se diferencian entre sí en la naturaleza de los enlaces que se consideran como responsables de la formación de la lámina.

El primer modelo, considera a la lámina formada por iones Mn^{II} coordinados a través de puentes P₂S₆ ^{4,45}. Con éste modelo se llegó a la conclusión que, en la fase MnPS₃, la banda de valencia está formada por orbitales enlazantes P-P, orbitales libres S-3p, y orbitales enlazantes P-S, mientras que la banda de conducción está formada por orbitales antienlazantes del tipo P-P 3pz* y S 3pz*. Y los niveles de energía correspondientes al centro metálico estarían entre éstas dos bandas ^{22,29} (Fig. 4).

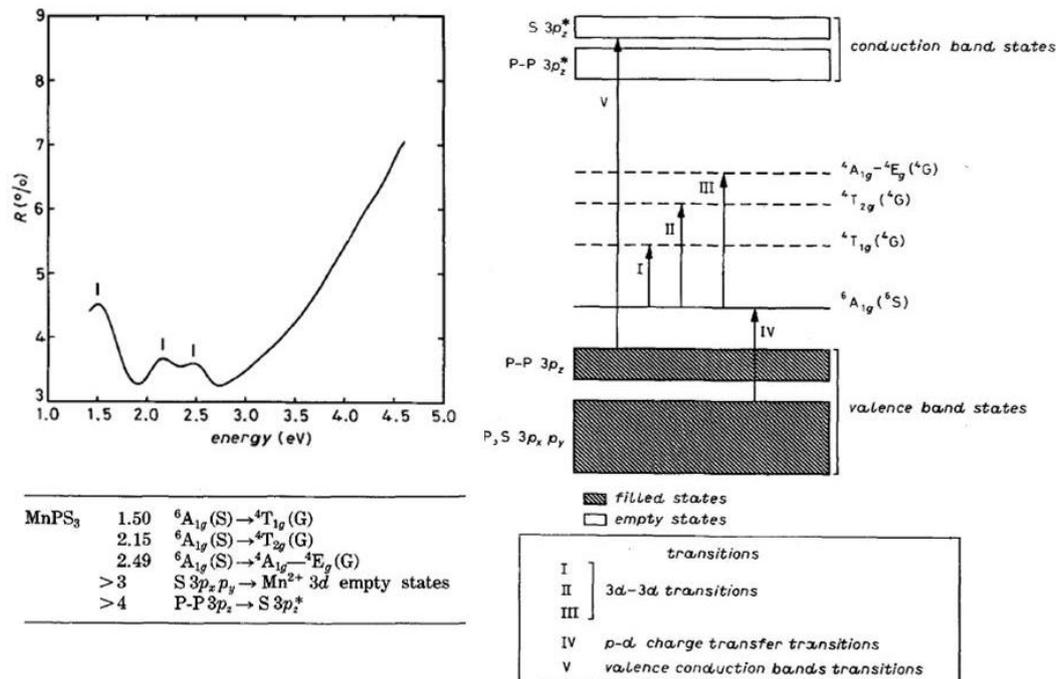


Fig.4: Espectro de reflectancia de la fase MnPS₃ (izquierda), y el diagrama de las transiciones correspondientes (derecha) ²².

En la figura 4 se puede ver un resumen del trabajo teórico-experimental realizado por Grasso y *col.*, quienes realizaron estudios en monocristales alineados, determinando un valor del borde de absorción (“GAP”) para la fase de manganeso(II) de 3,0 eV. Un esquema similar también había sido informado por Khumalo y Hughes ⁶².

Al utilizar un modelo el cual considera enlaces covalentes en las láminas, informado por Mercier y *col.* al estudiar las fases de Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II} y Cd^{II}, se postuló un diagrama general de bandas para las fases MPS₃ ²³.

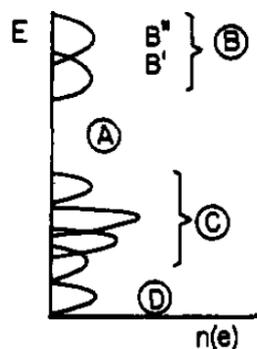


Fig. 5. Diagrama general de bandas para la familia MPS_3 ²³.

El estudio de Mercier y *col.* logró determinar que las bandas de la familia MPS_3 , presentan una serie de aspectos en común. En el diagrama se puede ver el "GAP" de energía **A**, el cual puede variar dependiendo de la fase. La banda de valencia presenta principalmente dos niveles de energía, **C** y **D**, siendo **C** una región predominantemente del metal, y **D** la región correspondiente a los enlaces tiofosfato, P-S. La banda de conducción **B** también está formada por dos niveles de energía, **B'** y **B''**, siendo **B'** correspondiente a los niveles p y s del metal, y **B''** el nivel de energía correspondiente a los niveles antienlazantes P-P y P-S ²³.

Al analizar los modelos, se puede ver que la naturaleza del metal de transición presente juega un rol importante en las propiedades espectroscópicas de las fases laminares, ya que los niveles de energía correspondientes a los orbitales del metal se relacionan con la banda de valencia del compuesto.

Luego de realizada la intercalación, se ha demostrado que el "GAP" de energía varía. Así lo demostró Spodine y *col.*, quienes realizaron un seguimiento del carácter semiconductor de las fases de manganeso(II) y cadmio(II), luego de la intercalación de iones potasio, y de la posterior intercalación de un complejo macrocíclico homodinuclear de zinc(II) y mononuclear de manganeso(III) ^{25,41}.

También se ha demostrado que luego de intercalar un complejo de rutenio(II) en la fase de manganeso(II) se ve un corrimiento del borde de

absorción de los compositos intercalados en comparación a la fase pura, trabajo informado por Clement ⁴⁸ quién presenta los espectros de absorción de los compositos obtenidos, $\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]_{0,15}[\text{K}]_{0,1}[\text{H}_2\text{O}]_{1,5}$ y $\text{Mn}_{0,5}\text{PS}_3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]_{0,22}[\text{Na}]_{0,5}[\text{H}_2\text{O}]_2$.

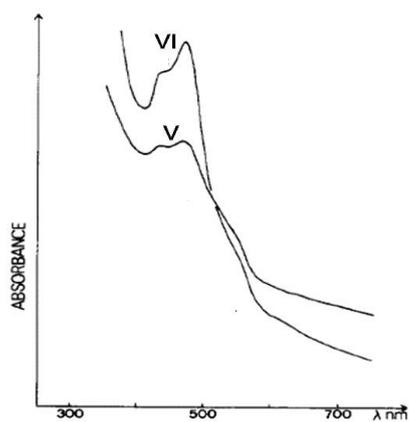


Fig. 6. Espectros de absorción de los compositos $\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]_{0,15}[\text{K}]_{0,1}[\text{H}_2\text{O}]_{1,5}$ (V), y $\text{Mn}_{0,5}\text{PS}_3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]_{0,22}[\text{Na}]_{0,5}[\text{H}_2\text{O}]_2$ (VI) ⁴⁸.

1.1.2. Propiedades magnéticas de la fase laminar MnPS_3 y sus intercalados.

La fase de manganeso(II) también ha sido caracterizada desde el punto de vista magnético. Fue en el año 1980 cuando Clement y *col.* informaron una drástica modificación en las propiedades magnéticas de la fase de manganeso(II) luego de la intercalación de especies organometálicas ³. Luego de esta publicación, muchos grupos de investigación en todo el mundo han puesto su atención en la fase de manganeso(II) y sus intercalados ^{3,25,29,34,41,51,55,63-67}. Por lo cual, con toda la información disponible, ahora se puede dar una detallada descripción de su naturaleza magnética.

Los estudios de susceptibilidad magnética de la fase MnPS_3 permitieron determinar que los iones manganeso(II) están en un estado de alto-spin, es decir, con un $S = 5/2$ ⁵¹. Estos iones paramagnéticos son los únicos responsables de los fenómenos magnéticos de la fase, por lo que es de gran importancia saber cómo estos se encuentran distribuidos en la fase en estudio. Por cuanto los dipolos magnéticos de los iones manganeso(II) se encuentran distribuidos en un arreglo hexagonal, también denominado "honeycomb lattice", (Fig. 7), la fase presenta un fenómeno antiferromagnético en dos dimensiones con una temperatura de Néel de 78 K ^{3,51,64,68}.

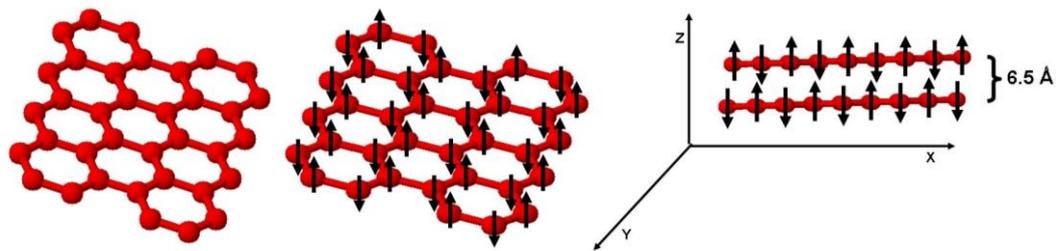


Fig. 7: Esquema explicativo del fenómeno magnético intralaminar presente en la fase laminar MnPS_3 ; a la izquierda la disposición laminar de los iones Mn^{II} , al centro la orientación de los dipolos magnéticos (flechas negras), a la derecha los ejes cristalográficos, los espaciados interlaminares donde se alojarán los cationes huéspedes de potasio y la interacción magnética interlaminar.

En la figura 7 se pueden ver los hexágonos, cuyos vértices corresponden a los iones de manganeso(II), y las flechas negras corresponderían a la orientación de los dipolos magnéticos de cada centro paramagnético. Cada dipolo resultante de los electrones no apareados del manganeso(II) interactúa con los dipolos de los correspondientes de tres cationes manganeso(II) en forma antiparalela (de forma alternada uno hacia arriba y uno hacia abajo) dando así explicación al fenómeno antiferromagnético presente en la lámina de la fase MnPS_3 . Cabe destacar que también existe una interacción interlaminar, que también es antiferromagnética, como se muestra en la parte derecha de la figura 7 ⁶⁸. Además, se ha establecido que la orientación de los dipolos magnéticos es perpendicular a las láminas del compuesto, es decir en dirección al eje cristalográfico z ⁶⁶.

Cuando los dipolos magnéticos están acoplados antiferromagnéticamente, y se aplica un campo magnético externo paralelo a la orientación de los dipolos, hay una nueva transición de fase que puede ocurrir, denominada "spin flop", la cual consiste en el cambio de orientación de los dipolos magnéticos, como se muestra en la figura 8.

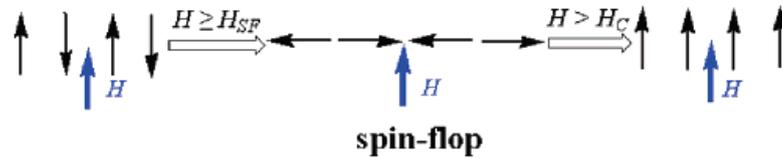


Fig. 8: Esquema del cambio de orientación de los dipolos magnéticos; fenómeno “spin flop” ⁶⁹.

Como se muestra en el esquema, cuando se aplica un campo magnético paralelo al eje de orientación de los dipolos magnéticos, hay un valor de campo crítico donde los dipolos magnéticos cambian su orientación, quedando perpendiculares al campo magnético aplicado. Este valor se denomina campo de “spin flop”, H_{SF} . Este fenómeno se estudia midiendo las curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado, a una temperatura constante, y analizando después las curvas de la primera derivada, como se muestra en la figura 9.

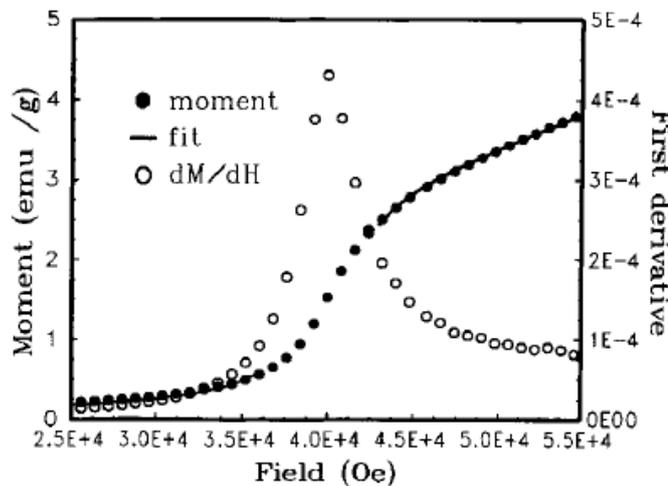


Fig. 9: Gráfica de la magnetización en función del campo magnético externo, y su primera derivada de la fase $MnPS_3$ a 5 K ⁷⁰.

En la gráfica se puede observar la curva de magnetización en función del campo magnético externo, y la primera derivada de la misma, para la fase

MnPS₃ a 5 K. La curva de magnetización presenta una forma sigmoidea, y en la primera derivada se puede identificar un máximo, comportamiento característico del fenómeno de “spin flop”. En la curva de M vs H se puede observar, que a bajo campo la fase presenta una baja respuesta, lo que se atribuye al fuerte acoplamiento antiferromagnético existente en la fase. Al ir aumentando el campo, aumenta la magnetización de la fase laminar, lo que se debe al cambio de orientación de los dipolos magnéticos, llegando a un punto de inflexión que se identifica por el máximo en la primera derivada, donde los dipolos se encuentran perpendiculares al campo magnético externo. Sobre este campo los dipolos se orientarán todos paralelos al campo magnético externo, en algunos casos llegando a una magnetización de saturación, donde todos los dipolos están paralelos al campo magnético aplicado. Como se aprecia en la figura 9, en la fase MnPS₃ con un campo magnético de 55 KOe no se observa saturación. Como se mencionó, el máximo en la primera derivada se identifica como el campo de “spin flop”, H_{SF}. El valor de H_{SF} es dependiente de la temperatura, lo que se atribuye a la agitación térmica de los dipolos. Al registrar datos a diferentes temperaturas, se puede hacer una gráfica del campo de “spin flop” en función de la temperatura, con el fin de extrapolar el H_{SF} a temperatura igual a 0 K. Para la fase MnPS₃ este valor es de 38 KOe^{63,70}.

El comportamiento antiferromagnético se observa gráficamente en los datos de susceptibilidad en función de la temperatura informados (Fig. 10), y es en éstas gráficas donde también se puede apreciar la drástica modificación de las propiedades magnéticas a bajas temperaturas de los intercalados con monocaciones.

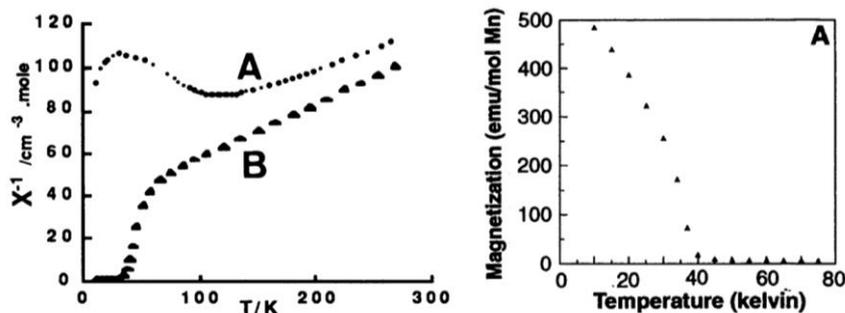


Fig. 10. Gráfica del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura de la fase MnPS_3 , **A**, y $\text{Mn}_{0,85}\text{PS}_3(\text{Me}_4\text{N})_{0,3}(\text{H}_2\text{O})$, **B** ³⁰. A la derecha la magnetización en función de la temperatura de $\text{Mn}_{0,86}\text{PS}_3\text{-DAMS}_{0,28}$ ⁷¹.

En la gráfica del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura, se puede observar que ambas fases presentan valores negativos de la constante de Weiss, característico de los compuestos antiferromagnéticos ⁷². Además, se puede ver que el comportamiento de la fase prístina MnPS_3 , difiere de las propiedades del compuesto intercalado, $\text{Mn}_{0,85}\text{PS}_3(\text{Me}_4\text{N})_{0,3}(\text{H}_2\text{O})$. A la derecha, se puede observar que los compuestos intercalados con monocaciones presentan una brusca subida de la susceptibilidad a bajas temperaturas, fenómeno denominado magnetización espontánea. Existen dos teorías para dar explicación a este fenómeno, y las dos consideran las vacancias ordenadas existentes en los compuestos, $\text{G}_{2x}\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3$ ^{54,55}. En la figura 11 se puede ver el mismo esquema hexagonal que para la fase pura, donde los vértices que no presentan un dipolo magnético corresponderían a las vacancias. Las vacancias se generan por la salida de iones Mn^{II} , necesaria para mantener la electroneutralidad del compuesto obtenido, compensando así la carga de los iones monovalentes de potasio presentes en el espacio interlamina ³⁴. En el esquema, a los lados de las vacancias, hay tres dipolos magnéticos orientados en el mismo sentido (destacados como flechas azules). Aquí es donde se diferencian las dos teorías: la primera considera un modelo de antiferromagnetismo no compensado, o sea, un fenómeno ferrimagnético,

donde la orientación de los dipolos magnéticos próximos a las vacancias no se ve modificada en comparación a la fase prístina. La segunda, corresponde a un fenómeno de "spin canting", que sería una modificación de la orientación de los dipolos magnéticos en relación a la dirección del campo magnético externo, y que sería derivado de interacciones Dzyaloshinsky-Moriya ⁶⁵. Ambos fenómenos darían explicación a la brusca subida de la magnetización, manifestada en el producto $\chi_M T$ a bajas temperaturas.

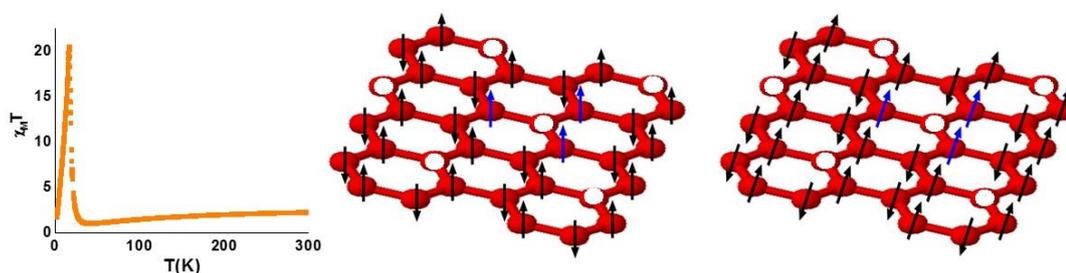


Fig. 11: Gráfica del producto de la susceptibilidad por la temperatura en función de la temperatura, y los esquemas de las dos teorías postuladas para explicar el fenómeno magnético presente en la fase $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3$.

Es debido a este fenómeno magnético, y la labilidad de los iones potasio, que la fase precursora intercalada con iones potasio recibe gran atención. Utilizando esta fase se ha logrado obtener, y estudiar las propiedades magnéticas de nuevos materiales. En estos composites sólo se observa un máximo de magnetización espontánea de menor intensidad que la observada en la fase precursora, o en su defecto un material paramagnético. Así lo demostró Spodine y *col.*, quienes informaron el comportamiento magnético de composites derivados de un complejo macrocíclico de zinc(II), obtenidos en reacciones asistidas por microondas o por agitación a temperatura ambiente ²⁵.

También se han intercalado complejos de hierro(III) en las fase de manganeso(II) ⁴⁰ y cadmio(II) ³⁹. En ambos casos se utilizó como precursor la fase obtenida por la intercalación de tetrametilamonio, iones que son reemplazados por los complejos de hierro(III). En el caso del composito

derivado de la fase manganeso(II), $[\text{Fe}((5\text{-OMe-sal})_2\text{trien})]_{0.28}\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, éste presenta tanto las propiedades magnéticas del huésped, "spin cross-over" por temperatura, como de la fase anfitriona, orden ferrimagnético a bajas temperaturas. En el caso de la fase de cadmio(II), se intercalaron dos complejos de hierro(III) obteniéndose los correspondientes compositos: $[\text{Fe}(3,5\text{-Cl}_2\text{-Sal}_2\text{Trien})]_{0.22}\text{Cd}_{0.89}\text{PS}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Fe}(5\text{-OMe-Sal}_2\text{Trien})]_{0.26}\text{Cd}_{0.87}\text{PS}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Los compositos obtenidos presentan diferentes espacios interlaminares, y por lo tanto, diferentes arreglos estructurales. En este caso, como la fase anfitriona es diamagnética, las propiedades magnéticas del composito dependen del huésped. Mientras el composito $[\text{Fe}(5\text{-OMe-Sal}_2\text{Trien})]_{0.26}\text{Cd}_{0.87}\text{PS}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ presenta un "spin-cross over" incompleto, el composito $[\text{Fe}(3,5\text{-Cl}_2\text{-Sal}_2\text{Trien})]_{0.22}\text{Cd}_{0.89}\text{PS}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ no presenta "spin-cross over", sino que solo se encuentra en estado de bajo espín .

1.2. Complejos macrocíclicos.

Los complejos macrocíclicos han sido muy estudiados ya que presentan una interesante y amplia gama de propiedades ⁶⁵⁻⁶⁸. La figura 12 muestra un complejo macrocíclico asimétrico del tipo homodinuclear ⁷³.

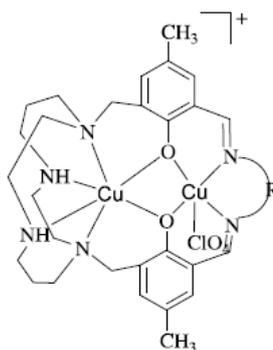


Fig. 12. Ejemplo de un complejo macrocíclico asimétrico: centros metálicos unidos a través de átomos dadores puente, los cuales provienen del ligando macrocíclico.

Lo más interesante de este tipo de compuestos, es que sus propiedades son dependientes, tanto de la naturaleza de los centros metálicos como de la naturaleza los ligandos.

Los complejos macrocíclicos se pueden clasificar en función de los centros metálicos, y en función del tipo de ligando presente. Sí se clasifican en función de los centros metálicos, la clasificación más básica es en función del número de centros metálicos presentes, generando especies mononucleares, binucleares, tri, tetra o polinucleares. Si se presentan dos o más centros metálicos, los complejos pueden ser homonucleares, si corresponden a solo un tipo de centro metálico, o heteronucleares, si presenta dos o más centros metálicos de diferente naturaleza. Existen complejos homonucleares con centros metálicos de la primera serie de transición ⁷³⁻⁷⁵, segunda serie de transición ⁷⁶⁻⁷⁸, y también con centros lantánidos ⁷⁹⁻⁸⁴.

Así también, existen complejos heteronucleares con diferentes centros metálicos de la primera serie de transición; más interesante aún es cuando

se obtienen complejos con centros metálicos de la primera o segunda serie de transición, junto con un ion metálico de la serie de los lantánidos ⁸⁵.

Por otro lado si estos se clasifican en función del ligando presente, los ligandos macrocíclicos y sus complejos se pueden clasificar en simétricos o asimétricos, como se muestra en la figura 13.

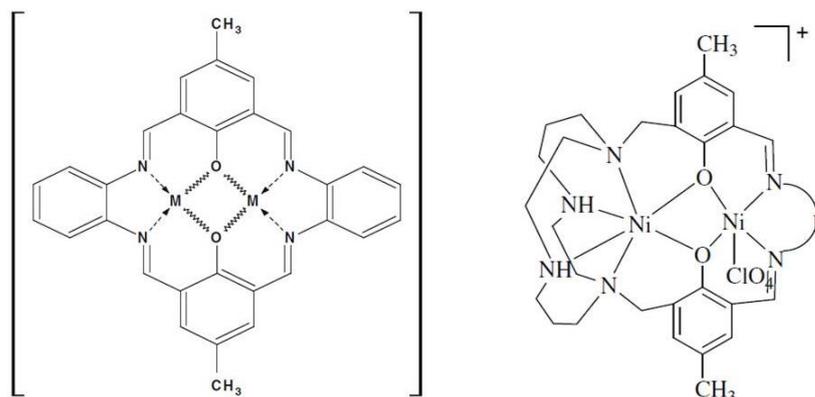


Fig. 13. Complejos macrocíclicos dinucleares con ligandos simétricos ⁷⁵ (izquierda), y asimétricos ⁷⁴ (derecha).

Como se ve en la figura, la clasificación corresponde a la naturaleza de la cadena lateral. Si éstas son de la misma naturaleza el ligando se denomina simétrico, mientras que si éstas son de diferente naturaleza éste será clasificado como asimétrico.

Una familia importante de ligandos es la correspondiente a las "bases de Schiff" (nombre en honor a Hugo Schiff, investigador pionero en el área), los que presentan grupos imino en su estructura^{86,87}. La obtención de una base de Schiff se realiza a partir de la condensación de una amina primaria y un grupo carbonilo, como se muestra en la figura 14.

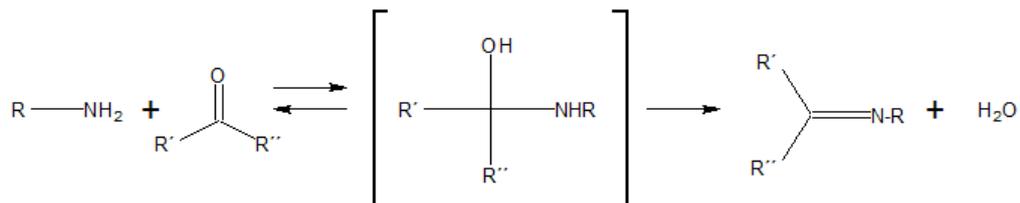


Fig. 14. Esquema de reacción para la formación de una base de Schiff.

Como se ve en la figura, la reacción consiste en una condensación entre el grupo amino y el grupo carbonilo, pasando por un intermediario, finalizando con la liberación de una molécula de agua. Así también se pueden obtener ligandos de mayor complejidad al hacer reaccionar diaminas con compuestos dicarbonílicos, dando lugar a una amplia gama de productos.

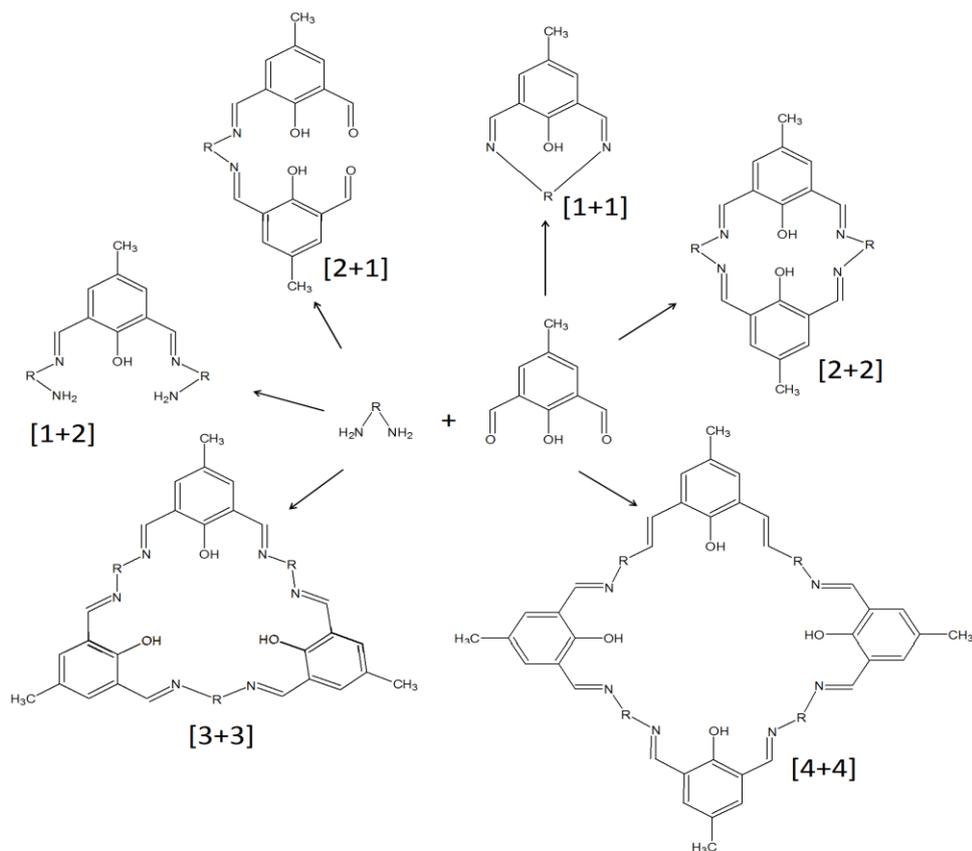


Fig. 15. Productos de la reacción de compuestos dicarbonílicos con diaminas.

Estos ligandos se pueden obtener por síntesis orgánica directa, donde se ha comprobado que se pueden obtener ligandos hemicíclicos y macrocíclicos ⁸⁸. Se debe destacar que no siempre la síntesis de estos ligandos, a partir de reactivos dicarbonílicos y diaminas, da lugar a los grupos imino deseados, sino que también puede dar lugar a especies imino-amino ⁸¹. También existe la posibilidad de la formación de oligómeros en vez de las especies macrocíclicas ⁸⁸.

Para la obtención de los complejos macrocíclicos con este tipo de ligandos, existen dos rutas: una ruta en etapas, útil para la obtención de ligandos asimétricos y también para la obtención de especies heteronucleares, y la síntesis "template" que corresponde a la formación del grupo imino en presencia de los centros metálicos. En este último caso el centro metálico actúa como director en la formación del macrociclo.

La síntesis en etapa fue utilizada por Sreedaran y *col.*, quienes obtuvieron una familia de complejos asimétricos con centros de níquel(II), de los cuales estudiaron sus propiedades electroquímicas, catalíticas y antimicrobianas. Esta ruta sintética se basa en la reacción de un ligando hemicíclico [2+1], al cual se coordinan dos centros metálicos y luego se realiza la ciclación del ligando con diaminas de diferente naturaleza ^{73,74}.

En la síntesis "template", primero se coordinan los centros metálicos al dicarbaldehído, y luego se agrega la diamina correspondiente, la cual cicla ambos lados del ligando, obteniéndose especies simétricas ⁸⁹⁻⁹¹.

Las propiedades de este tipo de complejos, dependen tanto de los ligandos como de los centros metálicos. En específico, las propiedades ópticas dependen de ambas especies, mientras que las propiedades magnéticas dependen principalmente de los centros metálicos pero pueden ser influenciadas por el ligando ⁹²⁻⁹⁴.

1.2.1. Propiedades ópticas de complejos macrocíclicos.

A diferencia de la fase laminar, cuyas propiedades espectroscópicas se describen a través de la teoría de bandas, los complejos al ser especies moleculares se deben analizar a través de la teoría de orbitales moleculares.

Por espectroscopia de absorción y emisión se pueden identificar las diferentes transiciones electrónicas presentes en los complejos.

A continuación se muestra un esquema donde se define el orden en energía de los orbitales moleculares, y las transiciones que se pueden observar en el rango UV-visible.

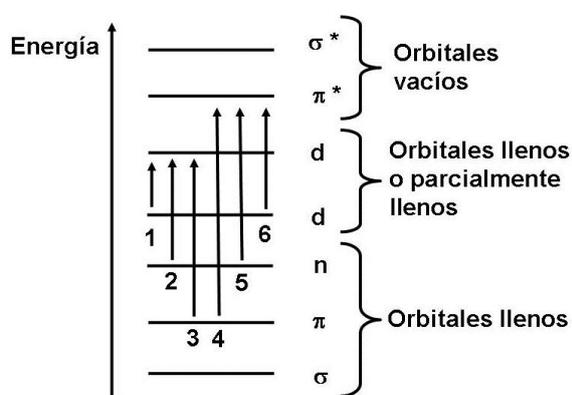


Fig. 16. Esquema de probables transiciones en el rango UV-visible ⁹⁵.

Como se observa en el esquema, existen orbitales moleculares llenos, los que corresponden al ligando (σ , π y n), luego se observan los orbitales d que corresponden al centro metálico, y los orbitales de mayor energía (π^* y σ^*) correspondientes a orbitales antienlazantes vacíos, del ligando.

En la fig. 16 se representan las posibles transiciones que se dan en el rango UV-visible, donde existen principalmente dos tipos de transiciones electrónicas: transferencias de carga y transiciones internas. Las transiciones internas corresponden a transiciones electrónicas intraligando, **4** y **5**, o transiciones $d-d$ del centro metálico, **1**. Por otra parte, las transferencias de carga corresponden a transiciones electrónicas del centro metálico a los ligandos, **6**, o de los ligandos a los centros metálicos, **2** o **3**. Es por esto que las propiedades ópticas dependen tanto de la naturaleza de los ligandos como de la naturaleza de los centros metálicos ⁹⁵.

En cuanto a la relajación del electrón, existen procesos tanto radiativos como no radiativos. Los procesos radiativos principales corresponden a la fluorescencia y fosforescencia, fig. 17.

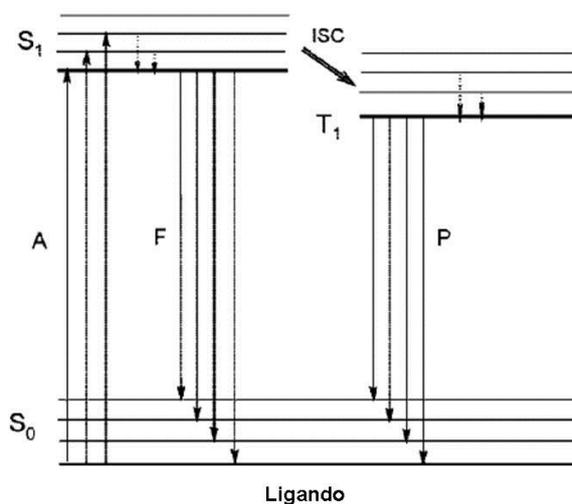


Fig. 17. Esquema de los procesos de fluorescencia y fosforescencia.

Luego de la absorción de energía por parte del electrón, A, este pasa a un estado singlete excitado, S₁. Si el electrón decae desde el estado singlete excitado, el proceso se denomina fluorescencia, F. También existe la posibilidad de un cambio de paridad, pasando de un estado singlete excitado a un estado triplete excitado, T₁, proceso denominado cruce entre sistemas, ISC (proceso no radiativo). Si la relajación ocurre del estado triplete excitado, el proceso se denomina fosforescencia, P.

En cuanto a los centros metálicos, los centros 3d no son buenos emisores, a diferencia de los centros lantánidos, los cuales son conocidos por sus interesantes propiedades espectroscópicas. Ésta característica de los centros lantánidos se debe a la naturaleza de sus orbitales de valencia, 4f⁽⁰⁻¹⁴⁾, los que se encuentran apantallados por los orbitales 5p y 6s. Debido a éste fenómeno, las líneas de emisión de éstos centros son delgadas, a diferencia de las anchas señales de emisión de especies orgánicas⁹⁶. Las transiciones f-f son prohibidas por paridad, por lo que presentan bajos coeficientes de absorción. Es por esto que es necesario potenciar su

capacidad de absorción, para lo cual se utiliza el denominado "efecto antena". El efecto antena consiste en la absorción de energía por parte del ligando, la cual es transferida en forma interna al centro lantánido del complejo. Finalmente éste emite la energía por decaimiento al estado basal. Este proceso ha sido informado en numerosos estudios ^{80,84,97}, y se representa en la figura 18.

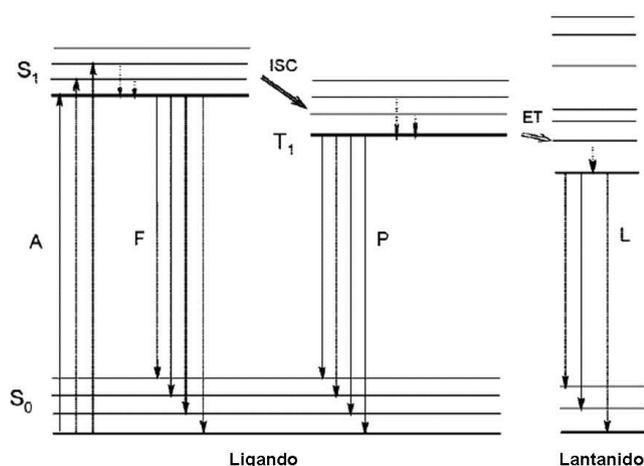
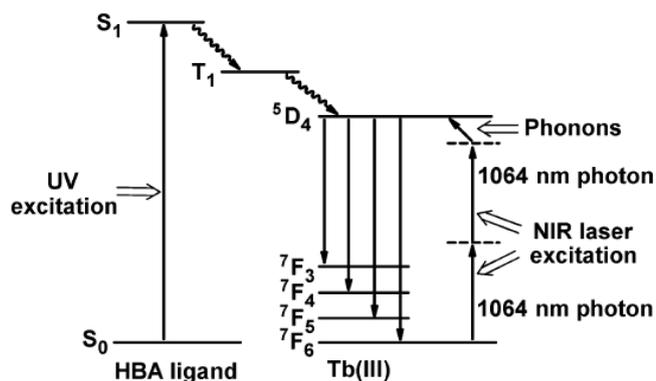


Fig. 18: Esquema representativo del efecto antena.

Como se describió anteriormente, existe una serie de procesos radiativos y no radiativos correspondientes al ligando. Éste también puede transferir energía al centro metálico, ET "energy transfer". Si se produce la transferencia de energía al centro metálico, se podría observar la fotoluminiscencia centrada en el centro metálico, L. La emisión que se observe será dependiente del centro lantánido presente. Los iones trivalentes Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ y Dy³⁺ presentan luminiscencia en la región visible, Gd³⁺ en la región UV, mientras que Pr³⁺, Nd³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ and Yb³⁺ presentan luminiscencia en la región IR-cercano ⁸⁰.

Este tipo de procesos ha sido informado por Yi-Min Zhu y *col.* quienes recientemente informaron este efecto en un complejo de Tb^{III}, [Tb₂(HBA)₆(DMF)₂(H₂O)₂], donde el ligando HBA corresponde a *p*-hidroxibenzoato ⁹⁸.



Scheme 1 A simplified energy-level diagram of **1** in methanol solution, showing the probable mechanism for the TPA of the Tb(III) ion and the antenna effect of the HBA ligand. Upward and downward arrows stand for photon absorption and emission, respectively. Tilted arrows indicates phonon absorption.

Fig. 19. Esquema del efecto antena en $[\text{Tb}_2(\text{HBA})_6(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Un importante estudio de propiedades ópticas de complejos macrocíclicos con centros lantánidos(III) es el realizado por Bag *y col.*⁸⁰, donde se informa la estructura de toda la familia de complejos, y los espectros de absorción y emisión de algunos de los complejos obtenidos. Los complejos son obtenidos por transmetalación y presentan un ligando simétrico [2+2] derivado de 2-hidroxi-5-metil-1,3-benzenodicarbaldehído y 1,3-diaminopropano (LH₂). Fueron obtenidos con iones metálicos desde lantano(III) hasta lutecio(III), y también con itrio(III), con contraiones nitrato. De los complejos obtenidos se presentan estudios espectroscópicos de los complejos con samario(III), europio(III), terbio(III), y disprosio(III). Las medidas de luminiscencia a temperatura ambiente solo muestran la emisión debida al ligando, mientras que a bajas temperaturas se pueden ver las señales atribuidas a los centros lantánido(III), y por lo tanto, el efecto antena. Estos complejos también fueron obtenidos con iones cloruros⁷⁹, lográndose ver el mismo efecto. A continuación como ejemplo se muestra el espectro de emisión del complejo $[\text{Eu}(\text{LH}_2)(\text{NO}_3)_3]$, el cual al ser excitado con una longitud de onda de 400 nm, presenta señales de emisión tanto en estado sólido como en solución.

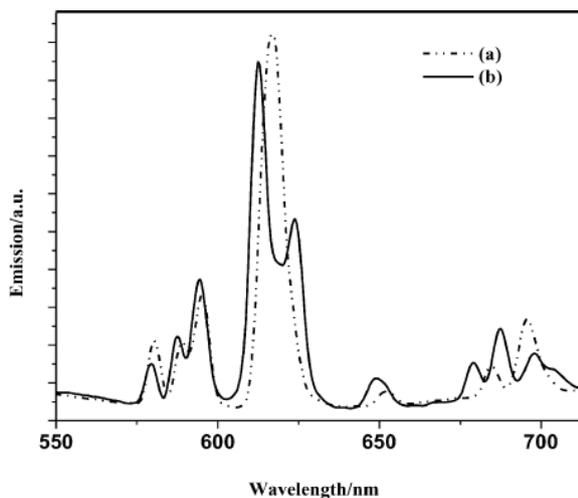


Fig. 9 Luminescence spectra of $[\text{Eu}(\text{LH}_2)(\text{NO}_3)_3]$ (6) 77 K in (a) methanol-ethanol (1 : 4) glass and (b) solid state. The excitation wavelength used was 400 nm.

Fig. 20. Espectros de emisión del complejo $[\text{Eu}(\text{LH}_2)(\text{NO}_3)_3]$ en mezcla metanol:etanol (1:4) (a) y en sólido (b), ambos a 77K.

También se han logrado obtener complejos del mismo tipo pero con cadenas laterales aromáticas, derivadas de *o*-fenilendiamina⁸¹, pero en este caso se presentan los espectros de absorción, logrando identificar sólo las transiciones debidas al ligando.

1.2.2. Propiedades magnéticas de complejos macrocíclicos.

Las propiedades magnéticas de los complejos macrocíclicos dependen principalmente de los centros metálicos presentes, pero se ha demostrado que también pueden ser influenciadas por los ligandos⁹². Desde el punto de vista magnético, los centros metálicos que presentan todos sus electrones apareados, son clasificados como diamagnéticos, mientras que los centros que presentan uno o más electrones no apareados son paramagnéticos⁹⁵. Cuando se presentan dos o más centros paramagnéticos unidos a través de ligandos puente, se producen fenómenos magnéticos cooperativos^{95,72}, como lo son el antiferromagnetismo^{99,100}, ferromagnetismo¹⁰¹ y

ferrimagnetismo ⁹². Las propiedades magnéticas de los complejos macrocíclicos se pueden estudiar tanto por susceptibilidad magnética ^{100–103}, como por resonancia paramagnética electrónica ^{101,102,104}.

Como se dijo anteriormente, las propiedades magnéticas dependen principalmente de los centros metálicos, ya que si solo se presentan centros diamagnéticos, el complejo también será diamagnético. Si el complejo presenta sólo un centro paramagnético, o un centro diamagnético y uno paramagnético, el complejo será paramagnético. Al haber dos centros paramagnéticos, enlazados por un átomo dador puente, como el puente fenoxido, metoxido o hidroxido, se presentan los fenómenos magnéticos cooperativos. Se ha demostrado que los complejos macrocíclicos dinucleares de cobre(II), con puentes fenoxido, metoxido, o hidroxido, pueden ser antiferromagnéticos ⁹⁹, o ferromagnéticos ⁹².

Un extenso trabajo computacional realizado por Venegas-Yazigi *y col.* demostró que existe una relación entre el fenómeno magnético cooperativo observado y una serie de parámetros estructurales de los complejos dinucleares de cobre(II) ⁹². Se estudiaron dos tipos de complejos, los que se muestran en la fig. 21:

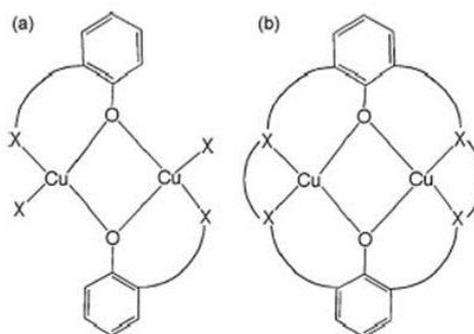


Fig. 21. Complejos dinucleares: a) con dos ligandos quelantes y dos monodentados y b) complejos tipo Robson, con ligandos macrocíclicos.

En el caso de los complejos con dos ligandos quelantes y dos monodentados, existen dos parámetros estructurales importantes, detallados en la figura 22. Uno es el ángulo de enlace entre los centros metálicos, θ , y el otro el ángulo de enlace del ligando monodentado, τ .

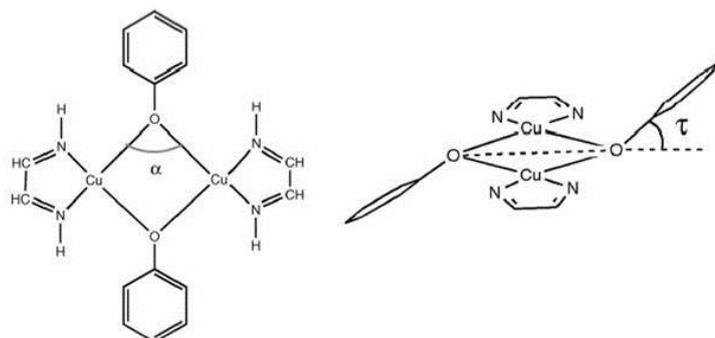


Fig 22. Definición de los parámetros α y τ en complejos con dos ligandos quelantes y dos monodentados.

En el caso de los complejos tipo Robson o complejos macrocíclicos, se consideró como parámetro predominante el ángulo de enlace de los centros metálicos, debido a que los ligandos macrocíclicos fuerzan a una estructura planar ⁹². Lo que también influye sobre las propiedades magnéticas son los sustituyentes que presente las unidades aromáticas, como se demuestra en el trabajo teórico realizado por Rodríguez-Forteza y *col.* ⁹⁴.

Al ser las propiedades magnéticas dependientes del ángulo de enlace entre los centros metálicos, se asume que los ligandos deben influenciar las propiedades magnéticas de los complejos, ya que son estos los que brindan el entorno geométrico de los centros metálicos.

D. Venegas-Yazigi y *col.* también informaron la estructura, y un estudio magnético de un complejo homonuclear de cobre(II), donde se determina la fuerte interacción antiferromagnética que presenta el complejo $[\text{Cu}_2\text{LCl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, LH_2 : ligando simétrico con dos brazos alifáticos derivados de 1,3-diamino-2-propanol, y los anillos aromáticos corresponden al dicarbaldehído, 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarbaldehído ¹⁰⁰. En la figura 23 se muestra la estructura del complejo y las gráficas de magnetismo correspondientes:

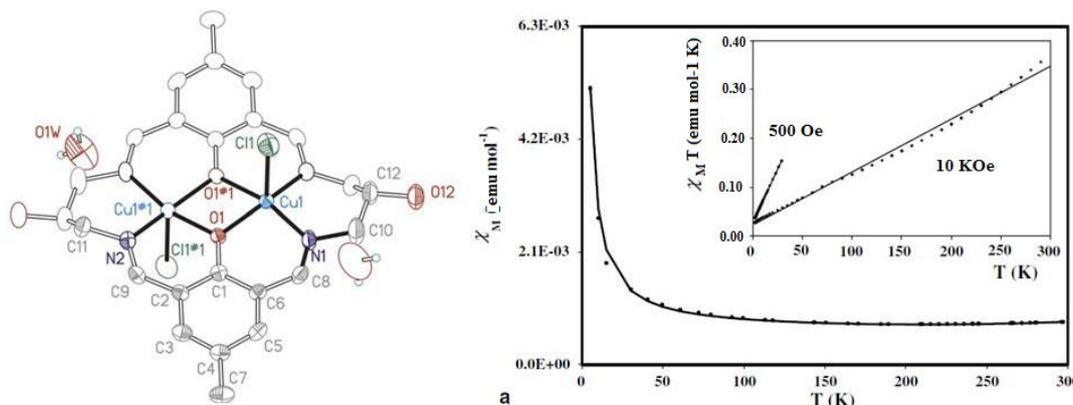


Fig. 23. Estructura y propiedades magnéticas del complejo macrocíclico $[\text{Cu}_2\text{LCl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁰⁰.

En la figura 23 (izquierda) se muestra la estructura del complejo homonuclear de cobre(II), donde se observa que los centros metálicos interactúan a través de dos puentes fenoxido. Los centros metálicos presentan un entorno pentacoordinado, formado por un plano basal N_2O_2 , provenientes del ligando, y la posición axial está ocupada por iones cloruro.

A la derecha se observa la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura, donde los puntos representan la curva experimental, y la línea continua la curva simulada. De este estudio se dedujo que el complejo presenta un fuerte acoplamiento antiferromagnético ($2J = -1015 \text{ cm}^{-1}$, siendo $2J$ la constante de intercambio del Hamiltoniano $H = -2J S_1 \cdot S_2$) ¹⁰⁰.

También existen complejos dinucleares de cobre(II) ferromagnéticos, como los informados por Chaudhuri y *col.* ¹⁰³, y Kruse y *col.* ¹⁰¹, pero en este caso los sistemas corresponden a complejos dinucleares con dos ligandos quelantes, bi o polidentados. El estudio informado por Chaudhuri y *col.* además de informar sobre un complejo dinuclear de cobre(II) ferromagnético, analiza la influencia de distintos sustituyentes en el ligando, lo cual genera un gran cambio en las propiedades magnéticas.

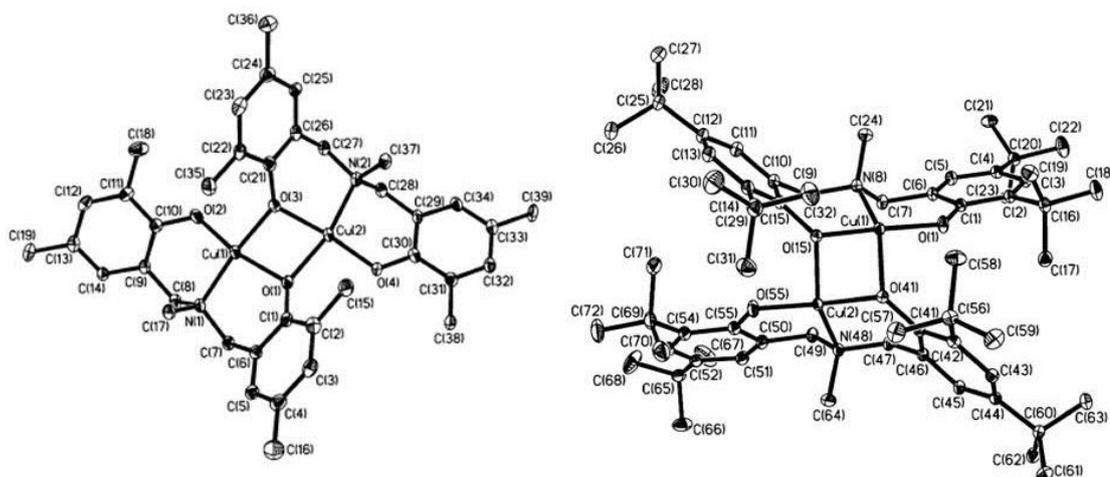


Fig. 24: ORTEP de complejos dinucleares $[(L^{CH_3})_2Cu_2]$ $C_{38}H_{46}Cu_2N_2O_4 \cdot CH_3CN \cdot 0.5H_2O$ (izquierda) y $[(L^{t-Bu})_2Cu_2]$, $C_{62}H_{94}Cu_2N_2O_4$ (derecha) ¹⁰³.

En la figura se pueden ver las estructuras de los dos complejos, los cuales presentan los centros metálicos con el mismo entorno, siendo la única diferencia entre ellos los sustituyentes de los ligandos, metil $[(L^{CH_3})_2Cu_2]$, o t-butil $[(L^{t-Bu})_2Cu_2]$. En este estudio, se informan las estructuras y las propiedades magnéticas de los complejos, logrando ver la influencia del sustituyente en el ligando sobre las propiedades magnéticas de los complejos: el complejo $[(L^{t-Bu})_2Cu_2]$ es ferromagnético $J = + 26 \text{ cm}^{-1}$, pero cuando los sustituyentes son reemplazados por metilos, $[(L^{CH_3})_2Cu_2]$, el acoplamiento entre los centros metálicos del complejo cambia a antiferromagnético $J = -136 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁰³.

Otro estudio interesante de complejos de cobre(II) es el presentado por Manzur y col. ¹⁰⁵, donde se describe un complejo dinuclear antiferromagnético y uno ferromagnético, aparte de un compuesto trinuclear también ferromagnético. Los complejos dinucleares en estudio corresponden a especies con dos ligandos quelantes, por lo tanto se deben considerar ambos aspectos mencionados anteriormente: el ángulo de enlace entre los centros metálicos, y el ángulo del grupo monodentado. Los complejos

dinucleares son $[\text{Cu}_2(\text{SL})_2](\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Cu}_2\text{L}_2](\text{PF}_6)_2$, donde la diferencia radica en el ligando, el cual se muestra en la figura 25.

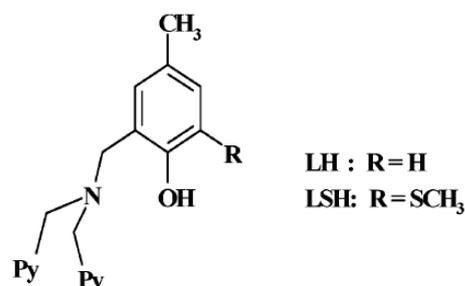


Fig. 25. Ligando utilizado por Manzur y *col.*¹⁰⁵ para la obtención de complejos bi y trinucleares de cobre(II).

Mientras que el complejo $[\text{Cu}_2(\text{SL})_2](\text{PF}_6)_2$ es ferromagnético con una constante de acoplamiento $J = + 3,4 \text{ cm}^{-1}$, el complejo $[\text{Cu}_2\text{L}_2](\text{PF}_6)_2$ es antiferromagnético, $J = - 16,7 \text{ cm}^{-1}$. Los ángulos Cu-O-Cu en ambos complejos son similares, $97,5^\circ$ para $[\text{Cu}_2(\text{SL})_2](\text{PF}_6)_2$ y $98,5^\circ$ para $[\text{Cu}_2\text{L}_2](\text{PF}_6)_2$, por lo que la diferencia entre estos complejos está en que $[\text{Cu}_2\text{L}_2](\text{PF}_6)_2$ presenta un sistema más plano que $[\text{Cu}_2(\text{SL})_2](\text{PF}_6)_2$, lo que se ve reflejado en las propiedades magnéticas de dichos complejos¹⁰⁵.

Considerando la revisión bibliográfica descrita, la presente tesis doctoral se enfoca en la síntesis y estudio de propiedades ópticas y magnéticas de complejos macrocíclicos y sus compositos, derivados de la intercalación de los compuestos de coordinación en la fase laminar de manganeso(II), MnPS_3 .

En la presente tesis doctoral se sintetizaron complejos macrocíclicos con diferentes centros metálicos, (Cu^{II} , Zn^{II} , Eu^{III} , Dy^{III} e Yb^{III}) y con ligandos macrocíclicos de diferente aromaticidad, con el fin de analizar la influencia tanto de la naturaleza del ligando como de los centros metálicos en sus propiedades ópticas y magnéticas.

Los compuestos obtenidos fueron intercalados en la fase laminar de manganeso(II), y se realizó un estudio de sus propiedades espectroscópicas y magnéticas, con el fin de analizar la influencia de los diferentes huéspedes.

2. Hipótesis y objetivos.

La presente tesis doctoral está basada en las siguientes hipótesis:

-El aumento del número de anillos aromáticos en los ligandos macrocíclicos, y la presencia de diferentes iones metálicos en los complejos macrocíclicos, modifican las propiedades ópticas y magnéticas de los complejos.

-La intercalación de estos complejos en las fases laminares produce compositos cuyas propiedades físicas (magnéticas y ópticas) se ven modificadas en comparación a las de los precursores.

Para poder comprobar las hipótesis planteadas, se han propuesto los siguientes objetivos.

- Sintetizar y caracterizar la fase laminar pura de Mn(II).
- Sintetizar y caracterizar el precursor de potasio.
- Sintetizar y caracterizar los complejos macrocíclicos homo y heteronucleares.
- Realizar el intercambio catiónico vía microondas de los cationes de potasio por la familia de complejos macrocíclicos.
- Estudiar el efecto de la aromaticidad y de los diferentes centros metálicos en las propiedades ópticas de los complejos.
- Estudiar la modificación de las propiedades físicas, magnéticas y ópticas, que produce la intercalación de las diferentes especies macrocíclicas en la fase laminar.

3. Métodos experimentales.

3.1. Síntesis de 2-hidroxi-5-metil-1,3-benzenodicarbaldehído.

Todos los complejos que se obtuvieron están basados en la reacción del dialdehído, 2-hidroxi-5-metil-1,3-benzenodicarbaldehído, con diferentes diaminas y sales metálicas. Debido a la gran cantidad que se utilizó del dialdehído, y su elevado costo, éste fue sintetizado por oxidación de 2,6-bis(hidroximetil)-*p*-cresol con dióxido de manganeso activado ¹⁰⁶. Esta síntesis se detalla a continuación:

En 1L de cloroformo se disuelven 13,8 g de 2,6-bis(hidroximetil)-*p*-cresol, y se agregan lentamente 120 g de dióxido de manganeso activado, manteniendo agitación constante. La suspensión se lleva a reflujo por 6 horas, siendo importante mantener la agitación. Luego, la solución se deja enfriar a temperatura ambiente, y se filtra. El filtrado (de color amarillento) se lleva a sequedad, y el sólido obtenido se purificó mediante sublimación.

El producto obtenido fue caracterizado por espectroscopía infraroja, y confirmada su identidad por comparación de su espectro FTIR con el espectro del compuesto comercial. Ambos espectros presentan el mismo patrón, donde las señales a destacar, y que sirven de ayuda para corroborar las síntesis, son las del grupo aldehído:

FTIR (Pastillas de KBr): 2871 (ν_{C-H}), 1681, 1666 ($\nu_{C=O}$).

3.2. Síntesis de complejos macrocíclicos simétricos, homodinucleares con iones metálicos 3d (Cu^{II} y Zn^{II}) y mononucleares 4f (Eu^{III}, Dy^{III} e Yb^{III}).

Los complejos macrocíclicos simétricos con iones 3d se obtuvieron por síntesis "*template*"; método similar al informado por Paredes-García *et al.* ⁷⁵. A continuación se detalla la síntesis de los complejos macrocíclicos simétricos.

A una solución de 2-hidroxi-5-metil-1,3-benzenodicarbaldehído (150 mg; 0,914 mmol; 15 mL isopropanol) desprotonado con trietilamina (130 μ L; 0,934 mmol), se agregan 0,914 mmol de sal metálica (ZnCl₂, 125 mg;

CuCl₂·2H₂O, 156 mg; 10 mL isopropanol). Luego, se agregan 0,914 mmol de la amina correspondiente (etilendiamina (55 mg), 1,3-diaminopropano (68 mg), 1,3-diamino-2-propanol (82 mg) u *o*-fenilendiamina (100 mg); disueltas en 10 mL en caso de ser sólida y agregada directamente si es líquida), y se deja a reflujo por 30 minutos, y luego 24 horas a temperatura ambiente. Los sólidos obtenidos son lavados con isopropanol y metanol, y secados al vacío. Así se han obtenido los siguientes complejos:

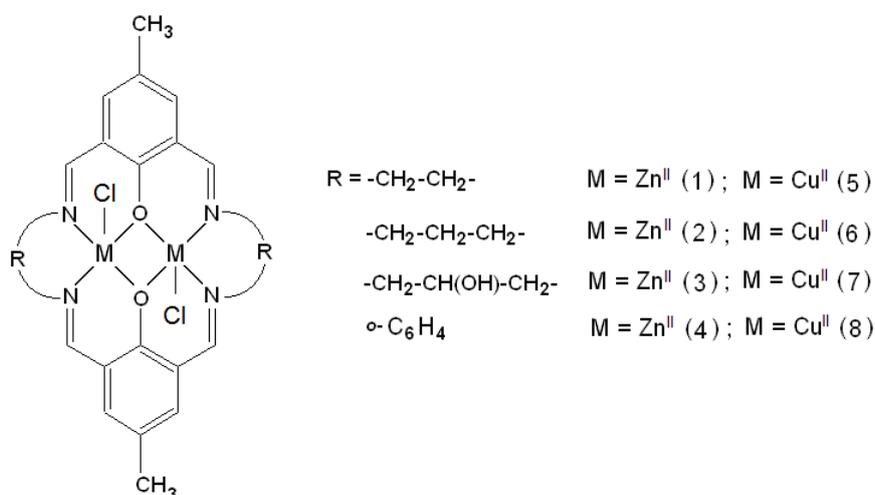


Fig. 26: Esquema de los complejos macrocíclicos simétricos obtenidos con iones 3d.

La tabla 2 detalla los resultados obtenidos de análisis elemental y absorción atómica de los complejos obtenidos:

Tabla 2: Resultados de AE y AA de los complejos macrocíclicos simétricos.

	Rend. g (%)	C, Calc. (Exp.)	H, Calc. (Exp.)	N, Calc. (Exp.)	M, Calc. (Exp.)
[Zn ₂ L ¹ Cl ₂], (1)	220	45,86	3,85	9,72	22,79
C ₂₂ H ₂₂ Cl ₂ N ₄ O ₂ Zn ₂	(84)	(45,1)	(3,9)	(9,8)	(22,2)
[Zn ₂ L ² Cl ₂], (2)	225	47,71	4,34	9,27	21,70
C ₂₄ H ₂₆ Cl ₂ N ₄ O ₂ Zn ₂	(81)	(47,9)	(4,4)	(9,2)	(21,0)
[Zn ₂ L ³ Cl ₂], (3)	240	45,31	4,12	8,81	20,56
C ₂₄ H ₂₆ Cl ₂ N ₄ O ₄ Zn ₂	(83)	(45,4)	(4,1)	(8,7)	(20,8)
[Zn ₂ L ⁴ Cl ₂], (4)	230	53,60	3,30	8,33	19,46
C ₃₀ H ₂₂ Cl ₂ N ₄ O ₂ Zn ₂	(75)	(53,3)	(3,4)	(8,4)	(19,3)
[Cu ₂ L ¹ Cl ₂](H ₂ O) ₂ , (5)	220	43,43	4,31	9,21	20,89
C ₂₂ H ₂₆ Cl ₂ N ₄ O ₄ Cu ₂	(79)	(43,3)	(4,3)	(9,3)	(20,8)
[Cu ₂ L ² Cl ₂](H ₂ O) ₂ , (6)	225	45,29	4,75	8,80	19,97
C ₂₄ H ₃₀ Cl ₂ N ₄ O ₄ Cu ₂	(78)	(45,1)	(4,8)	(8,9)	(20,3)
[Cu ₂ L ³ Cl ₂](H ₂ O) ₂ , (7)	230	43,12	4,52	8,38	19,01
C ₂₄ H ₃₀ Cl ₂ N ₄ O ₆ Cu ₂	(76)	(43,3)	(4,6)	(8,2)	(18,9)
[Cu ₂ L ⁴ Cl ₂](H ₂ O) ₂ , (8)	220	51,14	3,72	7,95	18,04
C ₃₀ H ₂₆ Cl ₂ N ₄ O ₄ Cu ₂	(68)	(51,3)	(3,8)	(7,8)	(18,0)

Para la obtención de los complejos con centros metálicos 4f se utilizó una metodología similar a la informada por Kumar y Alexander ⁸¹, como a continuación se detalla.

A una solución de 2-hidroxi-5-metil-1,3-benzenodicarbaldehído (1mmol, en 50 ml acetonitrilo) se agrega una solución del nitrato de lantánido correspondiente (0,5 mmol de Eu(NO₃)₃·5H₂O, Dy(NO₃)₃·5H₂O o Yb(NO₃)₃·5H₂O en 30 ml de acetonitrilo). Luego de 15 minutos se agrega una solución de la amina correspondiente (1mmol de etilendiamina, 1,3-diaminopropano o o-fenilendiamina, en 50 mL acetonitrilo). La reacción se continúa con agitación constante a temperatura ambiente por 4 horas. El

sólido obtenido es separado por filtración, lavado con el solvente de reacción y secado al vacío.

Así se han logrado obtener los siguientes complejos.

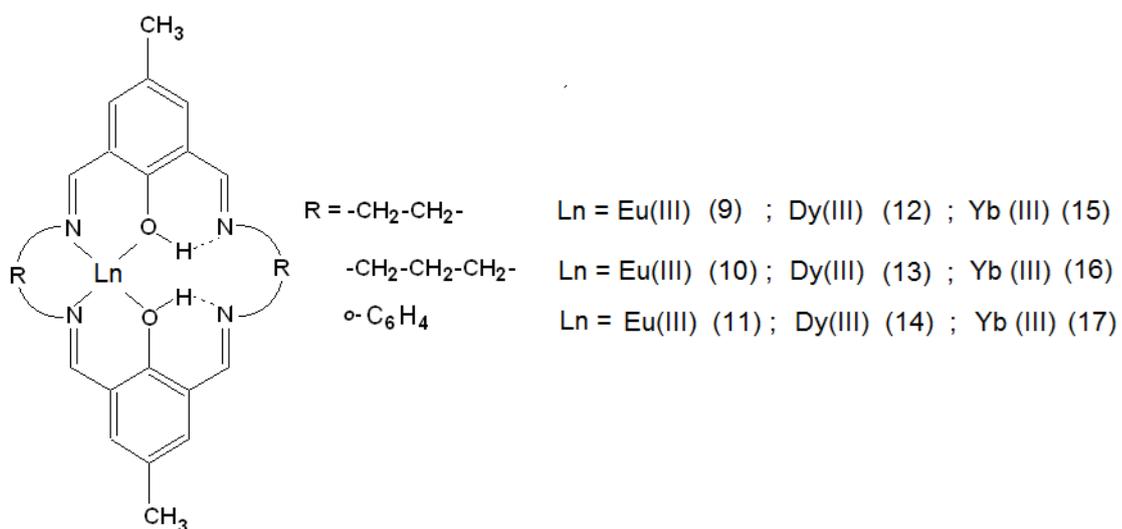


Fig. 27: Esquema de los complejos macrocíclicos simétricos obtenidos con iones 4f.

La tabla 3 detalla los resultados de análisis elemental para estos complejos. En el caso de los complejos con centros 4f, no fue posible cuantificar los iones lantánido, pero su presencia fue corroborada por SEM-EDXS, como a continuación se presenta.

Tabla 3: Resultados de análisis elemental de los complejos mononucleares simétricos, con iones 4f.

	Rend. g (%)	C, Calc. (Exp.)	H, Calc. (Exp.)	N, Calc. (Exp.)
[EuL ¹ H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O), (9)	205	35,21	3,76	13,06
C ₂₂ H ₂₈ EuN ₇ O ₁₃	(66)	(35,5)	(3,6)	(12,8)
[EuL ³ H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O), (10)	150	37,03	4,14	12,59
C ₂₄ H ₃₂ EuN ₇ O ₁₃	(48)	(37,9)	(4,1)	(12,8)
[EuL ⁴ H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O), (11)	197	42,59	3,34	11,58
C ₃₀ H ₂₈ EuN ₇ O ₁₃	(62)	(43,6)	(3,3)	(11,7)
[DyL ¹ H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O), (12)	177	34,72	3,71	12,88
C ₂₂ H ₂₈ DyN ₇ O ₁₃	(44)	(34,5)	(3,8)	(12,6)
[DyL ³ H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O), (13)	154	36,53	4,09	12,43
C ₂₄ H ₃₂ DyN ₇ O ₁₃	(39)	(36,4)	(4,0)	(12,3)
[DyL ⁴ H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O), (14)	195	42,04	3,29	11,44
C ₃₀ H ₂₈ DyN ₇ O ₁₃	(45)	(39,9)	(3,1)	(11,6)
[YbL ¹ H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O), (15)	197	34,25	3,66	12,71
C ₂₂ H ₂₈ N ₇ O ₁₃ Yb	(51)	(34,1)	(3,7)	(12,7)
[YbL ³ H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O), (16)	170	36,05	4,03	12,26
C ₂₄ H ₃₂ N ₇ O ₁₃ Yb	(42)	(35,7)	(4,1)	(12,1)
[YbL ⁴ H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O), (17)	210	41,53	3,25	11,30
C ₃₀ H ₂₈ N ₇ O ₁₃ Yb	(48)	(43,1)	(2,8)	(11,1)

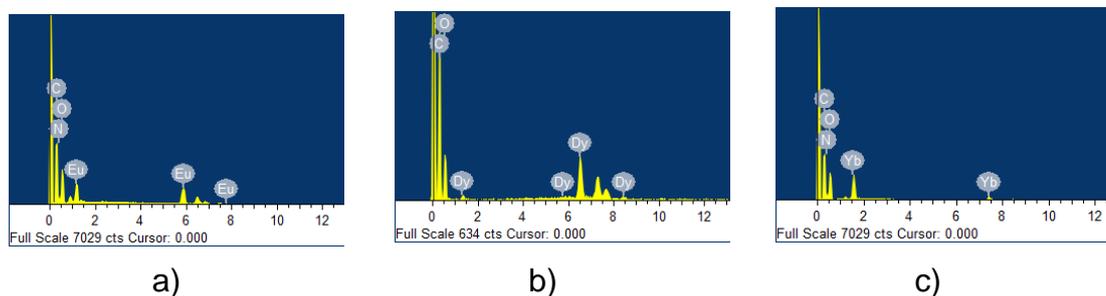


Fig. 28: Espectros EDXS de los complejos simétricos con iones metálicos 4f. a) $[\text{EuL}^3\text{H}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$, (**10**); b) $[\text{DyL}^3\text{H}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$, (**13**); c) $[\text{YbL}^3\text{H}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$, (**16**).

3.3. Síntesis de complejos macrocíclicos asimétricos, homonucleares con iones metálicos 3d-3d (Cu^{II} y Zn^{II}).

Para la obtención de complejos homonucleares asimétricos, se utilizó la síntesis en etapas, similar al procedimiento descrito por Sreedaran y *col.*^{73,74}. Este método está basado en la reacción de un ligando hemicíclico [2+1] con la sal correspondiente y una amina de cierre, por lo que se debió aislar y caracterizar tres ligandos hemicíclicos.

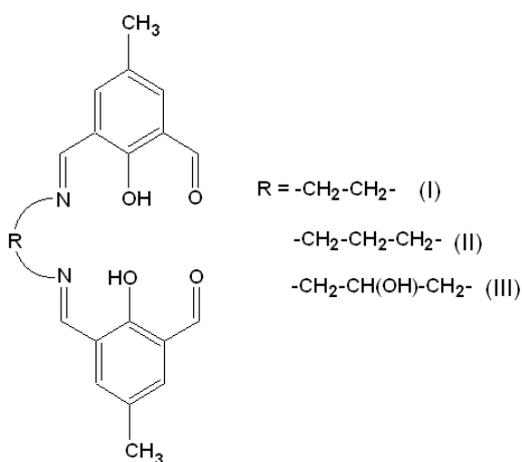


Fig. 29. Esquema de los ligandos hemicíclicos [2+1].

A continuación se detallan los resultados de análisis elemental obtenidos para estas especies hemicíclicas.

Tabla 4. Resultados de los análisis de ligandos hemicíclicos.

	Rend. g (%)	C, Calc. (Exp.)	H, Calc. (Exp.)	N, Calc. (Exp.)
L ^I , (I)	100	68,17	5,72	7,95
C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₄	(62)	(67,8)	(6,2)	(7,9)
L ^{II} , (II)	80	68,84	6,05	7,65
C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₄	(47)	(69,0)	(6,3)	(7,7)
L ^{III} , (III)	80	65,96	5,80	7,33
C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₅	(45)	(65,1)	(6,0)	(7,3)

Para la obtención de estas especies, se procedió de la siguiente manera:

A una solución de 2-hidroxi-5-metil-1,3-benzenodicarbaldehído (150 mg; 0,914 mmol) en 15 mL de isopropanol, se le agregan con un 10% de déficit de la relación molar correspondiente (con el fin de evitar la formación de la especie macrocíclica [2+2]), 0,411 mmol de etilendiamina 22,24 mg (I), 1,3-diaminopropano 30,19 mg(II), 1,3-diamino-2-propanol 37 mg (III), y se deja reaccionar a temperatura ambiente con agitación constante por una hora. La solución se enfría a 5°C, y el precipitado obtenido se lava con isopropanol y se seca al vacío.

Los ligandos obtenidos fueron utilizados como precursores en la síntesis de los complejos homonucleares asimétricos, como a continuación se detalla:

A una suspensión de 0,273 mmoles de la especie hemicíclica correspondiente (I, 96 mg; II, 100 mg; o III, 104 mg) en 15 mL de isopropanol se le agregan 80 uL de trietilamina, y luego se le agrega la sal correspondiente (0,546 mmol, 75 mg ZnCl₂, o 93 mg of CuCl₂·2H₂O, en 15

mL de isopropanol) y se deja reaccionar a temperatura ambiente con agitación por una hora. Finalmente se agrega la amina de cierre, en este caso *o*-fenilendiamina (0,273 mmol, 30 mg), y se deja reaccionar por 24 horas. El sólido obtenido se filtra, se lava con isopropanol y metanol, y se seca al vacío.

Con esta metodología, se lograron obtener los siguientes complejos macrocíclicos asimétricos:

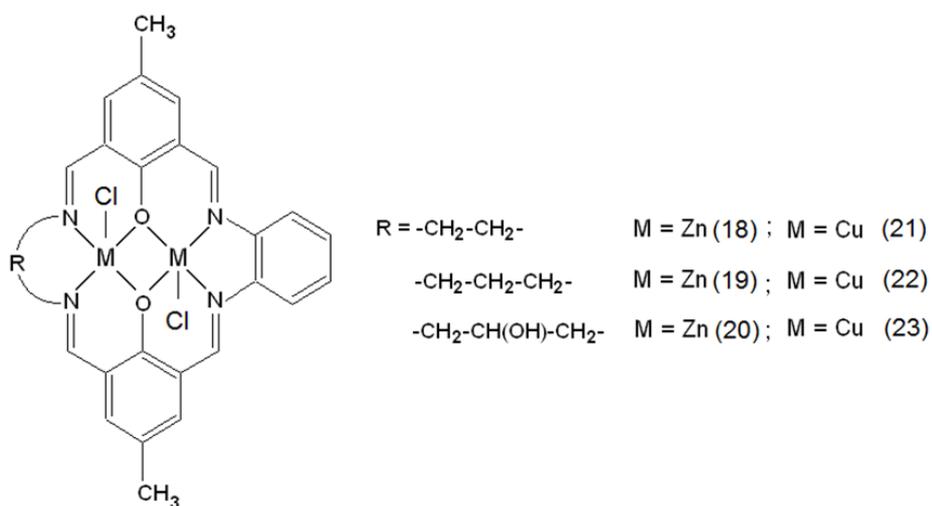


Fig. 30: Esquema de los complejos macrocíclicos homonucleares asimétricos.

Tabla 5. Resultados de AE y AA de los complejos homonucleares con iones 3d.

	Rend. g	C, Calc.	H, Calc.	N, Calc.	M, Calc.
	(%)	(Exp.)	(Exp.)	(Exp.)	(Exp.)
$[\text{Zn}_2\text{L}^5\text{Cl}_2]$, (18)	145	50,03	3,55	8,98	20,95
$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}_2$	(85)	(50,2)	(3,6)	(8,8)	(20,5)
$[\text{Zn}_2\text{L}^6\text{Cl}_2]$, (19)	128	50,81	3,79	8,78	20,49
$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}_2$	(74)	(50,9)	(3,7)	(8,9)	(20,6)
$[\text{Zn}_2\text{L}^7\text{Cl}_2]$, (20)	133	49,57	3,70	8,56	19,99
$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{Zn}_2$	(75)	(49,4)	(3,7)	(8,6)	(19,8)
$[\text{Cu}_2\text{L}^5\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_2$, (21)	156	47,57	3,99	8,53	19,36
$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}_2$	(87)	(47,9)	(4,1)	(8,4)	(18,9)
$[\text{Cu}_2\text{L}^6\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_2$, (22)	114	48,36	4,21	8,36	18,95
$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}_2$	(62)	(48,2)	(4,2)	(8,4)	(19,0)
$[\text{Cu}_2\text{L}^7\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_2$, (23)	137	47,24	4,11	8,16	18,51
$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_5\text{Cu}_2$	(74)	(46,7)	(4,0)	(8,0)	(18,4)

3.4. Síntesis de complejos macrocíclicos asimétricos heteronucleares (3d-3d y 3d-4f).

Para la obtención de complejos macrocíclicos asimétricos heteronucleares se utilizó un procedimiento similar al descrito para los complejos macrocíclicos asimétricos homonucleares, pero con la diferencia de que en lugar de utilizar un ligando hemicíclico como precursor, se sintetizaron complejos hemicíclicos mononucleares de Zn(II), los cuales se obtuvieron como a continuación se detalla:

A una solución de 2-hidroxi-5-metil-1,3-benzenodicarbaldhido (150 mg; 0,914 mmol) se le agregan 0,411 mmol de la amina alifática correspondiente (con un 10% de déficit de la relación molar correspondiente con el fin de evitar la formación de la especie macrocíclica [2+2]: etilendiamina 24,23 mg (**24**), 1,3-diaminopropano 30,19 mg (**25**), 1,3-diamino-2-propanol 37 mg (**26**)), y luego de 15 minutos se agrega cloruro de cinc (0,411 mmol, 112 mg) y se deja reaccionar a temperatura ambiente con agitación constante por una hora. El precipitado obtenido es lavado con isopropanol y secado al vacío.

La tabla 6 detalla los resultados de análisis elemental y absorción atómica para estos complejos mononucleares hemicíclicos:

Tabla 6: Resultados de la caracterización de los complejos hemicíclicos mononucleares de Zn^{II}.

	Rend. g	C, Calc.	H, Calc.	N, Calc.	Zn, Calc.
	(%)	(Exp.)	(Exp.)	(Exp.)	(Exp.)
[ZnL ^I Cl], (24)	140	53,12	4,23	6,19	14,46
C ₂₀ H ₁₉ ClN ₂ O ₄ Zn	(67)	(53,2)	(4,4)	(6,5)	(14,5)
[ZnL ^{II} Cl], (25)	147	55,10	4,54	6,01	14,02
C ₂₁ H ₂₁ ClN ₂ O ₄ Zn	(69)	(55,4)	(4,6)	(6,2)	(13,8)
[ZnL ^{III} Cl], (26)	135	52,30	4,39	5,81	13,56
C ₂₁ H ₂₁ ClN ₂ O ₅ Zn	(63)	(50,2)	(4,6)	(5,8)	(13,3)

Los complejos obtenidos fueron utilizados como precursores para la síntesis de complejos heteronucleares 3d-3d y 3d-4f, como a continuación se detalla:

A una suspensión del complejo mononuclear correspondiente (0,25 mmol; 113 mg **(23)**, 117 mg **(25)**, 121 mg **(26)**) se le agrega trietilamina (40 μ L, 0,29 mmol), y la misma cantidad molar de la sal correspondiente al segundo centro metálico (0,25 mmol), en este caso cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 43 mg; **(27)**, **(28)** y **(29)** respectivamente)), y finalmente se agrega la amina de cierre, o-fenilendiamina (27 mg). Así también se logró obtener un complejo heteronuclear 3d-4f, siguiendo la misma metodología, utilizando el complejo **(25)** como precursor, como segundo centro el ion yterbio(III) ($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 112 mg **(30)**) y utilizando la misma amina de cierre.

En la tabla 7 se detallan los resultados de absorción atómica y análisis elemental de los complejos heteronucleares:

Tabla 7: Resultados de la caracterización de especies heteronucleares.

	Rend.	C,Calc.	H,Calc.	N,Calc.	Zn,Calc.	Cu,Calc.
	g (%)	(Exp.)	(Exp.)	(Exp.)	(Exp.)	(Exp.)
$[\text{ZnCuL}^5\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})$, (27)	107	48,53	3,78	8,75	10,21	9,92
$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{ZnCu}$	(66)	(50,2)	(3,6)	(8,8)	(10,3)	(9,6)
$[\text{ZnCuL}^6\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})$, (28)	93	49,56	4,00	8,56	9,99	9,71
$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{ZnCu}$	(56)	(49,3)	(4,3)	(8,8)	(10,2)	(9,5)
$[\text{ZnCuL}^7\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})$, (29)	85	48,38	3,91	8,36	9,75	9,48
$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{ZnCu}$	(49)	(48,2)	(3,8)	(8,2)	(9,5)	(9,2)
$[\text{ZnYbL}^6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$,	153	35,78	3,56	9,27	7,21	No
(30) $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{ClN}_6\text{O}_{12}\text{ZnYb}$	(67)	(35,8)	(3,7)	(9,1)	(7,3)	cuant.

3.5. Síntesis de la fase laminar y precursor de potasio.

La fase laminar de manganeso(II), MnPS_3 , fue sintetizada por el método cerámico ¹¹; mezcla de los elementos puros en polvo en ampollas de cuarzo selladas en atmosfera de argón, y calentados a 750 °C, por un período de una semana.

El precursor de potasio, $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, fue sintetizado por el método tradicional; agitación constante a temperatura ambiente ³⁴: se agrega la fase sólida a una solución 2 M de KCl y se mantiene en agitación por 24 hrs. El producto final se filtra, y se lava con agua y etanol.

En la tabla 8 se detallan los resultados de EDXS de la fase precursora.

Tabla 8: Resultados de EDXS obtenidos para el precursor de potasio ($\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$).

% peso	Exp.	Cal.
P	15,9	16,6
M	23,9	23,6
K	8,8	8,4
S	51,4	51,5

Los análisis realizados muestran que se ha obtenido el precursor de potasio, de estequiometría $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.

3.6.- Intercambio iónico de los iones potasio por los complejos macrocíclicos

El intercambio iónico se llevó a cabo por síntesis asistida por microondas ²⁵, como a continuación se detalla:

Se toman 150 mg de la fase precursora $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, y se tratan con 0,16 mmol del complejo a intercalar, en 15 ml de metanol. La suspensión obtenida se irradia por 12 minutos con una potencia de 800W. Los sólidos

obtenidos son lavados repetidas veces con dimetilformamida, con el fin de remover todo complejo no intercalado, y finalmente con metanol.

3.7.- Síntesis de fases bimetálicas

La inserción de iones 3d se llevó a cabo igual que la intercalación de las especies macrocíclicas, como a continuación se detalla:

Se toman 150 mg de la fase precursora de potasio y se tratan con 0,16 mmol del nitrato del ion a intercalar, en 15 ml de metanol. La suspensión obtenida se irradia por 6 minutos a 800 W (el tiempo fue modificado en comparación a la intercalación de los complejos macrocíclicos, ya que en este caso a 4 minutos el intercambio era incompleto, y a 12 minutos se obtiene el mismo producto que a 6 minutos de radiación). Los sólidos obtenidos son lavados repetidas veces con agua y metanol.

3.8.- Estudio de propiedades ópticas de complejos macrocíclicos.

Para obtener los valores del coeficiente de extinción molar, ϵ , los espectros de absorción fueron registrados en un rango de concentración de 10^{-7} a 10^{-4} M.

Los espectros de emisión se registraron utilizando una longitud de onda de excitación de 350nm. Para el cálculo de rendimiento cuántico, todas las muestras se estudiaron con una absorbancia igual a 0,05, y se utilizó como referencia una solución de sulfato de quinina (0,1M en H_2SO_4 , $\Phi=0,546$ ¹⁰⁷)

El rendimiento cuántico se obtiene mediante la fórmula:

$$\Phi = \frac{\Phi_{ref} * (\eta^2 * I * A_{ref})}{\eta_{ref}^2 * I_{ref} * A}$$

Donde Φ es el rendimiento cuántico, η el índice de refracción del solvente utilizado, I el área bajo la curva de emisión, y A la absorbancia a la cual se está realizando el experimento de emisión. El subíndice "ref" hace

mención a los datos del referente utilizado, y los que no tienen subíndice son los datos atinentes a la muestra problema.

El índice de refracción de la mezcla de solvente utilizada fue obtenido del trabajo informado por LeBel y Goring ¹⁰⁸, y el rendimiento cuántico del referente del trabajo de Crosby y Demas ¹⁰⁷. Los otros datos son empíricos.

4. Técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras y el estudio de sus propiedades.

4.1. Espectroscopía infraroja (FTIR)

Los espectros FTIR fueron registrados en un equipo Bruker, modelo Vector 22, de 4000-400 cm^{-1} , utilizando una matriz sólida de bromuro de potasio, con la cual se prepararon pastillas de la muestra problema.

Con esta técnica fue posible realizar estudios tanto de los complejos macrocíclicos como de las fases laminares: En los estudios realizados a los complejos macrocíclicos, esta técnica fue de gran ayuda debido a que se pudo corroborar la formación de nuevos grupos funcionales, como la formación de la base de Schiff presente en todos los complejos, además de identificar las bandas de vibración típicas de los grupos funcionales existentes en los ligandos. En cuanto a las fases laminares, esta técnica también fue de gran ayuda, debido a que fue posible realizar un seguimiento de las diferentes etapas de intercalación, logrando corroborar dichos procesos.

4.2. Análisis elemental (AE)

Para la caracterización de los complejos obtenidos, se realizó la cuantificación de nitrógeno (N), carbono (C) e hidrógeno (H), utilizando un equipo Thermo Fisher Flash 2000 Elemental Analyzer.

Con esta técnica fue posible la cuantificación de los elementos antes mencionados, presentes en los complejos macrocíclicos en estudio, con el fin de corroborar las estequiometrías propuestas.

4.3. Absorción atómica (AA)

La cuantificación de los iones metálicos presentes en los complejos macrocíclicos fue realizada por AA, utilizando un equipo Perkin Elmer, modelo 1100 b, con fuente de cátodo hueco y llama de acetileno/aire.

Con esta técnica fue posible la cuantificación de cobre(II) y cinc(II), centros metálicos presentes en los complejos macrocíclicos en estudio, corroborando así las estequiometrías propuestas. Estos metales también

fueron analizados en el caso de las fases bimetálicas, junto con la cuantificación de manganeso(II).

4.4. Espectrometría de masas

La adquisición de espectros de masas se realizó en un equipo MALDI-TOF Microflex (Bruker Daltonics Inc., MA-USA) en modo ión positivo mediante detección por reflexión. Para el control del espectrómetro se utilizó el programa FlexControl 3.0 (Bruker Daltonik GmbH, Alemania). Los espectros finales corresponden a la suma de 10 barridos de 30 impactos de láser (300 impactos de láser en total) aplicados en diferentes puntos tomados al azar de cada muestra depositada en la placa porta muestra. El porta muestra utilizado fue un porta muestra micro scout (Bruker Daltonics Inc., MA-USA), y se utilizó una matriz de CMBT (5-cloro-2-mercaptobenzotiazol). El análisis de los espectros de masas se realizó por medio del programa DataAnalysis 3.2 (Bruker Daltonik GmbH, Alemania). Para la detección de la señales m/z se utilizó el algoritmo APEX utilizando una razón señal/ruido (S/N) de 1.

Esta técnica se utilizó para poder corroborar las estequiometrias de compuestos con iones 4f, cuya concentración no se logró cuantificar por absorción atómica.

4.5. Difracción de rayos X, muestras policristalinas

Los difractogramas de muestras policristalinas, como lo son los sólidos obtenidos de todas las fases laminares, fueron registrados en un equipo Bruker D-8 Advance, con radiación $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406\text{Å}$), en el rango $5^\circ < 2\theta < 120^\circ$.

Con esta técnica, y con la ayuda de la ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$)¹⁰⁹, es posible determinar la distancia interlaminar de los compositos, corroborando así las distintas etapas de intercalación.

4.6. Microscopía electrónica de barrido, con detector de energía dispersiva de rayos-X

Los análisis de morfología de las fases laminares, así también la obtención de la estequiometría, se realizaron en un equipo Jeol Scanning Microscope (JSM-5410), acoplado a detector de energía dispersiva de rayos X, Oxford Link Isis.

Esta técnica fue de gran ayuda, debido a que fue posible observar la disposición laminar de los composites, y también fue posible obtener la estequiometría de cada uno de ellos, información importante para la comprensión de las propiedades físico-químicas que se estudiaron.

4.7. Espectroscopia UV-vis de absorción y emisión

Las propiedades ópticas de los complejos macrocíclicos fueron estudiadas tanto por UV-Vis de absorción (utilizando un equipo Agilent 8453, con arreglo de diodo), como por UV-Vis emisión (utilizando un equipo Horiba Jobin-Yvon FluoroMax-4). En ambos casos se prepararon soluciones de los complejos macrocíclicos en una mezcla DMSO:H₂O 1:2 en volumen. Para determinar los coeficientes de absorción, las muestras se estudiaron en un rango de concentración de 10⁻⁷-10⁻⁴ M. Para determinar los rendimientos cuánticos, las muestras se estudiaron a una absorbancia de 0,05, y se excitaron con una longitud de onda de 350 nm, utilizando sulfato de quinina como referente ($\Phi_{SQ}=0,546$ ¹⁰⁷).

Con estas técnicas se estudiaron los complejos macrocíclicos, logrando identificar las diferentes transiciones electrónicas presentes en cada sistema. Con esta técnica se logró ratificar, tanto la influencia de los diferentes ligandos como la de los centros metálicos, logrando corroborar una de las hipótesis planteadas.

4.8. Reflectancia difusa

El equipo utilizado para obtener los espectros de reflectancia difusa fue un Espectrómetro Perkin Elmer modelo Lambda 1050 UV/Vis/NIR.

Con esta técnica, junto con la función matemática de Kubelka-Munk ⁵⁸, fue posible determinar el "GAP" de energía de las fases laminares, logrando ver la influencia de las diferentes especies intercaladas, corroborando así parte de la segunda hipótesis planteada.

4.9. Susceptibilidad magnética

Las propiedades magnéticas de los composites laminares fueron estudiadas utilizando un Magnetómetro Quantum Design, con detector SQUID (Modelo MPMS XL7). Se realizaron medidas *dc* y *ac*.

Las medidas *dc* se realizaron en un rango de temperatura de 2-300K, con un campo magnético externo de 100 Oe. El análisis de los datos de susceptibilidad magnética molar (χ) obtenidos se realizó mediante las tres gráficas típicas ⁷²: χ_M vs T, $\chi_M T$ vs T y χ_M^{-1} vs T.

Las medidas *ac* se realizaron en un rango de temperatura de 2-80K. Los datos se registraron a dos frecuencias, 10 y 1000 Hz, utilizando un campo magnético oscilante de 4 Oe. En este caso, se obtienen dos medidas, susceptibilidad en fase (χ') y fuera de fase (χ'') ¹¹⁰.

4.10. Resonancia paramagnética electrónica

Con el fin de tener un mejor entendimiento de los fenómenos observados por las medidas de susceptibilidad en los composites laminares, también se realizaron estudios de resonancia paramagnética electrónica (EPR). Estas mediciones se realizaron en un equipo Bruker EMX-1572, operando con banda X, trabajando desde temperatura ambiente hasta temperatura de nitrógeno líquido. Además, debido a que los cambios en las propiedades magnéticas se observan en el rango de 5-60K, también se realizaron medidas en un equipo Bruker ELEXSYS E580, Electron Paramagnetic Resonance, operando con banda X, que trabaja hasta temperatura de helio líquido.

5. Resultados y Discusión.

5.1. Complejos macrocíclicos.

5.1.1. Caracterización de complejos macrocíclicos simétricos.

Los complejos macrocíclicos simétricos, homonucleares 3d y mononucleares 4f, fueron sintetizados por el método "template"⁸⁹⁻⁹¹.

Según lo descrito en literatura, los complejos macrocíclicos con cavidades similares, derivados de 2-hidroxi-5-metil-1,3-benzenodicaldehído, e iones metálicos 3d son mayoritariamente dinucleares^{75,111,112}, por lo que para la síntesis de complejos con iones 3d se utilizó una relación molar 2:2:2 de dicarbaldehído: diamina: MCl_2 . Cabe destacar que en los complejos con iones 3d el ligando presenta los grupos fenoxido desprotonados, debido a que en la síntesis se utilizó trietilendiamina (TEA) como agente desprotonante. Con ésta metodología se han logrado obtener los siguientes complejos:

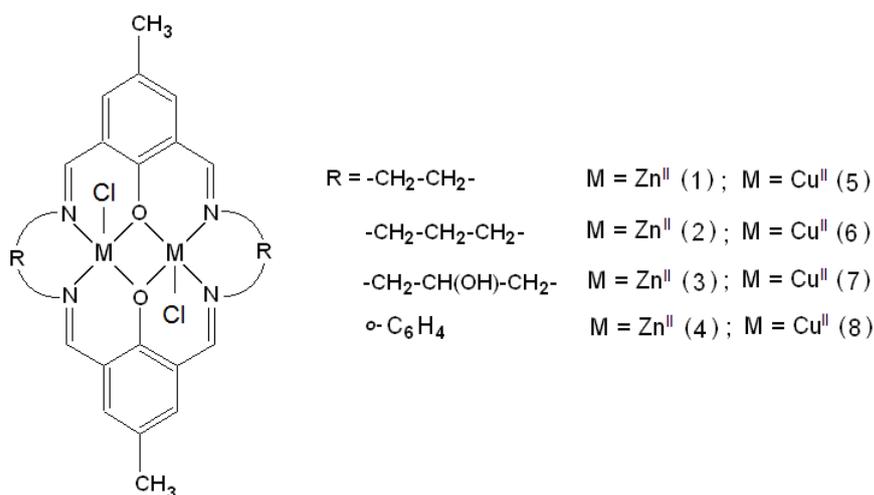


Fig. 31. Esquema de los complejos macrocíclicos simétricos obtenidos con iones 3d. En los complejos de Zn se han omitido las moléculas de agua.

Por otra parte, los trabajos publicados indican que los complejos macrocíclicos con cavidades similares y con centros 4f son mononucleares^{81-83,97}, lo que se debería al mayor tamaño de los iones en comparación a los iones de la serie 3d (87 pm para Cu^{II}; 88 pm para Zn^{II}; 121 pm para Eu^{III}; 117

pm para Dy^{III}; 113 pm para Yb^{III} ¹¹³). Por lo tanto, la relación molar utilizada en este caso fue de 2:2:1, de dicarbaldehído : diamina : Ln(NO₃)₃·xH₂O. Cabe destacar que en los complejos con iones 4f, los grupos fenoxido de los ligandos se encuentran protonados ^{81,80}.

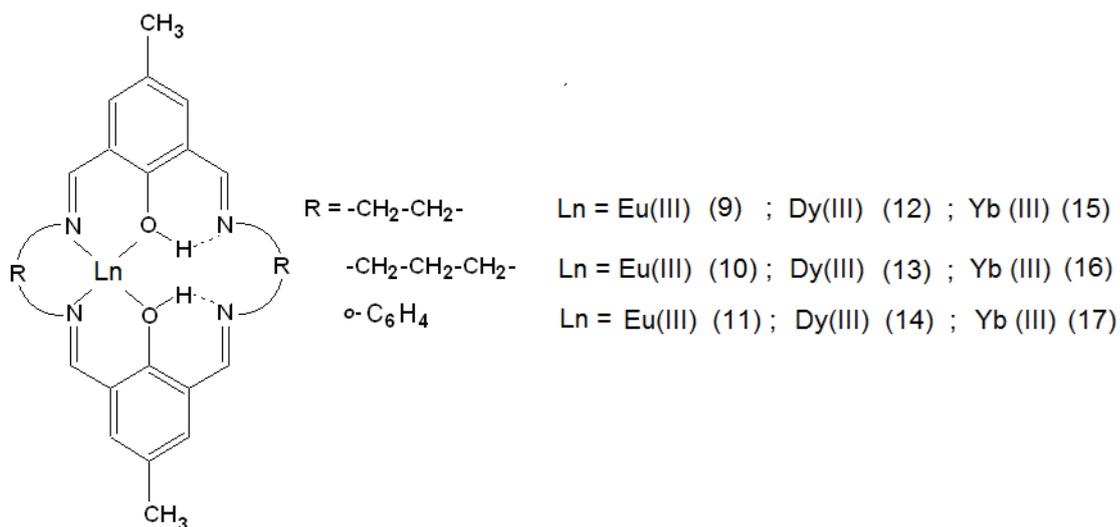


Fig. 32. Esquema de los complejos macrocíclicos simétricos con centros 4f. Aniones y moléculas de agua han sido omitidas.

Los complejos macrocíclicos sintetizados no se obtuvieron como monocristales, y tampoco se logró recristalizarlos para obtener monocristales de calidad adecuada para realizar las determinaciones de estructura por difracción de rayos-X. Por lo tanto, los complejos y ligandos fueron caracterizados por espectroscopia FTIR, análisis elemental y absorción atómica. Para calcular la composición de los complejos obtenidos, se consideraron las esferas de coordinación según lo descrito en literatura; tanto los centros de cobre(II) como los centros de cinc(II) se asumen como pentacoordinados, ya que así se ha determinado por difracción de rayos-X de monocristal en complejos macrocíclicos similares ^{82,100,114-118}. Usando esta información se propusieron las primeras esferas de coordinación, mostradas en las figuras 31 y 32. La pentacoordinación de los iones 3d está constituida por una base cuadrada de dos átomos dadores de oxígeno y dos átomos de nitrógeno, aportados por el ligando macrocíclico, mientras que la

posición axial está ocupada por los iones cloruro. De esta manera los dos centros metálicos quedan unidos mediante dos puentes fenoxo. Además, los complejos de cobre(II) se presentan como dihidratados, mientras que los complejos de cinc serían anhidros.

Para postular la naturaleza de la esfera de coordinación de los iones 4f de los complejos obtenidos, el trabajo publicado por A. Trzesowska-Kruszynska y *col.*¹¹⁹ fue de gran ayuda, ya que estos autores determinaron por difracción de rayos-X en monocristal las diferentes esferas de coordinación de toda una familia de complejos con iones lantánido(III), ligandos hexametilentriamina y iones nitrato. Por cuanto lograron determinar la estructura de todos los complejos obtenidos; esto les permitió clasificar a estas especies en tres familias isoestructurales:

- 1.- La primera familia está formada por complejos con iones lantánidos desde el lantano(III) hasta el neodimio(III).
- 2.- La segunda está formada por los complejos con los iones desde samario(III) hasta gadolinio(III).
- 3.- La tercera está formada por los complejos con iones desde disprosio(III) hasta lutecio(III).

La gran diferencia entre las tres familias es el número de coordinación que presentan los iones lantánidos(III), y su capacidad para coordinar los iones nitrato, lo que guarda relación con el tamaño de los iones. La primera familia (La^{III}-Nd^{III}), formada por los iones más voluminosos, está compuesta por complejos decacoordinados con dos iones nitratos en la primera esfera de coordinación. La segunda familia (Sm^{III}-Gd^{III}), corresponde a complejos nonacoordinados con solo un ion nitrato en la primera esfera de coordinación. Por último, la tercera familia (Dy^{III}-Lu^{III}) que corresponde a los iones más pequeños de la serie, está formada por complejos octacoordinados los cuales no presentan iones nitratos en la primera esfera de coordinación del metal. Como se informa en la mencionada publicación, al disminuir el radio catiónico de los iones 4f, estos tienen un menor número de coordinación, y una menor capacidad de coordinar los iones nitrato.

En la presente tesis se trabajó con Eu^{III} , Dy^{III} , y Yb^{III} , de los cuales el centro de europio(III) pertenecería a la segunda familia de complejos, es decir, los clasificados como nonacoordinados y que deberían presentar un ión nitrato en la primera esfera de coordinación, y los centros de disprosio(III) e iterbio(III), los cuales pertenecerían a la tercera familia, y que no deberían tener iones nitrato en la primera esfera de coordinación.

La primera esfera de coordinación también depende del ligando, ya que éste puede aportar cuatro átomos dadores ^{79,81}, y también cinco átomos ⁸², dependiendo de los grupos funcionales presentes. Por lo tanto, la cantidad de moléculas de agua y/o iones nitratos coordinados en la primera esfera de coordinación, dependerá del ligando presente en el complejo.

La Figura 33a muestra un espectro FTIR característico para un complejo de cobre(II) homodinuclear macrocíclico simétrico con aminas alifáticas, y la figura 33b para un complejo de cobre(II) simétrico con *o*-fenilendiamina, y la figura 33c para un complejo con europio(III).

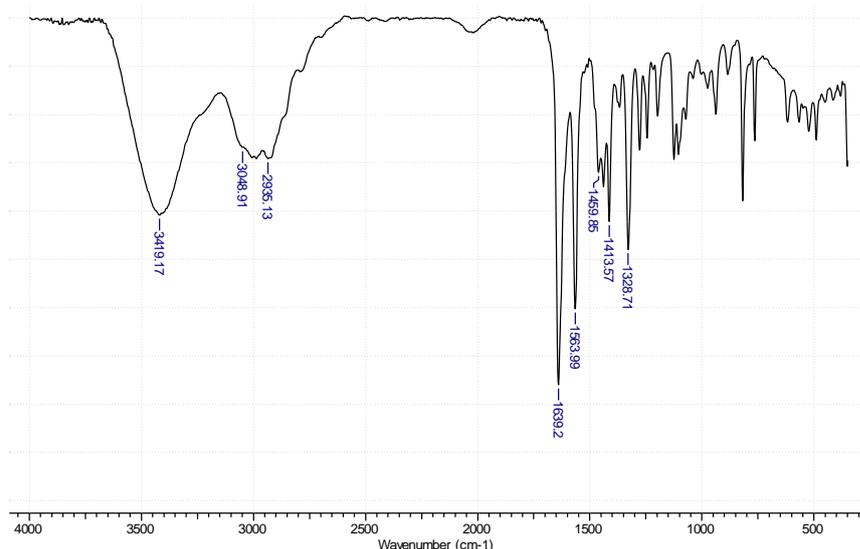


Fig. 33a: Espectro FTIR del complejo macrocíclico simétrico homodinuclear de cobre(II) con 1,3-diaminopropano, $[\text{Cu}_2\text{L}^2\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_2$, **(6)**.

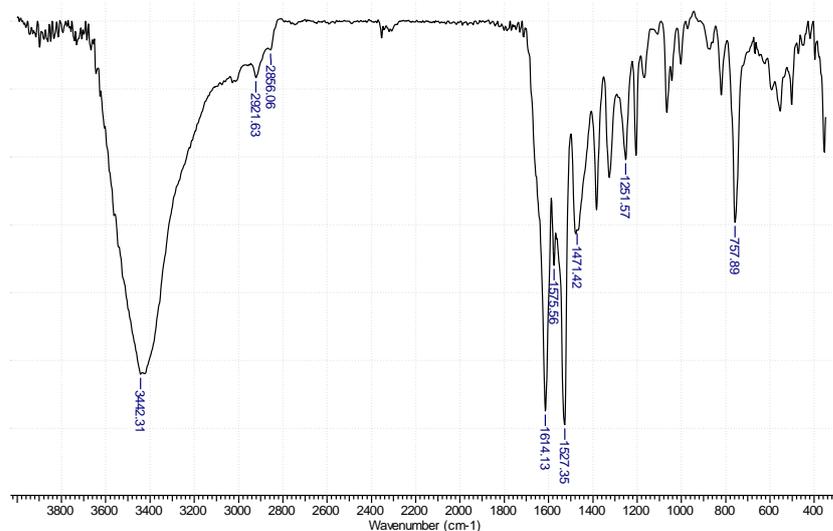


Fig. 33b. Espectro FTIR del complejo macrocíclico simétrico homodinuclear de cobre(II) con *o*-fenilendiamina, $[\text{Cu}_2\text{L}^4\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_2$ (**8**).

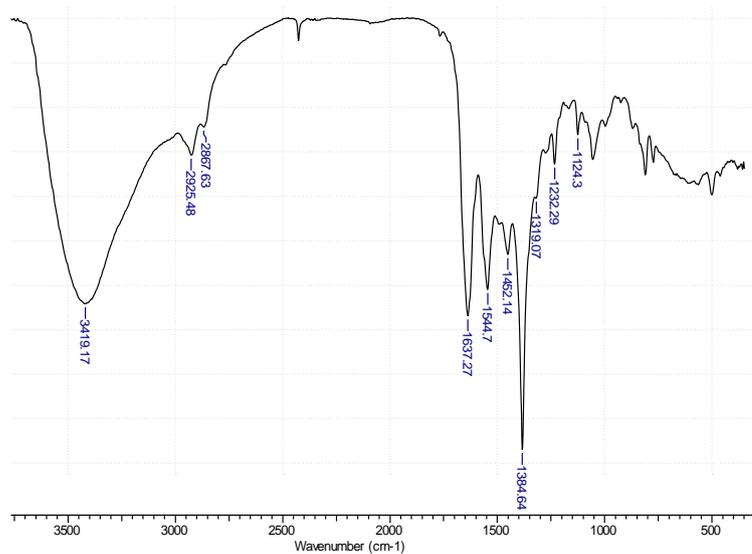


Fig. 33c: Espectro FTIR del complejo macrocíclico simétrico mononuclear de europio(III) con 1,3-diaminopropano, $[\text{EuL}^2\text{H}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$ (**10**).

Los espectros FTIR de los complejos macrocíclicos simétricos con iones Zn^{II} y Cu^{II} , y Eu^{III} , Dy^{III} e Yb^{III} presentan bandas de vibración en 3030-2850 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones $\nu_{\text{C-H}}$ anillos aromáticos y de las

cadena alifáticas de las aminas, además de las señales atribuidas al grupo metilo del dicarbaldehído utilizado; la banda en 1640 cm^{-1} correspondiente a $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ de la base de Schiff; y 1565 cm^{-1} correspondiente a $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ del anillo aromático del dicarbaldehído. Además, en el caso de los complejos con *o*-fenilendiamina, se observa una banda a 760 cm^{-1} , típica de la vibración $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ de la sustitución orto del anillo aromático. Es importante destacar la ausencia de las bandas características del dialdehído ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$, 1681 , 1666 cm^{-1}); esto corrobora la formación del grupo imino en el macrociclo, a partir de la condensación del grupo aldehído. En el caso de los complejos con iones lantánidos(III), también se puede observar una banda intensa y aguda a 1384 cm^{-1} , que corresponde a los iones nitrato. Además, en los espectros FTIR se puede observar una intensa banda de absorción entre los $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, debido a la vibración de las moléculas de agua presentes en éstos complejos.

Los resultados de espectroscopia FTIR y de análisis elemental y absorción atómica (sección 3.2.) permiten inferir que los complejos obtenidos corresponden a las especies propuestas.

5.1.2. Complejos macrocíclicos asimétricos.

Para la obtención de las especies asimétricas con iones de metales de transición, Zn^{II} y Cu^{II} , se realizó una síntesis en etapas ^{73,74}, ya que ésta resulta ser una técnica útil para poder ciclar un complejo hemicíclico con aminas de diferente naturaleza, y formar las especies macrocíclicas asimétricas correspondientes.

En esta técnica se utiliza un ligando hemicíclico como precursor, por lo que fue necesario aislar y caracterizar tres especies hemicíclicas, las que se muestran en el siguiente esquema:

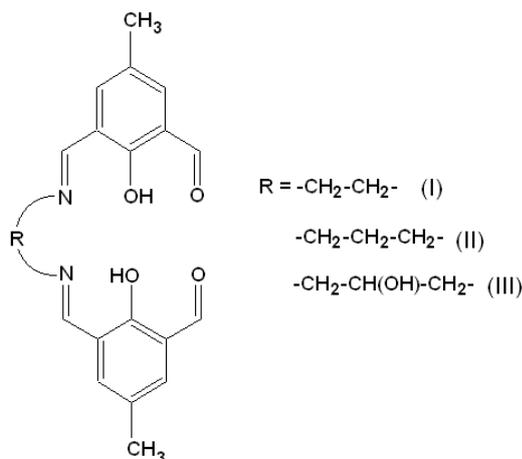


Fig. 34: Esquema de los ligandos hemicíclicos [2+1].

Para la síntesis de los ligandos hemicíclicos la relación molar utilizada fue 2:0,9 de dicarbaldeído:amina. La amina se agregó con un 10% de déficit con el fin de evitar la formación de la especie macrocíclica [2+2].

Lo más importante a destacar de los espectros FTIR de los ligandos hemicíclicos, es que se pueden observar bandas atribuidas al grupo aldehído remanente (1666 cm^{-1}), y también al grupo imino formado (1640 cm^{-1}). La presencia de estas dos bandas nos indica que el ligando está en la forma hemicíclica [2+1]. Esto, en conjunto con los resultados de análisis elemental (sección 3.3.), permite aseverar que los sólidos obtenidos corresponden a los ligandos hemicíclicos.

Los ligandos sintetizados se utilizaron como precursores para la síntesis de los complejos asimétricos, realizando la inserción de los centros metálicos y luego el cierre del ligando hemicíclico con *o*-fenilendiamina, para formar la especie macrocíclica.

Al igual que los espectros de los complejos macrocíclicos simétricos, descritos anteriormente, los espectros FTIR de los complejos asimétricos presentan señales características: $3030 - 2850\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C-H}}$ anillos aromáticos y de las cadenas alifáticas de las aminas, incluyendo las señales del grupo metilo del dicarbaldeído); 1640 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=N}}$ base de Schiff); 1565 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$ anillo aromático). Ahora la banda a 760 cm^{-1} , correspondiente a $\nu_{\text{C-H}}$ típica de

la sustitución orto de la amina aromática, está presente en todos los espectros obtenidos. Esto se debe a que la ciclación para formar el macrociclo asimétrico correspondiente se hace con la *o*-fenilendiamina. Es importante destacar que la señal atribuida al grupo aldehído remanente observada en los ligandos hemicíclicos, utilizados como precursor ($\nu_{C=O}$, 1666 cm^{-1}), ya no se observa; esto corrobora la formación del grupo imino, y que el ligando ya no está como hemicíclico sino como macrocíclico asimétrico. Lo mismo se ha observado en la síntesis de complejos asimétricos de cobre(II) y níquel(II) informados en 2008 por Sreedaran y *col.* 73,74.

La Figura 35 muestra un espectro FTIR característico de un complejo macrocíclico asimétrico.

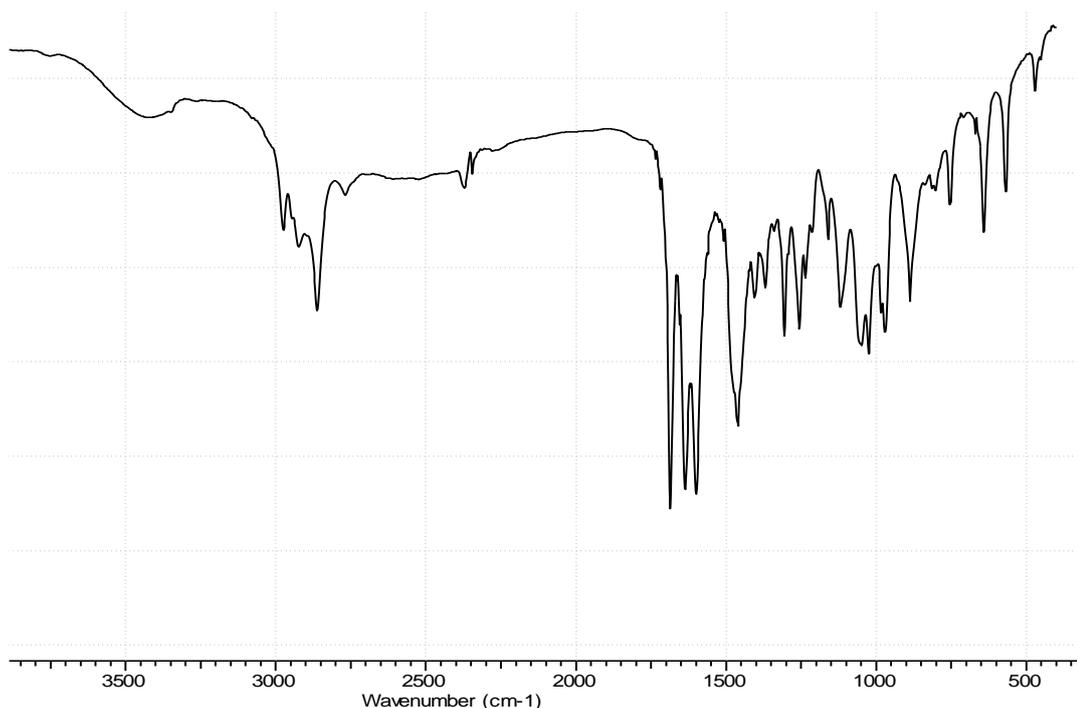


Fig. 35. Espectro FTIR del complejo asimétrico $[\text{Cu}_2\text{L}^5\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_2$, **(21)**.

Es así que el conjunto de análisis realizados permite aseverar que las especies obtenidas corresponden a los complejos macrocíclicos asimétricos propuestos.

5.1.3. Complejos macrocíclicos asimétricos heteronucleares.

Para la síntesis de los complejos macrocíclicos heteronucleares se utilizó una metodología similar a la usada para la síntesis de los complejos asimétricos 4f, pero con la diferencia de que se sintetizó y caracterizó una serie de complejos hemicíclicos mononucleares con un centro de Zn^{II} , para después agregar el segundo catión y ciclar con *o*-fenilendiamina.

Los espectros FTIR de los complejos obtenidos muestran un patrón similar al de los ligandos hemicíclicos, donde lo más importante a destacar es la presencia de las bandas asociadas al grupo aldehído remanente (1664 cm^{-1}), y la señal asociada la base de Schiff formada (1640 cm^{-1}), lo que nos indica que el complejo de cinc(II) obtenido presenta el ligando como hemiciclo [2+1].

Con la información obtenida de los espectros FTIR y los resultados de análisis elemental se puede aseverar que los sólidos aislados corresponden a los complejos mononucleares hemicíclicos, los cuales fueron utilizados posteriormente para la síntesis de complejos heteronucleares. Como segundo centro metálico se utilizó el ion cobre(II), ya que se sabe que éste puede ser coordinado en la segunda cavidad. También se realizó la inserción del ion iterbio(III), el cual tiene el radio más pequeño de los tres iones lantánidos(III), usados en la presente tesis.

Debido a que no ha sido posible cuantificar la cantidad de lantánido presente en los complejos, el complejo heteronuclear $Zn^{II}-Yb^{III}$ también fue analizado por espectrometría de masas. Para este compuesto se postula que presenta el ligando macrocíclico con un centro de cinc(II) pentacoordinado y un centro de yterbio(III) octacoordinado, de acuerdo con lo descrito en literatura. Según los trabajos de Paredes-García *y col.* y Trzesowska-Kruszynska *y col.*^{75,119} el complejo en estudio (**30**), presentaría cada centro metálico coordinado a dos átomos dadores de nitrógeno y dos átomos dadores de oxígeno, provenientes del ligando orgánico. La pentacoordinación del centro de cinc(II) se completaría con un cloruro,

mientras que la octacoordinación del yterbio(III) se completaría con cuatro moléculas de agua. Para verificar esta composición propuesta se registró un espectro de masas.

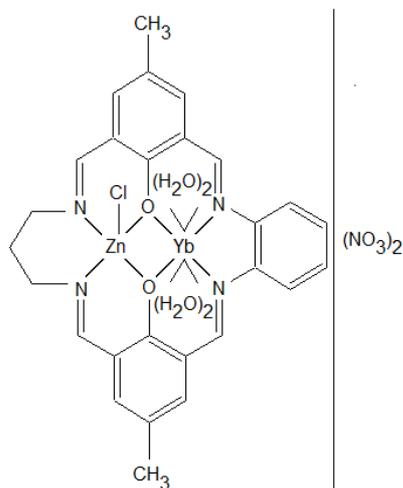


Fig. 36. Esquema propuesto para el complejo heteronuclear asimétrico 3d-4f (**30**).

Para realizar este análisis, la muestra se solubilizó en DMSO, donde se ha demostrado que existe un equilibrio de diferentes especies asociadas al complejo ⁷⁵. El espectro de masas de (**30**) presenta una señal en m/z 835,698 que puede ser asignada a un compuesto de fórmula $(C_{27}H_{24}N_4O_2)(Yb)(Zn)(Cl)(NO_3)_2$, o alternativamente, de fórmula $(C_{27}H_{24}N_4O_2)(Yb)(Zn)(NO_3)_2(H_2O)_2$, estando presentes también una serie de señales correspondientes a fragmentos de menor masa molecular. En el espectro también fue posible identificar una señal correspondiente a la forma protonada de la estructura orgánica (fórmula, $C_{27}H_{26}N_4O_2$; masa monoisotópica 438,206 g/mol; m/z 439 especie $[M+H]^+$).

El análisis por espectrometría de masas nos permite proponer que el compuesto (**30**) correspondería a la especie macrocíclica heteronuclear 3d-4f. Como las señales de mayor relación m/z detectadas por espectrometría de masas corresponden a especies con iones nitrato, se postula que éstos deben estar en la primera esfera de coordinación.

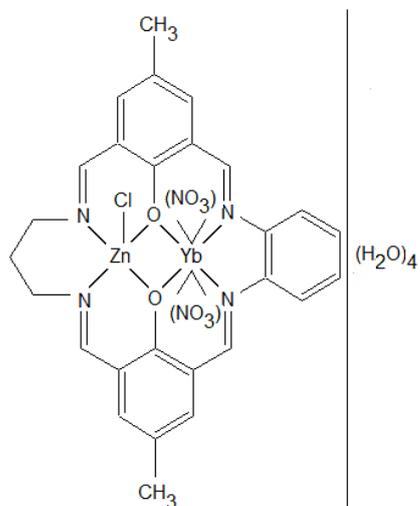


Fig. 37. Esquema propuesto para el complejo heteronuclear asimétrico 3d-4f (**30**), basado en la información del espectro de masas.

La coordinación del centro de yterbio(III) puede ser completada con dos iones nitrato, ya que en este tipo de complejos los aniones nitrato pueden coordinar como ligandos bidentados ⁸¹, logrando así una octacoordinación característica de los centros de yterbio. Esta estructura no coincide a lo propuesto por A. Trzesowska-Kruszynska y *col.* ¹¹⁹, pero se menciona como una manera de explicar el espectro de masas.

5.1.4. Propiedades ópticas de complejos macrocíclicos.

Las propiedades ópticas de los complejos macrocíclicos obtenidos fueron estudiadas por espectroscopia UV-visible de absorción y emisión, utilizando soluciones de dimetilsulfoxido/agua en una razón en volumen 1:2. La mezcla de solventes se utilizó debido a que en solución de dimetilsulfóxido puro existe un equilibrio de especies con dos esferas de coordinación diferente, el cual es desplazado con agua ⁷⁵. Los espectros de absorción fueron registrados en el rango de 300 a 800 nm, mientras que los espectros de emisión se registraron de 370 - 650 nm, utilizando una longitud de excitación de 350 nm.

5.1.4.1. Propiedades ópticas de los complejos homodinucleares 3d.

A continuación se detallan los resultados obtenidos de los estudios espectroscópicos realizados a los complejos simétricos y asimétricos homonucleares con iones Zn^{II} y Cu^{II}, los cuales fueron publicados en 2014 por P. Fuentealba y *col.* ³⁸. Los espectros de absorción y emisión de los complejos homonucleares simétricos se muestran en la fig. 38.

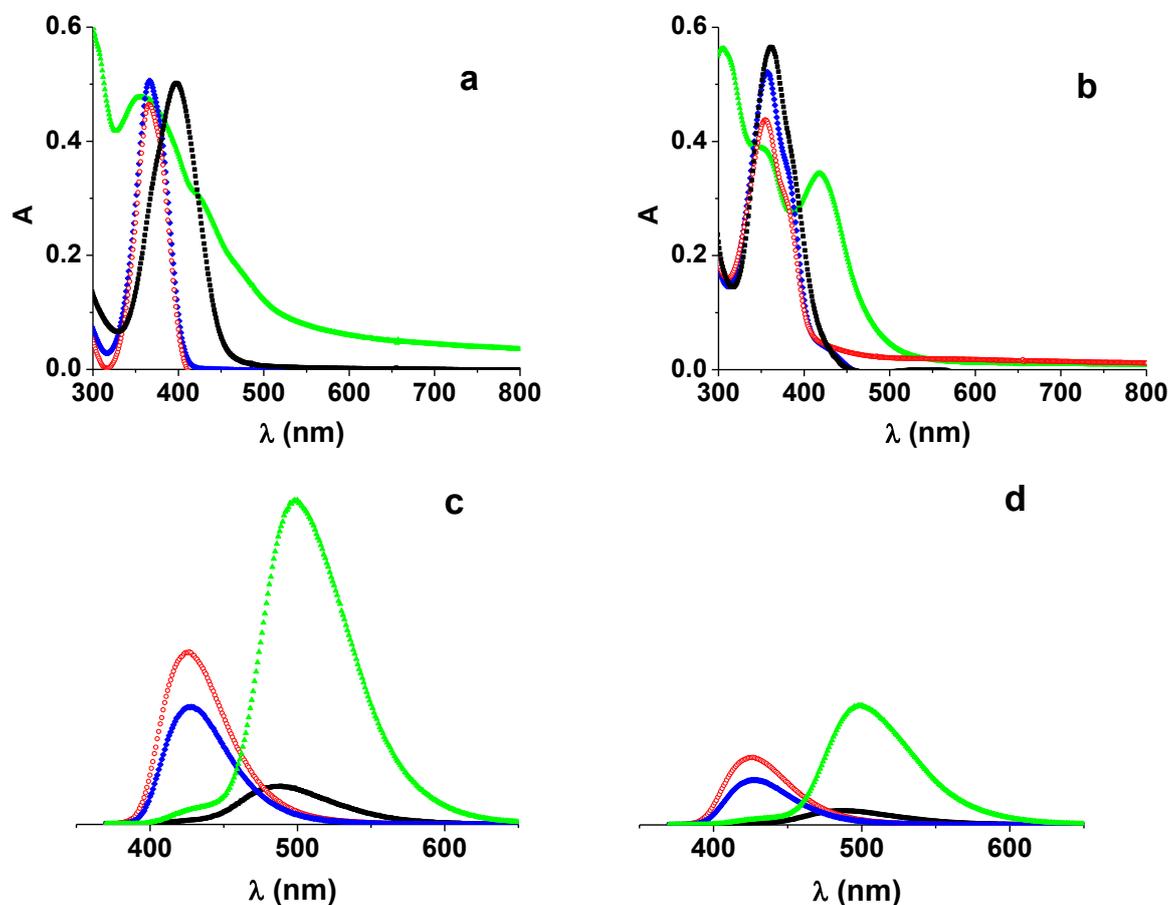


Fig. 38. Espectros de absorción **(a)** y emisión **(c)** de los complejos macrocíclicos simétricos de Zn^{II}: **(1)** ■ negro; **(2)** ○ rojo; **(3)** ◆ azul; **(4)** ▲ verde. Espectros de absorción **(b)** y emisión **(d)** de los complejos macrocíclicos simétricos de Cu^{II}: **(5)**, ■ negro; **(6)**, ○ rojo; **(7)**, ◆ azul; **(8)**, ▲ verde.

Los complejos macrocíclicos simétricos de Zn^{II} **(1)**, **(2)** y **(3)** con ligandos macrocíclicos derivados de aminas alifáticas, presentan solo una banda de absorción en el rango de los 370-400nm, en cambio el compuesto **(4)** derivado de *o*-fenilendiamina presenta dos bandas de absorción, a 370 y 425 nm. Los máximos de absorción están a 400 nm ($\epsilon = 1,0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) para el complejo **(1)**, 370 nm ($\epsilon = 1,1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) para el complejo **(2)**, 370 nm ($\epsilon = 1,3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) para el complejo **(3)** y a 370 y 425 nm ($\epsilon = 1,5 \cdot 10^4$ y $8,8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) para el complejo **(4)**. La única banda de los complejos **(1)**,

(2) y **(3)** y la banda de mayor energía del complejo **(4)** está asociada con una transición $n \rightarrow \pi^*$ centrada en el ligando, en cambio la segunda transición del complejo **(4)** (425 nm) está asociada a una transición metal ligando (MLCT) ^{75,120}.

El complejo asimétrico de Zn^{II} **(18)** presenta una banda a 370 nm ($\epsilon = 6,9 \cdot 10^3 M^{-1}cm^{-1}$), con un pequeño hombro a 395nm. La banda a 370nm está asociada a una transición $n \rightarrow \pi^*$, similar a los complejos simétricos, mientras que el hombro está relacionado a una transición MLCT, relacionada con el anillo de *o*-fenilendiamina del ligando, similar a lo observado para el complejo **(4)** ⁷⁵. En los espectros de los complejos **(19)** y **(20)** se puede observar la banda asociada a la transición centrada en el ligando, 350 nm ($\epsilon = 8,6 \cdot 10^3$ **(19)**; $\epsilon = 1,1 \cdot 10^4 M^{-1}cm^{-1}$ **(20)**), y también se puede ver la absorción debido a la transición MLCT, en 385 nm ($\epsilon = 1,2 \cdot 10^4$ **(19)**) y 395 nm ($\epsilon = 1,6 \cdot 10^4 M^{-1}cm^{-1}$ **(20)**) respectivamente.

Debido a la menor aromaticidad de los ligandos asimétricos, en comparación con el ligando simétrico con *o*-fenilendiamina, la banda asociada a MLCT esta desplazada hacia el azul (mayores energías).

Además, como se ve en los espectros de los complejos simétricos con aminas alifáticas, los complejos con diaminopropano **(2)** y 1,3-diaminopropanol **(3)**, presentan la banda de absorción centrada en el ligando a mayores energías en comparación con el complejo derivado de etilendiamina **(1)**. Por lo tanto, en los espectros de los complejos **(19)** y **(20)**, se produce la misma separación y se pueden distinguir los dos máximos de absorción.

Los espectros obtenidos de los complejos de Cu^{II} con aminas alifáticas **(5)**, **(6)** y **(7)**, presentan una banda asimétrica a 360 nm ($\epsilon = 5,7 \cdot 10^3$ **(5)**; $\epsilon = 7,3 \cdot 10^3$ **(6)**; $\epsilon = 6,6 \cdot 10^3 M^{-1} cm^{-1}$ **(7)**), con un pequeño hombro a 370-380 nm. La asimetría en la banda de absorción, se debe a la superposición de la transición intraligando, observada también en los complejos de Zn^{II} , y la banda de absorción debido a la transferencia de carga fenolato- Cu^{II} , que se debe esperar en esta región ¹²¹. El complejo **(8)** presenta dos bandas de absorción, una banda a 355nm ($\epsilon = 1,2 \cdot 10^4 M^{-1} cm^{-1}$) y una a 418 nm ($\epsilon =$

$1,1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Las bandas observadas a mayores energías están asociadas con la misma transición, $n \rightarrow \pi^*$ al igual que en los complejos de Zn^{II} , y la banda a 418 nm presente en el complejo **(8)** está asociada a una MLCT, similar a la banda observada en el complejo **(4)**.

Los espectros de absorción y emisión de los complejos asimétricos se muestran en la fig.39.

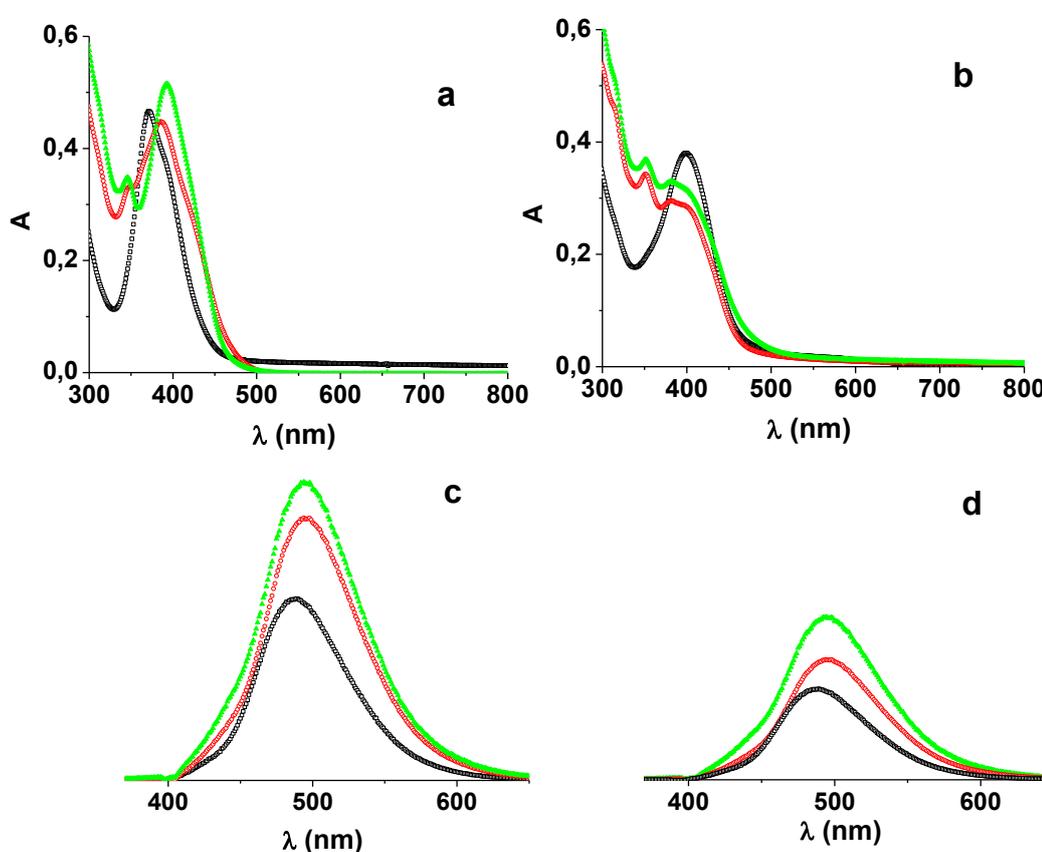


Fig. 39: Espectros de absorción **(a)** y emisión **(c)** de los complejos macrocíclicos asimétricos de Zn^{II} **(18)** □ negro; **(19)** ○ rojo; **(20)** ▲ verde. Espectros de absorción **(b)** y emisión **(d)** de los complejos macrocíclicos asimétricos de Cu^{II} **(21)** □ negro; **(22)** ○ rojo; **(23)** ▲ verde.

Los espectros de absorción de los complejos macrocíclicos de Cu^{II} con ligandos asimétricos presentan dos bandas, similar a lo observado para los

complejos de Zn^{II}. El complejo **(21)** derivado de etilendiamina y o-fenilendiamina, presenta una banda asimétrica a 400 nm ($\epsilon = 1,1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) con un hombro a 370 nm. Estas dos bandas tienen la misma naturaleza que las bandas observadas en el complejo de Zn^{II} **(18)**, ya que presentan el mismo ligando. Los complejos asimétricos **(22)** y **(23)**, con 1,3-diaminopropano y 1,3-diaminopropanol respectivamente, presentan una banda a 350 y 352 nm respectivamente ($\epsilon = 1,3 \cdot 10^4$ **(22)**; $\epsilon = 1,2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ **(23)**). Además, en los dos espectros se puede ver una segunda banda a 390 y 385 nm respectivamente ($\epsilon = 1,1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ **(22)**; $\epsilon = 1,1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ **(23)**). Estas bandas de absorción tienen el mismo origen que en el complejo **(21)**, pero la transición $n-\pi^*$ está desplazada hacia energías mayores en comparación con el complejo con etilendiamina.

Además, todos los espectros de los complejos con centros de Cu^{II}, se caracterizan por tener una banda ancha y débil en la zona de 550-700 nm ($\epsilon = \sim 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), característica de la transición d-d del catión.

La figura 38 muestra los espectros de emisión de los complejos simétricos de Zn^{II}, los cuales presentan una banda de emisión (487 **(1)**, 427 **(2)**, 427 **(3)** y 500 nm **(4)**). Los rendimientos cuánticos calculados son: 3,0 **(1)**, 5,6 **(2)**, 6,9 **(3)**, and 14,3 % **(4)**. Como se puede ver, la banda de emisión para el complejo con el ligando derivado de la amina aromática **(4)** presenta un desplazamiento batocrómico en comparación con los complejos con ligandos derivados de aminas alifáticas, además de un considerable aumento en el rendimiento cuántico. El complejo macrocíclico **(1)** presenta el menor rendimiento cuántico, siendo el doble cuando la cadena lateral se aumenta en un átomo de carbono. La presencia del sustituyente OH en la cadena alifática presente en el complejo **(3)** no desplazó la banda de emisión, en comparación con el complejo **(2)**, solo se detecta un pequeño aumento en el rendimiento cuántico.

La figura 39 muestra los espectros de emisión de los complejos de Zn^{II} con ligandos asimétricos. El complejo **(18)**, con el ligando derivado de etilendiamina y o-fenilendiamina, presenta una banda de emisión a 493 nm

(ϕ , 5,5%). Una comparación de los espectros de emisión (Fig. 40), permite observar que el complejo **(18)** emite entre las longitudes de emisión de los complejos **(1)** y **(4)**, los que presentan ligandos simétricos con etilendiamina y *o*-fenilendiamina respectivamente. El mismo comportamiento se puede ver para los complejos **(19)** (ϕ , 7,8%) y **(20)** (ϕ , 8,4%); emiten entre las longitudes de onda de emisión de los correspondientes complejos con aminas alifáticas y el complejo **(4)**.

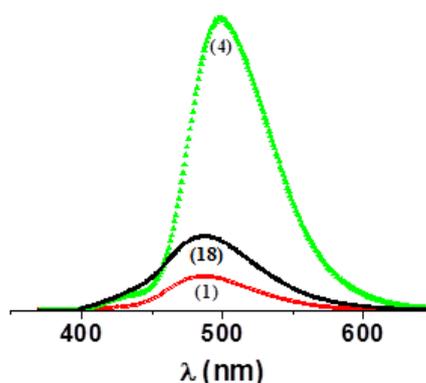


Fig. 40: Espectros de emisión de los complejos de cinc(II) simétricos con etilendiamina **(1)** (● rojo), *o*-fenilendiamina **(4)** (▲ verde), y asimétrico con etilendiamina y *o*-fenilendiamina **(18)** (■ negro).

Los complejos macrocíclicos de Cu^{II} no emiten bajo las condiciones empleadas para obtener los espectros de emisión de los complejos de Zn^{II}, que son las condiciones establecidas para el cálculo del rendimiento cuántico. Sin embargo, cuando se aumenta la concentración de las soluciones de complejos macrocíclicos de cobre(II), y se modifican los parámetros del equipo, la banda de emisión se puede detectar. Tanto los complejos simétricos como los asimétricos presentan el mismo comportamiento que los complejos de Zn^{II}. Entre los complejos de Cu^{II}, el complejo simétrico con *o*-fenilendiamina **(8)** presenta la banda de emisión más intensa, en comparación con los complejos simétricos con aminas alifáticas y complejos con ligandos asimétricos.

Las tablas 9 y 10 muestran los datos obtenidos de los espectros de absorción y de emisión de los complejos macrocíclicos simétricos y asimétricos respectivamente.

Tabla 9. Espectros de absorción y emisión de los complejos macrocíclicos simétricos homonucleares de Cu^{II} y Zn^{II}.

Complejo	N °	λ_{Abs} (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	ϕ (%)
[Zn ₂ L ¹] ²⁺	(1)	400	1,0 · 10 ⁴	487	3,0
[Zn ₂ L ²] ²⁺	(2)	370	1,1 · 10 ⁴	427	5,6
[Zn ₂ L ³] ²⁺	(3)	370	1,3 · 10 ⁴	427	6,9
[Zn ₂ L ⁴] ²⁺	(4)	370	1,5 · 10 ⁴	500	14,3
		425	8,8 · 10 ³		
[Cu ₂ L ¹] ²⁺	(5)	360	5,7 · 10 ³	487	-
		370	Hombro		
		550-700	~ 10 ²		
[Cu ₂ L ²] ²⁺	(6)	360	7,3 · 10 ³	427	-
		370	Hombro		
		550-700	~ 10 ²		
[Cu ₂ L ³] ²⁺	(7)	360	6,6 · 10 ³	427	-
		370	Hombro		
		550-700	~ 10 ²		
[Cu ₂ L ⁴] ²⁺	(8)	355	1,2 · 10 ⁴	500	-
		418	1,1 · 10 ⁴		
		550-700	~ 10 ²		

Tabla 10: Espectros de absorción y emisión de los complejos macrocíclicos asimétricos homonucleares de Cu^{II} y Zn^{II}.

Complejo	N °	λ_{Abs} (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	ϕ (%)
[Zn ₂ L ⁵] ²⁺	(18)	370	6,9 · 10 ³	493	5,5
		395	Hombro		
[Zn ₂ L ⁶] ²⁺	(19)	350	8,6 · 10 ³	496	7,8
		385	1,2 · 10 ⁴		
[Zn ₂ L ⁷] ²⁺	(20)	350	1,1 · 10 ⁴	496	8,4
		395	1,6 · 10 ⁴		
[Cu ₂ L ⁵] ²⁺	(21)	370	Hombro	493	-
		400	1,1 · 10 ⁴		
		550-700	~ 10 ²		
[Cu ₂ L ⁶] ²⁺	(22)	350	1,3 · 10 ⁴	496	-
		390	1,1 · 10 ⁴		
		550-700	~ 10 ²		
[Cu ₂ L ⁷] ²⁺	(23)	352	1,2 · 10 ⁴	496	-
		385	1,1 · 10 ⁴		
		550-700	~ 10 ²		

A continuación se presenta la comparación de los espectros de emisión de tres complejos macrocíclicos de Zn^{II} con el fin de poder apreciar el efecto del aumento de la aromaticidad en la emisión en este tipo de complejos: al aumentar la aromaticidad se ve un aumento de la intensidad de emisión acompañado del desplazamiento batocrómico.

La diferencia en la emisión de los complejos con centros de Cu^{II} y de Zn^{II} se podría explicar ya que los centros de cobre(II) actúan como apagadores ("quenchers") de la emisión. Existen diferentes mecanismos de desactivación para la emisión de fluoróforos en presencia de Cu^{II}: "photoinduced electron transfer" (PET)¹²², "electronic energy transfer"

(EET)¹²², y “spin exchange process” (SEP)¹²³. En ausencia de cálculos teóricos, el apagamiento de la luminiscencia en el caso de los complejos de cobre se podría explicar a través del primer mecanismo, PET. Se postula este mecanismo, ya que en los espectros de absorción UV-visible de estas especies, se observa una banda de transferencia de carga (LMCT), en la zona de 370-380 nm. Como los centros de Zn^{II} tienen una configuración 3d¹⁰, esta transferencia de carga no se observa y por ende sus complejos son mejores emisores. Un fenómeno similar fue informado por Boscencu para complejos mononucleares de Cu^{II} y Zn^{II}, que presentan el mismo ligando, 5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-tris-(4-carboximetilfenil) porfina ¹²⁴.

Por otro lado, el desplazamiento batocrómico observado en los complejos con aminas aromáticas, se debe a que, al tener una mayor cantidad de dobles enlaces, y una mayor conjugación electrónica, la brecha energética entre HOMO y LUMO se ve disminuida. Al estar estos niveles separados por una menor energía, la emisión se observa a longitudes de onda mayores. Al revisar los datos informados en la literatura de complejos macrocíclicos [2+2] derivados del mismo dicarbaldehído utilizado en ésta tesis, se puede observar un fenómeno similar, ya que complejos con cadenas laterales alifáticos presentan una banda cercana a 485 nm ⁸⁰, mientras que complejos con cadenas laterales aromáticas presentan señales entre 500 - 560 nm ¹²⁵.

Considerando que los complejos de Zn^{II} y Cu^{II} con el mismo ligando macrocíclico emiten a la misma longitud de onda (tabla 9 y 10), es posible inferir que la emisión se produce a través de un proceso intraligando. Similar es lo observado en algunos complejos de Ru^I y Ru^{II} ¹²⁶. Además, se registraron los espectros de excitación de los complejos, los que presentaron el mismo comportamiento que los espectros de absorción, comprobándose así que es el ligando el responsable de la emisión.

5.1.4.2. Propiedades ópticas de complejos macrocíclicos con iones 4f

Los espectros de absorción y emisión de los complejos con centros 4f, se obtuvieron bajo las mismas condiciones establecidas para los complejos con

centros 3d. A continuación se presentan los espectros obtenidos para los complejos con centros de europio(III).

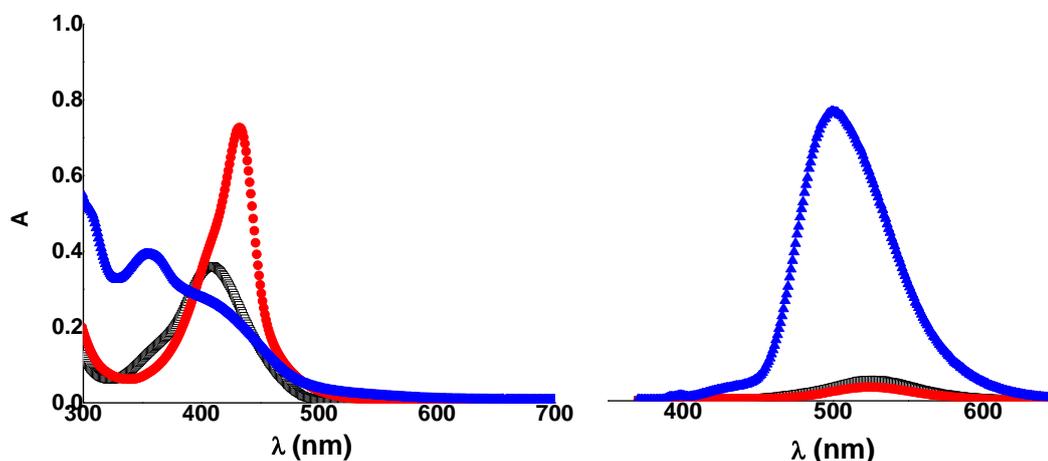


Fig. 41. Espectros de absorción y emisión de los complejos de europio(III), **(9)** □ , **(10)** • y **(11)** ▲ .

En los espectros de absorción obtenidos de los complejos macrocíclicos con ligandos derivados de aminas alifáticas, se puede observar una banda asimétrica con un máximo en 410 nm y un hombro en 360 nm para el complejo **(9)**, y un máximo en 432 y un hombro en 407 para el complejo **(10)**. El complejo **(11)** derivado de la *o*-fenilendiamina presenta dos bandas, una a 355 nm y una segunda banda a 410 nm. Las señales observadas deben ser atribuidas a transiciones intraligando, ya que las señales asociadas a transiciones de los orbitales f son bandas agudas^{97,127}.

En los espectros de emisión se puede observar que el complejo **(11)**, ligando macrocíclico derivado de la *o*-fenilendiamina, es el que presenta una mayor intensidad de emisión, fenómeno similar al observado en los estudios realizados con complejos con centros 3d. Similar es lo observado para los complejos con centros de disprosio(III) e yterbio(III) (tabla 11). A continuación se presenta una comparación de los espectros obtenidos para los complejos con centros de europio(III), disprosio(III) e yterbio(III), con el ligando simétrico derivado de *o*-fenilendiamina.

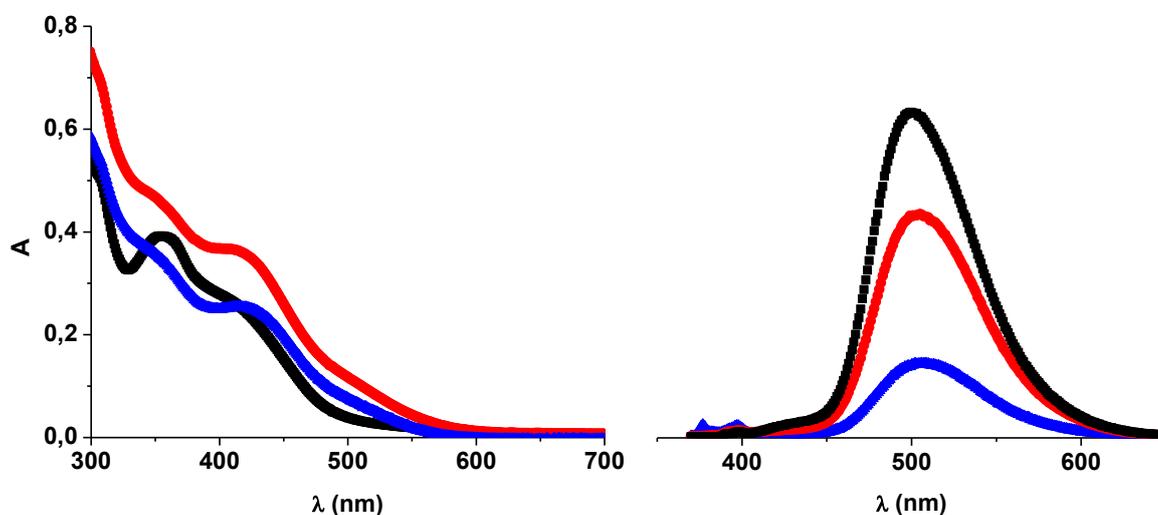


Fig. 42. Espectros de absorción y emisión de los complejos simétricos con *o*-fenilendiamina, con centros de europio(III) (11) ■ , disprosio (14) ● e yterbio (17) ▲ .

En los espectros de absorción de los tres complejos se pueden ver las bandas a 375 nm y a 410 nm, todas asociadas a transiciones intraligando ⁸¹. Estas presentan un leve desplazamiento dependiendo del centro metálico presente, similar a lo informado en literatura para complejos similares ⁸¹. Así también, en los espectros de emisión de los complejos con amina aromática se puede observar la influencia de los centros metálicos presentes en los complejos. El complejo con europio(III) presenta la mayor intensidad y el complejo con yterbio(III) la menor. Pero esta tendencia no se observa en los espectros de los complejos con aminas alifáticas (tabla 11). En los complejos derivados de 1,3-diaminopropano y etilendiamina, los complejos de europio(III) son los que presentan el menor rendimiento cuántico, y los complejos con disprosio(III) e yterbio(III) presentan rendimientos cuánticos similares.

Tabla 11: Espectros de absorción y emisión de los complejos macrocíclicos con centros metálicos 4f (excitación con longitud de onda de 350 nm).

Complejo	N °	λ_{Abs} (nm)	ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)	λ_{em} (nm)	ϕ (%)
[EuL ¹ H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O)	(9)	360 410	hombro 1,24·10 ⁴	531	0,90
[EuL ² H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O)	(10)	407 432	1,48·10 ⁴ 1,81·10 ⁴	524	0,07
[EuL ⁴ H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O)	(11)	355 410	1,45·10 ⁴ 9,45·10 ³	500	15,76
[DyL ¹ H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O)	(12)	407	1,45·10 ⁴	524	1,18
[DyL ² H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O)	(13)	407 432	1,28·10 ⁴ 1,31·10 ⁴	524	0,64
[DyL ⁴ H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O)	(14)	355 410 500	1,56·10 ⁴ 1,14·10 ⁴ Hombro	505	7,07
[YbL ¹ H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O)	(15)	407	1,36·10 ⁴	518	1,25
[YbL ² H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O)	(16)	407 432	1,41·10 ⁴ 1,38·10 ⁴	524	0,68
[YbL ⁴ H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O)	(17)	355 410 500	1,34·10 ⁴ 9,49·10 ⁴ Hombro	508	2,79

En los espectros de emisión, obtenidos en solución, no se observan bandas angostas, las cuales son características de los iones 4f. Por lo tanto, se puede asumir que las transiciones observadas son transiciones intraligando. Como se puede observar, las propiedades ópticas de los complejos con centros metálicos 4f, y al igual que en los complejos con centros 3d, dependen tanto de la naturaleza del ligando como de la naturaleza del centro metálico.

En la tablas 12, 13 y 14 se presentan las comparaciones de las propiedades ópticas de los complejos derivados de ligandos simétricos con centros 3d y 4f.

Tabla 12. Propiedades ópticas de los complejos con el ligando macrocíclico simétrico derivado de etilendiamina.

Complejo	N °	λ_{Abs} (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	ϕ (%)
[Zn ₂ L ¹] ²⁺	(1)	400	1,0 · 10 ⁴	487	3,0
[Cu ₂ L ¹] ²⁺	(5)	360	5,7 · 10 ³	487	-
		370	Hombro		
		550-700	~ 10 ²		
[EuL ¹ H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O)	(9)	360	hombro	531	0,90
		410	1,24 · 10 ⁴		
[DyL ¹ H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O)	(12)	407	1,45 · 10 ⁴	524	1,18
[YbL ¹ H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O)	(15)	407	1,36 · 10 ⁴	518	1,25

Tabla 13. Propiedades ópticas de complejos con el ligando macrocíclico simétrico derivado de diaminopropano.

Complejo	N °	λ_{Abs} (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	ϕ (%)
[Zn ₂ L ²] ²⁺	(2)	370	1,1 · 10 ⁴	427	5,6
[Cu ₂ L ²] ²⁺	(6)	360	7,3 · 10 ³	427	
		370	Hombro		
		550-700	~ 10 ²		
[EuL ² H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O)	(10)	407	1,48 · 10 ⁴	524	0,07
		432	1,81 · 10 ⁴		
[DyL ² H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O)	(13)	407	1,28 · 10 ⁴	524	0,64
		432	1,31 · 10 ⁴		
[YbL ² H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O)	(16)	407	1,41 · 10 ⁴	524	0,68
		432	1,38 · 10 ⁴		

Tabla 14: Propiedades ópticas de complejos con el ligando macrocíclico simétrico derivado de *o*-fenilendiamina.

Complejo	N °	λ_{Abs} (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	ϕ (%)
[Zn ₂ L ⁴] ²⁺	(4)	370	1,5 · 10 ⁴	500	14,3
		425	8,8 · 10 ³		
[Cu ₂ L ⁴] ²⁺	(8)	355	1,2 · 10 ⁴	500	-
		418	1,1 · 10 ⁴		
		550-700	~ 10 ²		
[EuL ⁴ H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O)	(11)	355	1,45 · 10 ⁴	500	15,76
		410	9,45 · 10 ³		
[DyL ⁴ H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O)	(14)	355	1,56 · 10 ⁴	505	7,07
		410	1,14 · 10 ⁴		
		500	Hombro		
[YbL ⁴ H ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ (H ₂ O)	(17)	355	1,34 · 10 ⁴	508	2,79
		410	9,49 · 10 ⁴		
		500	Hombro		

Como se observa en las tablas de comparación de las propiedades ópticas de los complejos macrocíclicos simétricos, existen diferencias entre las propiedades de los complejos con centros metálicos 3d y con centros 4f. Como se propuso anteriormente, el hecho de que las bandas sean anchas, se atribuye a bandas intraligando. En los espectros de absorción, tanto el número de bandas como las longitudes de onda de éstas, varían dependiendo del centro metálico y el ligando. En el caso de las longitudes de onda de emisión, al ser una banda única en todos los casos, se puede ver que los complejos con centros 4f presentan la banda a valores mayores de longitud de onda que los complejos con centros 3d. Esto se podría atribuir al hecho que en los complejos con lantánidos el ligando se encuentra protonado, y a la influencia del centro metálico.

De los nueve complejos con centros lantánidos en estudio, solo tres presentaron en estado sólido bandas de emisión debidas al centro 4f; los

complejos simétricos con aminas alifáticas y centro de europio(III), **(10)** y **(11)**, y el complejo con etilendiamina mononuclear de yterbio(III) **(15)**. Las figuras 43, 44, y 45 muestran los espectros de emisión correspondientes.

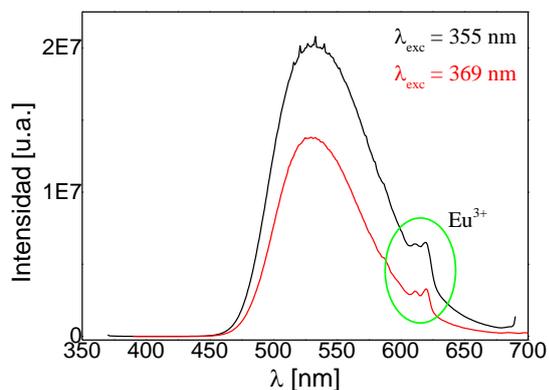


Fig. 43. Espectro de emisión en estado sólido a temperatura ambiente del complejo **(9)**, $[\text{EuL}^1\text{H}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$.

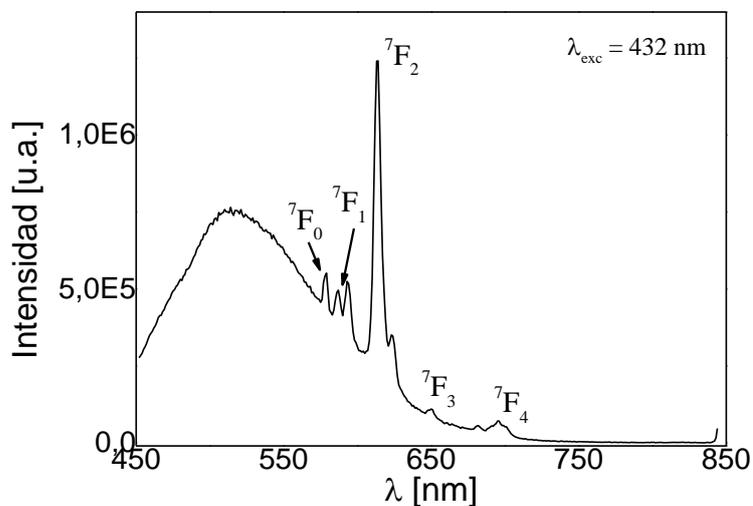


Fig. 44. Espectro de emisión en estado sólido a temperatura ambiente del complejo **(10)**, $[\text{EuL}^2\text{H}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$.

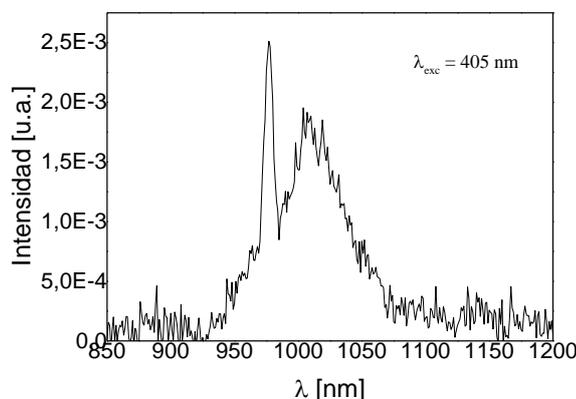


Fig. 45. Espectro de emisión en estado sólido a temperatura ambiente del complejo **(15)**, $[\text{YbL}^1\text{H}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$.

Como se observa en las figuras 43 y 44, los complejos con centros de europio(III) y ligando derivado de aminas alifáticas presentan una clara señal del centro lantánido, junto con la señal correspondiente al ligando orgánico. En el caso del complejo **(10)** es posible identificar las señales correspondientes a un decaimiento del estado $^5\text{D}_0$ a $^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$ ¹²⁷. En el espectro del complejo con yterbio(III) y ligando derivado de etilendiamina se observan señales de emisión en la región del infrarojo, característica de este centro lantánido⁹⁷, que corresponden a un decaimiento $^2\text{F}_{5/2}$ a $^2\text{F}_{7/2}$.

5.1.5. Propiedades magnéticas de complejos macrocíclicos

Los complejos macrocíclicos homonucleares de cinc(II) son de carácter diamagnético, debido a que su ión divalente tiene una configuración electrónica externa 3d^{10} , presentando todos sus electrones apareados. Los complejos que presentan un centro de cinc(II) y un centro de cobre(II), serán de carácter paramagnético. Esto debido a que el ión Cu^{II} tiene una configuración electrónica externa 3d^9 , con un electrón desapareado y se define como paramagnético. Los complejos mononucleares 4f también son paramagnéticos, ya que los iones europio(III), disprosio(III) e yterbio(III)

presentan electrones desapareados, por lo que sus complejos mononucleares también son paramagnéticos ⁸¹. Por otra parte, los complejos macrocíclicos homodinucleares de cobre(II) con puente fenoxido, descritos en literatura, están informados como complejos mayoritariamente antiferromagnéticos ^{82,92,93}. Como se describió en la caracterización de los complejos macrocíclicos con iones 3d, estos corresponden a complejos dinucleares los cuales presentan los centros metálicos unidos mediante dos puentes fenoxo. Este tipo de puentes es conocido por ser capaces de unir los centros metálicos paramagnéticos generando fenómenos cooperativos ⁹⁹. Estos fenómenos son dependientes del ángulo de enlace entre los centros metálicos ⁹². Para corroborar el fenómeno magnético presente en los complejos obtenidos, se realizaron estudios susceptibilidad magnética sobre el complejo $[\text{Cu}_2\text{L}^1\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. De los datos de alta temperatura de la gráfica $\chi_M T$ vs T, se puede obtener el momento magnético efectivo, el cual es menor al momento magnético efectivo calculado por la fórmula de "spin only", lo que confirma el fenómeno antiferromagnético.

Tabla 15. Valores del momento magnético efectivo calculado por la fórmula de "spin only" y experimental de los complejos en estudio.

Especie	μ_{eff}
1 electrón desapareado (S.O)	1,73
$[\text{Cu}_2\text{L}^1\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, 300 K	1,15
$[\text{Cu}_2\text{L}^1\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, 25 K	0,83

Como se puede observar el valor de momento magnético efectivo experimental es menor que el valor calculado por la contribución solo del espín, lo que se atribuye al acoplamiento antiferromagnético. Al disminuir la temperatura, el valor del momento magnético efectivo también disminuye, corroborando el fenómeno antiferromagnético entre los centros metálicos del complejo.

Como se ha descrito, se han obtenido complejos macrocíclicos con tres fenómenos magnéticos diferentes: complejos homonucleares de cinc(II) los cuales son de carácter diamagnético, heteronucleares cinc(II)-cobre(II), los cuales son paramagnéticos y homonucleares de cobre(II) que son antiferromagnéticos.

5.2. Caracterización de las fases laminares.

Para corroborar la segunda hipótesis, que corresponde a la modificación de las propiedades de la fase laminar MnPS_3 debido a la intercalación de las diferentes especies macrocíclicas previamente descritas, se sintetizó y caracterizó la fase prístina MnPS_3 y la fase precursora $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, las cuales son utilizadas como referentes para evaluar la influencia de los diferentes huéspedes. A continuación se describe el proceso mediante el cual se llevó a cabo la intercalación de las especies macrocíclicas:

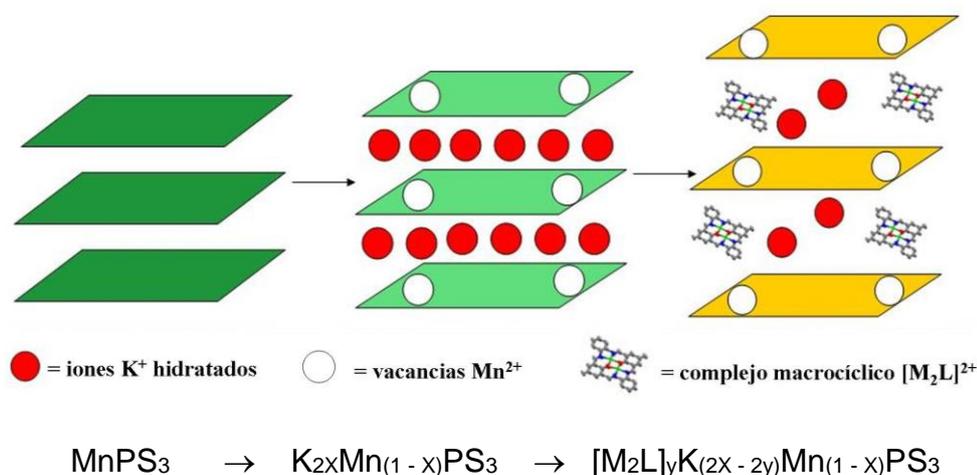


Fig 46. Esquema de intercalación para obtener el precursor de potasio y los compositos basados en complejos macrocíclicos.

La intercalación se llevó a cabo en una síntesis en dos etapas. Primero se realizó la intercalación de los iones potasio por el método tradicional (agitación continua a temperatura ambiente durante 24 horas), y luego el intercambio catiónico entre los iones potasio hidratados y los complejos macrocíclicos catiónicos se llevó a cabo por síntesis asistida por radiación de microondas. En estudios previos realizados en el grupo de investigación^{25,41,128} se demostró que la utilización de radiación microondas es un procedimiento útil para la intercalación de especies macrocíclicas en la matriz $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Debido a que ésta resultó ser una ruta eficiente y

de corto tiempo de reacción, se utilizó el mismo procedimiento para la intercalación de las especies macrocíclicas descritas en esta tesis.

Para realizar los cálculos de composición de las fases laminares y sus intercalados, se asume que existe un balance de carga entre los iones potasio intercalados y los iones manganeso(II) removidos de la fase laminar, obteniéndose compositos de fórmula general $M^{+}_{2x}Mn_{(1-x)}PS_3 \cdot nH_2O$ ³⁴. De la misma manera, en la segunda etapa correspondiente al intercambio catiónico, ocurre un balance de cargas entre los iones potasio previamente intercalados, y los cationes que se utilicen para el reemplazo de huéspedes, en el caso de esta tesis, cationes macrocíclicos bivalentes.

5.2.1. Caracterización de la fase $MnPS_3$ y el precursor $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$.

Las fases laminares corresponden a sólidos policristalinos, por lo que fueron caracterizados por FTIR, difracción de rayos-X en muestras policristalinas, y SEM-EDXS.

La figura 47 muestra los espectros FTIR (izquierda) y los difractogramas de rayos-X (derecha), obtenidos de la fase $MnPS_3$ y el precursor de potasio $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$.

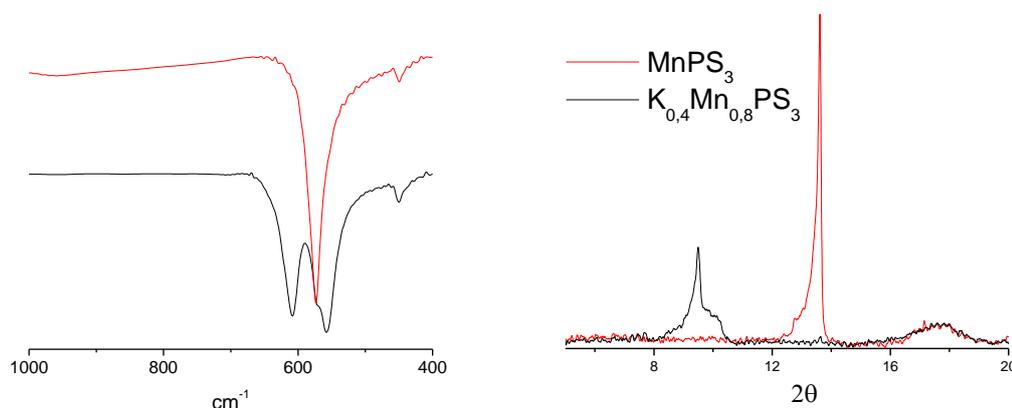


Fig. 47: Espectros FTIR (izquierda) y difractogramas de rayos-X (derecha) para la fase MnPS_3 (rojo) y el precursor de potasio $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (negro).

En los espectros FTIR se puede ver la diferencia en la banda asociada a la vibración del grupo PS_3 , banda única a 575 cm^{-1} en la fase prístina, y desdoblada a 557 y 608 cm^{-1} en el precursor de potasio. En la fase MnPS_3 , todos los grupos PS_3 son equivalentes y presentan el mismo entorno, por lo que se observa una sola señal, en cambio en la fase $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, debido a la remoción de cationes Mn^{II} de la matriz laminar, y las correspondientes vacancias generadas, no todos los grupos PS_3 tienen el mismo entorno, y por lo tanto se observan dos señales ¹³. A 450 cm^{-1} también se puede observar una banda de vibración débil asociada a la vibración de los puentes P-P presentes en las dos fases, lo que corrobora la estructura laminar ¹³.

De los difractogramas, lo más importante a destacar es el corrimiento del máximo asociado al plano 001, el cual corresponde a la distancia interlaminar, $6,5$ y $9,4 \text{ \AA}$ para la fase prístina y precursor respectivamente. Este aumento en la distancia interlaminar indica que los iones potasio hidratados han ingresado en el espacio interlaminar.

Por difracción de rayos-X para muestras policristalinas se realizó un estudio más acabado, donde no solo fue posible identificar la posición y

corrimiento del máximo correspondiente al plano 001, sino la ubicación y corrimiento de la familia de planos 00 l , como se muestra en la tabla 16.

Tabla 16. Posición ($2\theta^\circ$) de la familia de planos 00 l para la fase inicial y precursor de potasio.

00 l	MnPS ₃	K _{0,4} Mn _{0,8} PS ₃ ·H ₂ O
001	13,6	9,5
002	27,5	18,8
003	41,7	28,5

Como se mencionó anteriormente, el corrimiento del plano 001, y por consiguiente la familia de planos 00 β es prueba de que los iones potasio han ingresado en el espacio interlaminar.

Así también, mediante el software FullProf ¹²⁹, aplicación WinPLOTR ¹³⁰, se realizó una simulación del difractograma experimental (refinamiento Le Bail) con lo que fue posible la obtención de los parámetros de la celda unitaria de cada fase, detallados en la Tabla 17.

Tabla 17. Parámetros de la celda unitaria para la fase pura y el precursor de potasio.

(Å, °)	MnPS ₃	K _{0,4} Mn _{0,8} PS ₃ ·H ₂ O
<i>a</i>	6,1	6,4
<i>b</i>	10,6	9,8
<i>c</i>	6,8	9,7
β	107,3	105,5

Los valores de la celda unitaria muestran una pequeña variación en los parámetros *a* y *b*, y un aumento en el parámetro *c* para la celda unitaria, correspondiente al precursor de potasio en comparación a la fase prístina; el eje *c* está relacionado con el eje de apilamiento de las láminas. Esto también nos corrobora el proceso de intercalación de los iones potasio hidratados en el espacio interlaminar.

5.2.2. Caracterización de los compositos obtenidos.

A continuación se detallan los resultados de las caracterizaciones hechas a los compositos, obtenidos de la intercalación de los diferentes complejos macrocíclicos.

Los espectros FTIR de todos los compositos muestran un patrón similar (Fig. 48), donde se pueden ver las bandas asociadas a la matriz inorgánica ($650\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), y las señales características a la parte orgánica del complejo intercalado ($1650\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$).

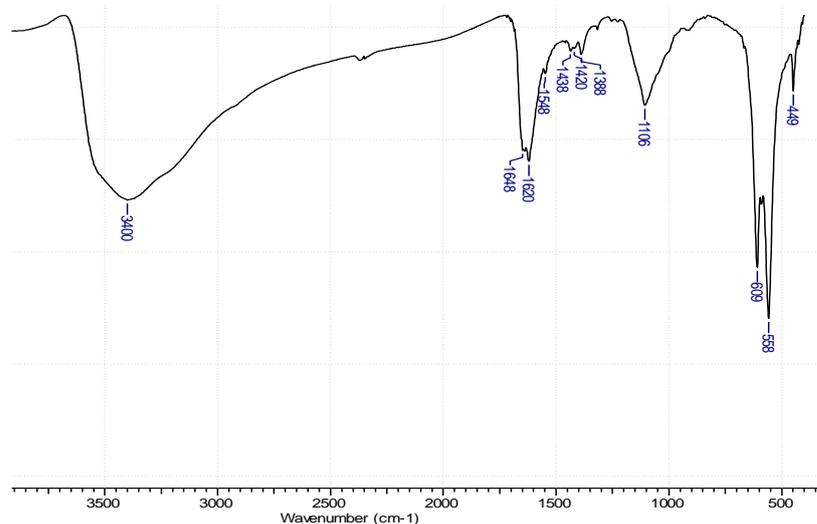


Fig. 48. Espectro FTIR del composito $\{[\text{Cu}_2\text{L}^1]_{0,07}\text{K}_{0,26}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\}$ (**d**).

Por difracción de rayos-X para muestras policristalinas se observó que el máximo correspondiente al plano 001 (y también de la familia de planos asociada), se ve desplazado en comparación a la fase precursora de potasio, lo que se atribuiría a la intercalación de las especies macrocíclicas en el espacio interlaminar.

Tabla 18. Posición de los máximos ($2\theta^\circ$) asociados a la familia de planos 00/ para el compuesto $\{[\text{Cu}_2\text{L}^1]_{0,07}\text{K}_{0,26}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\}$ y la fase precursora.

00/	$\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\{[\text{Cu}_2\text{L}^1]_{0,07}\text{K}_{0,26}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\}$
001	9,5	8,9
002	18,8	17,6
003	28,5	26,8

Realizando el mismo estudio que para la fase pura y el precursor de potasio, se obtuvieron los siguientes parámetros de celda para el compuesto $\{[\text{Cu}_2\text{L}^1]_{0,07}\text{K}_{0,26}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\}$ (Tabla 19):

Tabla 19: Parámetros de la celda unitaria para el compuesto $\{[\text{Cu}_2\text{L}^1]_{0,07}\text{K}_{0,26}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\}$.

	$\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}_2\text{L}^1]_{0,07}\text{K}_{0,26}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$
<i>a</i>	6,4	8,0
<i>b</i>	9,8	10,0
<i>c</i>	9,7	8,7
β	105,5	95,1

La celda unitaria del compuesto, en comparación con la celda unitaria del precursor de potasio presenta un valor de *a* mayor y un valor de *b* similar, mientras que el parámetro *c* presenta una leve disminución. Es importante destacar en este caso la variación del ángulo β , el cual presenta una disminución de más de 10° , en comparación a los $105,5^\circ$ que presenta la celda unitaria del precursor de potasio, $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Para entender la variación en el ángulo β en los compuestos finales, primero se debe entender el origen de este ángulo. En la fase prístina, el ángulo tiene un valor de $107,3^\circ$. Este ángulo se encuentra en dirección al eje *c*, como se muestra en la figura 49, y corresponde al ángulo que está en

relación al eje de apilamiento de las láminas. En la superficie de todas las láminas, hay átomos de azufre, los cuales presentan pares de electrones libres, los que generan una repulsión entre las láminas generando esta desviación de los 90° en el apilamiento. Este fenómeno da origen a la celda monoclinica de la fase pura MnPS_3 . El precursor de potasio presenta un ángulo con un valor de $105,5^\circ$, valor menor en comparación a la fase pura. Esto debido a que los iones potasio se encuentran en la interlámina, y por ende, disminuyen la repulsión entre los átomos de azufre. Por otra parte, en los compositos finales, al tener en el espacio interlaminar especies correspondientes a un complejo macrocíclico intercalado; este fenómeno de repulsión se ve alterado y el ángulo disminuye a 95° aproximadamente. Un fenómeno similar de alteración del ángulo β fue informado por Evans y *col.* al estudiar la intercalación de un compuesto organometálico de cobalto en la fase de manganeso, $\text{Mn}_{0,83}\text{PS}_3\{\text{Co}(\text{Cp})_2\}_{0,34}(\text{H}_2\text{O})_{0,3}$ ⁵⁴.

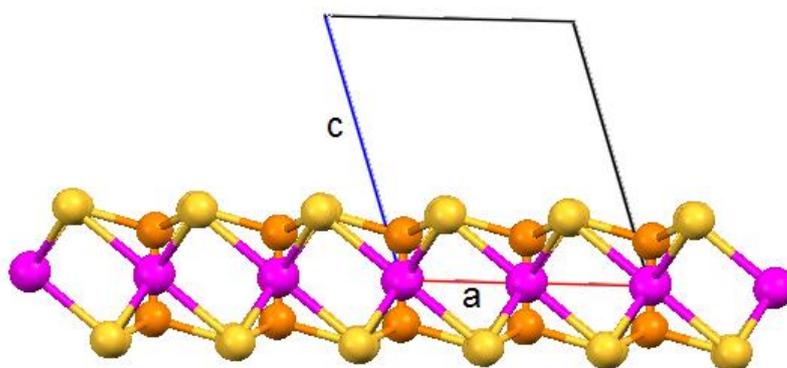


Fig. 49. Celda unitaria; vista en dirección del eje β . β es el ángulo formado entre los ejes a y c .

Todos los compositos obtenidos presentan una distancia interlaminar $\sim 10 \text{ \AA}$, que es menor que la distancia metilo-metilo y menor que la distancia entre los extremos de las aminas presentes en el macrociclo. Las distancias calculadas para un complejo macrocíclico similar a los estudiados, $[\text{Cu}_2\text{L}^3]^{2+}$, se muestran en la figura 50 ¹⁰⁰.

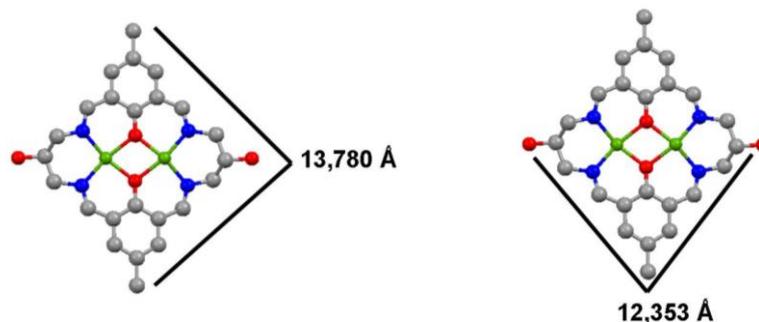


Fig. 50. Dimensiones del complejo de $[\text{Cu}_2\text{L}^3]^{2+}$. Hidrógenos, aniones y moléculas de agua se han omitido para mejor claridad del esquema.

Las dimensiones del complejo macrocíclico exceden el espacio interlaminar de 10 Å determinado para los compositos laminares, por lo cual es posible inferir que los complejos se encuentran paralelos a las láminas. Similar es lo concluido de la intercalación de especies macrocíclicas similares ^{25,41,128}. Debido a que el complejo macrocíclico ingresa como una especie catiónica, perdiendo los aniones cloruro coordinados, las posiciones axiales están vacantes para poder interactuar con los átomos de azufre provenientes de la lámina.

Según la estructura de la fase laminar MnPS_3 ²⁶, los átomos de azufre del grupo $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ forman triángulos (Figura 50, izquierda) donde la distancia entre los átomos de azufre es 3,395 y 3,393 Å. La distancia entre los azufres de dos pares $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ es de 3,567 Å (Fig. 50).

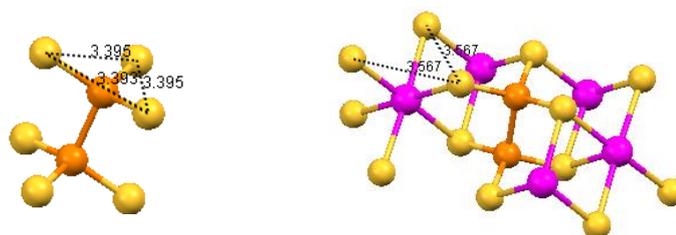


Fig. 51: Distancias entre los átomos de azufre de la superficie de la lámina.

Por otra parte, la distancia entre los centros de cobre(II) en el complejo $[\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_2$ (**7**), usado como modelo, es de 3,088 Å como se muestra en la figura 51. El cálculo de las distancias entre los diferentes átomos se realizó utilizando el software Mercury y los correspondientes archivos ".cif" de las estructuras obtenidas de los trabajos de Venegas-Yazigi y Ouvrard 100,26.

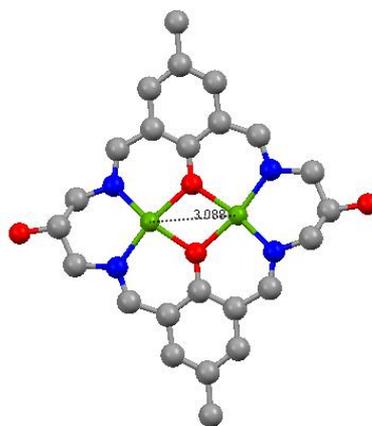


Fig. 52. Distancia entre los centros de cobre en el complejo $[\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

De los datos anteriores se infiere que la distancia entre los centros de cobre(II) es menor a la distancia entre los átomos de azufre. Esto permite postular que solo uno de los centros metálicos de un complejo podría interactuar con un átomo de azufre de una lámina, y el segundo centro metálico con un azufre de la lámina adyacente, recuperando su entorno pentacoordinado inicial.

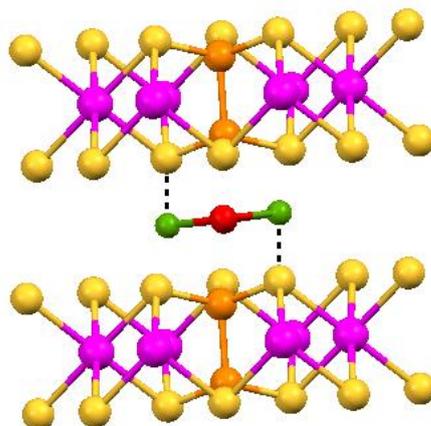


Fig. 53. Esquema de la interacción entre los centros metálicos del complejo (verde) y los átomos de azufre de la lámina (amarillo). El ligando macrocíclico del complejo ha sido omitido para mayor claridad del esquema.

Por microscopía electrónica de barrido, acoplada a un detector de energía dispersiva de rayos-X (SEM-EDX), se comprobó la morfología laminar y también se obtuvo la estequiometría promedio de los compositos sintetizados. La tabla 20 resume la estequiometría de los compositos obtenidos. A continuación se muestra una micrografía donde se puede apreciar la disposición laminar del composito $\{[\text{Cu}_2\text{L}^1]_{0,07}\text{K}_{0,26}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\}$ (**d**).

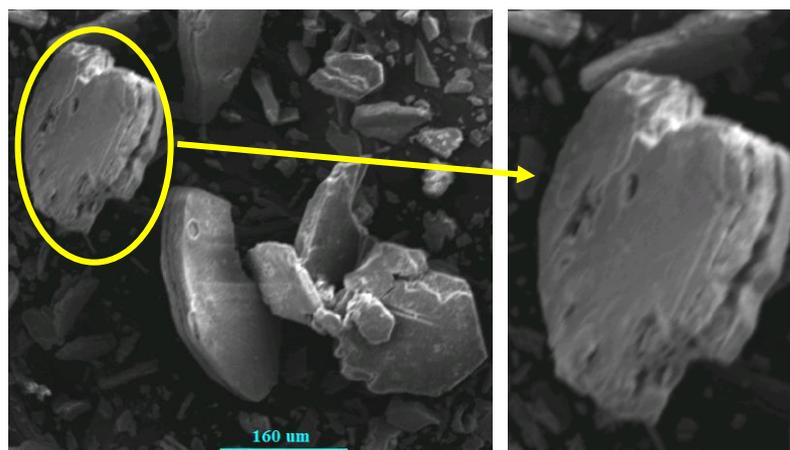


Fig. 54. A la izquierda, micrografía obtenida por SEM-EDX para $\{[\text{Cu}_2\text{L}^1]_{0,07}\text{K}_{0,26}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\}$ (**d**); a la derecha ampliación de una partícula.

Tabla 20: Estequiometrías obtenidas para los compositos con macrociclos de cobre(II) y cinc(II).

Composito
$[\text{Zn}_2\text{L}^1]_{0,07}\text{K}_{0,26}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (a)
$[\text{Zn}_2\text{L}^4]_{0,12}\text{K}_{0,16}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (b)
$[\text{Zn}_2\text{L}^5]_{0,04}\text{K}_{0,32}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (c)
$[\text{Cu}_2\text{L}^1]_{0,07}\text{K}_{0,26}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (d)
$[\text{Cu}_2\text{L}^4]_{0,07}\text{K}_{0,26}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (e)
$[\text{Cu}_2\text{L}^5]_{0,08}\text{K}_{0,24}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (f)
$[\text{Cu}_2\text{L}^7]_{0,09}\text{K}_{0,22}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (g)

Cabe destacar que, el presente trabajo de tesis está basado en complejos obtenidos a partir de sales metálicas con iones cloruros, pero previamente también se habían obtenido complejos con iones acetatos y los correspondientes compositos con estos complejos, $[\text{Zn}_2\text{L}^1]_{0,02}\text{K}_{0,36}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (**a'**) y $[\text{Zn}_2\text{L}^4]_{0,02}\text{K}_{0,36}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (**b'**)¹³¹. También existen en literatura un composito descrito, derivado de la intercalación de un complejo macrocíclico homodinuclear de cinc(II) con ligando derivado de 2-hidroxi-5-metil-1,3-benzenodicarbaldehído y o-fenilendiamina, de fórmula $[\text{Zn}_2\text{L}^4]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (**3**)¹³².

Estos compositos son útiles para realizar un estudio comparativo con los compositos obtenidos de complejos con iones cloruro. El estudio comparativo es viable debido a que al ser intercalados los complejos pierden los aniones, e ingresan como complejos catiónicos, y por ende, se puede postular que la especie intercalada es la misma.

Como se observa, los compositos obtenidos de la intercalación de complejos con iones acetato¹³¹ presentan una menor cantidad de complejo intercalado en comparación a los derivados de complejos con iones nitrato^{25,128} y cloruro. Una posible explicación de las diferentes estequiometrías

estaría relacionada con el desplazamiento del equilibrio que rige el intercambio iónico. Hay que considerar la formación de sales de potasio derivadas de los aniones presentes como productos de reacción del intercambio iónico. Tanto el nitrato como el cloruro de potasio son insolubles en el medio de reacción, metanol, lo que llevaría a la precipitación de éstos, y por consiguiente se desplazaría el equilibrio hacia la formación del composito intercalado y de las sales de potasio. Al contrario, el acetato de potasio al ser soluble en metanol, produciría un bajo intercambio de iones potasio por los complejos macrocíclicos catiónicos, por no existir la precipitación del acetato de potasio y el consiguiente desplazamiento del equilibrio.

5.2.3. Propiedades ópticas de las fases laminares.

Las propiedades ópticas de las fases laminares fueron estudiadas por espectroscopia de reflectancia difusa en sólido, utilizando el tratamiento matemático de Kubelka-Munk ⁵⁸. Utilizando este método se transforma el espectro en unidades de reflectancia a uno en absorbancia. A partir de este último espectro se puede obtener el valor de la energía del borde de absorbancia (“GAP”) de estos semiconductores. Los valores de los “GAP” para las fases y compositos obtenidos se detallan en la tabla 21.

Tabla 21. Valores de la energía del borde de absorción para las fases laminares.

Composito	"GAP" (eV)	"GAP" (nm)
MnPS ₃	2,5	496
K _{0,4} Mn _{0,8} PS ₃ ·H ₂ O	2,6	477
[Zn ₂ L ¹] _{0,07} K _{0,26} Mn _{0,8} PS ₃ (a)	1,67	742
[Zn ₂ L ⁴] _{0,12} K _{0,16} Mn _{0,8} PS ₃ (b)	1,76	704
[Zn ₂ L ⁵] _{0,04} K _{0,32} Mn _{0,8} PS ₃ (c)	2,3	539
[Cu ₂ L ¹] _{0,07} K _{0,26} Mn _{0,8} PS ₃ (d)	1,71	725
[Cu ₂ L ⁴] _{0,07} K _{0,26} Mn _{0,8} PS ₃ (e)	1,73	717
[Cu ₂ L ⁵] _{0,08} K _{0,24} Mn _{0,8} PS ₃ (f)	1,69	733
[Cu ₂ L ⁷] _{0,09} K _{0,22} Mn _{0,8} PS ₃ (g)	1,71	725
[Zn ₂ L ¹] _{0,02} K _{0,36} Mn _{0,8} PS ₃ (a') ¹³¹	2,39	518
[Zn ₂ L ⁴] _{0,02} K _{0,32} Mn _{0,8} PS ₃ (b') ¹³¹	2,4	516
[Zn ₂ L ⁴] _{0,05} K _{0,30} Mn _{0,8} PS ₃ (3) ¹³²	1,85	670

Como se puede ver en la tabla 21, todos los compositos presentan un valor del "GAP" de energía menor que la fase prístina y el precursor de potasio. Esto se puede explicar, debido a que el complejo macrocíclico ingresa en forma catiónica y paralela a las láminas, y los centros metálicos al tener la posición axial vacante, pueden interactuar con los átomos de azufre que sobresalen de la lámina hacia el espacio interlaminar. De esta forma, la interacción del centro metálico y el ligando con la matriz inorgánica se puede asumir como máxima¹³².

Los compositos derivados de complejos con iones acetato son los que presentan los mayores valores de "GAP", siendo a la vez los que presentan una menor cantidad de complejo intercalado. Por otra parte, los compositos derivados de complejos con iones cloruros son los que presentan menores valores de "GAP", siendo a la vez los que presentan mayor cantidad de

complejo intercalado. Por lo tanto, se concluye que existe una relación inversa entre el “GAP” de energía y la cantidad de complejo intercalado.

Para entender esta variación en el “GAP” de energía, es necesario recordar la estructura electrónica de la fase laminar inicial ²³. Según la teoría que considera enlaces iónicos en la lámina de MnPS₃, la banda de valencia está formada por orbitales enlazantes P-P, orbitales no enlazantes S-3p, y orbitales enlazantes P-S. La banda de conducción está formada por los orbitales P-P y P-S antienlazantes y los 3d del metal de transición, los cuales no juegan un rol importante en el enlace pero si tienen un rol fundamental en las propiedades de la fase ²⁹.

Según lo descrito, tanto en la banda de valencia como en la banda de conducción participan orbitales de los átomos de azufre, átomos que están en el borde de la lámina y que tienen la posibilidad de interactuar con los centros metálicos de los complejos intercalados. Es por esto que se puede asumir que esta estructura de banda se ve modificada luego de la intercalación.

Spodine y col. observaron el mismo fenómeno en la fase de manganeso(II), luego de la intercalación de iones potasio, y de la posterior intercalación de un complejo macrocíclico homodinuclear de cinc(II) y mononuclear de Mn(III), compositos obtenidos por síntesis asistida por microondas (**MO**) ¹³². A continuación se detallan los resultados obtenidos de dicho trabajo.

Tabla 22. Intercalación en MnPS₃ con complejos de cinc(II) y manganeso(III) (LH₂: ligando derivado de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarbaldehído y o-fenilendiamina) ¹³².

Fase	GAP (eV)
MnPS ₃	2,50
K _{0,4} Mn _{0,8} PS ₃ · H ₂ O	2,85
[Zn ₂ L] _{0,05} K _{0,30} Mn _{0,80} PS ₃ · H ₂ O (3)	1,85
[MnL] _{0,25} K _{0,15} Mn _{0,80} PS ₃ · H ₂ O (8)	1,75

Nuevamente, la intercalación de iones potasio produce el aumento del “GAP” de energía. También se puede observar que luego de la intercalación de los complejos macrocíclicos, el “GAP” de energía disminuye, y el compuesto que presenta mayor complejo intercalado es el que presenta un menor valor del GAP de energía ¹³².

Por lo tanto, se puede concluir que estas intercalaciones, primero de iones potasio en MnPS_3 , y luego el intercambio de iones potasio del precursor de potasio por los cationes macrocíclicos para generar los compuestos, produce una modificación en los niveles de energía del sistema.

5.2.4. Propiedades magnéticas de las fases laminares.

Como se describió anteriormente, la intercalación de las especies macrocíclicas se llevó a cabo en una reacción en dos etapas, por lo cual es de gran importancia tener claros los fenómenos magnéticos de la fase laminar prístina (MnPS_3), y también de la fase precursora utilizada ($\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), la cual fue utilizada para la etapa de intercambio iónico.

Aun cuando ambas fases ya fueron caracterizadas desde el punto de vista magnético y dichas propiedades magnéticas informadas en literatura ^{3,25,29,51,65,68}, se realizaron las medidas de susceptibilidad para corroborar los fenómenos previamente descritos. Las figuras 54, 55 y 56 corresponden a los datos obtenidos de la fase prístina.

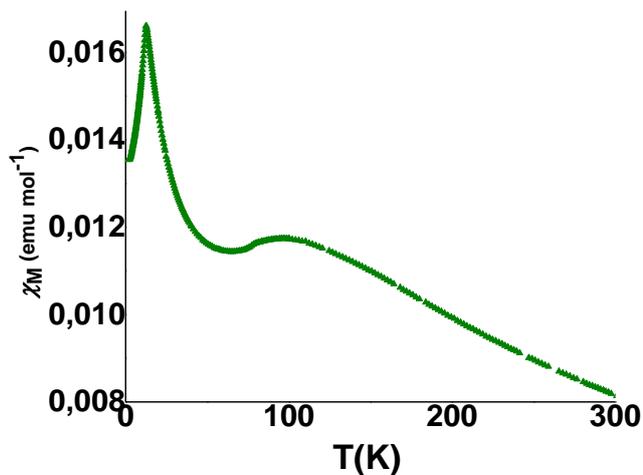


Fig 55. Susceptibilidad, χ_M , en función de la temperatura de la fase MnPS_3 .

En la Fig. 55 se muestra la susceptibilidad en función de la temperatura (χ vs T). La curva presenta dos máximos: a 100 y 13 K, siendo estos máximos asociados a ordenamientos antiferromagnéticos. El máximo a 100 K corresponde a un ordenamiento antiferromagnético intralaminar, mientras que el máximo a 13 K correspondería a un ordenamiento interlaminar ^{25,68}.

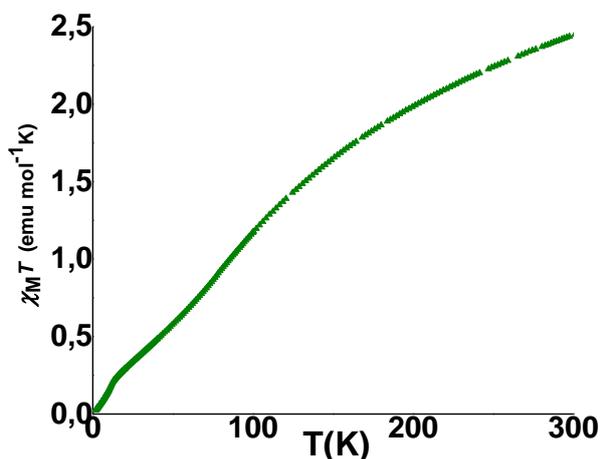


Fig. 56. Dependencia con la temperatura del producto de la susceptibilidad por la temperatura, para la fase MnPS_3 .

La gráfica, correspondiente al producto de la susceptibilidad por la temperatura en función de la temperatura (Fig. 56), muestra que al disminuir

la temperatura el producto $\chi_M T$ también disminuye, comportamiento magnético típico de los compuestos antiferromagnéticos ⁷².

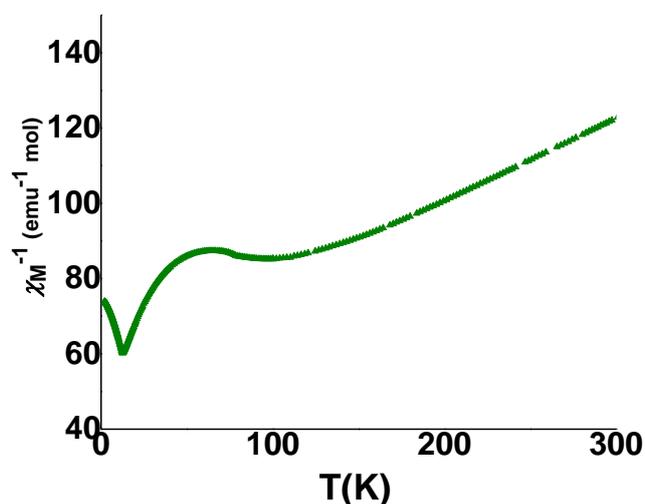


Fig. 57. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para la fase MnPS₃.

De la gráfica del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura (Fig. 57), es posible calcular el valor de la constante de Weiss, extrapolando la recta obtenida de la zona de altas temperaturas (200 - 300 K). La constante de Weiss es un valor empírico, el cual corresponde a la sumatoria de todos los fenómenos cooperativos presentes en el sistema. El valor de la constante de Weiss obtenido para la fase pura es de -255 K, similar al informado en literatura ²⁵.

A continuación se presentan los datos obtenidos de la fase precursora de potasio, K_{0,4}Mn_{0,8}PS₃·H₂O (Fig. 58, 59 y 60).

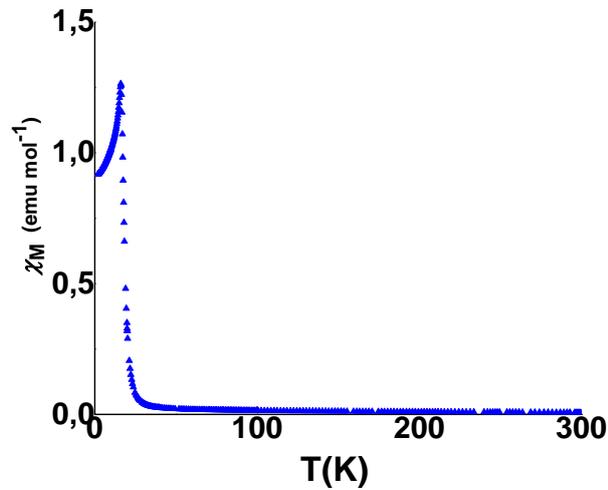


Fig. 58. Dependencia de la susceptibilidad con la temperatura para el precursor de potasio, $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$.

En el caso del precursor de potasio, la curva gráfica χ_M vs T no muestra el máximo correspondiente al ordenamiento antiferromagnético intralaminar de la fase prístina, sino que presenta sólo un máximo a 15 K ²⁵.

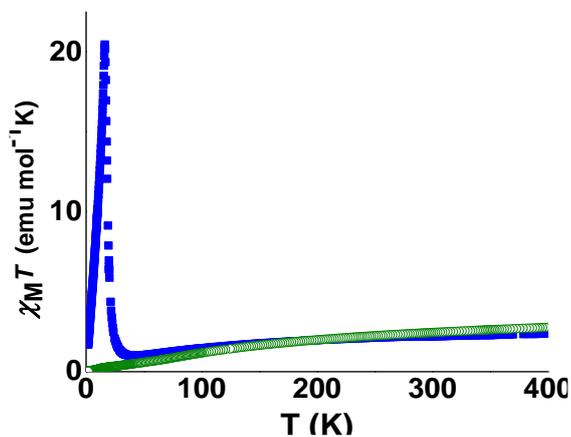


Fig. 59. $\chi_M T$ vs T de la fase pura $MnPS_3$ (○ verde) y del precursor de potasio $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3$ (■ azul).

En la gráfica $\chi_M T$ vs T se puede observar que el precursor de potasio en el rango de 400K a 80K muestra un comportamiento antiferromagnético, similar a la fase pura, pero bajo la temperatura de 80 K la fase precursora

muestra una brusca subida del producto $\chi_M T$, fenómeno denominado magnetización espontánea ³.

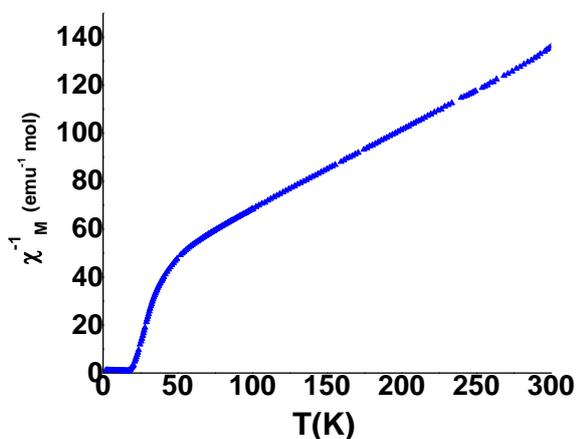


Fig. 60. Gráfica del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura de la fase de potasio, $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$.

De la gráfica de χ_M^{-1} vs T (Fig. 60), la constante de Weiss obtenida es de -105 K, valor menor al obtenido para la fase prístina $MnPS_3$, cuyo valor de la constante de Weiss es de -255 K. La disminución en el carácter antiferromagnético de la fase intercalada de potasio se debe a la parcial remoción de algunos cationes manganeso(II), los cuales son responsables del antiferromagnetismo en la fase.

Para explicar estos fenómenos, hay que recordar que el manganeso(II) es un ion con configuración electrónica $3d^5$. En la fase de $MnPS_3$ estos iones se encuentran afectados a un campo cristalino débil y por lo tanto, tienen un $S = 5/2$. Para explicar el fenómeno de antiferromagnetismo, se debe considerar el siguiente modelo: La fase laminar pura $MnPS_3$ tiene sus iones de manganeso(II), con los correspondientes dipolos magnéticos, distribuidos como se muestra a continuación:

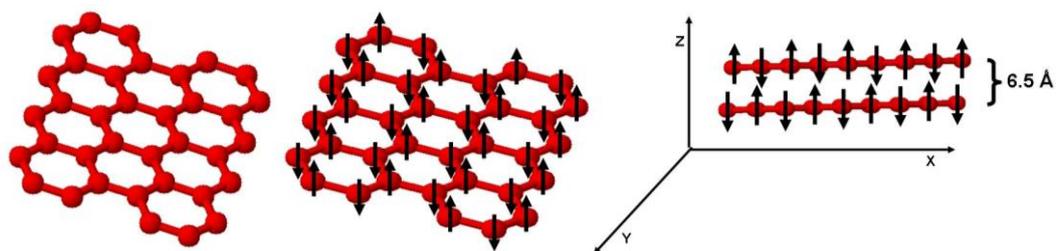


Fig. 61: Esquema explicativo del fenómeno magnético intralaminar presente en la fase laminar MnPS_3 ; a la izquierda la disposición laminar de los iones Mn^{II} , y de los correspondientes dipolos magnéticos; a la derecha el espaciado interlaminar donde se alojarán los cationes huéspedes de potasio.

En la figura 61 se pueden ver hexágonos, cuyos vértices corresponden a los iones de manganeso(II), y las flechas negras a la orientación de los dipolos magnéticos de cada centro paramagnético, los que se encuentran perpendiculares a las láminas ¹³³. Cada dipolo resultante de los electrones no apareados del manganeso(II) interactúa con los correspondientes de tres cationes manganeso(II) en forma antiparalela (de forma alternada uno hacia arriba y uno hacia abajo) dando así explicación al fenómeno antiferromagnético presente en la lámina de la fase MnPS_3 .

Como se mostró en la caracterización estructural y como está descrito en literatura, en el precursor de potasio $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ existen vacancias ordenadas en algunas de las posiciones originales de los iones Mn^{II} (figura 62). El orden ha sido demostrado por Evans y *col.* utilizando la técnica de difracción de neutrones ^{54,55}. En la figura 62 se puede ver el mismo esquema hexagonal que en la fase pura, y los vértices que no presentan un dipolo magnético, corresponderían a las vacancias. Las vacancias se forman por la salida de iones Mn^{II} , necesaria para mantener la electroneutralidad del compuesto obtenido, compensando así la carga de los iones monovalentes presentes en el espacio interlaminar.

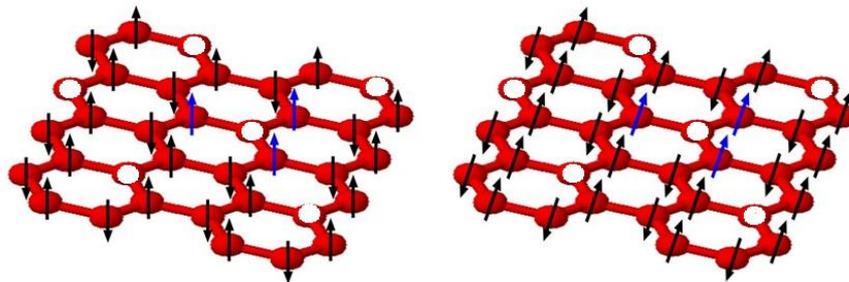


Fig. 62: Esquema explicativo de los modelos del fenómeno magnético presente en la fase $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$. (Flechas azules corresponden a dipolos magnéticos vecinos a la vacancia).

Existen dos modelos para dar explicación a la magnetización espontánea (Fig. 62). Un modelo considera que la orientación de los dipolos magnéticos no se ve modificada en comparación a la fase prístina, dando origen a un fenómeno de antiferromagnetismo no compensado, denominado ferrimagnetismo. El segundo modelo considera un fenómeno de "spin canting", que sería una modificación de la orientación de los dipolos magnéticos en relación a la dirección del campo magnético externo, y que sería derivado de interacciones Dzyaloshinsky-Moriya ⁶⁵. Este modelo daría lugar a un fenómeno de ferromagnetismo.

Datos magnéticos *dc* para compositos con complejos de cinc(II) y cobre(II)

La figura 63 presenta las gráficas $\chi_M T$ vs T de los compositos obtenidos de la intercalación de diferentes complejos macrocíclicos homonucleares de cinc(II) en el precursor $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$.

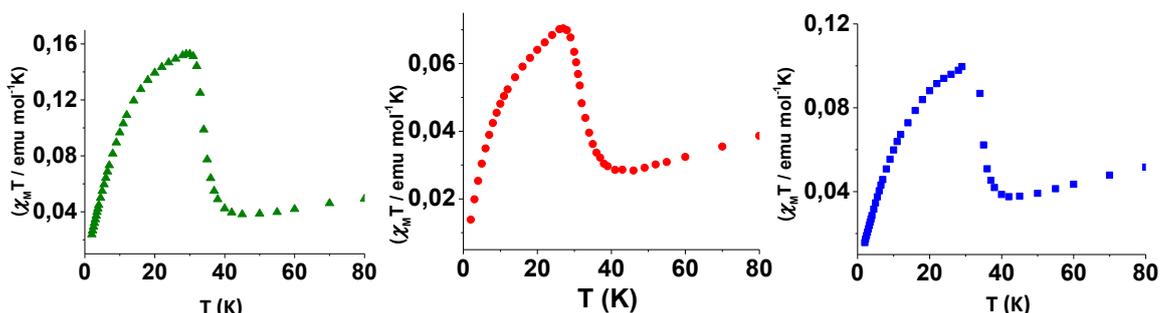


Fig. 63: Gráficas $\chi_M T$ vs T de los composites $[\text{Zn}_2\text{L}^1]_{0,02}\text{K}_{0,36}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (izquierda), $[\text{Zn}_2\text{L}^5]_{0,04}\text{K}_{0,32}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (centro) y $[\text{Zn}_2\text{L}^4]_{0,02}\text{K}_{0,36}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (derecha), con ligandos macrocíclicos simétricos con etilendiamina, asimétrico etilendiamina y *o*-fenilendiamina, y simétrico con *o*-fenilendiamina respectivamente.

Como se puede ver en las gráficas, los composites derivados de complejos macrocíclicos homonucleares de cinc(II) presentan un comportamiento similar entre si. Los tres presentan una magnetización espontánea menos intensa y una curva más ancha que la del precursor de potasio, que se utilizó para generar dichos composites. La asimetría de la curva nos indica que hay mas de un fenómeno de magnetización presente, siendo el de mas baja temperatura cercano al del máximo observado, y de menor intensidad.

Cabe destacar que entre los composites que presentan igual estequiometría, $[\text{Zn}_2\text{L}^1]_{0,02}\text{K}_{0,36}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ y $[\text{Zn}_2\text{L}^4]_{0,02}\text{K}_{0,36}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$, derivados de los complejos simétricos con etilendiamina y *o*-fenilendiamina respectivamente, se ve una disminución en la intensidad de la magnetización espontánea para el segundo composite, lo cual se podría asociar con la mayor aromaticidad del ligando. El composite con el ligando asimétrico $[\text{Zn}_2\text{L}^5]_{0,04}\text{K}_{0,32}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$, es el que presenta la menor intensidad en la magnetización espontánea, siendo a la vez el que presenta mayor cantidad de complejo intercalado. Por lo tanto, también se debe considerar como influyente sobre el fenómeno magnético la cantidad de complejo intercalado.

Este fenómeno de magnetización espontánea también ha sido estudiado en función del campo magnético aplicado, como se muestra en la figura 64.

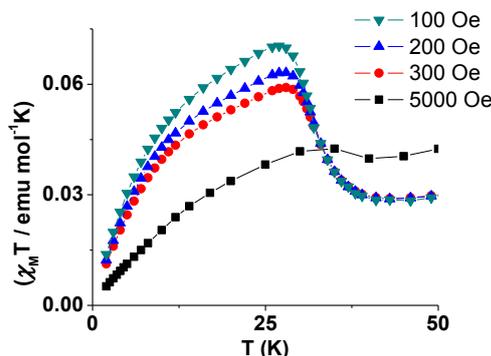


Fig. 64. Gráfica $\chi_M T$ vs T del compuesto $[\text{Zn}_2\text{L}^5]_{0,04}\text{K}_{0,32}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ a diferentes campos magnéticos externos.

La magnetización espontánea presente en el compuesto es dependiente del campo magnético externo, comportamiento típico de los fenómenos ferromagnéticos.

La figura 65 muestra las gráficas $\chi_M T$ vs T de los compuestos obtenidos de la intercalación de diferentes complejos macrocíclicos homonucleares de cobre(II).

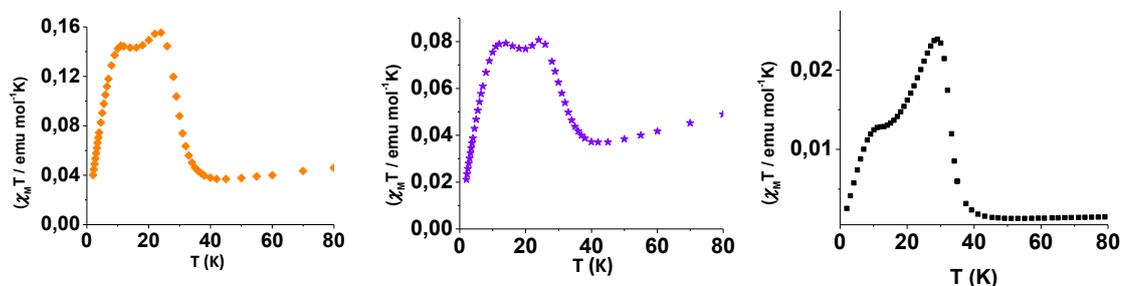


Fig. 65. Gráficas $\chi_M T$ vs T de los compuestos $[\text{Cu}_2\text{L}^1]_{0,07}\text{K}_{0,26}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (izquierda), $[\text{Cu}_2\text{L}^5]_{0,08}\text{K}_{0,24}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (centro) y $[\text{Cu}_2\text{L}^4]_{0,07}\text{K}_{0,26}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (derecha), con ligandos simétricos de etilendiamina, asimétrico etilendiamina y *o*-fenilendiamina, y simétrico con *o*-fenilendiamina respectivamente.

Las curvas de $\chi_M T$ vs T de los compuestos obtenidos con la intercalación de complejos con centros de cobre(II), muestran dos máximos bien definidos, a diferencia de los compuestos de cinc(II) que presentan solo uno, pero de forma asimétrica, lo que haría evidente la influencia de la naturaleza

del centro metálico presente en el complejo intercalado sobre el comportamiento magnético de los compositos en estudio.

En las gráficas de los compositos obtenidos con complejos macrocíclicos homonucleares de cobre(II) que presentan una estequiometría similar, $[\text{Cu}_2\text{L}^1]_{0,07}\text{K}_{0,26}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ y $[\text{Cu}_2\text{L}^4]_{0,07}\text{K}_{0,26}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$, se repite la tendencia observada en los compositos con complejos homonucleares de cinc(II), es decir, a mayor aromaticidad del ligando, menor es la intensidad de los máximos observados.

A continuación se presenta la comparación de los compositos obtenidos con complejos macrocíclicos con centros de cinc(II) y con centros de cobre(II).

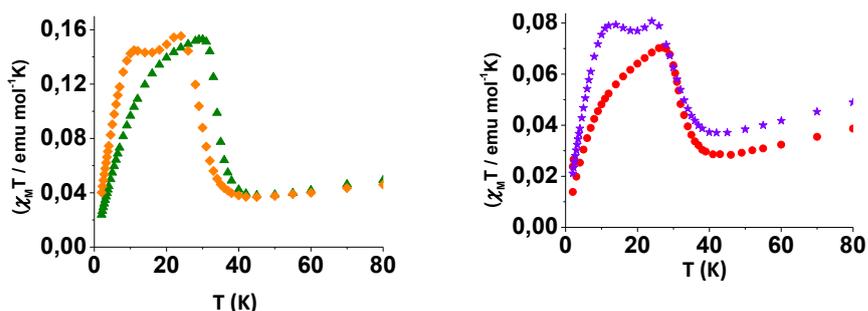


Fig. 66. Comparación de las gráficas $\chi_M T$ de los compositos obtenidos con complejos macrocíclicos con centros de cinc(II) y con centros de cobre(II). A la izquierda $[\text{Zn}_2\text{L}^1]_{0,02}\text{K}_{0,36}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (**a'**) (▲) y $[\text{Cu}_2\text{L}^1]_{0,07}\text{K}_{0,26}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (**d**) (◆). A la derecha $[\text{Zn}_2\text{L}^5]_{0,04}\text{K}_{0,32}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (**c**) (●) y $[\text{Cu}_2\text{L}^5]_{0,08}\text{K}_{0,26}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (**f**) (★).

La tabla 23 detalla la posición de los máximos de las magnetizaciones espontáneas observadas.

Tabla 23. Posición de los máximos de la magnetización espontánea.

Composito	T (K)
$K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3$	16
$[Zn_2L^1]_{0,02}K_{0,36}Mn_{0,8}PS_3$ (a')	30
$[Zn_2L^4]_{0,02}K_{0,36}Mn_{0,8}PS_3$ (b')	30
$[Zn_2L^5]_{0,04}K_{0,32}Mn_{0,8}PS_3$ (c)	27
$[Cu_2L^1]_{0,07}K_{0,26}Mn_{0,8}PS_3$ (d)	11-24
$[Cu_2L^4]_{0,07}K_{0,26}Mn_{0,8}PS_3$ (e)	11-29
$[Cu_2L^5]_{0,08}K_{0,24}Mn_{0,8}PS_3$ (f)	13 - 24

Con estos datos se puede inferir que, tanto la aromaticidad del ligando como la naturaleza del centro metálico presente en el complejo influyen en las propiedades magnéticas de los compositos finales. A mayor aromaticidad del ligando, menor será la intensidad de la magnetización espontánea. Por otra parte, las curvas que describen el comportamiento magnético de los compositos con complejos homonucleares de cinc(II) presentan solo un máximo asimétrico, mientras que los compositos con complejos homonucleares de cobre(II) presentan dos máximos.

Datos magnéticos *ac* para compositos con complejos de cinc(II) y cobre(II)

Para poder interiorizarse en el comportamiento magnético de estos materiales, algunos de los compositos caracterizados por magnetización *dc* también fueron estudiados por magnetización *ac*.

La figura 67 presenta el comportamiento magnético bajo campo alterno de un composito, obtenido por la intercalación del complejo macrocíclico de cinc(II), $[Zn_2L^4]_{0,02}K_{0,36}Mn_{0,8}PS_3$. A la izquierda figura la susceptibilidad en fase (χ') y a la derecha la susceptibilidad fuera de fase, (χ'').

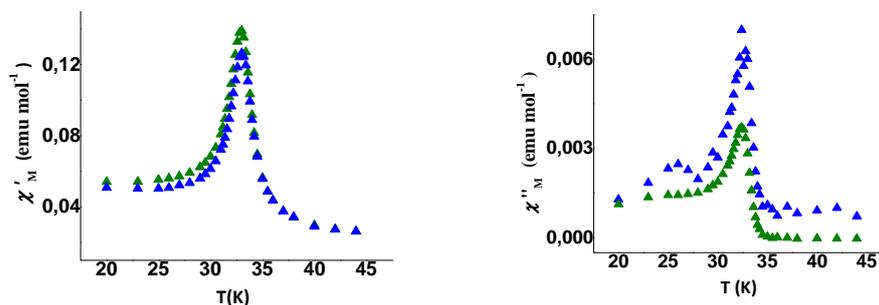


Fig. 67. χ' vs T (izquierda) y χ'' vs T (derecha) de $[\text{Zn}_2\text{L}^4]_{0,02}\text{K}_{0,36}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (**b**), ligando simétrico con *o*-fenilendiamina ("Drive field" 4 Oe; ▲: medida a 10 Hz, ▲: medida a 1000 Hz.)

En las gráficas de χ' , realizadas a 10 y 1000 Hz, se puede apreciar un máximo a 33 K, similar a la temperatura donde se observa en las mediciones *dc* el máximo de magnetización espontánea, 30 K. En la gráficas de χ'' también se observa un máximo a 33 K, y una pequeña señal a 26 K. Al no haber dependencia con la frecuencia para las señales de susceptibilidad en fase y fuera de fase, ésta se puede atribuir a un fenómeno denominado "spin canting". Este fenómeno se asocia al hecho que los dipolos magnéticos de los iones no están orientados en forma paralela al campo externo, sino que hay una desviación de estos, observándose el fenómeno de ferromagnetismo.

La figura 68 muestra las gráficas χ' y χ'' en función de la temperatura, obtenidas para el composito con un complejo homonuclear de cobre(II), $[\text{Cu}_2\text{L}^5]_{0,08}\text{K}_{0,24}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$.

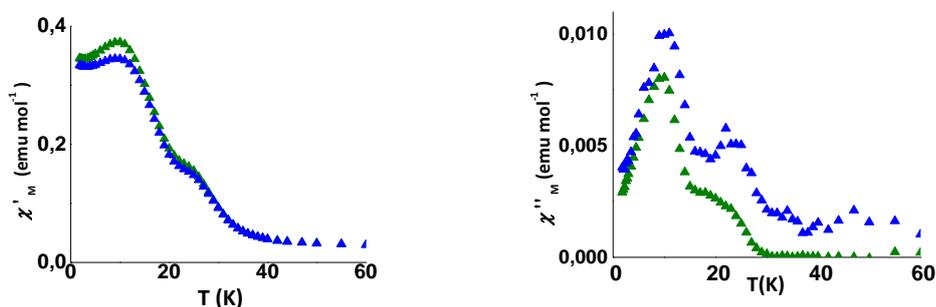


Fig. 68: Gráficas de χ_M' vs T (izquierda) y χ_M'' vs T (derecha) de $[\text{Cu}_2\text{L}^5]_{0,08}\text{K}_{0,24}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (**f**), ligando asimétrico con etilendiamina y o-fenilendiamina (Drive field 4 Oe; ▲: medida a 10 Hz ▲: medida a 1000 Hz).

Tanto en la gráfica de χ_M' vs T como en la gráfica de χ_M'' vs T se observan dos señales, a 10 y 23 K, similares a las temperaturas de los máximos de magnetización observados en las gráficas a campo *dc*, 13 y 24 K (Fig. 65). Esto nos indica que en los compositos obtenidos con complejos homonucleares de Cu^{II} , la fase de manganeso(II) tiene dos procesos de "spin canting" a diferentes temperaturas. El fenómeno observado a menor temperatura siendo más intenso en el caso de presentar iones paramagnéticos, y se genera a temperaturas mas bajas que para los compositos con complejos macrocíclicos de Zn^{II} .

En la presente tesis, todos los compositos obtenidos por radiación microondas presentan una magnetización remanente, la cual es debida a un fenómeno de "spin canting".

Datos obtenidos por EPR para las fases laminares

Con el fin de analizar más a profundidad la influencia de los centros metálicos sobre los centros de manganeso(II), se realizaron análisis por resonancia paramagnética electrónica (EPR, sigla derivada del ingles "Electronic Paramagnetic Resonance").

A continuación se presentan los espectros de la fase prístina, obtenidos a diferentes temperaturas.

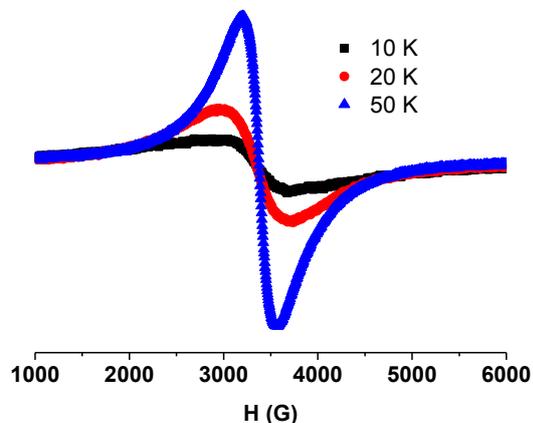


Fig. 69. Espectros EPR de la fase MnPS₃ a diferentes temperaturas.

Todos los espectros de la fase de manganeso(II), MnPS₃, muestran una sola señal simétrica, lo que se atribuye a que en la fase prístina todos los centros de Mn^{II} presentan el mismo entorno y son todos idénticos entre sí.

En la figura 70 se muestran los espectros obtenidos de la fase precursora de potasio, K_{0,4}Mn_{0,8}PS₃·H₂O.

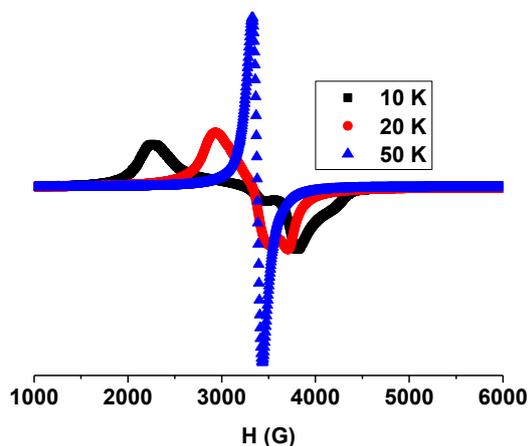


Fig. 70. Espectros EPR de la fase K_{0,4}Mn_{0,8}PS₃·H₂O a diferentes temperaturas.

El espectro EPR de la fase precursora obtenido a 50 K presenta una señal única, similar a lo observado para la fase prístina, pero a 10 y 20 K, el

espectro muestra más de una señal, lo que indicaría la presencia de más de un tipo de centros de manganeso(II). Cabe destacar que éste rango de temperatura corresponde a la zona de magnetización espontánea. Esto está en acuerdo según lo descrito anteriormente, ya que en la fase $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ existen vacancias en la red laminar, lo que distorsionaría el entorno de algunos centros de manganeso, por lo que se observa más de una señal; habrán centros con sus tres vecinos y centros próximos a las vacancias.

Las figuras 71 y 72 corresponden a los espectros obtenidos de los compositos derivados de la intercalación de complejos macrocíclicos de Zn^{II} y Cu^{II} con ligando asimétrico derivado de etilendiamina y *o*-fenilendiamina.

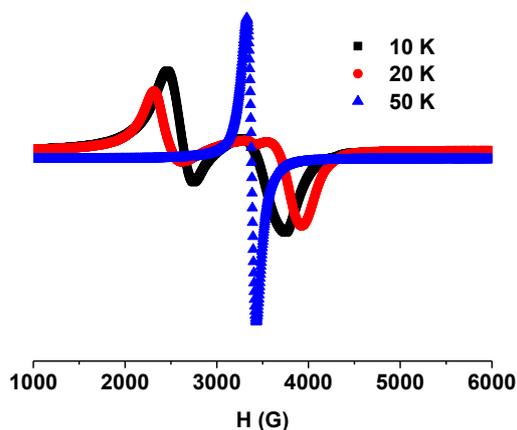


Fig. 71. Espectros EPR obtenidos del compotiso $[Zn_2L^5]_{0,04}K_{0,32}Mn_{0,8}PS_3$ (c) a diferentes temperaturas.

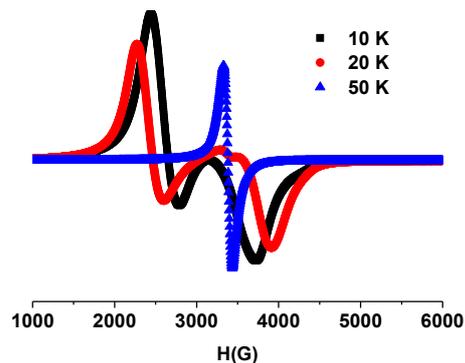


Fig. 72. Espectros EPR obtenidos del compuesto $[\text{Cu}_2\text{L}^5]_{0,08}\text{K}_{0,24}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (f) a diferentes temperaturas.

En los espectros EPR de ambos composites, se observa un comportamiento similar al de la fase precursora: a 50 K el espectro muestra una señal única, mientras que a 20 y 10 K el espectro presenta más de una señal.

En la figura 73 se muestra una comparación de los espectros a 20 K.

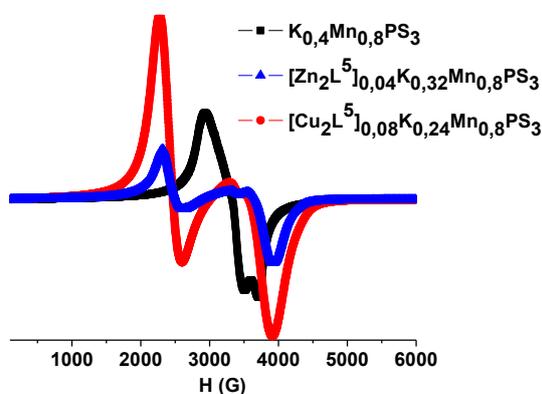


Fig. 73: Espectros EPR de la fase precursora de potasio, $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y los composites $[\text{Zn}_2\text{L}^5]_{0,04}\text{K}_{0,32}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (c) y $[\text{Cu}_2\text{L}^5]_{0,08}\text{K}_{0,24}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (f) a 20 K.

Al observar los espectros a 20 K (Fig. 73), se puede ver que los espectros obtenidos de los composites presentan una señal a campos menores (mayores valores de g, centros más distorsionados) en comparación a la fase precursora $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A continuación se presentan los espectros EPR de la fase precursora de potasio, registrado a 3,7 K, experimental y simulado. La mejor simulación del espectro experimental, utilizando el software EasySpin, se obtuvo considerando tres centros paramagnéticos, con diferentes valores de g: Mn^1 con g_{iso} , 1.6662; Mn^2 ortorrómbico con g_x , g_y y g_z , 1.89, 2.2744 y 3.5855 respectivamente, y un tercer centro Mn^3 , también ortorrómbico, con g_x , g_y y g_z , 1.7501, 2.003 y 2.554 respectivamente.

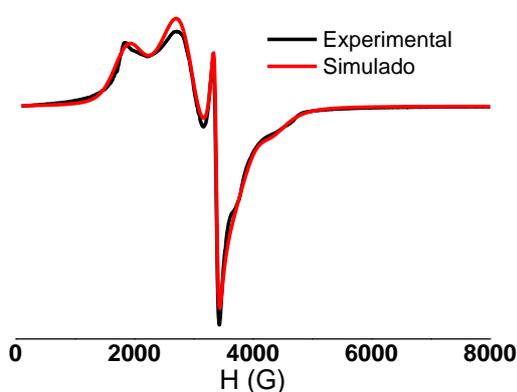


Fig. 74: Espectros EPR de la fase $K_{0.4}Mn_{0.8}PS_3 \cdot H_2O$ a 3,7 K, experimental (negro) y simulado (rojo).

El hecho de que en los espectros de los compositos se observen señales a menores campos en comparación a la fase precursora, corrobora que los iones de manganeso(II) se ven afectados por los diferentes huéspedes macrocíclicos.

Con los estudios ópticos y magnéticos realizados a los compositos obtenidos fue posible corroborar la segunda hipótesis. Los estudios magnéticos dejan en claro la influencia de los diferentes centros metálicos y la influencia de la aromaticidad de los huéspedes sobre las propiedades de los compositos obtenidos. Los centros paramagnéticos y los ligandos derivados de aminas aromáticas producen una mayor influencia sobre las propiedades de los compositos que los centros diamagnéticos y ligandos derivados de aminas alifáticas.

5.3. Fases bimetálicas.

5.3.1 Caracterización de las fases bimetálicas.

Para comparar las propiedades de los composites obtenidos de la intercalación de complejos macrocíclicos, con aquellas de los composites obtenidos por la intercalación de aquo complejos de iones de metales de la primera serie de transición, se realizaron las correspondientes reacciones asistidas por radiación microondas entre el precursor de potasio, $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$, y los correspondientes nitratos de iones divalentes de metales de transición, Cu^{II} y Zn^{II} ¹³⁴.

Por microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva de rayos-X (SEM-EDXS) se determinó que los sólidos obtenidos presentan una estequiometría promedio similar, donde cabe destacar la ausencia de iones potasio: $Cu_{0,2}Mn_{0,8}PS_3 \cdot 0,25H_2O$ y $Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS_3 \cdot 0,25H_2O$. En las figuras 73, 74 y 75 se pueden ver los espectros EDXS de la fase precursora y las fases bimetálicas.

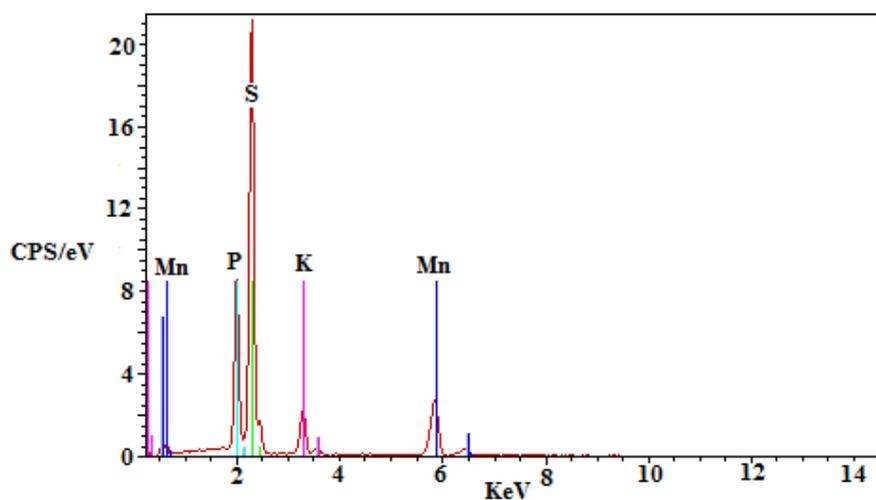


Fig. 75: Espectro EDXS de la fase precursora de potasio, $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$.

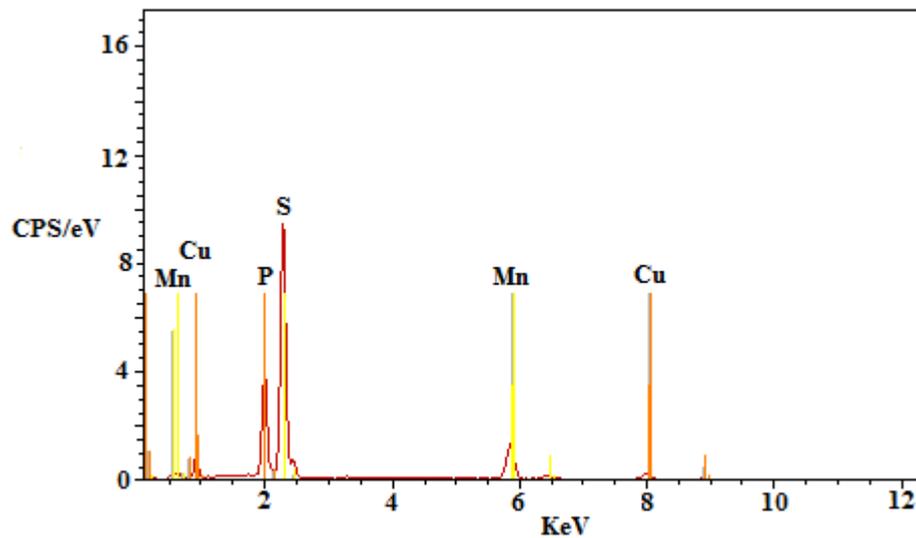


Fig. 76. Espectro EDXS de la fase bimetalica de cobre(II), $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$.

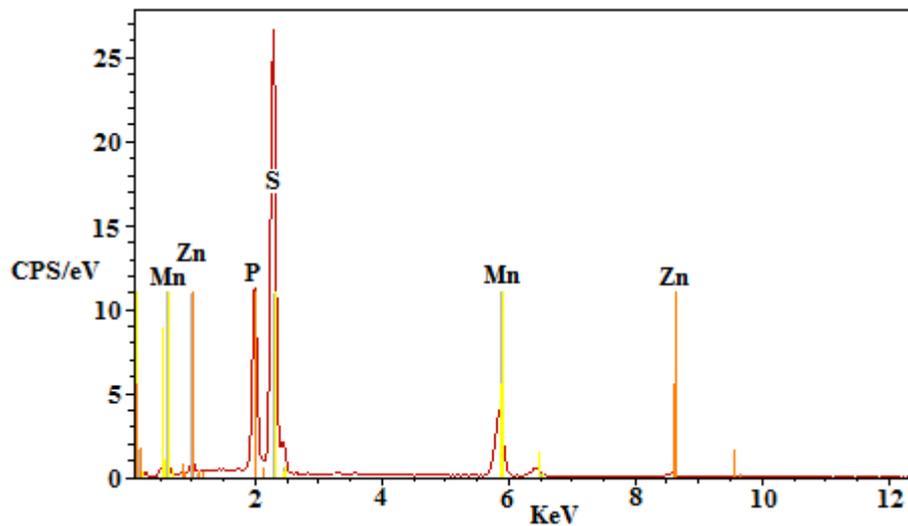


Fig. 77. Espectro EDXS de la fase bimetalica de cinc(II), $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$.

La figura 78 muestra los espectros FTIR de la fase prístina, MnPS_3 , del precursor de potasio, $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, y de las fases bimetalicas obtenidas, $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$.

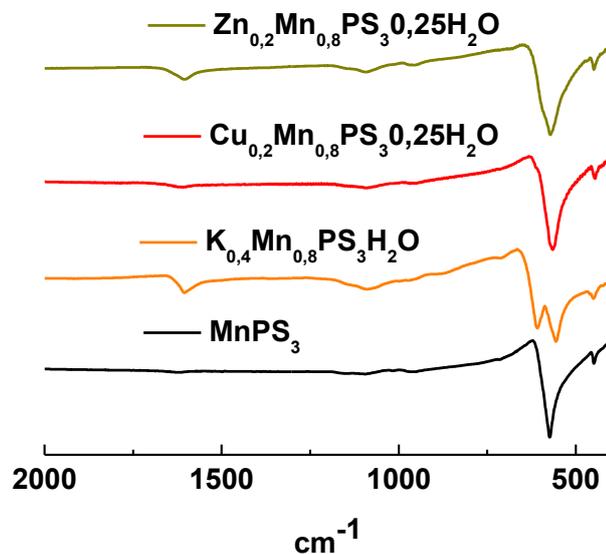


Fig. 78. Espectros FTIR de la fase prístina, MnPS_3 , precursor de potasio, $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, y las fases bimetálicas, $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$.

Los espectros FTIR de los sólidos obtenidos no muestran el desdoblamiento de la banda asociada a las vibraciones del grupo $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ (557 y 608 cm^{-1}), observadas para el precursor de potasio ¹³. Este desdoblamiento se debe a la presencia de vacancias en las láminas de $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$; vacancias generadas por la salida de iones Mn^{II} . Estas vacancias generan una pérdida de simetría de los grupos $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$, por lo que se observan dos señales. En los espectros de las fases bimetálicas se observa una señal a 575 cm^{-1} , similar a la presentada por la fase pura de MnPS_3 ¹³. Esto permite inferir que no hay vacancias en las fases bimetálicas, por estar todas las posiciones metálicas llenas y los centros metálicos enlazados a los grupos $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ correspondientes. En el espectro del precursor de potasio también se puede observar una señal de baja intensidad a 1620 cm^{-1} , que también está presente en las fases bimetálicas pero con una menor intensidad, y está ausente en la fase prístina MnPS_3 . Ésta corresponde a las vibraciones de las moléculas de agua presentes en los compositos. La fase prístina, al ser sintetizada a través del método cerámico,

es anhidra. Sin embargo, el precursor de potasio, debido a que se obtiene en medio acuoso, contiene iones potasio solvatados y genera un espectro FTIR en el cual se puede observar dicha señal. En las fases bimetalicas, al ser removidos los iones potasio, solo se observa una señal de menor intensidad debido a las moléculas de agua remanentes en el espacio interlaminar (la presencia de moléculas de agua ha sido corroborado por TGA). Por otra parte, la banda de vibración asignada al puente P-P en 450 cm^{-1} está presente en todas las fases obtenidas, indicando que la estructura laminar inicial se mantiene ¹³. Cabe destacar que los espectros FTIR de los sólidos obtenidos no muestran la presencia de iones nitrato, ya que la banda correspondiente a este anión debiera aparecer en la zona de 1390 a 1350 cm^{-1} , como se observa en los espectros de las sales precursoras.

Por difracción de rayos-X de polvo se determinó que el máximo correspondiente al plano 001 aparece a $13,6^\circ$, similar a lo observado en la fase prístina de manganeso(II) ($2\theta_{001} = 13,6^\circ$), lo que indicaría que el espacio laminar ha disminuido en comparación al precursor de potasio utilizado ($2\theta_{001} = 9,5^\circ$). Además, la magnitud del espacio interlaminar de las fases bimetalicas resulta idéntico al que presenta la fase prístina, lo que corrobora el hecho que los iones secundarios pasan a ocupar las vacancias existentes en el precursor de potasio.

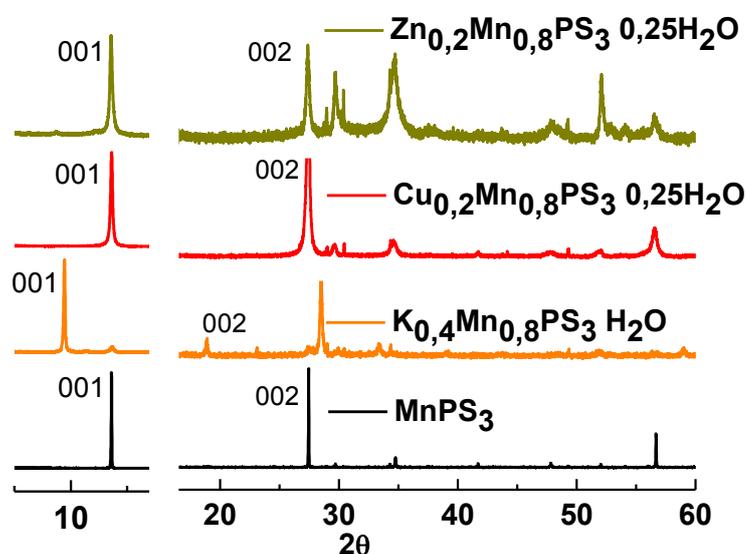


Fig. 79. Difractogramas de la fase prístina, MnPS_3 , precursor de potasio, $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, y las fases bimetalicas obtenidas, $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$. La zona de $15\text{-}60^\circ$ fue ampliada debido a la baja intensidad de los máximos en ésta zona.

Al igual que para la fase prístina y el precursor de potasio, se realizó una simulación del patrón experimental, logrando obtener la celda unitaria de las fases correspondientes.

Al comparar las celdas unitarias de las fases bimetalicas con las celdas de la fase precursora de potasio y de la fase prístina de manganeso(II), se puede ver que éstas se asemejan más a la celda unitaria de la fase MnPS_3 . Esto indicaría una disminución del parámetro c de las fases bimetalicas, en comparación a la fase precursora, lo que corrobora la salida de los iones potasio interlaminares.

Tabla 24. Parámetros de la celda unitaria de las fases bimetálicas obtenidas.

	MnPS ₃	K _{0,4} Mn _{0,8} PS ₃ · H ₂ O	Cu _{0,2} Mn _{0,8} PS ₃ · 0,25H ₂ O	Zn _{0,2} Mn _{0,8} PS ₃ · ·0,25H ₂ O
A	6,07	6,4	6,05	6,05
B	10,57	9,8	10,61	10,55
C	6,79	9,7	6,83	6,82
β	107,35	105,5	107,69	107,84

De acuerdo a todos los resultados obtenidos, se puede concluir que los iones divalentes 3d han migrado a las vacancias existentes en el precursor de potasio, K_{0,4}Mn_{0,8}PS₃·H₂O, generadas en la primera etapa de la intercalación, removiéndose así todo el potasio interlamilar. Este fenómeno se puede explicar comparando el radio catiónico de los iones en estudio, los cuales se detallan a continuación:

Tabla 25. Radio iónico de los iones en geometría octaédrica ¹¹³.

Catión	Radio (pm)
Mn ^{II}	97
K ⁺	151
Cu ^{II}	87
Zn ^{II}	88

Los radios de los cationes de cobre(II) y zinc(II) son levemente menores al radio del catión de manganeso(II); en cambio el catión potasio tiene un radio mayor. Al tener un radio mayor los iones potasio, sobre todo si están hidratados, no pueden migrar a las vacancias, y permanecen en el espacio interlamilar generando así un sistema intercalado, a diferencia de los iones divalentes 3d los cuales sí ocupan las vacancias. Por lo tanto, se concluye que los sólidos obtenidos corresponden a fases bimetálicas ordenadas, y no a sistemas intercalados. Por este motivo, estas fases no servirán de

comparación con los compositos derivados de la intercalación de complejos macrocíclicos.

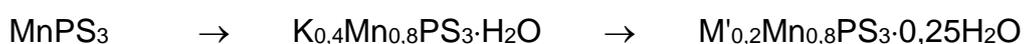
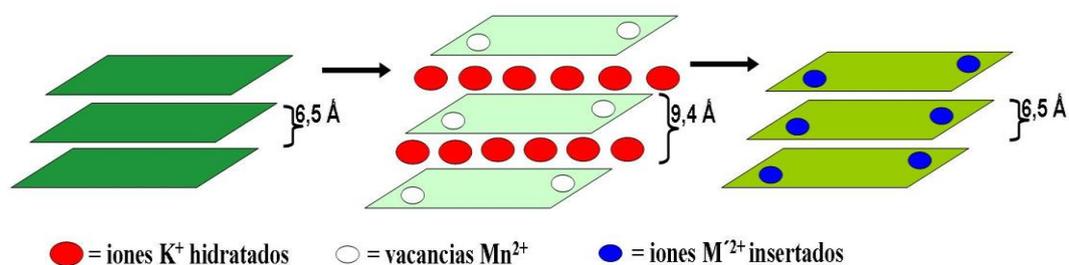


Fig. 80. Esquema de la secuencia de reacciones para la obtención de las fases bimetalicas. Las esferas rojas corresponden a los iones potasio intercalados, las blancas a las vacancias generadas, y las esferas azules al catión(II) insertado (M': Cu^{II} ó Zn^{II}). Las moléculas de agua han sido omitidas para mejor claridad del esquema.

5.3.2. Propiedades ópticas de las fases bimetalicas.

Al igual que las fases laminares y compositos descritos anteriormente, las fases bimetalicas fueron caracterizadas por reflectancia difusa, con el fin de obtener el "GAP" de energía. En la figura 79 se muestran los espectros registrados.

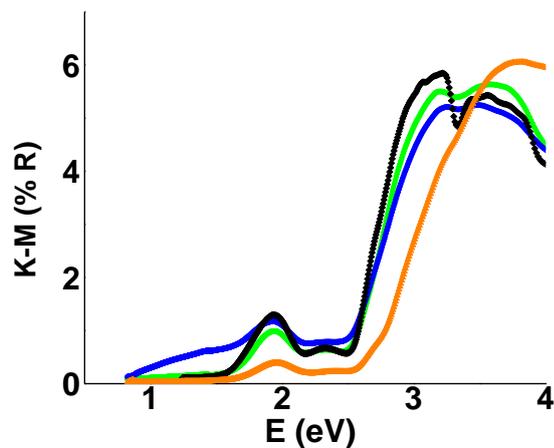


Fig. 81. Espectro de reflectancia difusa de las fases: MnPS₃ (◆), K_{0,4}Mn_{0,8}PS₃·H₂O (▲), Cu_{0,2}Mn_{0,8}PS₃·0,25H₂O (●) y Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS₃·0,25H₂O (◐).

En la tabla 26 se detallan los valores de “GAP” de energía de las fases laminares en estudio; además de las fases prístinas informadas en literatura.

Tabla 26: Valores del “GAP” de energía de las fases en estudio.

Fase	"GAP" de energía (eV)	"GAP" de energía (nm)
ZnPS ₃	3,40 ²	364
MnPS ₃	2,50 ²⁵	495
K _{0,4} Mn _{0,8} PS ₃ ·H ₂ O	2,65 ²⁵	467
Cu _{0,2} Mn _{0,8} PS ₃ ·0,25H ₂ O	2,46 ¹³⁴	504
Zn _{0,2} Mn _{0,8} PS ₃ ·0,25H ₂ O	2,47 ¹³⁴	501

Como se observa, las fases bimetálicas obtenidas presentan un menor valor de “GAP” de energía en comparación a la fase K_{0,4}Mn_{0,8}PS₃·H₂O, utilizada en su formación, lo que se debería a la inserción del segundo metal de transición. Sin embargo, estos valores son solo levemente menores que el valor obtenido para la fase prístina de MnPS₃; no así si se compara con la fase prístina de cinc(II). Por otra parte en la literatura no se informa de las

propiedades ópticas de la fase prístina de cobre(II), ya que ésta no ha sido posible de obtener por el método cerámico.

Como se ha descrito en las diferentes teorías utilizadas para el estudio de la naturaleza de las bandas de estos semiconductores, la naturaleza del centro metálico juega un rol importante ^{22,23}. Similar es lo observado en las fases bimetálicas obtenidas, ya que existe un corrimiento del borde de absorción dependiente del centro metálico secundario insertado. Además, los valores del “GAP” de energía de las fases bimetálicas difieren del valor de la fase MnPS₃, lo que confirma la influencia de la naturaleza de los centros metálicos presentes.

En la fase prístina MnPS₃, además del borde de absorción, se observan dos bandas en la zona de 2,3 a 1,9 eV (530 y 640 nm respectivamente), que también están presentes en el precursor de potasio y en las fases bimetálicas. Estas señales son asignadas a las transiciones d-d de los centros de manganeso(II) presentes en todas las fases ²². En la fase bimetálica con centros de Cu^{II} también se puede observar una banda de absorción de baja intensidad en la zona de 1,0 a 1,5 eV (de 1200 a 800nm), la que se asigna a las transiciones d-d de éstos cationes.

5.3.3 Propiedades magnéticas de las fases bimetálicas.

Las propiedades magnéticas de las fases bimetálicas también difieren de aquellas de la fase prístina MnPS₃ y la fase precursora K_{0,4}Mn_{0,8}PS₃·H₂O. En la figura 82 se pueden ver las gráficas de la dependencia del inverso de la susceptibilidad magnética con la temperatura (Fig. 82, izquierda), y de la dependencia del producto χT con la temperatura (derecha).

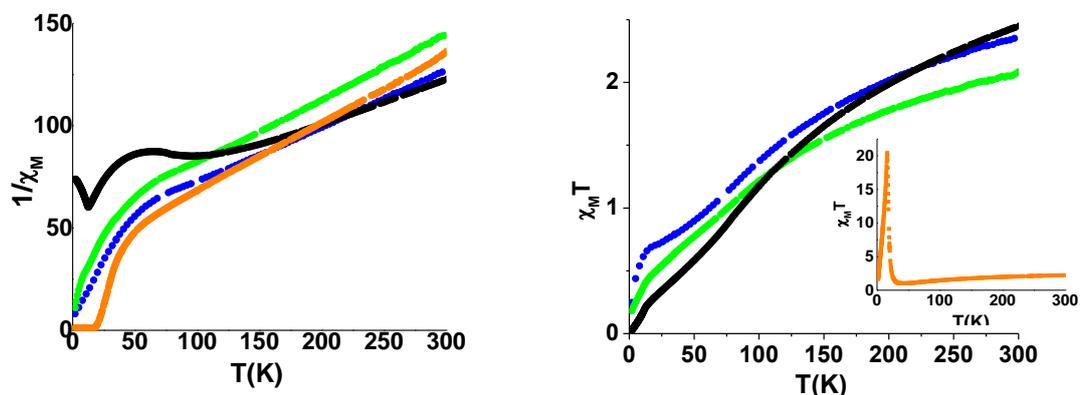


Fig. 82. Gráficas del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura (izquierda) y del producto de la susceptibilidad por la temperatura en función de la temperatura (derecha) de las fases MnPS_3 (\blacklozenge), $\text{K}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (\blacktriangle), $\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PS}_3 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ (\bullet) y $\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PS}_3 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ (\bullet).

Utilizando los datos de la zona lineal de altas temperaturas del inverso de la susceptibilidad (de 200 hasta 300 K), se obtuvo el valor de la constante de Weiss (θ) para las fases en estudio.

Tabla 27. Valores de la constante de Weiss (θ) para las fases en estudio.

Fase	Cte. de Weiss (K)
MnPS_3	-255
$\text{K}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-105
$\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$	-154
$\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$	-149

De los valores de la constante de Weiss se infiere que el fenómeno antiferromagnético global en las fases bimetálicas es mayor que el del precursor de potasio. Sin embargo, éste es de menor intensidad para las fases bimetálicas que para la fase prístina MnPS_3 , la cual posee todos los centros paramagnéticos con $S = 5/2$. Para las fases bimetálicas hay que considerar la presencia de iones manganeso(II) y los centros de cobre(II) o

cinc(II), los cuales presentan un espín de 1/2 y 0 respectivamente ¹³⁵. Además, en la gráfica del inverso de susceptibilidad magnética versus temperatura de las fases bimetalicas no se observa el mínimo en 120 K presente en la fase prístina, asignado al antiferromagnetismo intralaminar de esta fase.

En la gráfica $\chi_M T$ vs T, los datos correspondientes a la fase precursora de potasio han sido colocados como inserto, debido a la gran intensidad del fenómeno ferromagnético a bajas temperaturas. En las fases prístina y en las bimetalicas se observa una constante disminución del producto $\chi_M T$ a medida que disminuye la temperatura, comportamiento típico de los compuestos antiferromagnéticos ⁷². En el caso de las fases bimetalicas no se observa la magnetización espontánea característica del precursor de potasio, sino un cambio de pendiente cercano a 15 K, que también se observa en el caso de la fase prístina MnPS₃ (Inserto, fig. 82 derecha).

De la curva de la primera derivada de $\chi_M T$ vs T, se pueden calcular las temperaturas críticas para las fases en estudio.

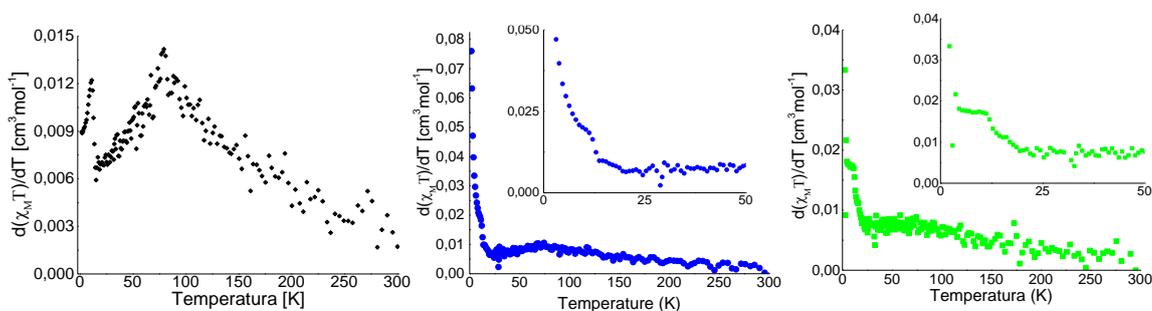


Fig. 83. Curvas de la primera derivada del producto $\chi_M T$ vs T de la fase prístina MnPS₃ (izquierda), Cu_{0,2}Mn_{0,8}PS₃·0,25H₂O (centro) y Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS₃·0,25H₂O (derecha).

Como se observa en estas gráficas, la fase prístina muestra dos máximos, a 79 y 11 K. Éstos corresponden a las temperaturas críticas de transición, que en el caso de los compuestos extendidos antiferromagnéticos se denomina temperatura de Néel (T_N). Para MnPS₃ la T_N de 79 K

corresponde a un ordenamiento antiferromagnético intralaminar, mientras que la de 11 K a un acoplamiento interlaminar. En las fases bimetálicas sintetizadas el máximo correspondiente al acoplamiento intralaminar no se observa; solo se mantiene una temperatura crítica de transición de fase cercana a 11 K.

En el caso de la fase bimetálica de cinc(II), $Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS_3 \cdot 0,25H_2O$, ésta ya había sido informada por Chandrasekharan y Vasudevan ¹³⁶, quienes obtuvieron esta fase por el método cerámico. Además de esta fase, los autores lograron obtener una serie de fases con diferentes estequiometrías, $Mn_xZn_{1-x}PS_3$. Todas fueron obtenidas por el método cerámico a través de la mezcla de cantidades estequiométricas de los elementos, calentados a 620 °C por dos semanas. Los sólidos policristalinos fueron recristalizados por transporte en fase vapor, lográndose obtener los monocristales correspondientes. De las fases sintetizadas, los autores indican que éstas no presentan un orden en las posiciones de los centros de cinc(II) y manganeso(II), al contrario de la fase obtenida en ésta tesis. La fig. 84 muestra el estudio magnético de las fases $Mn_xZn_{1-x}PS_3$, informado por Chandrasekharan y Vasudevan.

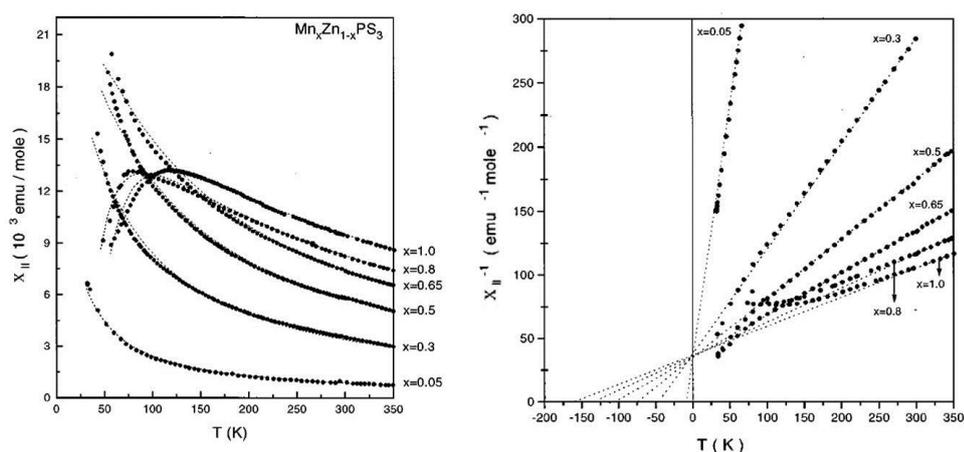


Fig. 84. Dependencia térmica de la susceptibilidad magnética de las fases $Mn_xZn_{1-x}PS_3$; mediciones hechas sobre monocristal ¹³⁶.

El estudio magnético, informado por Chandrasekharan y Vasudevan, se realizó utilizando monocristales alineados, registrando la susceptibilidad con el campo magnético paralelo al eje de simetría, en este caso eje *b* cristalográfico. Gracias a las diferentes composiciones de las fases que se obtuvieron, se logró determinar un parámetro importante, denominado "percolation threshold". Éste corresponde al mínimo de manganeso(II) que debe haber en la fase para observar fenómenos cooperativos. Para estas fases bimetálicas se determinó que con composiciones iguales o mayores a 0,7 de Mn^{II} se puede observar el fenómeno antiferromagnético, y bajo esta composición solo se observa paramagnetismo. Según lo informado por Chandrasekharan y Vasudevan la fase MnPS₃ es antiferromagnética bajo 78 K, mientras que la fase Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS₃ lo es bajo 54 K. Los datos de susceptibilidad de la fase bimetálica Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS₃·0,25H₂O, graficados en función de la temperatura no muestran el máximo a 120 K, observado en la curva de la fase prístina MnPS₃, como tampoco el máximo en 80 K, observado para la fase bimetálica Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS₃, obtenida por el método cerámico.

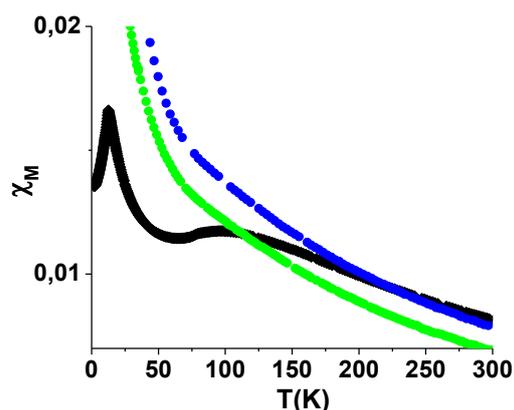


Fig. 85. Gráfica de la susceptibilidad en función de la temperatura de la fase MnPS₃ (♦), Cu_{0,2}Mn_{0,8}PS₃·0,25H₂O (•) y Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS₃·0,25H₂O (●).

Al ser diferente la distribución de iones en la red cristalina en la fase informada en literatura en comparación a la fase obtenida en ésta tesis, no se puede definir el "percolation threshold" determinado para las fases con orden aleatorio. Por lo que se puede concluir que, el diferente comportamiento magnético de la fase obtenida por método cerámico y la fase obtenida por síntesis asistida por radiación microondas, se debería al diferente orden de los centros de cinc(II) y manganeso(II) en las láminas ¹³⁴.

Además de los análisis de magnetización en función de la temperatura, también se realizaron las medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado, los que se detallan a continuación. En la figura 86 se observan las curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado a diferentes temperaturas, así como también de la primera derivada de las mismas, para la fase prístina MnPS₃.

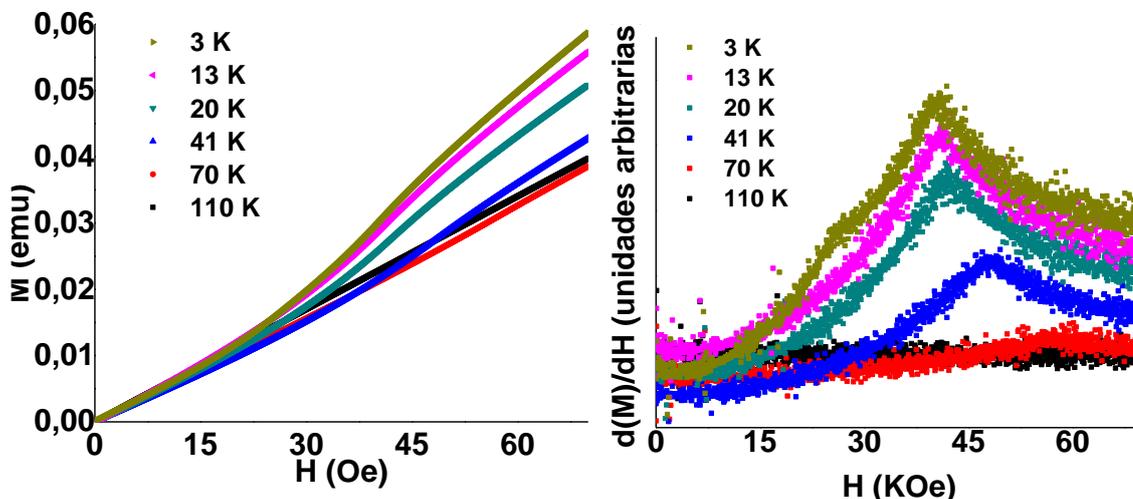


Fig. 86. Gráficas de magnetización en función del campo magnético aplicado, y la primera derivada de las mismas, para la fase MnPS₃.

En las gráficas de la magnetización en función del campo magnético aplicado, se puede ver que a 110 K la magnetización presenta una dependencia lineal con el campo magnético aplicado, al igual que la primera derivada de la misma. A 70 K, y bajo esta temperatura, la curva de magnetización ya no presenta una dependencia línea, mientras que en la

primera derivada se puede distinguir un máximo, cuya posición varía con la temperatura. La forma de la curva de magnetización en función del campo magnético aplicado es sigmoidea, y por ende, el hecho de que en la primera derivada se pueda observar un máximo, se asigna a un fenómeno de “spin flop”. La curva de magnetización de la fase MnPS₃ a bajo campo presenta una baja magnetización, lo cual es característico del fenómeno antiferromagnético. Se sabe que los dipolos magnéticos existentes en las láminas están perpendiculares a éstas en la fase MnPS₃, y a un campo externo de cierta intensidad paralelo al “easy axis” del antiferromagneto se puede causar el cambio de la dirección de los dipolos magnéticos, haciendo que estos se orienten en forma paralela al campo externo. Este fenómeno se denomina “spin flop” y se observa en MnPS₃⁷⁰. El valor del máximo de la curva de la primera derivada de la magnetización con el campo nos indica el punto en el cual se produce el fenómeno de “spin flop”, H_{SF}⁷⁰. Al aumentar la temperatura se puede observar que el valor de H_{SF} también aumenta, lo que se atribuye a la agitación térmica de los espines. Por lo tanto, cuanto mayor sea la temperatura a la cual se registre la magnetización mayor va a ser el valor de H_{SF}. Al graficar los valores de H_{SF} en función de la temperatura, a la cual se registró la magnetización, se puede extrapolar a 0 K, obteniéndose el campo de “spin flop” sin influencia de la temperatura. De la gráfica H_{SF} en función de la temperatura se obtiene un valor de H_{SF} a 0 K de 38 KOe para MnPS₃. Éste fenómeno ya fue informado en la literatura para la fase MnPS₃, siendo el valor H_{SF} extrapolado a 0K también de 38 KOe⁷⁰.

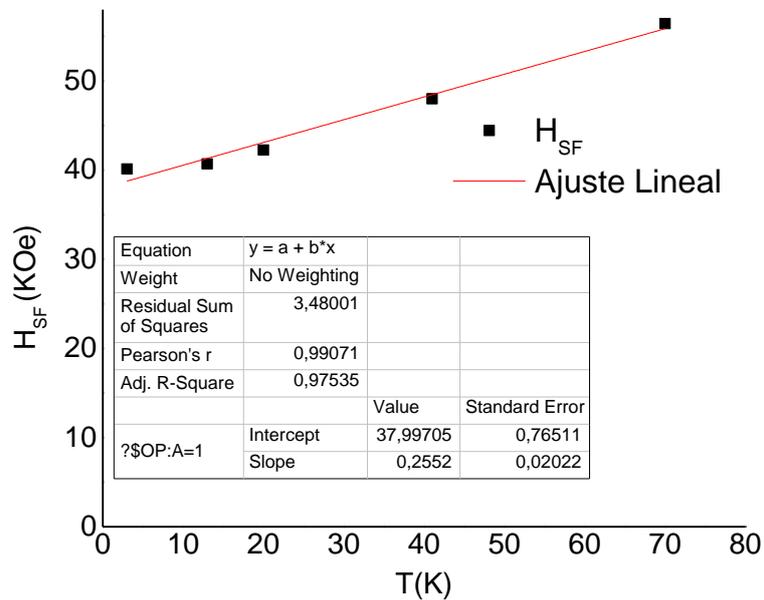


Fig. 87. H_{SF} en función de la temperatura para la fase $MnPS_3$.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la magnetización en función del campo magnético aplicado para las fases bimetalicas preparadas por la síntesis asistida por micro-ondas, a partir de $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$.

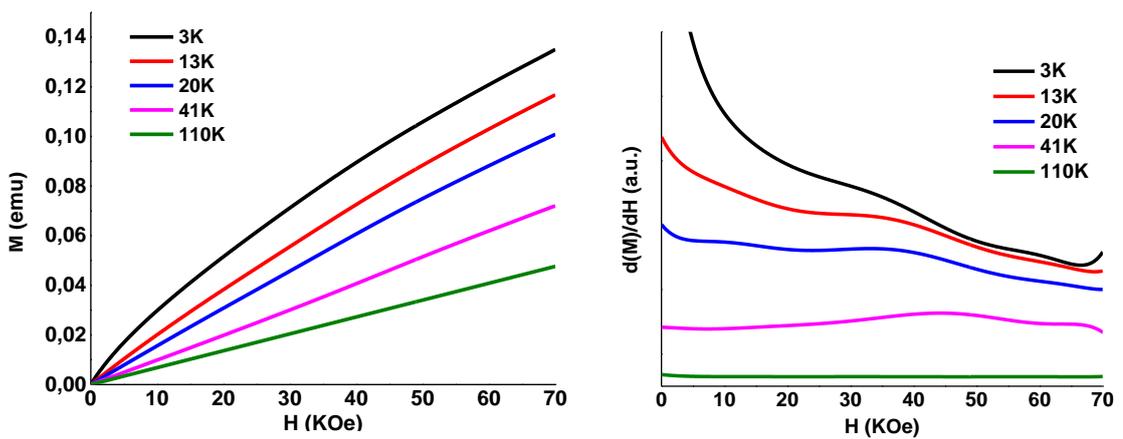


Fig. 88. Gráficas de magnetización en función del campo magnético aplicado, y la primera derivada de las mismas, para la fase $Cu_{0,2}Mn_{0,8}PS_3 \cdot 0,25H_2O$.

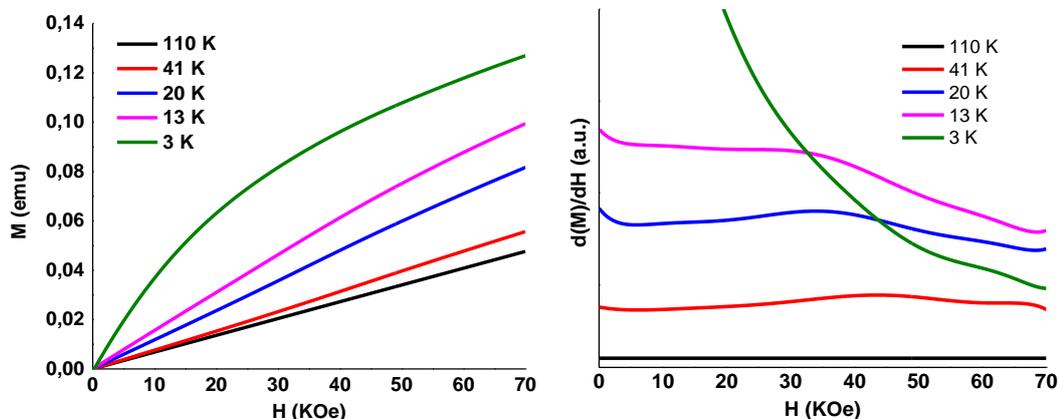


Fig. 89. Gráficas de magnetización en función del campo magnético aplicado, y la primera derivada de las mismas para la fase $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$.

Al analizar las gráficas de los datos obtenidos de magnetización en función del campo magnético aplicado para las fases bimetálicas $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$, se puede observar que presentan un comportamiento diferente a la de la fase prístina MnPS_3 , lo que se debe atribuir al metal de transición secundario insertado. Una comparación de las curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado a 3 K deja en claro el diferente comportamiento magnético de las fases bimetálicas en comparación a la fase prístina.

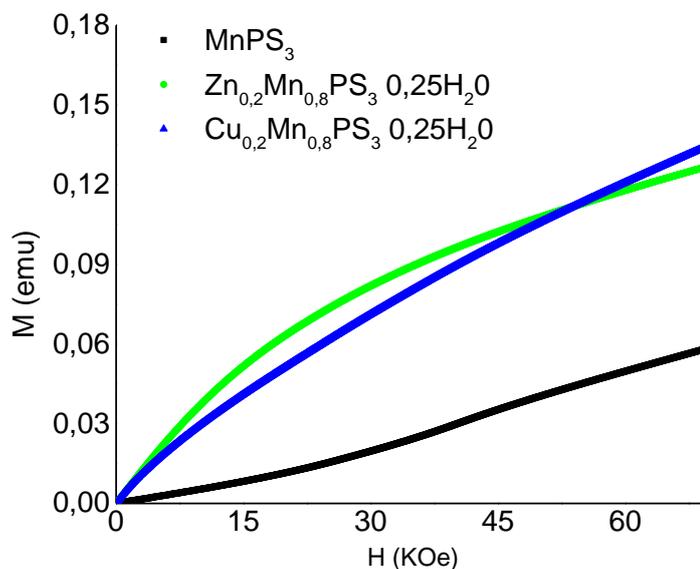


Fig. 90. Magnetización en función de campo magnético aplicado a 3 K para la fase prístina, MnPS₃ (negro), y las fases bimetálicas Cu_{0,2}Mn_{0,8}PS₃·0,25H₂O (azul) y Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS₃·0,25H₂O (verde).

Como se observa en la gráfica, las fases bimetálicas presentan un comportamiento diferente del de la fase prístina. A bajos campos la fase MnPS₃ presenta una menor magnetización, que las fases bimetálicas, lo que indicaría un fuerte acoplamiento antiferromagnético. Ambas fases bimetálicas presentan una rápida respuesta al campo magnético aplicado, lo que se atribuiría a la menor intensidad del fenómeno antiferromagnético de las fases bimetálicas en comparación a la fase prístina, similar a lo observado por las constantes de Weiss obtenidas por los estudios de susceptibilidad.

La curva de magnetización obtenida a 3 K de la fase Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS₃·0,25H₂O, a 70 KOe pareciera estar llegando a un valor asintótico ya que presenta una menor pendiente en la curva, lo que no se observa en las otras fases.

Por otra parte, en la primera derivada de las curvas de magnetización de las fases bimetálicas, se puede observar un máximo, de menor intensidad, y que está desplazado a valores menores de campo aplicado. Al realizar la gráfica de H_{sf} vs T para las fases bimetálicas, se obtienen valores de H_{sf} a

0K de 24 KOe y 28 KOe para la fase con centros de cinc(II) y cobre(II) respectivamente. La fase que presenta centros diamagnéticos presenta un menor valor de H_{SF} que la fase con centros paramagnéticos de cobre(II).

En un estudio informado por Goossens y Hicks sobre fases bimetálicas del tipo $Mn_{1-x}Mg_xPS_3$, se observó que en fases con $x > 0,1$, es decir, composiciones 0,9 en Mn o menores, las fases laminares obtenidas no presentan "spin flop" ⁷⁰. Todas las fases bimetálicas $Mn_{1-x}Mg_xPS_3$ fueron obtenidas por método cerámico, y presentan una distribución aleatoria de los cationes divalentes. Como se demostró anteriormente, las fases bimetálicas obtenidas en esta tesis presentan 0,8 en Mn. Sin embargo, en éstas sí se observa el fenómeno de "spin flop", lo que se debería atribuir a la ordenada distribución de los iones de transición en estas fases bimetálicas ¹³⁴.

Datos magnéticos ac para las fases bimetálicas

Las fases bimetálicas también fueron estudiadas por medidas de susceptibilidad ac, resultados que se detallan a continuación:

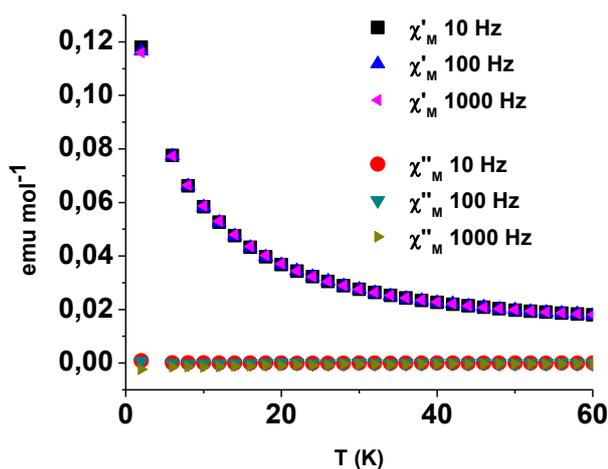


Fig. 91. Dependencia de la susceptibilidad en fase y fuera de fase con la temperatura de $Cu_{0,2}Mn_{0,8}PS_3 \cdot 0,25H_2O$. Datos a diferentes valores de frecuencia. "Drive field" 3 Oe.

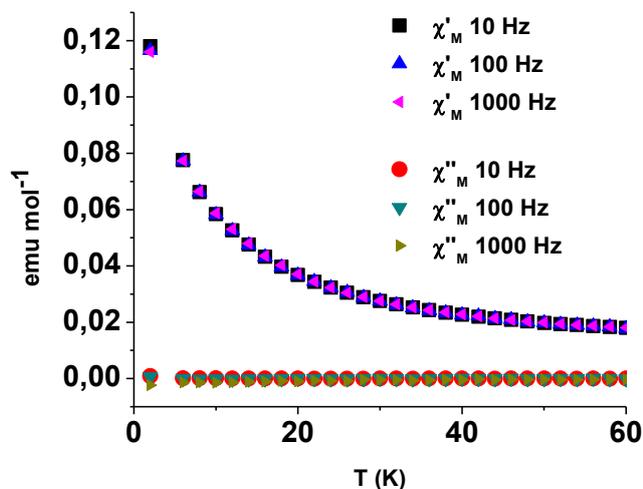


Fig. 92. Dependencia de la susceptibilidad en fase y fuera de fase con la temperatura de $Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS_3 \cdot 0,25H_2O$. Datos a diferentes valores de frecuencia. "Drive field" 3 Oe.

Como se puede observar, las fases bimetálicas no presentan susceptibilidad fuera de fase, y la susceptibilidad en fase muestra el mismo comportamiento que las medidas de susceptibilidad *dc*. Estos datos permiten inferir que en las fases bimetálicas obtenidas y caracterizadas no existe "spin canting", como se observa para el precursor de potasio. Este fenómeno genera señales, tanto en la susceptibilidad en fase como en la susceptibilidad fuera de fase, a la misma temperatura ¹³⁷.

Finalmente, se puede resumir que la fase bimetálica de cobre(II), $Cu_{0,2}Mn_{0,8}PS_3 \cdot 0,25H_2O$, representa la primera fase de cobre(II) basada en tiofosfatos, informada en la literatura, lo que ha permitido realizar por primera vez la caracterización magnética de una fase bimetálica de cobre(II). Por otra parte, la fase de Zn^{II} obtenida es de gran interés ya que sirve de comparación con las fases previamente informadas, logrando concluir que corresponden a fases bimetálicas ordenadas, a diferencia de las fases bimetálicas informadas, obtenidas por el método cerámico. La comparación de las propiedades magnéticas de los sistemas bimetálicos de cinc(II)

existentes en la literatura con los de esta tesis indica una respuesta diferente de las mismas frente al campo magnético externo aplicado.

6. Comentarios finales

Este trabajo de tesis tuvo por objetivo obtener compositos basados en la intercalación de compuestos macrocíclicos bimetálicos en la fase MnPS_3 , lo que permitió establecer la influencia de los compuestos macrocíclicos sobre las propiedades magnéticas y ópticas, tanto de la fase prístina MnPS_3 como del precursor de potasio $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Por cuanto las propiedades magnéticas de los complejos macrocíclicos de cobre(II) están muy bien documentadas en la literatura, se procedió a investigar además las propiedades ópticas de estos complejos, junto con las de los bimetálicos de cinc(II) y los complejos monometálicos con algunos iones lantánidos(III).

Los complejos de cinc(II) y cobre(II) muestran bandas de absorción en el espectro visible cuya posición depende de la naturaleza de la amina utilizada para formar el macrociclo. Mientras todos los complejos absorben en la zona de los 370 – 400 nm (banda atribuida a una transición $n \rightarrow \pi$), los complejos con ligandos macrocíclicos derivados de la 1,2-fenilendiamina presentan una segunda banda en 425 nm (banda atribuida a una transición MLCT). Además, los complejos de cobre(II) muestran asimetría en la banda de absorción en la zona de 370-400 nm, debido a que en la misma zona aparece la banda de absorción fenolato-cobre(II). Por otra parte, todos los complejos de cobre(II) presentan una débil banda de absorción (550-700 nm, ϵ ca. $10^2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), asociada a las transiciones d-d. Los espectros de emisión en solución de estos complejos son característicos de la fluorescencia de los ligandos, siendo el rendimiento cuántico mayor para el complejo derivado de la amina aromática 1,2-fenilendiamina. En el caso de los complejos monometálicos de Eu^{III} se observó el mismo fenómeno en los espectros en solución. Sin embargo, al registrar los espectros en sólido se obtiene la emisión característica del ión lantánido, para los complejos con ligandos macrocíclicos derivados de amina alifáticas, cuya emisión del ligando es poco intensa. Para el complejo de Eu^{III} con ligando derivado de la amina aromática no se detecta emisión del centro metálico, probablemente debido

a que la intensa fluorescencia del ligando produce un solapamiento con la emisión de menor intensidad del centro metálico, y por ende no permite detectar ésta última.

De literatura se tiene información que la fase prístina MnPS_3 es antiferromagnética, mientras que el precursor de potasio $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ presenta un fenómeno de magnetización espontánea a bajas temperaturas ($< 50 \text{ K}$). Los compositos obtenidos en esta tesis también muestran la magnetización espontánea a temperaturas bajas, pero diferenciándose de la del precursor. Mientras la temperatura máxima es de 16 K para el precursor de potasio, para los compositos que contienen intercalados complejos macrocíclicos de Zn^{II} se observa una curva con máximo asimétrico en ca. 30 K . Por otra parte, para los compositos que contienen intercalados complejos macrocíclicos de Cu^{II} muestran la curva con dos máximos en ca. 11 y 24 K . Por cuanto la magnetización espontánea se puede deber a un fenómeno de no compensación de dipolos magnéticos (ferrimagnetismo) o a spin canting (ferromagnetismo), se realizaron medidas de magnetización ac a diferentes frecuencias. La no dependencia de la temperatura a la cual se observa el máximo de χ' y de χ'' con la frecuencia permite inferir que se trata de un fenómeno de spin canting. Además, la dependencia del fenómeno con el campo magnético aplicado, corrobora que se debe a un fenómeno ferromagnético.

Durante el intercambio de los iones potasio por los compuestos macrocíclicos, estos últimos ingresan en forma paralela al espacio interlaminar, desplazando parte de los iones potasio que ahí se encuentran. La intercalación de las especies complejas en el espacio interlaminar y la existencia de las vacancias para obtener los compositos finales se corrobora con la doble banda de absorción en 557 y 608 cm^{-1} en el espectro FTIR que muestran los compositos, indicando la existencia de más de un tipo de entorno alrededor del grupo P_2S_6 . La intercalación tanto de potasio como de los complejos también influye sobre la distancia interlaminar de las fases, la cual se puede estimar a través de los parámetros cristalográficos. Mientras la fase prístina tiene una distancia interlaminar de $6,4 \text{ \AA}$, la fase precursora

de potasio muestra una distancia de 9,4 Å esto por la presencia de iones de potasio hidratados. Los compositos finales tienen distancias interlaminares de ca. 10 Å. También se puede mencionar que los parámetros de la celda unitaria de la fase prístina se ven modificados por el proceso de intercalación. El cambio más notorio lo muestra el ángulo β , el cual varía de 107,3° para la fase prístina a 105,5° para el precursor de potasio, para luego disminuir a ca. 95° en la celda unitaria de los compositos. Por las dimensiones que tienen los compuestos macrocíclicos, distancia metal-metal del huésped, se postula que cada uno de los dos centros metálicos contiguos interactúa con átomos de azufre de láminas paralelas. Esta interacción sería la responsable de los cambios en el ángulo β .

La interacción de las especies en el espacio interlaminar con los azufres de las láminas hace que los espectros UV-visible de los compositos presenten un borde de absorción dependiente de la estequiometría de los mismos. Todos los compositos tienen un borde de absorción a energías menores que la fase prístina y el precursor de potasio y su valor es inversamente proporcional a la cantidad de compuesto macrocíclico intercalado. Así queda demostrado que los niveles de energía que determinan el borde de absorción ($3p_z \text{ P-P} \rightarrow 3p_z^* \text{ S}$) se acercan entre sí, debido a esta interacción. Por otra parte, la perturbación del sistema electrónico en los compositos se manifiesta en el espectro EPR, ya que éste muestra varias bandas que a través de simulaciones permiten proponer centros de manganeso(II) con diferentes entornos, a diferencia del espectro de la fase prístina que muestra una sola banda ancha sin la estructura hiperfina de los iones manganeso(II), debido al fenómeno de antiferromagnetismo presente.

Con la información recopilada en esta tesis se pudo demostrar que las propiedades magnéticas y ópticas de los compositos, derivados de la fase MnPS_3 por intercalación con especies macrocíclicas, se ven modificadas en comparación con las de la fase prístina MnPS_3 .

7. Conclusiones

La diferencia de aromaticidad del ligando, así como la presencia de los diferentes metales, varían las propiedades ópticas de los complejos.

Los complejos de cinc(II) presentan una banda de emisión, mientras que los complejos de cobre(II) no emiten bajo las mismas condiciones establecidas para la determinación del rendimiento cuántico de los complejos de cinc(II).

Los complejos con mayor aromaticidad tienen un mayor rendimiento cuántico y emiten a mayores longitudes de onda que los complejos obtenidos con aminas alifáticas.

Debido a la diferencia entre las distancias de los centros metálicos en los complejos bimetálicos, y las distancias entre los átomos de azufre en la lámina, se postula que uno de los centros metálicos del complejo interactúa con uno de los azufres protuberantes hacia el espacio interlaminar de una lámina, y el segundo centro con la lámina adyacente.

De las propiedades ópticas de los compositos laminares, se concluye que todos los compositos obtenidos presentarn un “gap” de energía menor al de la fase prístina y del precursor de potasio.

Se determinó una relación inversa entre la cantidad de complejo intercalado y el valor del “gap” de energía que presentan los compositos: a mayor cantidad de complejo intercalado, menor será el “gap” del composito obtenido.

De las propiedades magnéticas, se pudo concluir que los compositos presentan una magnetización espontánea menor que la magnetización presente en el precursor de potasio.

Los compositos obtenidos de la intercalación de complejos con centros de cinc(II), presentan un máximo de magnetización espontánea asimétrico, mientras que los compositos obtenidos de la intercalación de complejos con centros de cobre(II) presentan dos máximos. Estos fenómenos se observan a temperaturas menores a 50 K.

Por los estudios de susceptibilidad *ac*, se determinó que el fenómeno en los compositos finales se debe a un proceso de “spin canting”.

Por los estudios de EPR, se puede postular que en la fase prístina de manganeso, todos los iones manganeso son equivalentes, a diferencia de lo observado en la fase precursora y los compositos finales.

8. Bibliografía

- (1) Goossens, D. J.; Studer, A. J.; Kennedy, S. J.; Hicks, T. J. *J. Phys. Condens. Matter* **2000**, *12* (18), 4233–4242.
- (2) Brec, R.; Schleich, D. M.; Ouvrard, G.; Louisy, A.; Rouxel, J. *Inorg. Chem.* **1979**, *18* (7), 1814–1818.
- (3) Clement, R.; Girerd, J. J.; Morgenstern-Badarau, I. *Inorg. Chem.* **1980**, *19* (9), 2852–2854.
- (4) Dunnill, C. W.; MacLaren, I.; Gregory, D. H. *Nanoscale* **2010**, *2* (1), 90–97.
- (5) Guo, J.; Chen, X.; Jin, S.; Zhang, M.; Liang, C. *Catal. Today* **2015**, *246*, 165–171.
- (6) Lembke, D.; Bertolazzi, S.; Kis, A. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (1), 100–110.
- (7) Abellán, G.; Carrasco, J. a.; Coronado, E.; Romero, J.; Varela, M. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (19), 3723.
- (8) Choudary, B. M.; Madhi, S.; Chowdari, N. S.; Kantam, M. L.; Sreedhar, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (47), 14127–14136.
- (9) Abellán, G.; Coronado, E.; Martí-Gastaldo, C.; Waerenborgh, J.; Ribera, A. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (17), 10147–10157.
- (10) Nalawade, P.; Aware, B.; Kadam, V. J.; Hirlekar, R. S. *J. Sci. Ind. Res. (India)*. **2009**, *68* (April), 267–272.
- (11) Klingen, V. W.; Ott, R.; Hahn, H. *Z. Anorg. allg. Chem.* **1973**, *278*, 271–278.
- (12) Clement, R.; Green, M. L. H. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1979, pp 1566–1568.
- (13) Mathey, Y.; Clement, R.; Sourisseau, C.; Lucazeau, G. *Inorg. Chem.* **1980**, *19* (9), 2773–2779.
- (14) Chabot, V.; Higgins, D.; Yu, A.; Xiao, X.; Chen, Z.; Zhang, J. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (5), 1564.
- (15) Parvez, K.; Wu, Z.-S.; Li, R.; Liu, X.; Graf, R.; Feng, X.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (16), 6083–6091.

- (16) Choi, W.; Lahiri, I.; Seelaboyina, R.; Kang, Y. S. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2010**, *35* (1), 52–71.
- (17) Lin, C.-C.; Lin, Y. *J. Nanomater.* **2015**, *2015* (Article ID: 741928), 1–8.
- (18) Wei, Y.; Ling, X.; Zou, L.; Lai, D.; Lu, H.; Xu, Y. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2015**, *482*, 507–513.
- (19) Ahmed, A. A. A.; Talib, Z. A.; Hussein, M. Z.; Flaifel, M. H.; Al-Hada, N. M. *J. Spectrosc.* **2014**, N° Article ID 732163, 1–6.
- (20) Lv, F.; Wu, Y.; Zhang, Y.; Shang, J.; Chu, P. K. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47* (4), 2033–2039.
- (21) Grasso, V.; Santangelo, S.; Piacentini, M. *Solid State Ionics* **1986**, *20* (1), 9–15.
- (22) Grasso, V.; Neri, F.; Silipigni, L.; Piacentini, M. *Nuovo Cim. D* **1991**, *13* (5), 633–645.
- (23) Mercier, H.; Mathey, Y.; Canadell, E. *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (6), 963–965.
- (24) Zeng, R.; Wang, S. Q.; Du, G. D.; Wang, J. L.; Debnath, J. C.; Shamba, P.; Fang, Z. Y.; Dou, S. X. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111* (7), 07E144.
- (25) Spodine, E.; Valencia-Gálvez, P.; Fuentealba, P.; Manzur, J.; Ruiz, D.; Venegas-Yazigi, D.; Paredes-García, V.; Cardoso-Gil, R.; Schnelle, W.; Kniep, R. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184* (5), 1129–1134.
- (26) Ouvrard, G.; Brec, R.; Rouxel, J. *Mater. Res. Bull.* **1985**, *20* (10), 1181–1189.
- (27) Prouzet, E.; Ouvrard, G.; Brec, R. *Mater. Res. Bull.* **1986**, *21* (2), 195–200.
- (28) Silipigni, L.; Di Marco, G.; Salvato, G.; Grasso, V. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *252* (5), 1998–2005.
- (29) Brec, R. *Solid State Ionics* **1986**, *22* (1), 3–30.
- (30) Clément, R. En *Hybrid Organic-Inorganic Composites*; 1995; pp 29–42.
- (31) Miyazaki, T.; Ichimura, K.; Matsuzaki, S.; Sano, M. *J. Phys. Chem. Solids* **1993**, *54* (9), 1023–1026.

- (32) El-Meligi, A. A. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *84* (2-3), 331–340.
- (33) Zhang, X.; Chen, X.; Su, X.; Yang, C.; Qin, J.; Inokuchi, M. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177* (6), 2014–2022.
- (34) Clement, R.; Garnier, O.; Jegoudez, J. *Inorg. Chem.* **1986**, *25* (9), 1404–1409.
- (35) Glueck, D. S.; Brough, A. R.; Mountford, P.; Green, M. L. H. *Inorg. Chem.* **1993**, *32* (10), 1893–1902.
- (36) Yang, D.; Westreich, P.; Frindt, R. F. *J. Solid State Chem.* **2002**, *166* (2), 421–425.
- (37) Zhou, H.; Su, X.; Zhang, X.; Chen, X.; Yang, C.; Qin, J.; Inokuchi, M. *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41* (11), 2161–2167.
- (38) Fuentealba, P.; Serón, L.; Sánchez, C.; Manzur, J.; Paredes-Garcia, V.; Pizarro, N.; Cepeda, M.; Venegas-Yazigi, D.; Spodine, E. *J. Coord. Chem.* **2014**, *67* (23-24), 3894–3908.
- (39) Floquet, S.; Carmen Muñoz, M.; Rivière, E.; Clément, R.; Audière, J.-P.; Boillot, M.-L. *New J. Chem.* **2004**, *28* (4), 535.
- (40) Floquet, S.; Salunke, S.; Boillot, M.; Clément, R.; Varret, F.; Boukheddaden, K.; Rivière, E. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (10), 4164–4171.
- (41) Valencia, P.; Manzur, J.; Garcia, a. M.; Paredes-Garcia, V.; Cardoso-Gil, R.; Schnelle, W.; Kniep, R.; Fuentealba, P.; Venegas-Yazigi, D.; Spodine, E. *J. Chil. Chem. Soc.* **2013**, *58* (4), 1952–1956.
- (42) Zhang, X.; Zhou, H.; Su, X.; Chen, X.; Yang, C.; Qin, J.; Inokuchi, M. *J. Alloys Compd.* **2007**, *432* (1-2), 247–252.
- (43) Hemme, W. L.; Fujita, W.; Awaga, K.; Eckert, H. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182* (12), 3330–3341.
- (44) Silipigni, L.; Schirò, L.; Monsù Scolaro, L.; De Luca, G.; Salvato, G. *Philos. Mag.* **2014**, *94* (35), 4026–4036.
- (45) Michalowicz, A.; Clement, R. *Inorg. Chem.* **1982**, *21* (11), 3872–3877.
- (46) Friedel, M. C. *C. R. Acad. Sci.* **1894**, *119*, 260–264.
- (47) Clement, R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, N° 14, 647.

- (48) Clement, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (23), 6998–7000.
- (49) Falius, H. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1968**, *356* (3-4), 189–194.
- (50) Villanueva, a.; Morales-Varela, M. C.; Ruiz-Hitzky, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004* (5), 949–952.
- (51) Jeevanandam, P.; Vasudevan, S. *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, *11* (17), 3563–3570.
- (52) Nitsche, R.; Wild, P. *Mater. Res. Bull.* **1970**, *5* (6), 419–423.
- (53) Kuzminskii, Y. V.; Voronin, B. M.; Redin, N. N. *J. Power Sources* **1995**, *55* (2), 133–141.
- (54) Evans, J. S. O.; O'Hare, D.; Clement, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (16), 4595–4606.
- (55) Evans, J. S. O.; O'Hare, D.; Clement, R.; Leaustic, A.; Thuéry, P. *Adv. Mater.* **1995**, *7* (8), 735–739.
- (56) Poizat, O.; Sourisseau, C. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88* (14), 3007–3014.
- (57) Yang, L.; Miklavcic, S. J. *J. Opt. Soc. Am. A. Opt. Image Sci. Vis.* **2005**, *22* (9), 1866–1873.
- (58) Escobedo Morales, A.; Sánchez Mora, E.; Pal, U. *Rev. Mex. Física* **2007**, *53* (5), 18–22.
- (59) Tauc, J. *Mater. Res. Bull.* **1968**, *3* (1), 37–46.
- (60) Strehlow, W. H.; Cook, E. L. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1973, pp 163–200.
- (61) Brec, R.; Ouvrard, G.; Louisy, A.; Rouxel, J.; Lemehaute, A. *Solid State Ionics* **1982**, *6* (2), 185–190.
- (62) Khumalo, F. S.; Hughes, H. P. *Phys. Rev. B* **1981**, *23* (10), 5375–5383.
- (63) Okuda, K.; Kurosawa, K.; Saito, S.; Honda, M.; Yu, Z.; Date, M. *J. Phys. Soc. Japan* **1986**, *55* (12), 4456–4463.
- (64) Joy, P. a.; Vasudevan, S. *Phys. Rev. B* **1992**, *46* (9), 5425–5433.
- (65) Joy, P. a.; Vasudevan, S. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99* (6), 4411–4422.

- (66) Goossens, D. J.; Wildes, a. R.; Ritter, C.; Hicks, T. J. *J. Phys. Condens. Matter* **2000**, *12* (8), 1845–1854.
- (67) Yang, C.; Chen, X.; Qin, J.; Yakushi, K.; Nakazawa, Y.; Ichimura, K. *J. Solid State Chem.* **2000**, *150* (2), 281–285.
- (68) Toyoshima, W.; Masubuchi, T.; Watanabe, T.; Takase, K.; Matsubayashi, K.; Uwatoko, Y.; Takano, Y. *25th Int. Conf. Low Temp. Phys. (LT25), Part 4* **2009**, 150.
- (69) Wang, X. Y.; Wang, L.; Wang, Z. M.; Su, G.; Gao, S. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (25), 6369–6380.
- (70) Goossens, D. J.; Hicks, T. J. *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, 177-181, 721–722.
- (71) Lacroix, P. G.; Clement, R.; Nakatani, K.; Zyss, J.; Ledoux, I. *Science* (80-.). **1994**, *263* (5147), 658–660.
- (72) Landee, C. P.; Turnbull, M. M. *J. Coord. Chem.* **2014**, *67* (3), 375–439.
- (73) Sreedaran, S.; Shanmuga Bharathi, K.; Kalilur Rahiman, A.; Jagadish, L.; Kaviyarasan, V.; Narayanan, V. *Polyhedron* **2008**, *27* (13), 2931–2938.
- (74) Sreedaran, S.; Bharathi, K. S.; Rahiman, a. K.; Rajesh, K.; Nirmala, G.; Jagadish, L.; Kaviyarasan, V.; Narayanan, V. *Polyhedron* **2008**, *27* (7), 1867–1874.
- (75) Paredes-García, V.; Venegas-Yazigi, D.; Cabrera, a.; Valencia-Gálvez, P.; Arriagada, M.; Ruiz-Leon, D.; Pizarro, N.; Zanoocco, a.; Spodine, E. *Polyhedron* **2009**, *28* (12), 2335–2340.
- (76) Borer, L. L.; Sinn, E. *Inorg. Chem.* **1990**, *29* (13), 2514–2518.
- (77) Simon, J. a.; Curry, S. L.; Schmehl, R. H.; Schatz, T. R.; Piotrowiak, P.; Jin, X.; Thummel, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (45), 11012–11022.
- (78) Grusenmeyer, T. a; Chen, J.; Jin, Y.; Nguyen, J.; Rack, J. J.; Schmehl, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (17), 7497–7506.
- (79) Bag, P.; Dutta, S.; Flörke, U.; Nag, K. *J. Mol. Struct.* **2008**, *891* (1-3), 408–419.
- (80) Bag, P.; Flörke, U.; Nag, K. *Dalton Trans.* **2006**, N° 26, 3236–3248.

- (81) Kumar, D. S.; Alexander, V. *Inorganica Chim. Acta* **1995**, 238 (1-2), 63–71.
- (82) Spodine, E.; Moreno, Y.; Garland, M. T.; Pena, O.; Baggio, R. *Inorganica Chim. Acta* **2000**, 309 (1-2), 57–64.
- (83) Aruna, V. A. J.; Alexander, V. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1996**, N° 9, 1867–1873.
- (84) Alexander, V. *Chem. Rev.* **1995**, 95 (2), 273–342.
- (85) Sharples, J. W.; Collison, D. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 260, 1–20.
- (86) Qin, W.; Long, S.; Panunzio, M.; Biondi, S. *Molecules* **2013**, 18 (10), 12264–12289.
- (87) Adabiardakani, A.; Hakimi, M.; Kargar, H. *world Appl. Program.* **2012**, 2 (11), 472–476.
- (88) Borisova, N. E.; Reshetova, M. D.; Ustynyuk, Y. a. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (1), 46–79.
- (89) Vigato, P. A.; Tamburini, S. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248 (17-20), 1717–2128.
- (90) Vigato, P. a; Tamburini, S.; Fenton, D. E. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 106 (0), 25–170.
- (91) Zanello, P.; Tamburini, S.; Vigato, P. A.; Mazzocchin, G. A. *Coord. Chem. Rev.* **1987**, 77, 165–273.
- (92) Venegas-Yazigi, D.; Aravena, D.; Spodine, E.; Ruiz, E.; Alvarez, S. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254 (17-18), 2086–2095.
- (93) Manzur, J.; Mora, H.; Vega, A.; Venegas-Yazigi, D.; Novak, M. a.; Sabino, J. R.; Paredes-García, V.; Spodine, E. *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (18), 8845–8855.
- (94) Rodríguez-Forteza, A.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Ruiz, E. *Chem. A Eur. J.* **2001**, 7 (3), 627–637.
- (95) Launay, J.-P.; Verdaguer, M. *Electrons in Molecules: From basic principles to Molecular Electronics*, First Edit.; Oxford University Press: New York, 2014.

- (96) Borisova, N. E.; Kostin, A. a.; Eroshkina, E. a.; Reshetova, M. D.; Lyssenko, K. a.; Spodine, E. N.; Puntus, L. N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014 (13), 2219–2229.
- (97) Binnemans, K. *Chem. Rev.* **2009**, 109 (9), 4283–4374.
- (98) Zhu, Y.-M.; Xie, M.-Y.; Zhang, R.; Yang, Y.-Y.; Zeng, C.-H.; Zhao, F.-L.; Tong, Y.-X.; Su, C.-Y.; Wong, W.-T. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, 10 (11), 1760–1765.
- (99) Sarkar, S.; Majumder, S.; Sasmal, S.; Carrella, L.; Rentschler, E.; Mohanta, S. *Polyhedron* **2013**, 50 (1), 270–282.
- (100) Venegas-Yazigi, D.; Cortés, S.; Paredes-García, V.; Peña, O.; Ibañez, A.; Baggio, R.; Spodine, E. *Polyhedron* **2006**, 25 (10), 2072–2082.
- (101) Kruse, T.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 331, 81–89.
- (102) Kozlevcar, B.; Segedin, P. *Croat. Chem. acta* **2008**, 81 (2), 369–379.
- (103) Chaudhuri, P.; Wagner, R.; Weyhermüller, T. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (13), 5134–5136.
- (104) Massacesi, M.; Ponticelli, G.; Ramachary, C.; Krishnan, V. G. *Transit. Met. Chem.* **1980**, 5 (1), 353–357.
- (105) Manzur, J.; Mora, H.; Vega, A.; Spodine, E.; Venegas-Yazigi, D.; Garland, M. T.; El Fallah, M. S.; Escuer, A. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (17), 6924–6932.
- (106) Papadopoulos, E. P.; Jarrar, a.; Issidorides, C. H. *J. Org. Chem.* **1966**, 31 (2), 615–616.
- (107) Demas, J. N.; Crosby, G. a. *J. Phys. Chem.* **1971**, 75 (8), 991–1024.
- (108) LeBel, R. G.; Goring, D. A. I. *J. Chem. Eng. Data* **1962**, 7 (1), 100–101.
- (109) Pecharsky, V.; Zavalij, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*; 2005.
- (110) Carlin, R. *Magnetochemistry*.
- (111) Huang, W.; Gou, S.; Hu, D.; Xu, Y.; Chantrapromma, S. *J. Mol. Struct.* **2001**, 561.

- (112) Hori, A.; Mitsuka, Y.; Ohba, M.; Ōkawa, H. *Inorganica Chim. Acta* **2002**, *337*, 113–121.
- (113) Miessler, G. L.; Fischer, P. J.; Tarr, D. a. *Inorganic Chemistry*, Fifth Edit.; Pearson, Ed.; 2013.
- (114) Dutta, S. K.; Flörke, U.; Mohanta, S.; Nag, K. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (19), 5029–5032.
- (115) Thompson, L. K.; Mandal, S. K.; Tandon, S. S.; Bridson, J. N.; Park, M. K. *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (11), 3117–3125.
- (116) Tandon, S. S.; Thompson, L. K.; Bridson, J. N.; McKee, V.; Downard, A. J. *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (1), 4635–4642.
- (117) Brychcy, K.; Dräger, K.; Jens, K. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1817–1826.
- (118) Korupoju, S. R.; Mangayarkarasi, N.; Ameerunisha, S.; Valente, E. J.; Zacharias, P. S. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2000**, N° 16, 2845–2852.
- (119) Trzesowska-Kruszynska, A.; Kruszynski, R.; Zalewicz, M.; Bartczak, T. *J. J. Coord. Chem.* **2010**, *63* (6), 1013–1028.
- (120) Kumar, D. N.; Garg, B. S. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2006**, *64* (1), 141–147.
- (121) Rajendiran, T. M.; Kannappan, R.; Mahalakshmy, R.; Rajeswari, J.; Venkatesan, R.; Rao, P. *Transit. Met. Chem.* **2003**, *28* (4), 447–454.
- (122) Bernhardt, P. V; Flanagan, B. M.; Riley, M. J. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1999**, N° 20, 3579–3584.
- (123) Aliaga, C.; Fuentealba, P.; Rezende, M. C.; Cárdenas, C. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *593*, 89–92.
- (124) Boscencu, R. *Molecules* **2011**, *16* (7), 5604–5617.
- (125) Pushpanathan, V.; Suresh Kumar, D. *Int. J. Inorg. Bioinorg. Chem.* **2013**, *3* (2), 35–43.
- (126) Zipp, A. P.; Sacksteder, L.; Streich, J.; Cook, A.; N, J.; Decraffvg, B. a; Madison, J. *Inorg. Chem.* **1993**, N° 1, 5629–5632.
- (127) Wen, H.; Jia, G.; Duan, C.-K.; Tanner, P. a. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 9933–9937.

- (128) Valencia-Gálvez, P. Modificación de propiedades ópticas y magnéticas de sistemas laminares por la intercalación de compuestos de coordinación redox activos, Universidad de Chile, 2011.
- (129) Rodríguez-Carvajal, J.; Roisnel, T. *Mater. Sci. Forum* **2004**, 443-444, 123–126.
- (130) Roisnel, T.; Rodríguez-Carvajal, J. *Mater. Sci. Forum* **2001**, 378-381, 118–123.
- (131) Montero Corona, P. R. Compositos nano-estructurados basados en la intercalación de complejos simétricos y asimétricos en la fase laminar MnPS₃, Universidad Tecnológica Metropolitana, 2012.
- (132) Spodine, E.; Valencia-Gálvez, P.; Manzur, J.; Paredes-García, V.; Pizarro, N.; Bernot, K.; Venegas-Yazigi, D. *Polyhedron* **2012**, 44 (1), 187–193.
- (133) Kurosawa, K.; Saito, S.; Yamaguchi, Y. *J. Phys. Soc. Japan* **1983**, 52 (11), 3919–3926.
- (134) Fuentealba, P.; Cortés, C.; Audebrand, N.; Le Fur, E.; Paredes-García, V.; Venegas-Yazigi, D.; Manzur, J.; Spodine, E. *Dalt. Trans.* **2015**, 44 (28), 12493–12496.
- (135) Kahn, O. *Molecular Magnetism (Kahn, Olivier)*; 1995; Vol. 72.
- (136) Chandrasekharan, N.; Vasudevan, S. *Phys. Rev. B* **1996**, 54 (21), 14903–14906.
- (137) Huang, Y. G.; Yuan, D. Q.; Pan, L.; Jiang, F. L.; Wu, M. Y.; Zhang, X. D.; Wei, W.; Gao, Q.; Jeong, Y. L.; Li, J.; Hong, M. C. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (23), 9609–9615.