



15a Reunión Científica Plenaria
de **Química Inorgánica**

9a Reunión Científica Plenaria
de **Química del Estado Sólido**

**15ª Reunión Científica Plenaria de
Química Inorgánica**

**9ª Reunión Científica Plenaria de
Química del Estado Sólido**

Girona, 1-4 de Julio de 2012

Comité Científico

Jaume Casabó (Universidad Autónoma de Barcelona)

Regino Sáez (Universidad Complutense de Madrid)

M. Isabel Romero (Universidad de Girona)

Gabriel García (Universidad de Murcia)

José Luis Tirado (Universidad de Córdoba)

M^a Luisa López (Universidad Complutense de Madrid)

Alain Deronzier (Université Joseph Fourier, Grenoble)

Miquel Solà (Universidad de Girona)

Comité Organizador

M. Isabel Romero (Universidad de Girona)

Montserrat Rodríguez (Universidad de Girona)

Alfonso Polo (Universidad de Girona)

Josep Duran (Universidad de Girona)

Lluís Escriche (Universidad Autónoma de Barcelona)

Lourdes Mestres (Universidad de Barcelona)

Rosa Palacín (Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, ICMAB-CSIC)

PROGRAMA CIENTÍFICO

ÍNDICE

CRONOGRAMA.....	ii
AGENDA DE ACTIVIDADES.....	iv
CONFERENCIAS PLENARIAS (PL).....	1
CONFERENCIAS INVITADAS (CI).....	7
COMUNICACIONES ORALES (CO).....	25
POSTERS: SESIÓN 1 (PSI).....	49
POSTERS: SESIÓN 2 (PSII).....	103
ÍNDICE DE AUTORES.....	15

CRONOGRAMA

	Domingo 1 de julio	Lunes 2 de julio	Martes 3 de julio	Miércoles 4 de julio
9:00-9:30		Apertura	PL2 - Deronzier	PL3 - Llobet
9:30-9:45		PL1 - Attfeld	CI7 - Rodríguez Navarro	CI12 - Jiménez
9:45-10:00				
10:00-10:15			CI8 - Collomb	CI13 - Colacio
10:15-10:30				
10:30-10:45		CI1 - Torralvo	Pausa-café	Pausa-café
10:45-11:00				
11:00-11:15		CO1 - García Alvarado CO2 - Señarís CO3 - Várez	CI9 - Lloret	CI14 - Bermejo
11:15-11:30				
11:30-12:00		Pausa-café	CI10 - Sabo-Etienne	CI15 - Otero
12:00-12:30				
12:30-13:00		CI2 - Viñas	CO10 - Musteti CO11 - Fortea CO12 - Ortiz CO13 - Cascales	CO16 - García Sancho CO17 - González CO18 - Moral-Vico CO19 - Rodríguez-Castellón
13:00-13:30		CI3 - Santana		
13:30-14:00		CO4 - Molins CO5 - García-Antón	Pausa y comida	Pausa y comida
		Pausa y comida		
15:30-16:00			CI11 - Fuertes	CI16 - Julve
16:00-16:30		CI4 - Ruiz-Hitzky	CO14 - Ruiz-Molina CO15 - Dos Santos	CO20 - Ayllón CO21 - Vendrell
16:30-17:00		CI5 - López		Pausa-café, Sesión de Pósters 2 y <i>Reunión Grupos Especializados</i>
17:00-17:30	Entrega de documentación	CO6 - Alario CO7 - Calahorro	Visita guiada por la ciudad de Girona	
17:30-18:00		Pausa-café		PL4 - Cheetham
18:00-18:30		CI6 - Capdevila		
18:30-19:00		CO8 - Escuer CO9 - Durá		Concesión de premios y clausura
19:00-19:30		Sesión de Pósters 1		
19:30-20:00				
20:00-20:30	Recepción de bienvenida			
20:30-21:00		Recepción en el Claustro de la Universidad	Cena del congreso	
21:00-22:00				
22:00-----				

Sesiones de pósters:

Los pósters correspondientes a la primera sesión podrán colocarse a partir del domingo 1 de julio y deben retirarse durante la mañana del martes 3 de julio. A partir de las 12h del 3 de julio se podrán colgar los pósters correspondientes a la 2ª sesión.

AGENDA DE ACTIVIDADES

LUNES 2 DE JULIO

9:00-9:30	APERTURA
9:30-10:45	- Conferencia plenaria PL-01 J. Paul Attfield : <i>"New Orders in Simple Solids"</i>
10:45-11:15	- Conferencia invitada CI-01 M ^a José Torralvo: <i>"Materiales porosos funcionales"</i>
11:15-12:00	- Comunicaciones orales CO-01 a CO-03 Flaviano García-Alvarado: <i>"Química de intercalación en fluoruros de metales de transición: aplicaciones en baterías de litio y sodio"</i> M ^a Antonia Señarís-Rodríguez: <i>"Lu₂MnCoO₆: una perovskita doble con comportamiento multiferroico"</i> Alejandro Várez: <i>"Influencia de la distribución de vacantes en la estructura y en la conductividad iónica de titanatos de lantano y litio con estructura tipo perovskita"</i>
12:00-12:30	PAUSA
12:30-13:00	- Conferencia invitada CI-02 Clara Viñas: <i>"On the verge of bioorganic and inorganic chemistry: New materials for molecular medical diagnostic and chemotherapy"</i>
13:00-14:00	- Conferencia invitada CI-03 M ^a Dolores Santana: <i>"Propiedades ópticas y Reconocimiento de cationes de Complejos de níquel(II)"</i>
13:30-13:30	- Comunicaciones orales CO-04 y CO-05 Elies Molins: <i>"Binding Anions"</i> Jordi García-Antón: <i>"Quimioselectividad de Sistemas Catalíticos de Paladio con Nuevos Ligandos Híbridos Derivados del Pirazol: Nanopartículas vs. Complejos Moleculares"</i>
14:00-16:00	PAUSA
16:00-16:30	- Conferencia invitada CI-04 Eduardo Ruiz-Hitzky: <i>"Sepiolita: una arcilla versátil para la preparación de materiales avanzados"</i>
16:30-17:00	- Conferencia invitada CI-05 M ^a Luisa López: <i>"Óxidos Funcionales para procesos energéticamente eficientes"</i>

17:00-17:30	<p>- Comunicaciones orales CO-06 y CO-07</p> <p>Miguel Ángel Alario: <i>"Explorando los óxidos múltiples de Cr(IV): Viejos y nuevos materiales obtenidos a altas presiones y temperaturas"</i></p> <p>Antonio J. Calahorro: <i>"Síntesis "in situ" de compuestos de coordinación mediante métodos solvotermales"</i></p>
17:30-18:00	PAUSA
18:00-18:30	<p>- Conferencia invitada CI-06</p> <p>Mercè Capdevila: <i>"Metalotioneínas"</i></p>
18:30-19:00	<p>- Comunicaciones orales CO-08 y CO-09</p> <p>Albert Escuer: <i>"Criptandos inorgánicos: un metalomacrociclo $\{Ni_9(N_3)_9\}$ como encapsulante de aniones"</i></p> <p>Gema Durá: <i>"Metaloligandos basados en ligandos tipo bispirazolilmetano. Influencia del metal y de las interacciones supramoleculares"</i></p>
19:00-20:00	SESIÓN DE POSTERS 1 (PSI)
20:30-22:00	RECEPCIÓN

MARTES 3 DE JULIO

9:00-10:00	<p>- Conferencia plenaria PL-02</p> <p>Alain Deronzier: <i>"The electrocatalytic Reduction: a convenient Process to use CO₂ as renewable Carbon Source ?"</i></p>
10:00-10:30	<p>- Conferencia invitada CI-07</p> <p>Jorge A. Rodríguez Navarro: <i>"Polímeros de Coordinación Porosos: Captura y Descomposición de Gases Nocivos"</i></p>
10:30-11:00	<p>- Conferencia invitada CI-08</p> <p>Marie-Noëlle Collomb: <i>"Photo-induced redox catalysis with molecular systems for hydrogen production in water"</i></p>
11:00-11:30	PAUSA
11:30-12:00	<p>- Conferencia invitada CI-09</p> <p>Francesc Lloret: <i>"La Química de Coordinación en el Diseño y Síntesis de Imanes Moleculares"</i></p>
12:00-12:30	<p>- Conferencia invitada CI-10</p> <p>Sylviane Sabo-Etienne: <i>"Design and Elucidation of Hydrogen Transfer Processes, both in Solution and in the Solid State"</i></p>

12:30-13:30	<p>- Comunicaciones orales CO-10 a CO-13</p> <p>Ana Daniela Musteti: <i>"Ethereal Solvents Relevance on Organolithium Compounds: The Case of Carboranylithium"</i></p> <p>Francisco Ramón Fortea-Pérez: <i>"Oxamate-Containing Palladium(II) Complexes: Versatile and Efficient Catalysts for Carbon-Carbon Bond Formation"</i></p> <p>Josefa Ortiz: <i>"Nuevos Carbones Mesoporosos como Electrodo de Supercondensadores en Electrolitos Neutros"</i></p> <p>Concepción Cascales: <i>"Nanocristales hidrotermales Ln-GdVO₄ con emisión multicolor eficiente"</i></p>
13:30-15:30	PAUSA
15:30-16:00	<p>- Conferencia invitada CI-11</p> <p>Amparo Fuertes: <i>"Nuevos oxinitruros funcionales: Síntesis, orden aniónico y propiedades"</i></p>
16:00-16:30	<p>- Comunicaciones orales CO-14 y CO-15</p> <p>Daniel Ruiz-Molina: <i>"Structuring metal-organic materials on surfaces by Dip-pen Nanolithography"</i></p> <p>Antonio J. Dos Santos-García: <i>"Relación estructura-propiedades en los polimorfos de estequiometría Mn₂MSbO₆ (M = Fe & Cr) obtenidos a alta presión"</i></p>
17:00-20:00	VISITA GUIADA
21:00	CENA DEL CONGRESO

MIÉRCOLES 4 DE JULIO

9:00-10:00	<p>- Conferencia plenaria PL-03</p> <p>Antoni Llobet: <i>"Water oxidation catalysis based on Ru complexes"</i></p>
10:00-10:30	<p>- Conferencia invitada CI-12</p> <p>Antonio Jiménez López: <i>"Catalizadores basados en fosfuros de elementos de transición para la obtención de combustibles limpios"</i></p>
10:30-11:00	<p>- Conferencia invitada CI-13</p> <p>Enrique Colacio: <i>"Diseño de compuestos de coordinación multimetálicos con comportamiento de molécula-imán y/o propiedades luminiscentes"</i></p>
11:00-11:30	PAUSA
11:30-12:00	<p>- Conferencia invitada CI-14</p> <p>Manuel R. Bermejo: <i>"Extending the concept of supramolecular grid"</i></p>

12:00-12:30	<p>- Conferencia invitada CI-15</p> <p>Carlos Otero Arean: <i>"Structure and stability of gas adsorption complexes in zeolites: Variable temperature IR spectroscopy"</i></p>
12:30-13:30	<p>- Comunicaciones orales CO-16 a CO-19</p> <p>Cristina García Sancho: <i>"Nb₂O₅ mesoporoso para la deshidratación de xilosa a furfural"</i></p> <p>José Ramón González: <i>"New preparation routes of nanostructured compounds for negative electrodes of lithium ion batteries: Sonochemistry, polyol, anodization and electrodeposition methods"</i></p> <p>Javier Moral-Vico: <i>"Conducting polymers as electrodes in neural systems. Bilayer composites and aminoacid counterions"</i></p> <p>Enrique Rodríguez-Castellón: <i>"Síntesis de CuO soportado en CeO₂ monocristalino para la oxidación preferencial de CO"</i></p>
13:30-15:30	PAUSA
15:30-16:00	<p>- Conferencia invitada CI-16</p> <p>Miguel Julve: <i>"Rational Design of Polynuclear Magnetic Systems with Oxalate and Cyanide as Bridges"</i></p>
16:00-16:30	<p>- Comunicaciones orales CO-20 y CO-21</p> <p>José Antonio Ayllón: <i>"Tinta de TiO₂ de base acuosa para la fabricación de celdas solares a baja temperatura"</i></p> <p>Xavier Vendrell: <i>"Efecto de la creación de vacantes catiónicas en materiales ferroeléctricos libres de plomo"</i></p>
16:30-17:30	PAUSA SESIÓN DE POSTERS 2 (PSII)
17:30-18:30	<p>- Conferencia plenaria PL-04</p> <p>Anthony K. Cheetham: <i>"Structure-Property Relationships in Inorganic-Organic Framework Materials"</i></p>
18:30-19:30	CONCESIÓN DE PREMIOS Y CLAUSURA

CONFERENCIAS PLENARIAS

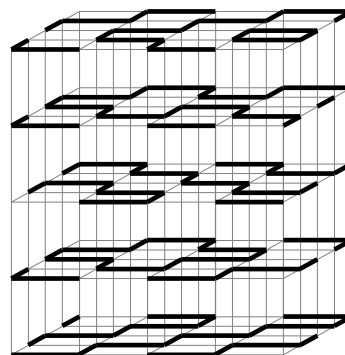
New Orders in Simple Solids

J. Paul Attfield

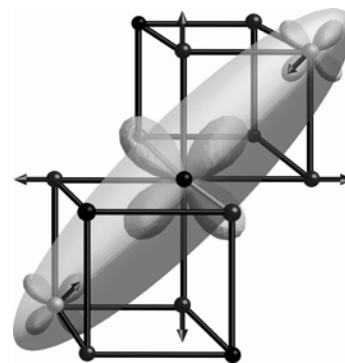
Centre for Science at Extreme Conditions and School of Chemistry, University of Edinburgh, Mayfield Road, Edinburgh EH9 3JZ, UK. j.p.attfield@ed.ac.uk

Understanding the structural orders of atoms and molecules is fundamental to inorganic and solid state chemistry. Even after 100 years of x-ray crystallography, new types of chemical and electronic order can still be found in simple solids. This is illustrated by two recent discoveries.

Perovskite oxynitrides $\text{AMO}_{3-x}\text{N}_x$ have notable optical, photocatalytic, and conducting properties such as colossal magnetoresistances in EuNbO_2N and EuWON_2 [1]. These materials are crystallographically disordered on the atomic scale, but neutron diffraction has revealed a local anion order of chains of M-N-M bonds that undergo a 90° turn at each M cation [3]. This order predicts the unusual property of sub-extensive configurational entropy that varies with particle size in materials such as SrTaO_2N , LaNbON_2 , and $\text{EuWO}_{1.5}\text{N}_{1.5}$, and which may be described as an 'open order' [4].



Magnetite (Fe_3O_4) is the original magnetic material and remains fundamental to understanding of magnetism. On cooling below 125 K, magnetite undergoes a complex structural distortion and becomes electrically insulating. Verwey proposed in 1939 that this transition is driven by a charge ordering of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions, but the low temperature state has remained uncertain and contentious for over 70 years. The full low temperature superstructure of magnetite was recently determined by high energy x-ray diffraction from an almost single domain $40 \mu\text{m}$ grain, enabling the electronic order to be identified [4]. Verwey's hypothesis was found to be approximately correct but an unexpected localization of electrons in three-Fe 'trimeron' units was discovered. This description is supported by band structure calculations [5]. Trimerons are examples of 'orbital molecules' which may be important quasiparticles in magnetic oxides.



References

- [1] M. Yang, J. Oró-Solé, A. Kusmartseva, A. Fuytes, J.P. Attfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4822.
- [2] M. Yang, J. Oró-Solé, J.A. Rodgers, A.B. Jorge, A. Fuytes, J.P. Attfield, *Nature Chem.*, **2011**, *3*, 47.
- [3] P.J. Camp, A. Fuytes, J.P. Attfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 6762.
- [4] M.S. Senn, J.P. Wright, J.P. Attfield, *Nature*, **2012**, *481*, 173.
- [5] M.S. Senn, I. Loa, J.P. Wright, J.P. Attfield, *Phys. Rev. B*, **2012**, *85*, 125119.

The electrocatalytic Reduction: a convenient Process to use CO₂ as renewable Carbon Source ?

Alain Deronzier

Université Joseph Fourier Grenoble 1-CNRS, Département de Chimie Moléculaire, UMR-5250, Laboratoire de Chimie Inorganique Rédox, ICMG FR-CNRS-2607, B.P. 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France, alain.deronzier@ujf-grenoble.fr

Depletion and increasing costs of fossil resources have led to search for new alternative carbon raw materials for chemical synthesis. Utilizing renewable resources is a prerequisite for sustainable organic chemistry. One easily available green renewable carbon source is carbon dioxide (CO₂) which is naturally abundant, inexpensive, non-flammable and non toxic. The biggest obstacle in CO₂ utilization is its low energy level since CO₂ is the most oxidized form of carbon. Therefore the conversion of CO₂ requires the use of catalysts to overcome high kinetic barriers stabilizing CO₂. The catalytic electroreduction using molecular catalysts appears as a convenient method to achieve the transformation of CO₂ into more reactive forms such as HCOOH or CO.

In this context, we have developed a method to synthesize original electrocatalytic molecular redox systems, based on linear polymetallic chains involving non-bridged metal–metal bonds. An example of such molecular wire is [M(bpy)(CO)₂]_n, M=Ru or Os, bpy = 2,2'-bipyridine ligands.

The metal–metal chain formation is easily achieved by electrochemical reduction of a mononuclear precursor complex like [Ru(bpy)(CO)₂Cl₂] for instance, the resulting molecular wires being obtained as strongly adherent films on conducting surfaces. Those molecular cathodes operate at a low overpotential in pure aqueous electrolytes for the efficient electrocatalytic reduction of CO₂. The product selectivity toward CO/HCOOH can be tuned by varying substituents at the bpy ligands.

To facilitate the handling of this type of material in air and to avoid its disintegration, more practical materials have been also developed based on thin films of preformed polypyrrole (ppyr) N-functionalized by the precursor of those polymetallic chains.

Moreover in order to test the capabilities to this kind of material to reduce CO₂ into highly valuable compounds like fuels (hydrocarbons or alcohols) we have designed some new materials. We combined in a same polymeric matrix a metallic centre able to electroreduce CO₂ into CO with a catalytic one able to hydrogenate CO *in-situ*. Two strategies have been used, the first one involved a metallic complex known as an hydride producer, the second one platinum and non platinum metal nanoparticles

We will present here an account on the elaboration and characterizations of the whole kinds of polymetallic materials that we developed and on their application as catalysts for electroreduction of CO₂. Some more recent results using systems based on naturally abundant metals like iron and manganese will be also presented [1].

[1] M.Bourrez, F.Molton, S.Chardon-Noblat, A.Deronzier, *Angew. Chem. Int. Ed.*,50 (2011) 9903 and references there-in.

Water oxidation catalysis based on Ru complexes

Antoni Llobet

Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), Avinguda Països Catalans 16, E-43007 Tarragona, Spain.

Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Cerdanyola del Vallès, E-08193 Barcelona, Spain.

Department of Bioinspired Science, Ewha Womens University, 120-750 Seoul, Korea

Email: allobet@iciq.es

Oxygen-Oxygen bond formation is the key step for the oxidation of water to molecular oxygen: a reaction of interest from a biological perspective and also for establishing new energy conversion schemes. A few Ru complexes have been described recently that are capable of catalyzing the water oxidation reaction, and their performance has been shown to be strongly dependent on, nuclearity, oxidation state and ligand topology.^[1] A step forward in the field consists on unraveling the different reaction pathways through which these reactions proceed. We have tackled this challenging topic by carrying out thorough electrochemical, spectroscopic and kinetic analysis together with O-18 labeling studies and DFT calculations. The combination of all these results gives evidence for mechanisms involving: intramolecular O-O bond formation, water nucleophilic attack and bimolecular O-O bond formation.^[2]

En este área de la plantilla debe aparecer el resumen de la contribución con un margen de 2 cm en cada lado y 2 cm en la parte superior e inferior, con una ocupación máxima de 1 página y utilizando la fuente Arial 10pt en todo el texto. Todos los párrafos deben estar en formato de párrafo justificado. Las referencias deben indicarse a lo largo del resumen con el formato [1] o [2,3] y se deben recoger al final de la página utilizando la fuente Arial 8pt tal como se muestra en este ejemplo.

Referencias

- [1] (a) Sala, X.; Rodriguez, M.; Romero, I.; Escriche, L.; Llobet, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2842. (b) Romain, S.; Vigara, L.; Llobet, A. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1944-1953.
- [2] (a) Sens, C.; Llobet, A. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7798. (b) Mola, J.; Llobet, A. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5830-5832. (c) Romain, S.; Bozoglian, F.; Sala, X.; Llobet, A., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2768. (d) Bozoglian, F.; Romain, S.; Ertem, Cramer, C. J.; Gagliardi, L.; Llobet, A. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 15176-15187. (e) Sartorel, A.; Miró, P.; Llobet, A.; Bo, C.; Bonchio, M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 16051-16053. (f) Sala, X.; Ertem, M. Z.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L.; Llobet, A. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7745-7747. (g) Duan, L.; Bozoglian, F.; Privalov, T.; Llobet, A., Sun, L. et al. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 418. (h) Maji, S.; Vigara, L.; Cottone, F.; Llobet, A. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *asap*. (i) Vigara, L.; Ertem, M. Z.; Planas, N.; Bozoglian, F.; Leidel, N.; Dau, H.; Haumann, M.; Gagliardi, L.; Cramer, C. J.; Llobet, A. *Chem. Sci.*, **2012**, accepted.

Structure-Property Relationships in Inorganic-Organic Framework Materials

Anthony K. Cheetham

Department of Materials Science and Metallurgy

University of Cambridge

Cambridge CB2 3QZ

The study of Metal-Organic Frameworks (MOFs) is one of the most fashionable areas of materials chemistry. The Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs) are a particularly interesting sub-class of MOFs on account of their close structural relationship to aluminosilicate zeolites. I shall discuss our recent work on ZIFs, including their mechanical properties,^{1,2} behavior under pressure^{3,4} and amorphization.⁵⁻⁸ I shall also describe some of our on-going work on dense frameworks, including their optical and magnetic properties,⁹⁻¹¹ and the formation of nanosheets from layered frameworks.¹²

1. J. C. Tan, T. D. Bennett and A. K. Cheetham, *Proc. Natl. Acad. Sc. USA* **107**, 9938 (2010)
2. J. C. Tan, B. Civalleri, C.-C. Lin, L. Valenzano, R. Galvelis, P.-F. Chen, T. D. Bennett, C. Mellot-Draznieks, C. M. Zicovich-Wilson & A. K. Cheetham, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 095502 (2012)
3. S. A. Moggach, T. D. Bennett and A. K. Cheetham, *Angew. Chem. Intl. Ed.* **48**, 7087 (2009)
4. T. D. Bennett, J.-C. Tan, S. A. Moggach, R. Galvelis, C. Mellot-Draznieks, B. A. Reisner, A. Thirumurugan, D. Allan and A. K. Cheetham, *Chem. Euro. J.* **16**, 10684 (2010)
5. T. D. Bennett, A. L. Goodwin, M. T. Dove, D. A. Keen, M. G. Tucker, E. R. Barney, A. K. Soper, E. G. Bithell, J.-C. Tan, and A. K. Cheetham *Phys. Rev. Lett.* **104**, 115503 (2010)
6. T. D. Bennett, D. A. Keen, J.-C. Tan, E. R. Barney, A. L. Goodwin, and A. K. Cheetham, *Angew. Chem. Intl. Ed.* **50**, 3067 (2011)
7. T. D. Bennett, P. Simoncic, S. A. Moggach, F. Gozzo, P. Macchi, D. A. Keen, J.-C. Tan, and A. K. Cheetham, *Chem. Commun.* **47**, 7983 (2011)
8. T. D. Bennett, S. Cao, J.-C. Tan, D. A. Keen, E. G. Bithell, P. J. Beldon, T. Friščić, and A. K. Cheetham, *J. Amer. Chem. Soc.* **133**, 14546 (2011)
9. J. D. Furman, R. P. Burwood, M. Tang, A. A. Mikhailovsky, and A. K. Cheetham, *J. Mater. Chem.* **21**, 6595 (2011)
10. P. J. Saines, H. H.-M. Yeung, J. R. Hester, A. R. Lennie, and Anthony K. Cheetham *Dalton Transactions* **40**, 6401 (2011)
11. P. J. Saines, P. Jain and A. K. Cheetham, *Chemical Science* **2**, 1929 (2011)
12. J. C. Tan, P. J. Saines, E. G. Bithell, and A. K. Cheetham, *ACS Nano* **6**, 615 (2012)

CONFERENCIAS INVITADAS

Materiales porosos funcionales

D. Tonti¹, V. Blanco², M. Virumbrales², E. Enciso³, J. Sanz¹, R. Sáez²,

M.J. Torralvo²

¹ Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 28049 Madrid.

² Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid.

³ Departamento de Química-Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid.

Los materiales porosos tridimensionalmente ordenados presentan propiedades que derivan de la red periódica de cavidades que permite el transporte de masa, la difusión hasta centros activos o la separación selectiva, por lo que son útiles en procesos de adsorción, catálisis, intercambio iónico o filtración. Además, el control de la composición del esqueleto cerámico permite diseñar redes porosas con diferentes funcionalidades que se puedan utilizar en aplicaciones ópticas, magnéticas, electroquímicas y en otras muchas hasta ahora restringidas a cerámicos densos no porosos. Cada función requiere un determinado tamaño de poros, por lo que se han desarrollado métodos de síntesis capaces de proporcionar materiales con composición y porosidad controlados.

Los materiales macroporosos ordenados se suelen preparar mediante moldeado por réplica, que es un método sencillo que permite controlar el tamaño de las cavidades y modificar la nanoestructura del esqueleto cerámico seleccionando el tamaño y composición de las partículas que forman el molde y controlando las condiciones de síntesis. Además, se pueden utilizar redes porosas para albergar nanopartículas de diferente tamaño y composición, de forma que puedan desempeñar diferentes funciones.

Dentro de este contexto, el trabajo recoge resultados sobre la síntesis y caracterización de materiales macroporosos ordenados de diferente composición (Figura 1a-c) y de materiales

compuestos sílice porosa / nanopartículas cerámicas (Figura 1d). En cada caso, se han estudiado propiedades que hacen a estos materiales potencialmente útiles como materiales de electrodo en dispositivos electroquímicos (Figura 1a,c)[1], en procesos catalíticos (Figura 1b,c)[2] o por su comportamiento magnético (Figura 1d)[3].

Referencias

[1] D. Tonti, M.J. Torralvo, E. Enciso, I. Sobrados, J. Sanz, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 4783-4790.

[2] D. Tonti, M.J. Torralvo, E. Enciso, L. Martínez, E. Roman, J. Sanz, *ECS Transactions*, **2009**, 25, 1573-1580.

[3] V. Blanco-Gutiérrez, M.J. Torralvo-Fernández, R. Sáez- Puche, *J. Phys. Chem.C*, **2010**, 114, 1789-1795.

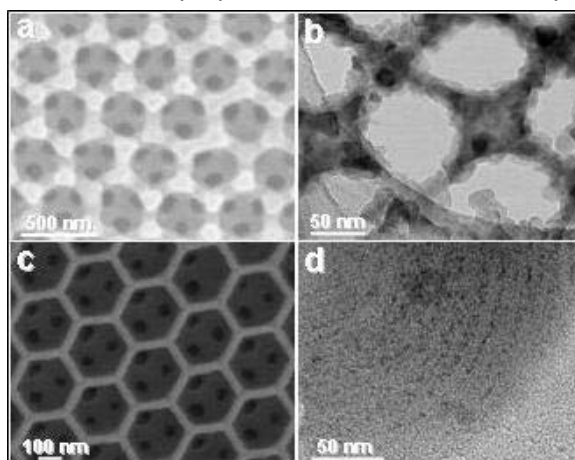


Figura 1. Materiales porosos ordenados: a) LiMn_2O_4 , b) TiO_2 ,

On the verge of bioorganic and inorganic chemistry: New materials for molecular medical diagnostic and chemotherapy

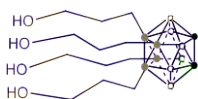
C. Viñas¹, M. Lupu¹, A. Pepiol¹, A. Vaca¹, F. Teixidor¹, R. Sillanpää²

¹ Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus UAB, 08193 Bellaterra (Spain), mvlupu@icmab.es

² Department of Chemistry, University of Jyväskylä, 40014 Jyväskylä (Finland)

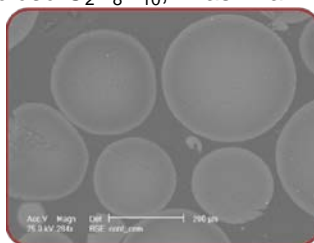
The aim of this presentation is to show the ability of boron cluster chemistry in producing new molecules, large molecule and dendrons for their desired application in medicine and biomaterials. For these purposes new methods of functionalizing the boron clusters are needed. These shall facilitate the synthesis of molecules with high boron content, of relevance in medicine and neutron sensing, or the grafting of the boron clusters on surfaces of different nature.

1) Carboranes are molecules with unique structural features due to their rigid geometry and rich derivative chemistry, which make them of great interest as building blocks for macromolecular or supramolecular entities. *o*-Carborane derivatives with precisely defined patterns of substitution have been prepared from 8,9,10,12-*I*₄-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₈ [1a] by replacing the iodine atoms, bonded to four adjacent boron vertices in the cluster, with allyl, and subsequently 3-hydroxypropyl groups [1b]. The resulting structures, comprising four pendant arms in a compact region and two reactive vertices located on opposite sides of a central *o*-carborane



core can be envisaged as versatile precursors for dendritic growth. The formation of high content and highly dense boron compounds shall be relevant in facets as diverse as Boron Neutron Capture Therapy, Drug Delivery or Neutron sensing.

2) We have considered the view of these clusters as real tridimensional building blocks for the development and the preparation of new biopolymers. We will introduce a new highly-radiopaque bone cement for vertebroplasty in which the contrast is realized through the incorporation of tetraiodocarborane, 8,9,10,12-*I*₄-1,2-*closo*-C₂B₈H₁₀, as an attractive X-ray contrast additive into a methacrylic copolymer [2]. The new cement provides three significant advantages: (i) controlled viscosity in the dough phase, which facilitates precise injection during the vertebroplasty procedure; (ii) excellent structural stability, which precludes leaching of contrast post-implantation and iii) the cement's biocompatibility.



3) Mercaptocarborane-capped Gold Nanoparticles with unique properties, electron pools and ion traps with switchable hydrophilicity, has been prepared for medical and catalytic purposes [3].

References

- [1] a) A. Vaca, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, C. Viñas, *Dalton Trans.* **2006**, 4884. b) A. V. Puga, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, C. Viñas, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 2252.
 [2] A. Pepiol, F. Teixidor, K. Saralidze, C. van der Marel, P. Willems, L. Voss, M. L.W. Knetsch, C. Viñas, L. H. Koole, *Biomolecules*, **2011** 32, 6389-6398.
 [3] A.M. Cioran, A. D. Musteti, Francesc Teixidor, Ž. Krpetić, I. A. Prior, M. Brust, C. Viñas, *J. Amer. Chem. Soc.* **2012**, 134, 212-221.

Propiedades ópticas y Reconocimiento de cationes de Complejos de níquel(II)

M. D. Santana¹, R. García-Bueno¹, M. J. Piernas¹, L. López-Banet¹, G. García¹, Luis García² y José Pérez²

¹ Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Murcia. 30071-Murcia, e-mail: dsl@um.es

² Departamento de Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica, Universidad Politécnica de Cartagena, 30203-Cartagena

El diseño y la síntesis de sensores fluorescentes para el reconocimiento de cationes de interés biológico y ambiental se están convirtiendo en un área importante, no sólo desde el punto de vista de la química, sino también de sus posibles aplicaciones [1]. El uso de complejos metálicos en el diseño de sondas con respuesta luminiscente se ha ido desarrollado en los últimos años, ya que tienen el potencial de ofrecer mejores respuestas fotofísicas que los fluoróforos exclusivamente orgánicos. Se han publicado excelentes revisiones de complejos de metales de transición como sensores de iones y moléculas, incluyendo varios artículos sobre especies metalo-supramoleculares describiendo su uso como sensores químicos [2]. La unión de los iones con estos complejos puede ser controlada por los cambios en las propiedades ópticas de los sistemas [3]. Nuestro objetivo era sintetizar complejos luminiscentes funcionales, que muestren respuesta variable en presencia de un catión determinado de importancia fisiológica y toxicológica, como Zn^{II}, Cd^{II}, Hg^{II} o Cu^{II}.

En esta comunicación se presentarán complejos heterolépticos de níquel(II) pentacoordinado conteniendo como ligandos auxiliares macrociclos y ligandos tris(pirazolil)borato y diferentes ligandos orgánicos que permitan diferentes propiedades ópticas como: 8-hidroxiquinolinas sustituidas, imidas y ligandos tipo benzazol. Se discutirán sus estructuras y sus propiedades luminiscentes para tratar de relacionar el efecto de los sustituyentes en las estructuras y en los espectros de emisión. También se relaciona la luminiscencia que exhiben tanto a temperatura ambiente como a 77 K, en estado sólido y en disolución con el modo de coordinación del ligando.

Así mismo, se mostrarán complejos luminiscentes de níquel(II) con ligandos quelato N,O de tipo benzazolato que se pueden utilizar para reconocer diferentes cationes metálicos M²⁺, aprovechando la presencia de diferentes heteroátomos en los sustituyentes del fenolato. La estequiometría metal:sensor y las constantes de enlace se han investigado. La accesibilidad sintética y la versatilidad de estos sensores los hace especialmente atractivos como receptores de cationes.

Referencias

- [1] J. P. Desvergne, A. W. Czarnik in *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecular Recognition*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, The Netherlands, **1997**, 492; b) P. D. Beer, P. Schmitt, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1997**, *1*, 475; c) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515.
- [2] For general overview see: a) A. Kumar, S. S. Sun, A. J. Lees, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 922-939; b) J. Otsuki, T. Akasaka, K. Araki, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 32-56; c) R. A. Kirgan, B. P. Sullivan, D. P. Rillema, *Top. Curr. Chem.*, **2007**, *281*, 45-100; f) Lucy A. Mullice, Simon J. A. Pope, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5908-5917.
- [3] a) S.-L. Zheng, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, Z.-L. Huang, Z.-Y. Lin, W.-T. Wong, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3888-3896; b) Y.-P. Tong, S.-L. Zheng, X.-M. Chen, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4270-4275.

Sepiolita: una arcilla versátil para la preparación de materiales avanzados

E. Ruiz-Hitzky

*Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC. Cantoblanco, 28049 Madrid
E-mail: Eduardo@icmm.csic.es*

Los silicatos pertenecientes a la familia de los minerales de la arcilla constituyen un ejemplo paradigmático de materias primas muy abundantes de la naturaleza que se están utilizando desde los albores de la civilización, por ejemplo en cerámica y en la construcción. Hoy en día, estos silicatos presentan perspectivas muy interesantes para otro tipo de usos en diversos sectores estratégicos, desde el almacenamiento de energía a la biomedicina.

La sepiolita es un silicato de magnesio hidratado muy abundante en la cuenca del Tajo que pertenece al grupo de las arcillas fibrosas. Muestra características morfológicas, estructurales y texturales muy singulares las cuales son determinantes en su uso actual ya que abren prometedoras expectativas para nuevas aplicaciones en un próximo futuro. En esta comunicación se presentarán resultados recientes obtenidos por nuestro Grupo de Investigación que mostrarán la versatilidad de este silicato en la preparación de materiales nanoestructurados con propiedades de interés como adsorbente selectivo (tamiz molecular), sustrato para el crecimiento de heteroestructuras inorgánicas (sepiolita-esmectitas, sepiolita-hidróxidos dobles laminares, sepiolita-zeolitas) y para el anclaje de nanopartículas de sílice y de óxidos metálicos (alúmina, anatasa, magnetita). Igualmente se presentarán resultados que muestran la capacidad de la sepiolita para actuar como soporte de compuestos tipo grafeno generados por tratamiento térmico de compuestos de origen natural como los polisacáridos y las proteínas. Finalmente, se discutirá el papel de la sepiolita en la formación de materiales biohíbridos a través de su ensamblado con biopolímeros, incluyendo el ADN con posibilidad de actuar como vector génico, jugando un papel sorprendente en su uso como adjuvante de vacunas ya que aumenta significativamente su eficacia en ensayos *in vivo*.

Referencias

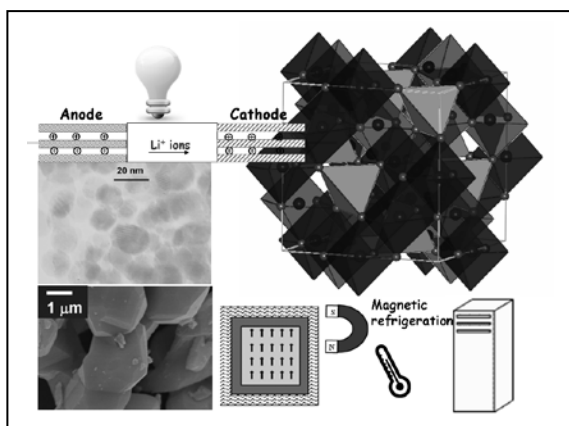
1. A. Gómez-Avilés, M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 923-925 (2007)
2. E. Ruiz-Hitzky, M. Darder, F.M. Fernandes, E. Zatile, F.J. Palomares, P. Aranda, *Adv. Mater.* 23, 5250–5255 (2011)
3. Y. González-Alfaro, P. Aranda, F. M. Fernandes, B. Wicklein, M. Darder, E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.* 23, 5224–5228 (2011)
4. M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.* 19, 1309-1319 (2007)
5. Ruiz-Hitzky E., Darder M., Aranda P., Martín del Burgo M.A., del Real G., *Adv. Mater.* 21, 4167–4171, (2009)
6. Ruiz-Hitzky E., Darder M., Aranda P., Ariga K., *Adv. Mater.* 22, 323-336 (2010)

Óxidos Funcionales para procesos energéticamente eficientes

M.L. López, I. Álvarez-Serrano, C. Pico, M.L. Veiga.

Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid (Spain) E-mail: marisal@quim.ucm.es

En este trabajo presentamos el estudio de materiales con estructura tipo espinela obtenidos mediante técnicas de síntesis tradicionales y mediante otros métodos alternativos. Las potenciales aplicaciones se encuentran dirigidas hacia dos campos de investigación muy importantes como son la refrigeración magnética y las baterías de ion Li. Por lo que se refiere a la refrigeración magnética, ésta se basa en el efecto magnetocalórico. Este método de refrigeración está en la actualidad en auge debido a que es un modo eficiente de energía y poco perjudicial para el medio ambiente, comparado con otros métodos de refrigeración convencional. Así, se ha encontrado recientemente que la espinela Mn_3O_4 , con una T_N de 40 K, presenta un máximo de entropía de $11 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ y un cambio de temperatura adiabática de 1.9 K para un campo magnético moderado como son 20 kOe [1]. Por otro lado, también es conocido que la Fe_3O_4 , tiene una temperatura de transición bastante elevada (858 K). La introducción de Fe^{3+} , en Mn_3O_4 , provocaría un aumento de la T_c y un aumento de la magnetización a la saturación; ambas características favorecerían el aumento de la variación de entropía. No obstante, en la disolución sólida $Fe_xMn_{3-x}O_4$, la introducción de tan solo un 33,3 % de Fe hace que la T_c aumente por encima de temperatura ambiente, 413 K [2]. Por todo lo anterior, nos



planteamos estudiar cual es el efecto que produce la introducción de un catión diamagnético en el sistema de Fe-Mn. Así, hemos llevado a cabo el estudio de la disolución sólida $Li_yFe_xMn_{3-x-y}O_4$ [3], y en este trabajo se exponen algunos de los resultados más relevantes. Por otra parte, las espinelas de Li generan un gran interés en el campo de las baterías de ion Li, pudiendo actuar como materiales catódicos ya que presentan altos valores de voltaje de trabajo. En esta comunicación presentamos el

comportamiento electroquímico de un gran número de fases, así como el estudio de su ciclabilidad. La composición de estas fases puede modularse para optimizar su aplicabilidad en uno u otro campo relacionado con la energía.

Agradecimientos

Agradecemos la financiación del MICINN (MAT2010-20117).

Referencias

- [1] Subhash Thota, Francois Guillou, Vincent Hardy, Alexandre Wahl, Wilfrid Prellier, 1, and Jitendra Kumar, *J. of Appl. Phys.* **2011**, 109, 053902.
- [2] V. Baron, J. Gutzmer, H. Rundlof, and R. Tellgren, *American Mineralogist*, **1998**, 83, 786–793.
- [3] I. Álvarez-Serrano, M. A. Arillo, M. L. López, M. L. Veiga, and Carlos Pico, *Adv. Mater.* **2011**, 23(44), 5237–5242.

Metaltioneínas

M. Capdevila¹

¹ *Universitat Autònoma de Barcelona, Departament de Química (Unitat Q. Inorgànica), Facultat de Ciències, 08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona), España, merce.capdevila@uab.cat*

Las metalotioneínas (MTs) son una amplia familia de metaloproteínas de bajo peso molecular, elevado contenido en residuos de Cys y ubicua presencia en los reinos animal y vegetal. Si bien se encuentran en los organismos vivos en forma de complejos homo- o heterometálicos de Zn(II) y Cu(I), fueron descubiertas en 1956 tras la búsqueda de proteínas que enlazaban Cd(II) en los seres vivos. Desde entonces representan un reto para los científicos de todo el mundo ya que se supone que deben desempeñar una función biológica importante aunque ésta no ha sido aún inequívocamente definida. Hoy en día hay más de 10.000 publicaciones, centenares de ellas artículos de revisión, que recogen toda la información disponible sobre esta superfamilia de proteínas.

Al inicio de los 90, cuando empezamos a trabajar en el campo de las MTs, había información sobre lo que hoy son considerados dos modelos de MT: la isoforma MT1 de mamífero y CUP1 de levadura. Sin embargo, aunque pudiera parecer que el conocimiento acumulado para éstas pudiera ser extrapolable a otras MTs, estudios con metalotioneínas MTs de diversos organismos han revelado que pequeñas variaciones de sus secuencias de aminoácidos conllevan inesperados y sorprendentes cambios de sus propiedades coordinantes.

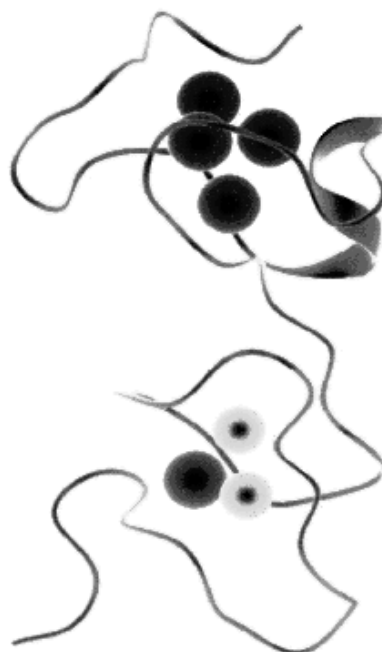
En los últimos 20 años hemos explorado las características de coordinación metálica de un número considerable de MTs de distintos organismos y pertenecientes a familias claramente distantes, siempre aplicando la misma metodología para su síntesis recombinante y el estudio de sus capacidades de enlace. Esto nos ha permitido compararlas todas ellas desde la misma perspectiva y nos ha proporcionado una visión bastante realista de la familia de las MTs en global [1,2].

Se destacarán aquí los principales avances conseguidos mediante la presentación de las propiedades más características de las MTs estudiadas, la información que esto ha proporcionado para entender su funcionalidad, y las conclusiones a las que hemos podido llegar, que a nuestro entender suponen un paso adelante en la elucidación de la función o funciones fisiológicas de esta peculiar familia de metaloproteínas.

Referencias

[1] Ò. Palacios, S. Atrian, M. Capdevila, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2011**, *16*, 991-1009.

[2] M. Capdevila, R. Bofill, Ò. Palacios, S. Atrian, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, 46-62.



Polímeros de Coordinación Porosos: Captura y Descomposición de Gases Nocivos

J. A. Rodríguez Navarro, E. Barea, E. Quartapelle Procopio, C. Montoro, E. López.

Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, Av. Fuentenueva, S/N, 18071 Granada.
e-mail: jam@ugr.es

La creciente preocupación por la protección personal y del medioambiente ha acentuado el interés por desarrollar medidas eficaces para prevenir y/o paliar las consecuencias nocivas de fugas o emisiones fortuitas o deliberadas de agentes químicos tóxicos. Con este fin, se puede hacer uso de materiales porosos para el desarrollo de nuevos sistemas para la captura y descomposición de dichos agentes nocivos. En este sentido, los polímeros de coordinación porosos (PCPs) o redes metalorgánicas abiertas (MOFs) han surgido como una clase de materiales cristalinos sintéticos constituidos por iones metálicos enlazados a ligandos espaciadores que presentan propiedades adsorbentes y catalíticas que superan en muchos aspectos a los materiales porosos clásicos (ej. zeolitas, carbones activos, etc.). Este tipo de materiales son, por tanto, prometedores a la hora de mejorar la efectividad en la captura/descomposición de agentes químicos tóxicos.

En esta comunicación, se presentan resultados de nuestro grupo de investigación sobre el uso de PCPs para la captura y descomposición catalítica de modelos de agentes de guerra química. Las principales estrategias desarrolladas para conseguir esta finalidad son el incremento de la estabilidad e hidrofobicidad de la red porosa (Figura 1),¹ así como, el desarrollo de PCPs con propiedades catalíticas ácidas y/o oxidantes.

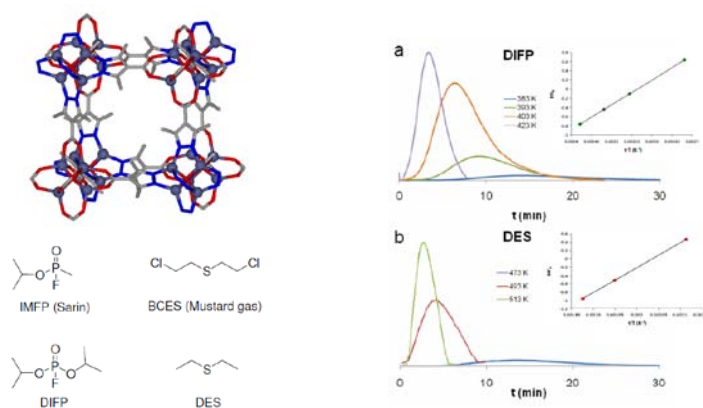


Figura 1. Estudios de la captura de modelos de agentes de guerra química por $[Zn_4O(dmcapz)_3]$ mediante cromatografía de gases de pulso.

Referencias

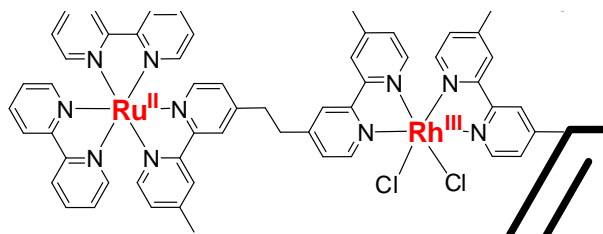
[1] C. Montoro, F. Linares, E. Quartapelle Procopio, E. Senkovska, S. Kaskel, S. Galli, N. Masciocchi, E. Barea, J.A.R. Navarro, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11888.

Photo-induced redox catalysis with molecular systems for hydrogen production in water

Marie-Noëlle Collomb

Université Joseph Fourier Grenoble 1 / CNRS, Département de Chimie Moléculaire, UMR-5250, Laboratoire de Chimie Inorganique Redox, Institut de Chimie Moléculaire de Grenoble FR-CNRS-2607, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France, e-mail : marie-noelle.collomb@ujf-grenoble.fr

Photocatalytic hydrogen production has known a considerable renewed interest over the past decade since hydrogen is now considered as an important clean source of energy for the future [1]. The first efficient systems, combining a photosensitizer, a hydrogen evolving catalyst (homogeneous and/or heterogeneous) and a sacrificial electron donor, were reported in the late seventies. While numerous much more efficient systems in terms of turnover numbers working in hydro-organic solutions have been described recently, systems operating in a purely aqueous solvent, without heterogeneous catalyst, remain rare. Thus, developing efficient, stable photocatalytic systems for H₂ production operating in pure water without co-organic solvent remains a key step for photo-electrochemical water-splitting. This talk will present our recent results on very efficient homogeneous systems for the visible-light-driven H₂ production in water based on the association of the rhodium [Rh^{III}(bpy)₂Cl₂]⁺ complex as catalyst and [Ru(bpy)₃]²⁺ as photosensitizer [2]. Comparative studies in aqueous solutions with other well-known rhodium and cobalt catalysts, or iridium as photosensitizer will be also presented as well as the advantages of coupling by a covalent bond the catalyst and the photosensitizer.



[1] for a recent review see T. R. Cook, D. K. Dogutan, S. Y. Reece, Y. Surendranath, T. S. Teets, D. G. Nocera, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6474.

[2] T. Stoll, M. Gennari, I. Serano, J. Fortage, J. Chauvin, F. Odobel, A. Deronzier, M.-N. Collomb, *submitted*.

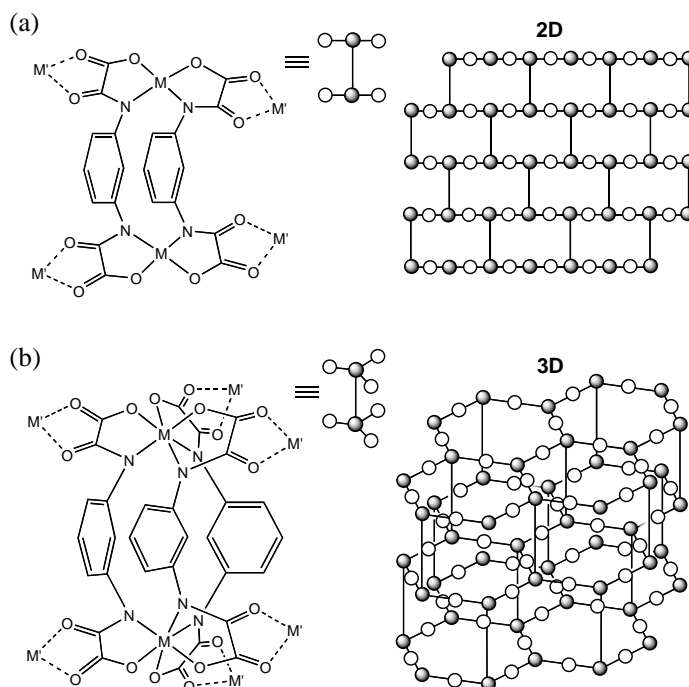
La Química de Coordinación en el Diseño y Síntesis de Imanes Moleculares

Francesc Lloret¹

¹ Instituto de Ciencia Molecular (ICMo), Univ. Valencia, C/ Catedrático José Beltrán, 2, 46980-Paterna (Valencia), francisco.lloret@uv.es

This review summarizes the recent work on the rich coordination chemistry of a novel family of aromatic oligooxamato ligands (AOOXAs) with first row transition metal ions which has allowed us to get on one step further in the rational design of metallosupramolecular assemblies of increasing structural and magnetic complexity. In order to do so, we have taken advantage of the new developments of metallosupramolecular

chemistry and, in particular, the molecular-programmed self-assembly methods that exploit the coordination preferences of metal ions and suitable designed ligands and metalloligands ('complex-as-ligand' approach). Thus, the use of mono-, di-, and trinuclear oxamato complexes as ligands towards either coordinatively unsaturated metal complexes or fully solvated metal ions affords a wide variety of high-nuclearity coordination compounds from penta- to nonanuclear species and high-dimensionality



coordination frameworks, respectively. The judicious choice of the oxamato metal building block (substitution pattern and steric requirements of the bridging ligand, as well as electronic configuration and magnetic anisotropy of the metal ion) allowed us to control the overall structure and magnetic properties of the final multidimensional nD products ($n = 0-3$). These compounds exhibit interesting magnetic properties which are brand-new targets in the field of molecular magnetism, such as single-molecule magnets (SMMs) or single-chain magnets (SCMs), and the evergreen class of molecule-based magnets.

References

- [1] E. Pardo *et al.*, *Dalton Trans.*, **2008**, 2780-2805.
- [2] M. C. Dul *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 2281-2296
- [3] J. Ferrando-Soria, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 1608-1617

Design and Elucidation of Hydrogen Transfer Processes, both in Solution and in the Solid State

Sylviane Sabo-Etienne

CNRS, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), 205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse, France, Université de Toulouse, UPS, INPT, F-31077 Toulouse, France.

Hydrogen transfer processes play a major role in several areas and are linked to a large array of applications in the field of energy, catalysis and/or biology. σ -Complexes which incorporate a σ -H-E (E = H, C, Si, B) ligand coordinated to the metal center in a 3-center, 2-electron bond mode, can be key players in these areas, and their role in solution was rationalised by the establishment of the σ -CAM mechanism. It is worth noting that similar elementary steps should be possible in the solid state, as well.

During this lecture, we will examine the most striking examples we have discovered in the group with a specific focus on:

- The properties of ruthenium complexes incorporating tricyclopentylphosphine ligands which allow very facile hydrogenation/dehydrogenation processes, as well as H/D exchange processes as monitored by NMR and neutron studies.
- The design of unusual bifunctional borane compounds and their coordination to a metal centre *via* combined X-ray and solution/solid state NMR studies.
- Strategies allowing the stabilisation of σ -borane complexes displaying new coordination modes and the links to dehydrogenation processes.

We will see that the combination of a large variety of techniques both in solution and in the solid state is a prerequisite to gain a good knowledge of the bonding modes. In our highly dynamic systems, a synergy between theory and experiment is mandatory if one wants to draw “arrested” structures within the continuum of H-E bond activation.

Reviews:

- R. N. Perutz, S. Sabo-Etienne *Angew. Chem. Int. Ed.* (2007) 46, 2578.
G. Alcaraz, M. Grellier, S. Sabo-Etienne *Acc. Chem. Res.* (2009) 42, 1640.
G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne *Angew. Chem., Int. Ed.* (2010) 49, 7170.
M. Grellier, S. Sabo-Etienne *Chem. Commun.* (2012) 48, 34.

Selected recent references:

- G. Alcaraz, L. Vendier, E. Clot, S. Sabo-Etienne *Angew. Chem., Int. Ed.* (2010) 49, 918.
R. Reguillo, M. Grellier, N. Vautravers, L. Vendier, and S. Sabo-Etienne *J. Am. Chem. Soc.* (2010) 132, 7854.
G. Benac-Lestrille, U. Helmstedt, L. Vendier, Gilles Alcaraz, E. Clot, S. Sabo-Etienne *Inorg. Chem.*, (2011) 50, 11039.
Y. Gloaguen, G. Alcaraz, A. S. Petit, Eric Clot, Y. Coppel, L. Vendier, S. Sabo-Etienne *J. Am. Chem. Soc.* (2011) 133, 17232.
S. Bontemps, L. Vendier, S. Sabo-Etienne *Angew. Chem., Int. Ed.* (2012) 51, 1671.
C. J. Wallis, H. Dyer, L. Vendier, G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne *Angew. Chem., Int. Ed.* (2012) 51, 3646.

Nuevos oxinitruros funcionales: Síntesis, orden aniónico y propiedades

A.Fuertes

Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus UAB, 08193 Bellaterra. amparo.fuertes@icmab.es

Los oxinitruros constituyen un grupo importante de sólidos en los que se pueden explorar propiedades nuevas o mejoradas análogas a las de los óxidos. [1] Algunos ejemplos relevantes de interés actual son los fotocatalizadores activos en el visible TaON, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ y $\text{CeO}_{2-x}\text{N}_y$, [2,3] las perovskitas magnetorresistivas EuMO_2N ($M=\text{Nb}, \text{W}$) [4] y los oxinitruro-silicatos luminiscentes. El oxígeno y el nitrógeno presentan propiedades electrónicas y cristal químicas similares como la polarizabilidad, electronegatividad, índices de coordinación y radios iónicos, pueden formar los mismos tipos estructurales cuando se combinan con los metales y ocupan las mismas posiciones cristalográficas, dando lugar a disoluciones sólidas. El nitrógeno es menos electronegativo y más polarizable que el oxígeno por lo que forma enlaces más covalentes con los metales. La mayor carga del anión nitruro induce un aumento del campo cristalino en los oxinitruros con respecto a los óxidos análogos. Estas diferencias generan cambios en las energías de los niveles electrónicos y dan lugar a nuevas aplicaciones. Las propiedades pueden modularse mediante la relación N/O, que puede modificarse mediante las condiciones de síntesis y afecta a los estados de oxidación de los cationes. Debido a la diferente carga y electronegatividad del nitrógeno y el oxígeno, los dos aniones se ordenan en posiciones cristalográficas que presentan entornos químicos diferentes. La distribución aniónica puede afectar a las propiedades y es posible predecirla utilizando la segunda regla de Pauling [5] o criterios de covalencia. [6] En esta conferencia se presentarán resultados recientes sobre diferentes aspectos de la química de oxinitruros funcionales con diversos tipos estructurales y aplicaciones, con especial énfasis en las relaciones existentes entre las condiciones de las reacciones de nitruración en atmósfera de amoníaco que dan lugar a los oxinitruros, los estados de oxidación de los cationes, la relación N/O, el orden aniónico y las propiedades físicas.

Referencias

- [1](a) A. Fuertes, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 5942. (b) A. Fuertes, *J. Mat. Chem.* **2012**, 22, 3293.
[2] E. Martínez-Ferrero, Y. Sakatani, C. Boissière, D. Grosso, A. Fuertes, J. Fraxedas, C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 3348.
[3] A.B.Jorge, Y. Sakatani, C. Boissière, C. Laberty-Roberts, G. Sauthier, J. Fraxedas, C. Sanchez, A. Fuertes, *J. Mat. Chem.* **2012**, 22, 3220.
[4] A.B. Jorge, J. Oró-Solé, A.M. Bea, N. Mufti, T.T.M. Palstra, J.A. Rodgers, J.P. Attfield, J.P., A. Fuertes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 12572.
[5] a) A. Fuertes, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 9640. b) G.Tobías, D. Beltrán-Porter, O. Lebedev, G. Van Tendeloo, J. Oró-Solé, J. Rodríguez-Carvajal, A.Fuertes, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8010.
[6] a) M. Yang, J. Oró-Solé, J.A. Rodgers, A.B. Jorge, A. Fuertes, J.P. Attfield, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 47. b) P.Camp, A.Fuertes, J.P. Attfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 6762.

Catalizadores basados en fosfuros de elementos de transición para la obtención de combustibles limpios

Antonio Jiménez López

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, España

e-mail address: ajimenezl@uma.es

La eliminación de heteroátomos de los crudos del petróleo, como S y N, es esencial al objeto de evitar que en su combustión se originen los correspondientes óxidos, que son los responsables de la lluvia ácida. El incremento de los vehículos diésel ha llevado a la Comunidad Europea a establecer 10 ppm como contenido máximo de azufre en los mismos para el año 2015. Por ello, es preciso eliminar estos elementos mediante tratamiento con H_2 en los procesos llamados Hidrodesulfuración (HDS) e hidrogenitrogenación (HDN).

Por otra parte, la disminución de la reservas de petróleo ha llevado a buscar nuevas fuentes de energías renovables, entre las que destaca la biomasa como fuente de combustibles líquidos. Sin embargo estos combustibles presentan problemas derivados de su alto porcentaje en oxígeno (15-40%). La presencia de este elemento hace que estos combustibles sean corrosivos, de bajo poder energético, viscosos e inmiscibles con los combustibles clásicos. Por ello es necesario eliminar el oxígeno mediante tratamiento con H_2 , mediante la reacción de hidrodesoxigenación (HDO).

Los catalizadores más empleados en la industria son los sulfuros de Mo y W soportados sobre alúmina y con promotores de Ni y Co (NiMo, CoMo), y aunque estos catalizadores siguen siendo muy estudiados y mejorados no son capaces de eliminar el S por debajo de las 10 ppm exigidas cuando el N está presente. Por ello, se están desarrollando nuevos catalizadores basados en los fosfuros de Ni y Co, que por su carácter metálicos activan el H_2 y pueden dar las reacciones antes indicadas. Nuestro grupo ha desarrollado un nuevo método de preparación de estos fosfuros partiendo de los precursores Hidrogenofosfito de Ni, Co, Mo, etc, los cuales por reducción a baja temperatura y con bajo flujo de H_2 originan los correspondientes fosfuros [1]. Los fosfuros de Ni y Co son muy activos en HDS con conversiones cercanas al 100%. Cuando los derivados de nitrógeno están presentes, el fosfuro de níquel soportado sobre sílice cab-osil al 5 % es capaz de eliminar por completo 200 ppm de DBT en presencia de 3000 ppm de quinoleina.

Por otra parte, el fosfuro de níquel es activo en la reacción HDO del dibenzo-furano, a moderadas temperaturas (300 °C), y es estable al menos durante 12 horas de reacción. A esta temperatura la reacción transcurre a través de una etapa en la que hay hidrogenación previa de los anillos aromáticos, dando una selectividad del 90 % hacia bis-ciclohexano.

Referencias

- [1] J.A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, J. Catal. 263 (2009) 4-15.

Diseño de compuestos de coordinación multimetálicos con comportamiento de molécula-imán y/o propiedades luminiscentes.

Enrique Colacio

Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, Avda Fuentenueva s/n, 18071, Granada, ecolacio@ugr.es

El campo del Magnetismo Molecular basado en compuestos de coordinación ha experimentado un renacimiento en los últimos años con el descubrimiento de que ciertos complejos moleculares presentan histéresis magnética sin que se produzca un ordenamiento tridimensional magnético. Estos nanoimanes, también llamados moléculas imán ("Single-Molecule Magnets, SMM"), tienen aplicaciones potenciales en almacenamiento y procesamiento de la información, así como en computación cuántica. Este comportamiento se debe a la existencia de una barrera de energía que impide la reorientación de la magnetización a baja temperatura. Dicha barrera depende del espín del estado fundamental y de la anisotropía axial de la molécula. Los primeros ejemplos de SMMs eran complejos polinucleares discretos de iones metálicos de transición, pero recientemente se ha demostrado que los complejos metálicos de tipo 3d-4f e incluso complejos mononucleares de iones 4f(5f), Co^{2+} y Fe^{2+} presentan dicho tipo de comportamiento.¹ Los materiales multifuncionales en los que coexisten comportamiento SMM y otra propiedad física, están atrayendo mucho interés. Debido a que la mayoría de los iones lantánidos presentan propiedades luminiscentes, es posible, en principio, preparar SMM luminiscentes con potenciales aplicaciones en campos tales como sensores químicos, diagnosis médica, comunicaciones ópticas, etc. Para preparar de forma racional compuestos de coordinación multimetálicos con comportamiento de SMM y/o propiedades luminiscentes se han de elegir adecuadamente el ión metálico y el ligando. Por tanto, características del ión metálico (electrones desapareados, tamaño, fuerza del enlace metal-ligando, geometría de coordinación preferida, carga, etc) y de los ligandos (número, tipo y distribución de átomos dadores en los ligandos, flexibilidad, etc), que se van a ensamblar, determinarán las propiedades del compuesto de coordinación. En esta comunicación presentamos el diseño, basado en la cuidadosa elección de ligandos e iones metálicos, de los siguientes tipos de sistemas: (a) compuestos de coordinación mononucleares 4f y dinucleares 3d-4f con un nuevo ligando compartimental y con propiedades de SMM y/o luminiscentes. Además, estos compuestos se utilizarán como plataforma para ensamblarlos con otros ligandos y complejos y así obtener sistemas trimetálicos 3d-4f-4d(5d) con un alto espín en el estado fundamental, o bien sistemas 3d-4f con propiedades luminiscentes mejoradas. Se analizarán, asimismo, los factores que afectan al comportamiento SMM en este tipo de compuestos. (b) SMM basados en compuestos trinucleares de iones lantánidos y (c) los primeros ejemplos de compuestos de valencia mixta Co(II)/Co(III) con propiedades de SMM.

Referencias

[1] a) Colacio, E.; Ruiz-Sanchez, J.; White, F. J.; Brechin, E. K., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7268. b) Colacio, E.; Ruiz-Sanchez, J., Mota, A. J., Palacios, M. A., Cremades, E., Ruiz, E., White, F.J., Brechin, E. K., *Inorg. Chem.* **2012**, doi.org/10.1021/ic3004596.

Agradecimientos: Ministerio de Ciencia e Innovación: CTQ2008-02269/BQU y CTQ2011-24478/BQU

Extending the concept of supramolecular grid

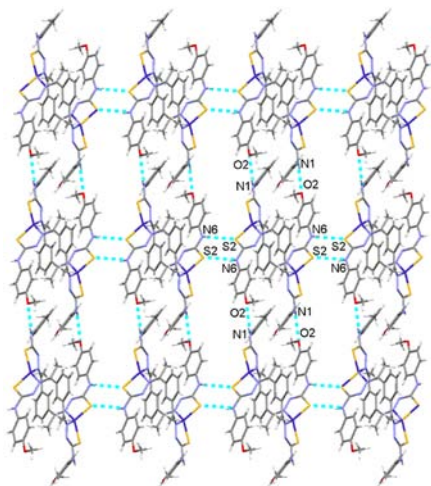
Manuel R. Bermejo¹, Rosa Pedrido^{1,2}, Ana M. González-Noya^{1,2}

¹ Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materiais Moleculares (CIQUS), Campus Vida, Universidade de Santiago de Compostela, 15782, Santiago de Compostela, Spain. manuel.bermejo@usc.es

² Departamento de Química Inorgánica, Facultade de Ciencias, Universidade de Santiago de Compostela, Lugo, 27002, Spain.

Among the wide variety of supramolecular species reported to date, helicates and mesocates are considered the simplest architectures, being used as models to investigate the factors involved in the supramolecular self-assembly processes.[1] After numerous studies we can state that an appropriate choice of the bridging ligands and the metal ions is crucial to selectively achieve helicates or mesocates. Nowadays, both types of compounds are interesting functional materials with important applications due to their implementation in different nanotechnology fields such as medicine, catalysis or in magnetic materials.[2]

The use of small helical or meso-helical metallo-supramolecular scaffolds to aggregate larger assemblies is still rare to date. In this context multi-level sequential self-organisation processes, in which the initial assembly of a coordination architecture from given ligands and metal ions is followed by the organisation of these units into more specific arrangements, could be a good strategy to circumvent the problem of obtaining highly extended supramolecular arrays, which are potentially of great interest for nanotechnology and molecular electronic devices.



The term “metallo-supramolecular grid” has traditionally referred to an assembled architecture in which ligands and metal ions form a rectangular or square array and the ligands that form the grid nodes are crossed. These nodes usually consist of a metal ion and polydentate coordination sites from two or more different ligands.[3]

With these precedents in mind we have achieved new types of grid architectures, the “grid-of-mesocates” or the “grid-of-helicates”, by using conveniently functionalised tiosemicarbazone ligands, suitable metal ions and applying the mentioned “sequential self-organization strategy”. In these structures, that combine the advantages or

helicate/mesocate and grid systems, the grid nodes are simple helical or meso-helical architectures, therefore amplifying the traditional term of supramolecular grid.[4]

Referencias

[1] a) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2005–2062; b) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4182–4187.

[2] M. Martínez-Calvo, M. Vázquez López, R. Pedrido, Ana M. González-Noya, M. R. Bermejo, E. Monzani, L. Casella, L. Sorace, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 14175–14180.

[3] A. R. Stefankiewicz, G. Rogez, J. Harrowfield, M. Drillon, J.-M. Lehn, *Dalton Trans.*, **2009**, 5787–5802.

[4] M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Cwiklinska, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 9633–9635.

Structure and stability of gas adsorption complexes in zeolites: Variable temperature IR spectroscopy

Carlos Otero Arean

*Department of Chemistry, University of the Balearic Islands, Spain.
E-mail: co.arean@uib.es*

Reversible gas adsorption on porous solids constitutes the basis of a wide range of technological processes; among them, gas separation and purification (based on selective gas adsorption), gas sensing and gas storage. Aside from that, zeolites are also widely used as catalysts in many industrial processes; for instance in the petrochemical industry and in the production of fine chemicals. Variable-temperature infrared (VTIR) spectroscopy was recently shown [1,2] to be a very sensitive technique that has the potential to discriminate between different adsorption site types that can be present in the adsorbent and, simultaneously, to give the precise value of the corresponding (site specific) adsorption enthalpy and entropy that rule the thermodynamics of the gas adsorption process. In addition, knowledge of the infrared signature helps to analyse the structure of the corresponding gas adsorption complex.

In essence, the VTIR method is based on the measurement of the absorbance, A , of a characteristic IR absorption band of the gas adsorption complex over a large temperature range, while simultaneously registering the gas equilibrium pressure, p , inside a closed IR cell. The experimental data thus obtained can be used to gain direct access to the standard adsorption enthalpy, ΔH^0 , and entropy, ΔS^0 , through a plot of the equation, $\ln\{A/[(A_M-A)p]\} = (-\Delta H^0/RT) + (\Delta S^0/R)$, where A_M stands for the maximum IR absorbance (corresponding to monolayer coverage). Details about the applicability of the VTIR method will be discussed, followed by a perspective of recent developments that, by combining VTIR spectroscopy with periodic DFT calculations [3], gave an increased understanding of the nature of cationic adsorption sites in zeolites. Further developments in this field, which holds the potential to open up a way leading to adsorption site engineering, will also be discussed.

References

- [1] E. Garrone, C. O. Arean, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 846-857.
- [2] C. O. Arean, D. Nachtigallova, P. Nachtigall, E. Garrone, M. R. Delgado, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, *9*, 1421-1437.
- [3] P. Nachtigall, M. R. Delgado, D. Nachtigallova, C. O. Arean, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 1552-1569.

Rational Design of Polynuclear Magnetic Systems with Oxalate and Cyanide as Bridges

Miguel Julve

Departamento de Química Inorgánica/Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), Universidad de Valencia, C/ Catedrático José Beltrán 2, 46980 Paterna (Valencia), Spain. E-mail: miguel.julve@uv.es

The rational design of nuclearity-tailored homo- and heterometallic magnetic systems is not an easy task because of the unwanted polymerization products which often occur and that can be only avoided through a careful choice of the precursors. Our research group is specially interested in the design of polynuclear compounds whose nuclearity and magnetic properties can be tuned. For that purpose, we use the complex-as-ligand strategy which consist of preparing stable and paramagnetic mono- or polynuclear complexes that can act as ligands towards a fully solvated metal ion or a preformed complex whose coordination sphere is unsaturated [1-3].

In this lecture we will focus on two of these precursors of formula $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{ox})]^{2-}$ (ox = oxalate) [1] and $\text{M}^{\text{III}}(\text{AA})(\text{CN})_4$ (M = Fe and Cr; AA = a-diimine type ligand; Fig. 1) [2] which have in common the potential bridging mode of the peripheral oxalate and cyanide, respectively. Special attention will be devoted to the use of these precursors in the achievement of zero- (0D) and one-dimensional (1D) heterobimetallic compounds which behave as magnets and that are referred to as Single Molecule Magnets (SMMs, Fig 2) and Single Chain Magnets (SCMs), respectively.

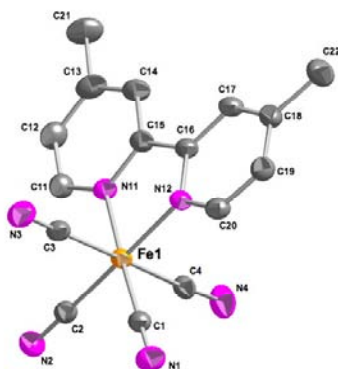


Fig. 1. $[\text{Fe}^{\text{III}}(4,4'\text{-dmbpy})(\text{CN})_4]^-$.

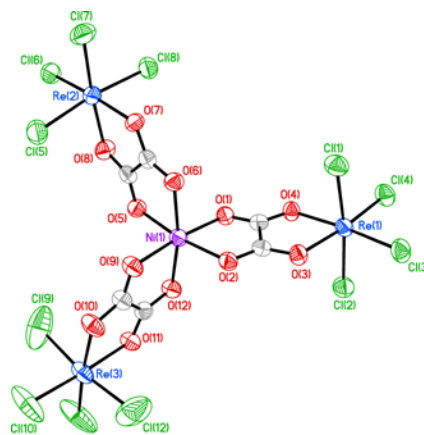


Fig. 2. $\{\text{Ni}^{\text{II}}[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{ox})]_3\}^{4-}$.

References

- [1] (a) J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, W. Wernsdorfer, J. M. Clemente-Juan, J. Krzystek, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 3027-3038; (b) J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, W. Wernsdorfer, M. Julve, F. Lloret and J. Faus, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 14218-14219.[2] (a) L. M. Toma, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret and M. Julve, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1216-1218. (b) L. M. Toma, R. Lescouëzec, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, J. Vaissermann, J. Cano, R. Carrasco, W. Wernsdorfer, F. Lloret and M. Julve, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4842-4853.[3] E. Pardo, R. Ruiz-García, J. Cano, X. Ottenwælder, R. Lescouëzec, Y. Journaux, F. Lloret and M. Julve, *Dalton Trans.*, **2008**, 2780-2705.

COMUNICACIONES ORALES

Química de intercalación en fluoruros de metales de transición: aplicaciones en baterías de litio y sodio

F. García-Alvarado¹, A. Kuhn¹, E. Gonzalo^{1,2}, M. Azcondo¹, A. Basa³

1 Univ. CEU San Pablo, Fac. Farmacia, Dpto. Química, 28668 Boadilla del Monte (Madrid)
e-mail: flaga@ceu.es

2 Univ. Complutense de Madrid, Fac. Ciencias Químicas, Dpto. Quím. Inorgánica, 28040 Madrid

3 Institute of Chemistry, University of Białystok, Hurtowa St. 1, 15-399, Białystok (Polonia).

Muchos son los materiales que durante las últimas décadas han sido investigados con objeto de ser utilizados como electrodos de baterías recargables. Cabe señalar que todos los que han conseguido alcanzar el mercado, o son óxidos (por ejemplo LiCoO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) o al menos contienen metales de transición enlazados a iones óxido (por ejemplo LiFePO_4). A pesar de su éxito, el mercado demanda cada vez prestaciones mayores y la química del estado sólido debe responder con el estudio de materiales de otra naturaleza que permitan desarrollar energías específicas más altas.

Dada la alta electronegatividad del flúor, un metal de transición rodeado de este ión presenta un mayor potencial de reducción que si estuviera rodeado de oxígenos. Por tanto, el estudio de fluoruros de metales de transición presenta un alto interés. En esta comunicación presentaremos los trabajos más recientes que se han llevado a cabo en el contexto señalado.

Los fluoruros elegidos para investigar su química de intercalación presentan dos tipos estructurales, perovskita (NaMF_3 con $M = \text{Mn, Fe, Co}$) o criolita (Li_3MF_6 con $M = \text{Fe y V}$). Se han diseñado nuevas rutas de síntesis que permiten obtener estos materiales por precipitación a temperaturas próximas a la ambiente con objeto de hacer más competitivas sus prestaciones. Entre los resultados más prometedores se destaca ahora los correspondientes a Li_3FeF_6 que se ha conseguido preparar por precipitación a 0°C utilizando isopropanol para promover la precipitación de su disolución acuosa.¹ Los materiales preparados desarrollan prácticamente su máxima capacidad (144 mAh/g) tras someterlos a molienda mecánica, correspondiente a la intercalación de 1 Li/fórmula como se observa en la Fig. 1.

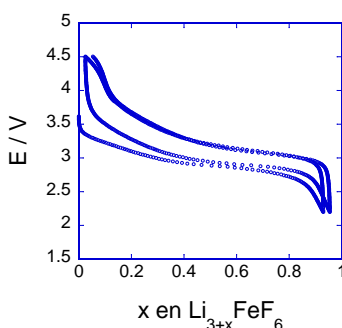


Figura 1. Curvas carga-descarga de una pila botón CR2032 con electrodo de Li_3FeF_6 molido mecánicamente durante 12 h.

1. Basa, A.; Gonzalo, E.; Kuhn, A.; García-Alvarado, F., Reaching the full capacity of the electrode material Li_3FeF_6 by decreasing the particle size to nanoscale. *Journal of Power Sources* **2012**, *197* (0), 260-266.

Lu₂MnCoO₆: una perovskita doble con comportamiento multiferroico

M. A. Señarís-Rodríguez¹, S. Yáñez-Vilar¹, M. Sánchez-Andújar¹, S. Castro-García¹, J. Mira², E.D. Mun³, V. S. Zapf³, J.D. Thompson³, J. Singleton³, B.G. Ueland⁴, J. Gardner⁵, C. D. Batista⁶

¹Dpto. Química Fundamental, Univ. de A Coruña, E-15071 A Coruña, España. e-mail: tonasr@udc.es.

²Dpto. de Física Aplicada, Universidad de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, España.

³National High Magnetic Field Laboratory (NHMFL) Materials Physics and Applications - Condensed Matter and Magnetic Science (MPA-CMMS). Los Alamos National Lab (LANL), Los Alamos 98545, USA.

⁴MPA-CMMS, LANL, Los Alamos 87545, USA.

⁵NIST Center for Neutron Research National Institute of Standards and Technology, Maryland 20899, USA.

⁶Theory Division LANL, Los Alamos 87545, USA.

La búsqueda de nuevos compuestos magnetoeléctricos multiferroicos (es decir, con orden magnético y eléctrico de largo alcance y un fuerte acoplamiento entre ambos [1]) despierta gran interés a la vista de las posibles aplicaciones de estos materiales multifuncionales en dispositivos magneto-eléctricos y magneto-ópticos, memorias multiestado, etc. [2].

No obstante, el número de multiferroicos conocido es pequeño, ya que muy pocos compuestos presentan simultáneamente ambas propiedades y sólo en algunos de ellos hay un cierto acoplamiento magnetoeléctrico (ME).

Los óxidos de metales de transición están siendo muy estudiados en este contexto y actualmente los que presentan los acoplamientos ME más fuertes poseen estructuras magnéticas complejas que rompen la simetría espacial de inversión y generan polarización eléctrica [3]. No obstante, muchos de ellos no presentan magnetización neta, lo que dificulta su posible aplicación práctica.

En este trabajo presentamos un nuevo óxido mixto que hemos preparado en nuestro laboratorio y que posee comportamiento magnetoeléctrico multiferroico: el compuesto Lu₂MnCoO₆. Se trata de una perovskita doble (A₂BB'O₆) en la que las posiciones B están ocupadas por dos tipos de cationes, Co²⁺ y Mn⁴⁺, que conseguimos sintetizar con un elevado grado de orden catiónico. En este compuesto encontramos polarización y magnetización netas que coexisten y se acoplan por debajo de 35 K, fenómenos que estudiamos y conseguimos explicar utilizando una combinación de diferentes técnicas (difracción de RX y de neutrones, medidas magnéticas, de calor específico, de permitividad dieléctrica y de polarización eléctrica).

Referencias

[1] M. Fiebig, *J. Am. Phys D.*, **2005**, 38, R123

[2] J.F. Scott, *Nat. Mater.*, **2007**, 6, 256; Y. H. Chu *et al.* *Nat. Mater.*, **2008**, 7,478

[3] S. Cheong, M. Mostoyov, *Nature Materials* **2007**, 6, 13

Influencia de la distribución de vacantes en la estructura y en la conductividad iónica de titanatos de lantano y litio con estructura tipo perovskita.

Alejandro Várez¹ y Jesús Sanz².

¹ Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales. Universidad Carlos III de Madrid. alvar@ing.uc3m.es

² Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. CSIC. Madrid. jsanz@icmm.csic.es

Las perovskitas de fórmula $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, ($0 < x \leq 0.167$), son los óxidos que presentan una mayor conductividad iónica de litio^(1,2), lo que les hace ser unos buenos candidatos para su utilización en dispositivos electroquímicos de estado sólido. En estos sistemas la cantidad de vacantes nominales se puede describir mediante la expresión $\square = 1/3 - 2x$, y su distribución se puede cambiar mediante tratamientos térmicos. En esta comunicación se presentan un estudio de las dos situaciones extremas: muestras ordenadas con bajo contenido en litio obtenidas por enfriamiento lento desde alta temperatura y muestras altamente desordenadas resultantes de enfriar rápidamente muestras con alto contenido en litio. Los cambios en el ordenamiento de vacantes modifican la dimensionalidad de la conductividad, pasando de ser bidimensional en el caso de las ordenadas a tridimensional cuando se enfrían rápidamente desde alta temperatura. La técnica de difracción de neutrones ha sido determinante para analizar la posición exacta de los iones $\text{Li}^{(3)}$ y de los oxígenos, lo que nos ha permitido analizar pequeñas modificaciones en el entramado de octaedros, que cambia con la composición y el tratamiento térmico⁽⁴⁾. Así por ejemplo, en el caso de las muestra ordenadas los iones La y las vacantes A se ordenan en planos alternados a lo largo del eje **c** y los octaedros están girados a lo largo del eje **b** (siguiendo un esquema $a^0b^-c^0$ según la notación de Glazer), mientras que en el caso de las muestras desordenadas el giro de los octaedros es a lo largo de la dirección [111] de la perovskita primitiva ($a^-a^-a^-$ según notación de Glazer) y los iones La y vacantes están distribuidas al azar.

Los mapas de diferencia de Fourier mostraron que, en todas las perovskitas, los iones Li están fuera de la posición A, en las ventanas plano cuadradas que conectan dos posiciones A contiguas^(3,4). Estas consideraciones estructurales permiten explicar la elevada movilidad del Li en estos sistemas. El estudio de los mapas de diferencia de Fourier con la temperatura ha permitido establecer los caminos de difusión del Li y confirmar el carácter bidimensional y tridimensional de las muestras estudiadas

Referencias

- [1] A. G. Belous, G. N. Novitskaya, S. V. Polyanetskaya, Y. I. Gornikov, *Zh. Neorg. Khimii*, **1987**, 32, 283.
- [2] Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, *Solid State Comm.*, **1993**, 86, 689.
- [3] J. A. Alonso, J. Sanz, J. Santamaría, C. León, A. Várez and M. T. Fernández-Díaz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 3, 619.
- [4] A. Várez, M. T. Fernández-Díaz, J. A. Alonso and J. Sanz. *Chem. Mat.*, **2005**, 17, 2404-2412

Binding Anions

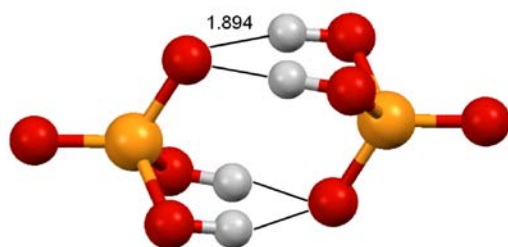
Elies Molins¹, I.Mata¹, I.Alkorta², E.Espinosa³

¹ Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus de la Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Cerdanyola del Vallès (Bellaterra), Spain. E-mail: elies.molins@icmab.es

² Instituto de Química Médica (CSIC), Juan de la Cierva, 3, 28006 Madrid, Spain.

³ Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisation (UMR7036), Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, Boulevard des Aiguillettes, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France.

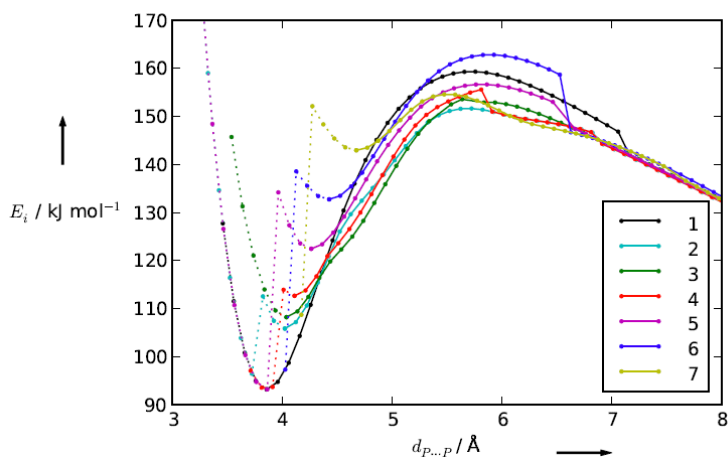
The taxonomy tree of intermolecular interactions is still growing as a result of the use of powerful analysis techniques, as QTAIM; of modeling methods, as those derived from DFT, or of data mining from crystal structures databases. This is leading to a better understanding of molecular clustering and crystal packing essential for the crystal engineering and finally useful for the materials science. In a continuous effort to gain



knowledge on hydrogen bonds (HB) since our pioneering work on HB strength [1], here we show them in a new environment: linking anions. Although the long-range Coulombic interaction is repulsive, short-range hydrogen bonds may overcome it at short-ranges, giving rise to barriers of formation. As a model system, we have derived the conformations of seven stable

phosphate dimers $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-_2$, exhibiting the most stable one four identical HBs (see Fig.1). We have also explored their potential energy surfaces. In Fig.2 the dissociation curves are represented, which have been calculated starting from the equilibrium configuration and

increasing the P...P distance in small steps, minimizing the rest of the geometry at each step (discontinuities are related with reorientations). A dissociation barrier larger than 60 kJ mol^{-1} for the most stable complex is indicative of his large stability in the gas phase. We have further studied the effect of the environment in these



systems [3], which in most cases favors their formation. Other systems of anions are also being explored.

Referencias

[1] E.Espinosa, E.Molins, C.Lecomte. *Chem.Phys. Letters* **1998**, 285, 170 – 173.

[2] I.Mata, I.Alkorta, E.Molins, E.Espinosa, *ChemPhysChem* **2012**, 13, 1421 – 1424.

[3] I.Mata, I.Alkorta, E.Molins, E.Espinosa. *Submitted*.

Quimioselectividad de Sistemas Catalíticos de Paladio con Nuevos Ligandos Híbridos Derivados del Pirazol: Nanopartículas vs. Complejos Moleculares

Jordi García-Antón,¹ Daniel Peral¹, Fernando Gómez-Villarraga¹, Xavier Sala¹, Josefina Pons¹, J. Carles Bayón¹, Josep Ros¹, Miguel Guerrero², Laure Vendier², Pierre Lecante³, Karine Philippot

¹ Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Cerdanyola del Vallès, (Barcelona), Spain. jordi.garciaanton@uab.es, <http://seloxcat.wordpress.com/>

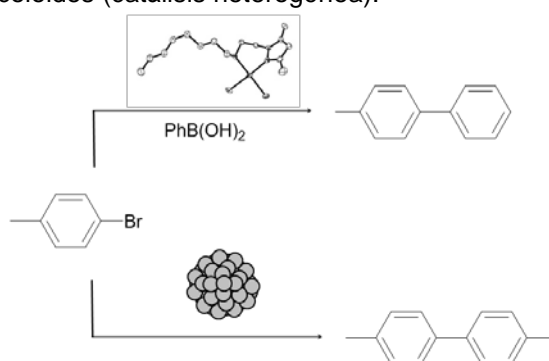
² Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, UPR 8241, Toulouse, France

³ Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, Toulouse, France

Las propiedades de las nanopartículas de metales nobles vienen determinadas por su tamaño, forma y composición. Este es el motivo de la importancia de la aplicación de metodologías que controlen el tamaño y la forma de las nanopartículas durante su síntesis. Entre otros métodos, es posible obtener nanopartículas metálicas bien definidas mediante la descomposición de precursores organometálicos en condiciones apropiadas.[1]

En esta comunicación presentamos la quimioselectividad de dos sistemas catalíticos de Pd preparados con la misma familia de ligandos híbridos pirazol-alquilamina, pirazol-alquiléter o pirazol-alquiltioéter en reacciones de acoplamiento C-C: nanopartículas vs. complejos moleculares (ver Figura).[2]

Anteriormente, se ha demostrado que en numerosas reacciones de acoplamiento C-C en que se utilizan nanopartículas metálicas como catalizador, dicho acoplamiento se lleva a cabo por complejos moleculares lixiviados de la superficie de las nanopartículas.[3] Nuestros estudios sugieren la posibilidad de que la reacción catalítica se dé realmente en la superficie de los coloides (catálisis heterogénea).



Referencias

[1] a) K. Philippot, B. Chaudret, *C. R. Chim.* **2003**, *6*, 1019-1034. b) B. Chaudret, K. Philippot, *Oil Gas Sci. Technol.* **2007**, *62*, 799-817.

- , M. Tristany, J. Pons, J. Ros, K. Philippot, P. Lecante, B. Chaudret, *Langmuir* **2010**, *26*, 15532–15540. b) D. Peral, F. Gómez-Villarraga, J. García-Antón, X. Sala, J. Pons, J. C. Bayón, J. Ros, M. Guerrero, L. Vendier, P. Lecante, K. Philippot, submitted.

[3] a) M. B. Thathagar, J. E. ten Elshof, G. Rothenberg, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2886-2890. b) A. V. Gaikwad, A. Holuigue, M. B. Thathagar, J. E. ten Elshof, G. Rothenberg, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6908-6913. c) J. G. de Vries, *Dalton Trans.* **2006**, 421-429.

Explorando los óxidos múltiples de Cr(IV): Viejos y nuevos materiales obtenidos a altas presiones y temperaturas.

Miguel Ángel Alario y Franco

Departamento de Química Inorgánica I y Laboratorio Complutense de Altas Presiones. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid

En los últimos años, la utilización conjunta de presión y temperatura, nos ha permitido explorar los abundantes óxidos que forma el Cr(IV) por reacciones del CrO_2 – que es, así mismo una fase de alta presión- con diferentes óxidos metálicos [1]. De este modo, hemos preparado numerosos materiales basados en la estructura perovskita y algunos otros con estructuras más complejas, incluyendo fases con estructuras discordantes y alguna espinela.

En la presente comunicación pasaremos revista a esos “cromatos(IV) y, en algún caso mencionaremos las interesantes propiedades de transporte que les caracterizan.

Referencias

[1] E Castillo-Martínez, A. Arévalo, A. Dos santos, M.Á. Alario-Franco *et al.* Inorganic Chemistry, Vol. 47, No. 19, (2008) 8527, Vol 49, (2010) 2827, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133 (22), pp 8552–8563.

Síntesis “*in situ*” de Compuestos de Coordinación Mediante Métodos Solvotermales

Antonio J. Calahorra¹, Marta E. López Viseras¹, David Fairén², Alfonso Salinas-Castillo³, Antonio J. Mota¹, Enrique Colacio¹, Antonio Rodríguez-Diéguez¹

¹ Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, Avda Fuentenueva s/n, 18071, Granada, ajccasanova@ugr.es

² Department of Chemical and Biological Engineering, Northwestern University, USA

³ Departamento de Química Analítica, Universidad de Granada, Avda Fuentenueva s/n, 18071, Granada

En los últimos años se ha producido un creciente interés en el diseño y síntesis de compuestos de coordinación multidimensionales debido a la posibilidad de obtener una gran variedad de materiales modulando sus propiedades estructurales y sintetizando compuestos con interesantes aplicaciones en diversos campos, tales como adsorción, separación, catálisis, magnetismo, luminiscencia y/o biomedicina^[1].

La estrategia en la síntesis de este tipo de compuestos es muy sencilla, aunque en los últimos años, la preparación de estos materiales mediante métodos solvotermales se está convirtiendo en una de las más empleadas. Este tipo de reacciones permite obtener compuestos “metal-ligando” así como la formación de nuevos ligandos generados en el seno de la reacción hidrotermal obteniendo, de tal forma, compuestos distintos estructuralmente a los obtenidos mediante métodos convencionales^[2].

En este aspecto, los trabajos realizados por Sharpless y Demko^[3] aportaron a la comunidad científica una manera rápida y sencilla para obtener derivados tetrazólicos generados *in situ* gracias a métodos solvotermales.

En esta comunicación, presentamos la síntesis y propiedades de novedosos compuestos de coordinación multidimensionales generados *in situ* a través de reacciones solvotermales, empleando ligandos tipo carboxilato y tetrazolato (figura 1)

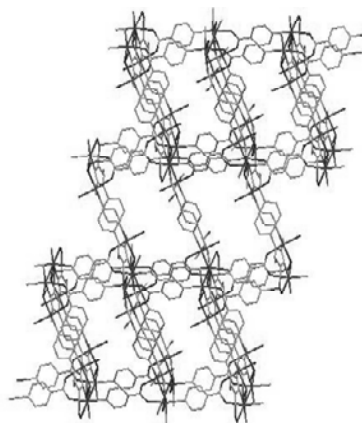


Figura 1. Compuesto de Cd (II) con el ligando 4 piridil-tetrazolato

Referencias

- [1] (a) A. Rodríguez-Diéguez *et al.*, *Dalton Trans.*, **2007**, 18, 1821, (b)C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 14, 2781; A.C. Sudik *et al.*, (c)*Angewandte Chemie, International Edition*, **2006**, 45, 2528.
- [2] (a) N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.*, **2012**, 112 (2), 933–969; (b)A. Rodríguez-Diéguez *et al.*, *CrystEngComm*, **2010**, 6, 2010; (c)S. Hu, Zhao-Sha Meng and Ming-Liang Tong, *Crystal Growth & Design*, **2010**, 10 (4), 1742–1748.
- [3] (a) Demko, Z. P.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 2110. (b) Demko, Z. P.; Sharpless, K. B. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7945. (c) Demko, Z. P.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 2113; (d) A. Rodríguez, R. Kivekäs, E. Colacio, *Chem Commun*, **2005**, 41, 5228.

“Criptandos” inorgánicos: un metalomacrociclo $\{\text{Ni}_9(\text{N}_3)_9\}$ como encapsulante de aniones

A. Escuer¹, J. Esteban¹, M. Font-Bardia²

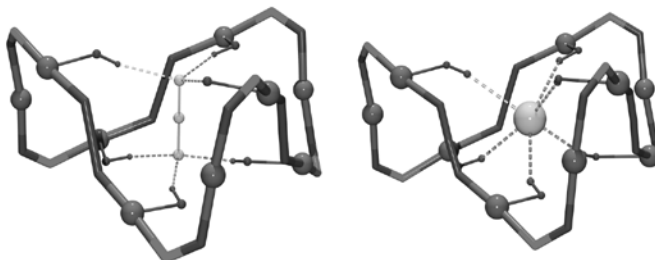
¹ Departament de Química Inorgànica i Institut de Nanociència i Nanotecnologia (IN²UB), Universitat de Barcelona, Av. Diagonal 645, 08028-Barcelona, Albert.escuer@ub.edu

² Departament de Mineralogia i Cristal·lografia, c/ Martí i Franqués s/n, 08028-Barcelona.

El reconocimiento molecular y en particular la coordinación selectiva de aniones se realiza generalmente a partir de receptores orgánicos preformados que, por ellos mismos o en reacciones tipo cascada, son capaces de unirse a aniones tal como ocurre en el caso de los $(X) \subset [\text{BT-6H}^+]$ bis-tren criptandos ($X = \text{aziduro, haluros}$), [1] u otros receptores de aniones (CF_3SO_3^- , BF_4^- , PF_6^- o SO_4^{2-}), reportados más recientemente.[2]

En la presente comunicación se describe la caracterización y las propiedades magnéticas de un sistema derivado íntegramente de la Química de Coordinación capaz de coordinar selectivamente aniones con la gradación $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{N}_3^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$.

La reacción de diversas sales de níquel con 2-pyridiloximas en presencia de aminas tridentadas, da lugar a un sistema metalomacrocíclico con fórmula general $(X) \subset [\text{Ni}_9(\text{amina})_6(\text{oximato})_6(\text{N}_3)_9](\text{Anion})_2$ que determina una cavidad interna con forma de prisma trigonal. Esta cavidad está funcionalizada con seis grupos amina capaces de coordinar diversos aniones mediante seis puentes de hidrógeno. La conformación de la cavidad puede describirse como un helicato, tal como se muestra en la figura.



El sistema que se reporta no tiene existencia sin la presencia del anión coordinado y por tanto conjuga una amplia variedad de conceptos de química supramolecular tales como la síntesis templada, el autoensamblaje o la complementariedad host-guest.

Referencias

- [1] B. Dietrich, J. Guilhem, J. M. Lehn, C. Pascard, E. Sonveaux, *Helvet. Chim. Acta* **1984**, *67*, 91-104.
 [2] C. R. K. Glasson, G. V. Meehan, J. K. Clegg, L. F. Lindoy, P. Turner, M. B. Duriska, R. Willis, *Chem. Commun.* **2008**, 1190-1192; R. Custelcean, J. Bosano, P. V. Bonnesen, V. Kertesz, B. P. Hay, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4025-4029.

Metaloligandos basados en ligandos tipo bispirazolilmetano. Influencia del metal y de las interacciones supramoleculares.

G. Durá¹, M. C. Carrión^{1,2}, F. A. Jalón¹, B. R. Manzano¹, A. M. Rodríguez³.

¹ Departamento de Química Inorgánica, Orgánica y Bioquímica, Universidad de Castilla-La Mancha, Facultad de Químicas-IRICA, Avda. C.J. Cela, 10, 13071 Ciudad Real, Spain. Gema.dura@uclm.es

² Fundación PCYTA, Paseo de la Innovación, 1, Edificio de Emprendedores, 02006 Albacete, Spain.

³ Departamento de Química Inorgánica, Orgánica y Bioquímica, Universidad de Castilla-La Mancha, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Avda. C.J.Cela, 3, 13071 Ciudad Real, Spain.

En los últimos años existe un gran interés en la síntesis y caracterización de polímeros de coordinación formados por el ensamblaje de ligandos orgánicos y centros metálicos. Este interés no sólo es debido a las fascinantes estructuras obtenidas, sino también a sus potenciales aplicaciones en áreas como almacenamiento de gases, catálisis, intercambio iónico, etc. [1].

En nuestro grupo de investigación se han sintetizado dos ligandos nuevos tipo bis(pirazol-1-il)metano con un sustituyente piridina (figura 1). Estos ligandos se han hecho reaccionar con diferentes sales metálicas, para dar lugar a una gran variedad de metaloligandos[2] (figura 1).

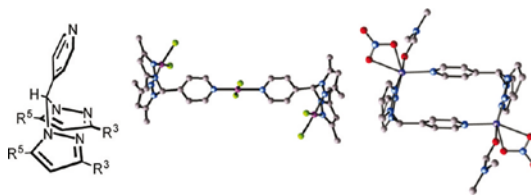


Figura 1.

Se ha estudiado la influencia de la geometría del metal. Cuando los ligandos reaccionan con un metal de geometría plano-cuadrada (Pd^{II}), se obtienen metaloligandos trinucleares. Cuando lo hacen con metales de geometría octaédrica (Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II}) se obtienen compuestos dinucleares, en forma de cajas (figura 1).

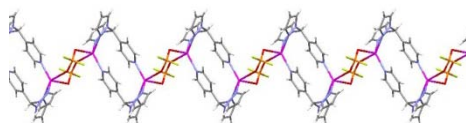


Figura 2.

En el caso de $\text{Ag}(\text{I})$, se ha obtenido un polímero de coordinación 1D (figura 2), formado por cajas dimeras unidas mediante enlaces covalentes con los aniones PF_2O_2^- que forman un doble puente.

Se ha realizado así mismo un estudio de las interacciones no covalentes presentes en estado sólido, como enlaces de hidrógeno, apilamiento π , $\text{CH} \cdots \pi$ y anión- π que dan lugar a diferentes estructuras tridimensionales y que contribuyen así mismo a la estabilización de las cajas dinucleares. Se ha encontrado una correlación entre alguna de estas interacciones y desplazamientos químicos de RMN lo que refleja que se mantienen en disolución.

Los metaloligandos sintetizados podrían actuar como bloques de construcción, reaccionando con conectores, dando lugar a polímeros de mayor dimensionalidad o MOF, mediante enlaces covalentes.

Referencias

[1] R. J. Dupler, D. J. Timmons, Q.-R. Fang, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 3042-3066.

[2] M. C. Carrión, G. Durá, F. A. Jalón, B. R. Manzano, A. M. Rodríguez, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 1952-1969.

Agradecimientos: al MEC por la beca FPU (GD), al MINECO-FEDER por los proyectos CTQ2008-03783/BQU y CTQ2011-24434 y al programa INCRECYT (contrato MCC).

Ethereal Solvents Relevance on Organolithium Compounds: The Case of Carboranylithium

Ana Daniela Musteti¹, Adrian-Radu Popescu¹, Albert Ferrer-Ugalde¹,

Clara Viñas¹, Rosario Nuñez¹, and Francesc Teixidor¹

¹ Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus de la U.A.B., 08193 Bellaterra (Spain), admusteti@icmab.es

The influence of ethereal solvents (diethyl ether, tetrahydrofuran or dimethoxyethane) on the formation of organolithiated compounds has been studied on the 1,2-C₂B₁₀H₁₂ platform. This is very attractive because it contains two C_c-H adjacent units ready to be lithiated. Carboranes have raised interest in fields as diverse as catalysis, materials science, supramolecular chemistry, and medicine, among others,^[1] therefore the synthesis of monosubstituted derivatives of *o*-carborane in good yields and in as much pure form as possible is very relevant. The first reason is the atom economy,^[2] and secondly, but not less important, because the cluster keeps a second position, a C_{cluster}-H (C_c-H), for further reaction with a different electrophile. The formation of carboranyl disubstituted species has



Scheme 1. The equilibrium between the species involved in the reaction of 1,2-C₂B₁₀H₁₂ with nBuLi.

been attributed to the existence of an equilibrium in which the carboranyl monolithiated species disproportionates into dilithium carborane and pristine carborane. In this work we have done further research to understand the role of the Li⁺ in C-X (X=C, S

or P) coupling reactions. To do so we have used the equilibrium shown in Scheme 1 and studied: 1) the way Li⁺ binds to C_c in the carboranyl fragment and how the solvent influences in such a binding to drive the reaction to the generation of mono- and disubstituted carboranes, 2) to determine if the equilibrium shown in Scheme 1 is decisive for the high-yield preparation of monosubstituted 1-R-1,2-C₂B₁₀H₁₁, or if there are other factors to be taken into account, and 3) to learn why such an uncommon equilibrium takes place.

Referencias

[1] a) J. Plešek, *Chem. Rev.* 1992, 92, 269–278; b) M. F. Hawthorne, A. Maderna, *Chem. Rev.* 1999, 99, 3421–3434; c) J. F. Valliant, K. J. Guenther, S. Arienne, S. King, P. Morel, P. Schaffer, O. O. Sogbein, K. A. Stephenson, *Coord. Chem. Rev.* 2002, 232, 173–230; d) F. Teixidor, C. Viñas, A. Demonceau, R. Nuñez, *Pure Appl. Chem.* 2003, 75, 1305; e) I. T. Chizhevsky, *Coord. Chem. Rev.* 2007, 251, 1590–1619; f) L. Deng, Z. W. Xie, *Coord. Chem. Rev.* 2007, 251, 2452–2476; g) I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 1433–1450; h) *Carboranes* 2nd ed. (Ed.: R. N. Grimes) Academic Press (Elsevier), London, 2011; i) *Boron Science: New Technologies and Applications* (Ed.: N. S. Hosmane), CRC, Boca Raton, FL, 2011.

[2] a) P. A. Wender, B. L. Miller, *Nature* 2009, 460, 197–201; b) T. Newhouse, P. S. Baran, R. W. Hoffmann, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 3010–3021.

Oxamate-Containing Palladium(II) Complexes: Versatile and Efficient Catalysts for Carbon-Carbon Bond Formation

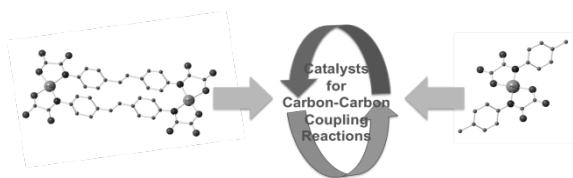
Francisco Ramón Fortea-Pérez,^a Miguel Julve,^a Francesc Lloret,^a Donatella Armentano,^b Giovanni De Munno^b and Salah-Eddine Stiriba^a

^a Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), Universidad de Valencia, C/. Catedrático José Beltrán 2; 46980 Paterna, Valencia, Spain

^b Dipartimento di Chimica, Università della Calabria, via P. Bucci 14/c, 87030 Arcavacata di Rende, Cosenza, Italy

The palladium-catalyzed Suzuki and Heck reactions have received considerable attention, primarily due to the synthetic potential to generate $sp-sp$ and sp^2-sp^2 carbon-carbon bonds. Several approaches towards the catalyst design and its improvement have been described. Most efforts dealt with electron-poor chloroarenes by the use of highly basic, sterically hindered phosphines, *N*-heterocyclic carbenes (NHC), palladacycles and a large excess of coordinating ligands such as triphenylphosphine or nanostructures palladium clusters.¹ A new approach based on the use of free-phosphine and very stable and water-soluble palladated complexes using oxamate ligands has been developed by us. In fact, the oxamate groups are versatile ligands whose preparation is straightforward and very cheap. The electronic and steric environment of the palladium center can be modulated by these ligands, the variation of the reactivity/selectivity of the palladium (II)-oxamate system being so achieved.²

In the present communication we focus on the preparation and structural characterization of mono- and dinuclear oxamate-containing palladium (II) complexes with different alky/aryl-substituted oxamate ligands. The first results on the potential as catalysts for carbon-carbon bond formation in Suzuki and Heck reactions of these new robust palladated oxamate complexes are also included, a high reactivity in both organic and aqueous media being observed.



Referencias

[1] Reviews: V.V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047-1062.

[2] F. R. Fortea-Pérez, M. Julve, F. Lloret, D. Armentano, G. De Munno, E. Dikarev, S.-E. Stiriba, manuscript in preparation.

Nuevos Carbones Mesoporosos como Electrodos de Supercondensadores en Electrólitos Neutros

J. Ortiz¹, S.G. Real², R. Trócoli¹, M. Cruz¹, J. Morales¹, J. Santos-Peña¹

¹ Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba, santos.pena@uco.es _

² Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C.C.16, Suc. 4, 1900 La Plata, Argentina

Los carbones activados (AC) son los sólidos más comúnmente utilizados en el diseño de electrodos de condensadores de doble capa eléctrica. Gracias a su elevada superficie específica, estos materiales presentan una alta densidad de energía. Sin embargo, su carácter nanoporoso conduce a potencias bajas debido a que el movimiento de los iones del electrólito se ve dificultado [1]. Este inconveniente se zanjaría con el uso de carbones mesoporosos como los que se obtienen utilizando como plantillas sílices mesoporosas como la MCM-48 o la SBA-15 [2]. En este trabajo se han preparado carbones mesoporosos a partir de las sílices MCF y PHTS [3]. Los materiales obtenidos se han caracterizado a través de diferentes métodos fisicoquímicos. Pueden destacarse sus elevadas superficies específicas (superiores a los $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y su carácter típicamente mesoporoso (Fig.1). A continuación se ha procedido al estudio de su comportamiento electroquímico en celdas de tres electrodos con K_2SO_4 0.5M, como estudio previo al uso de electrólitos orgánicos. Posteriormente se han construido dispositivos simétricos C/C con dichos materiales. Los resultados obtenidos por diferentes técnicas electroquímicas, entre las que se incluye la espectroscopía de impedancia electroquímica (Fig. 2), han sido comparados con los del carbón activado NORIT.

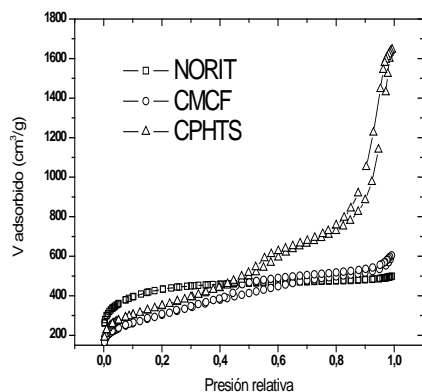


Fig. 1. Isothermas de adsorción/desorción de N_2 de los carbones estudiados.

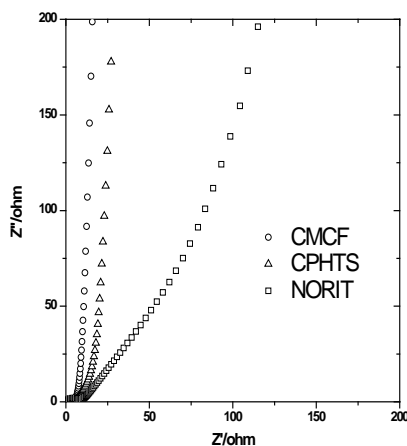


Fig2. Diagramas de Nyquist de los dispositivos simétricos C/C construidos.

Referencias

- [1] M. Sevilla, S. Álvarez, T.A. Centeno, A.B. Fuertes, F. Stoeckli, *Electrochim. Acta*, **2007**, 52, 3207-3215.
- [2] M. Inagaki, H. Konno, O. Tanaike, *J. Power Sourc.*, **2010**, 195, 7880-7903.
- [3] V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, *Microporous and Mesop. Mater.*, **2009**, 125, 170-223.

Nanocristales hidrotermales Ln-GdVO₄ con emisión multicolor eficiente

R. Calderón-Villajos, C. Zaldo, C. Cascales*

*Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas CSIC, c/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, Cantoblanco, E-28049 Madrid, Spain. * e-mail: ccascales@icmm.csic.es*

Los fluoruros con fórmula general NaREF₄ (RE= tierra rara) dopados con diversas combinaciones de lantánidos trivalentes ópticamente activos (Ln), y tamaños de partícula en la nanoescala, constituyen la vanguardia entre los materiales fotoluminiscentes estudiados como conversores de la luz infrarroja en emisiones visibles (NIR-vis UC), para aplicaciones en técnicas de bioimagen. Sin embargo, estas familias de fluoruros presentan estabilidades química y fotofísica relativamente pobres en comparación con los óxidos, y las vías de preparación de sus nanopartículas (NPs) son complejas y perjudiciales para el medio ambiente. Con el objetivo de desarrollar materiales nanocristalinos conversores de la luz infrarroja en visible libres de los anteriores inconvenientes se han preparado por síntesis hidrotermal (HT) suave los vanadatos tetragonales tipo zircón Ln-GdVO₄.

Después de analizar la influencia de las condiciones de la síntesis en la forma y tamaño de las NPs de vanadatos Tm-GdVO₄, la evaluación de la eficiencia de la fotoluminiscencia indicó que aquellas con secciones rectangulares o cuadradas (de ~25-35 nm de lado) preparadas utilizando nitratos como fuente de Tm y Gd, en medios con pH 7 y 24 h de tratamiento HT, eran las más adecuadas para desarrollos posteriores [1]. Los análisis de la dinámica de los decaimientos de la intensidad de la fluorescencia de los multipletes ³H₄ y ³F₄ de Tm³⁺ a temperatura ambiente indican que mientras los centros ópticamente activos en el interior del nanocristal conservan tiempos de vida media muy cercanos a las vidas medias radiativas de Tm³⁺ en GdVO₄ monocristalino, los situados en la superficie tienen velocidades de desexcitación no radiativa más rápidas [1]. Como estrategia para mejorar la intensidad de la luminiscencia se modificó la superficie de las NPs con un recubrimiento consistente en una capa de espesor controlado de SiO₂, véanse las imágenes en las Figuras 1a-c.

Para cada par de cationes Yb-Ln (Er, Tm, Ho) se optimizó la intensidad de la emisión visible midiendo los espectros de *upconversion* de muestras con concentraciones variables en Yb y en el correspondiente Ln, para 6 grupos diferentes de muestras según el procesado tras el tratamiento HT (sin/con calentamiento a 600 °C, sin/con recubrimiento con SiO₂...). Los resultados han permitido determinar las composiciones precisas para modular el color deseado en la emisión del material nanocristalino, o para generar luz blanca por *upconversion*.

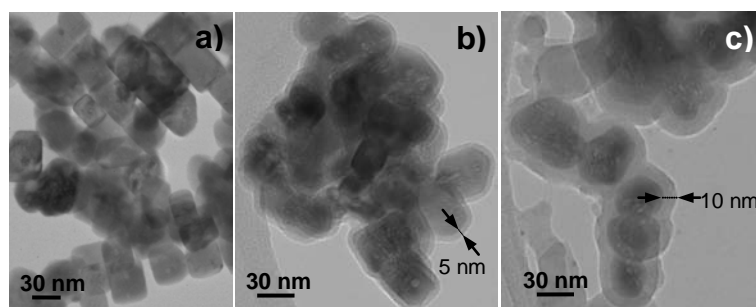


Figura 1. Imágenes TEM de NPs hidrotermales de Yb,Tm-GdVO₄: a) Sin recubrimiento con SiO₂, y recubiertas con una capa de SiO₂ de espesor controlado: b) 5 nm, c) 10 nm.

Proyecto MAT2011-29255-C02-01

Referencias

[1] R. Calderón-Villajos, C. Zaldo and C. Cascales, *CrystEngComm*, **14**, 2756, 2012.

Structuring metal-organic materials on surfaces by Dip-pen Nanolithography

E. Bellido,¹ P. González-Monje,¹ A. Sanchez,¹ S. Cardona-Serra,² E. Coronado,²
F. Novio,¹ D. Ruiz-Molina,¹

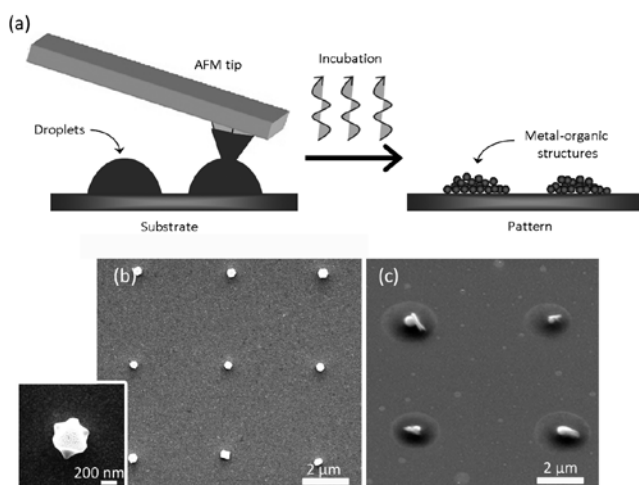
¹ Centre d'Investigació en Nanociència i Nanotecnologia CIN2, CSIC-ICN (Spain). E-mail: druiz@cin2.es

² Instituto de Ciencia Molecular ICMOL, Universitat de Valencia, Valencia (Spain)

Dip-Pen Nanolithography (DPN) is a direct-write scanning probe lithography technique in which an Atomic Force Microscopy (AFM) tip is used to directly deliver chemical reagents onto a target substrate through the meniscus formed at the point-of-contact between the tip and the surface. Due to its nanoscale positioning and imaging abilities, this technique is uniquely able to dispense localized nanostructures with control over the absolute placement at fixed surface coordinates.

In this communication the potential of this technique for the structuration of metal-organic materials into advanced architectures on surfaces is presented. AFM tips have been used to dispense less than femtoliter droplets of precursor solutions containing both the organic bridging ligands and metal ions building blocks on a target area of a surface. Thus each droplet can act as a reactor vessel to confine the coordination polymerization process at the nanoscale while controlling the incubation conditions to yield the desired structure. Representative examples of the in situ growth of nanoscale metal-organic frameworks (MOFs), including electrically switchable cobalt complexes, and hollow capsules of polyoxometalates (POMs) will be presented (see Figure).[1]

These results open new avenues for all the possible applications that can be derived from the implications of metal-organic materials on surfaces, such as catalysis, information technologies or biomedical applications.



References

- [1] E. Bellido, S. Cardona-Serra, E. Coronado, D. Ruiz-Molina, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5175-5177.
- [2] E. Bellido, A. Sánchez, F. Novio, P. González-Monje, D. Ruiz-Molina (In preparation).

Relación estructura-propiedades en los polimorfos de estequiometría Mn_2MSbO_6 ($M = Fe$ & Cr) obtenidos a alta presión

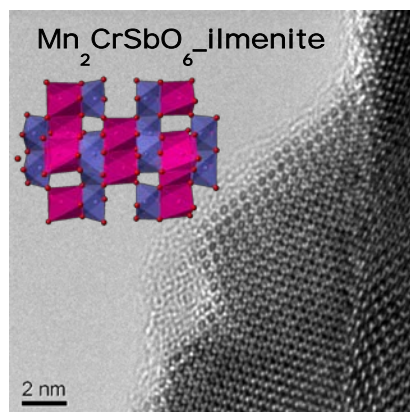
A. J. Dos Santos-García¹, E. Solana-Madruga¹, D. Ávila-Brandé¹, C. Ritter², R. Sáez-Puche¹

¹ Dpto. Química Inorgánica I, C. C. Químicas, Universidad Complutense de Madrid, aj2santosgarcia@gmail.com

² Institute Laue Langevin (ILL), Grenoble, France.

Los compuestos con estequiometría ABO_3 , donde A y B son cationes diferentes, cristalizan en varios tipos estructurales. Cuando ambos cationes son similares en tamaño y ocupan el centro de un octaedro, las estructuras más estables son aquellas que presentan una red cristalina tipo corindón o sus derivados ordenados (ilmenita o niobato de litio). Por otro lado, también se encuentran sólidos con estructuras tipo piroxeno y perovskita dependiendo del tamaño relativo de sus constituyentes [1]. Además, es interesante señalar que, algunos de estos compuestos ABO_3 presentan transformaciones de fase bajo presión gobernadas, en mayor medida por factores cinéticos [2].

En este sentido, mediante técnicas de alta presión, se han obtenido los óxidos de estequiometría $Mn(B_{0.5}Sb_{0.5})O_3$ ($B = Fe$ and Cr). A presiones moderadas, cristalizan con la estructura tipo ilmenita; mientras que la fase con estructura tipo-perovskita es la más estable a presiones elevadas [3, 4]. La descomposición térmica a presión ambiente de las fases con estructura tipo-perovskita produce la transformación al polimorfo más estable, con estructura tipo-ilmenita. Un posterior aumento de la temperatura se traduce en la descomposición de la ilmenita a los correspondientes óxidos de partida. En este trabajo se describen los resultados más recientes de nuestra investigación en esta interesante familia de antimoniatos, prestando especial atención a su estructura y microestructura [5] y a los cambios estructurales inducidos bajo presión que modifican los caminos de super-intercambio entre las subredes magnéticas de los cationes Mn^{+2} y M^{+3} . También se estudia el comportamiento magnético de estos polimorfos, así como sus estructuras magnéticas [6] determinadas mediante difracción de neutrones.



Referencias

- [1] R. H. Mitchell in *Perovskites, Modern and Ancient*, Almaz Press, Ontario, Canada, 2002.
- [2] A. Navrotsky, *Chem. Mater.*, **1988**, 10, 2787.
- [3] G. V. Bazuev, et al, *J. Solid State Chem.*, **1994**, 112, 132 (see also *J. Solid State Chem.*, **1996**, 124, 333).
- [4] A. P. Tyutyunnik et al, *Mat. Res. Bull.*, 2011, 46, 1247 (see also M. Hudl et al. <http://arxiv.org/abs/1110.3624v1>).
- [5] A. J. Dos Santos-García, E. Solana-Madruga, D. Ávila-Brandé, C. Ritter and R. Sáez-Puche (to be published)
- [6] A. J. Dos Santos-García, E. Solana-Madruga, C. Ritter and R. Sáez-Puche (submitted to PRB)

Nb₂O₅ mesoporoso para la deshidratación de xilosa a furfural

C. García Sancho, J.M. Rubio Caballero, R. Moreno Tost, J. Mérida Robles, J. Santamaría González, A. Jiménez López, P. Maireles Torres

¹ Dpto. Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus Teatinos, 29071Málaga

El furfural posee un gran potencial como molécula plataforma de origen renovable para la síntesis de una gran variedad de compuestos químicos, ya que se obtiene de la deshidratación de pentosas, proceso catalizado por ácidos minerales en fase homogénea. Por ello, dentro de la química verde y la búsqueda de sostenibilidad de los procesos catalíticos, es necesario su sustitución por catalizadores ácidos sólidos. En este sentido, se han realizado progresos en el desarrollo de catalizadores sólidos para la deshidratación de D-xilosa a furfural, donde se han empleado la zeolita H-ZSM-5 [1] o sílices mesoporosas funcionalizadas con ácidos sulfónicos [2]. En la presente comunicación, se describe el comportamiento catalítico de Nb₂O₅ mesoporoso para la obtención de furfural a partir de D-xilosa. Este óxido posee propiedades ácidas [3] y es muy insoluble en agua, lo que favorece su sostenibilidad ambiental y permite su reutilización.

El catalizador se ha preparado siguiendo la síntesis propuesta por Lee y col. [4]. Su caracterización mediante DRX (Fig. 1), XPS, TEM, DTP-NH₃, adsorción de piridina acoplada a la espectroscopía FT-IR, adsorción-desorción de N₂ a -196°C, entre otras técnicas, ha demostrado que se trata de un sólido mesoporoso (S_{BET}= 123 m²/g y diámetro medio de poros de 3.9 nm), de carácter ácido (236 μmoles NH₃ desorbido/g).

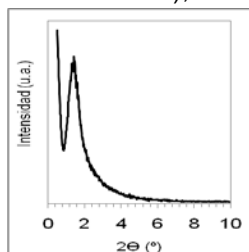


Figura 1. DRX del Nb₂O₅ mesoporoso.

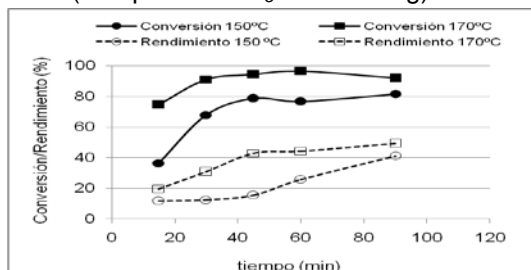


Figura 2. Evolución de la conversión de xilosa y el rendimiento a furfural con el tiempo y la temperatura.

Los datos catalíticos expuestos en la Fig.2 demuestran que tanto la conversión como el rendimiento a furfural se incrementan con el tiempo y la temperatura de reacción, alcanzándose conversiones próximas al 100% y un rendimiento de 49.2% a 170°C, tras 90 minutos de reacción, lo que resulta muy interesante en comparación con los datos de la bibliografía. Además, se determinó la cantidad de Nb presente en la fase acuosa tras la reacción, siendo sólo un 0.45% del catalizador, por lo que la lixiviación es despreciable.

Agradecimientos. Proyecto Nacional de Investigación ENE2009-12743-C04-03 y Proyecto de Excelencia de la Junta de Andalucía P09-FQM-5070

Referencias

- [1] R. O'Neill, M.N. Ahmad, L. Vanoye, F. Aiouache, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48, 4300-4306.
- [2] A.S. Dias, M. Pillinger, A.A. Valente, *J. Catal.*, 2005, 229, 414-423.
- [3] J. Datka, A.M. Turek, J.M. Jehng, I.E. Wachs, *J. Catal.*, 1992, 135, 186-199.
- [4] B. Lee, D. Lu, J.N. Kondo, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 11256-11257.

New preparation routes of nanostructured compounds for negative electrodes of lithium ion batteries: Sonochemistry, polyol, anodization and electrodeposition methods

J.R. González, R. Alcántara, F. Nascimento, G. Ortiz, J.L. Tirado

University of Cordoba, Campus Universitario de Rabanales Edificio C-3, Laboratorio de Química Inorgánica, 14071 Córdoba (Spain), iq1ticoj@uco.es

Electrode active materials with nanometric particle size can exhibit several advantages in comparison to larger particles [1-4], such as shorter diffusion pathways and ability to buffer the volume changes during the charge-discharge cycling of the batteries. High-temperature preparation methods are usually inadequate to obtain nanometric particles, and alternative routes have to be used. Among the methods that we have explored for this purpose sonochemistry [1, 3], polyol [4], anodization and electrodeposition were found the most suitable. Thus, the polyol method is more adequate to obtain $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}_2$ solid solutions with $0 < x < 1$ [4]. In certain cases, a combination of several of these methods has to be used. Even more, the combination of these methods allows obtaining composite materials that contain metallic nanoparticles highly dispersed in a non-metallic matrix made of carbon from a polymer such as polyacrylonitrile (PAN). The small particle size of the alloy, the chemical composition (e.g. CoSn_x), and the organic matrix all together lead to an excellent electrochemical performance (Fig. 1).

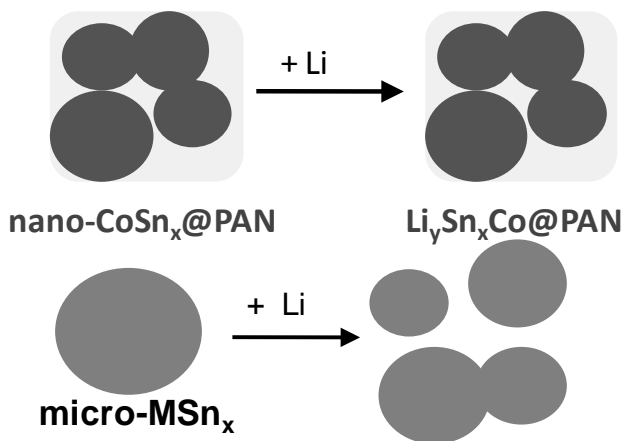


Figure 1. Top: Schematic representation of the reaction between lithium and nanosized CoSn_x alloy encapsulated by a polymeric matrix (polyacrylonitrile). Bottom: Schematic representation of the the reaction between microsized MSn_x alloy and lithium.

References

- [1] J.R. González, R. Alcántara, F. Nascimento, J.L. Tirado, *Electrochim. Acta*, **2011**, 56, 9808-9817.
- [2] U.G. Nwokeke, F. Nascimento, J.R. González, R. Alcántara, J.L. Tirado, C. Pérez-Vicente, *J. Nano Research*, **2012**, 17, 53-65.
- [3] F. Nascimento, R. Alcántara, U.G. Nwokeke, J.R. González, J.L. Tirado, *Ultrason. Sonochem.*, **2012**, 19, 352-357.
- [4] U.G. Nwokeke, A.V. Chadwick, R. Alcántara, M. Alfredsson, J.L. Tirado, *J. Alloys Compd.*, **2011**, 509, 3074-3079.

Conducting polymers as electrodes in neural systems. Bilayer composites and aminoacid counterions.

J. Moral-Vico^a, N. Carretero^a, C. Suñol^b, S. Sánchez-Redondo^b, N. Casañ-Pastor^a

a Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus de la UAB, E-08193, Bellaterra, Barcelona, Spain. jmoral@icmab.es

b Department of Neurochemistry and Neuropharmacology, Institut d'Investigacions Biomèdiques de Barcelona, CSIC-IDIBAPS, c/Rosselló 161, 08036 Barcelona, Spain.

Polypyrrole (PPy) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) represent two of the most attractive conductive polymers to be used as electroactive biomaterials. Although most of the undergoing research is focussed on applications such as organic electronic devices, chemical and biological sensor devices, etc., their low electrochemical surface potential, high environmental stability and flexible physical properties favour a good biocompatibility, and therefore they are good candidates for tissue engineering applications. Their electroactivity is however the crucial point that could make of them important materials in neural prosthetic devices and electrostimulation where conductivity and charge capacity storage are crucial. The possibility of modulating the starting material oxidation state by electrochemical intercalation of ions present in biological media and therefore its acting potential may help modulate its effect on neural adhesion, viability and growth. Moreover, using aminoacid molecules as counterions helps improving materials biocompatibility, cell attachment and growth. Thus, this work attempts to show a preliminary study on their behaviour as substrate in cortical neuron cultures, as a function of preparation method, doping extent and the corresponding final physico-chemical characteristics. Synthesis of polypyrrole and PEDOT thin films were made by electrochemical deposition on thin film transparent platinum substrates, using several aminoacid counterions in a phosphate buffer solution at pH 7.4. Films were deposited by dynamic potential methods, at 5mV/s from 0 to 0.9V for PEDOT and at 10mV/s from 0 to 0.8V for polypyrrole, with a total charge adequate for nanometric films. PEDOT monolayered and PEDOT/PPy bilayered films were synthesized and compared in terms of cell cultures.

These different conditions and counterions determined the morphology features of the samples, causing differences among them depending on their synthesis conditions. Doping was performed in phosphate buffer solutions. Characterizations of the films and their electrochemical response and doping were performed by XPS, SEM, CV, contact angle measurements, IR spectroscopy and AFM. SEM pictures revealed films thicknesses. In general, the properties of the polymer vary as a function of counterion, thickness, maximum potential reached and the speed at which the doping is performed. Reversibility of the doping process and morphological changes are also correlated with those factors. Preliminary experiments show that the coatings support neural growth and adhesion.

References

- [1] J.H. Collier, J.P. Camp, T.W. Hudson and C.E. Schmidt. *J. Biomed.Mater. Res.* 50, 2000, 574-584.
- [2] B. Garner, A. Georgevich. A.J. Hodgson, L. Liu and G.G. Wallace. *J. Biomed. Mater. Res.*, 44, 1999, 121-129

Síntesis de CuO soportado en CeO₂ monocristalino para la oxidación preferencial de CO

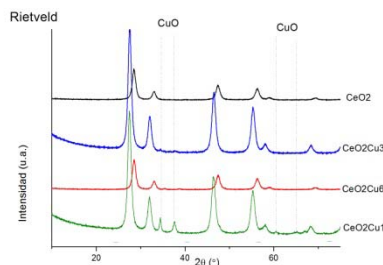
Ana Arango-Díaz¹, Elisa Moretti², Aldo Talon², Maurizio Lenarda², Pedro Núñez³, Jaasiel Marrero-Jerez³, José Jiménez-Jiménez¹, Antonio Jiménez-López¹, Enrique Rodríguez-Castellón¹

¹ Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain

² Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari di Venezia, Via Torino 155/b 30172 Mestre-Venezia, Italy.

³ Departamento de Química Inorgánica, Universidad de La Laguna, La Laguna, Tenerife, Spain.

Se ha preparado una serie de catalizadores de CuO/CeO₂ con distintos contenidos de Cu (3, 6 y 12% en peso) para la reacción CO-PROX. El soporte CeO₂ se ha sintetizado por el método del precursor liofilizado. El resultado es un material cristalino con la estequiometría deseada y con tamaño de partícula nanométrico [1]. El cobre se ha incorporado a la ceria mediante impregnación a humedad incipiente con disoluciones de acetato de Cu(II). Tras secarse a 60 °C, 12h, las muestras se han calcinado 4h a 400 °C. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica entre 40-190 °C. Todos los ensayos se han hecho con un factor de exceso de oxígeno $\lambda = 2$ [2]. Los catalizadores se han caracterizado antes y después de reacción con diferentes técnicas: DRX, XPS, Raman... En los difractogramas de todas las muestras aparecen los picos bien definidos de la fase cúbica cerianita del CeO₂. En el del catalizador con mayor contenido de Cu se distinguen además dos reflexiones de la fase tenorita del CuO. La ausencia de picos de CuO en el resto de catalizadores hace pensar que se encuentra muy disperso sobre la superficie de CeO₂. Tras la catálisis aparece la señal de difracción asignada al Cu metálico. El Cu²⁺ se ha reducido a Cu. El tamaño medio de partícula se ha calculado por el método Rietveld. En todas las muestras se obtiene un valor medio inferior a 10 nm y el parámetro de celda permanece constante independientemente la cantidad de Cu añadida. Todos los catalizadores han resultado activos y selectivos en la reacción COPROX. La conversión aumenta con la temperatura. El catalizador con un 6% de Cu alcanza la conversión máxima a los 90 °C y la mantiene durante todo el intervalo de temperaturas de reacción. El resto de los catalizadores alcanzan la conversión total en torno a los 100 °C, pero se muestran más selectivos. Al incorporar CO₂ y H₂O en la alimentación todos se muestran menos selectivos, el contenido de Cu de los catalizadores no parece relevante.



Referencias

[1] D. Perez-Coll, P. Nunez, J.R. Frade, J.C.C. Abrantes, *Electrochim. Acta*, **2003**, *48*, 1551-1557.

[2] A. Reyes-Carmona, A. Arango-Díaz, E. Moretti, A. Talon, L. Storaro, M. Lenarda, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, *J. Power Sources*, **2011**, *196*, 4382-4387.

Tinta de TiO₂ de base acuosa para la fabricación de celdas solares a baja temperatura

P. Bosch-Jiménez,¹ Y. Yu,² C. Domingo,³ M. Lira-Cantú,² J.A. Ayllón¹

¹ *Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Campus UAB, 08193 Bellaterra, Spain*

² *Centre d'Investigació en Nanociència i Nanotecnologia (CIN2,CSIC-ICN), Campus UAB, 08193 Bellaterra, Spain*

³ *Institut de Ciència dels Materials de Barcelona (CSIC), Campus UAB, 08193 Bellaterra, Spain*

Los materiales inorgánicos semiconductores constituyen un elemento clave de un gran número de dispositivos de uso frecuente como transistores, sensores o celdas solares. Son por tanto materiales clave para el desarrollo de futuras tecnologías que han de conducirnos a una sociedad más sostenible, como por ejemplo la fabricación de celdas solares de bajo coste (tipo Gratzel, híbridas, etc).

Los procesos de deposición de semiconductores a partir de tintas, que incluyan precursores solubles y/o dispersables, son una alternativa muy atractiva. Estos procesos presentan claras ventajas en términos de versatilidad y escalado [1,2]. El objetivo final es que las tintas cumplan con una serie de requisitos: que se puedan manipular fácilmente, sin necesidad de utilizar atmósfera protegida, que utilicen a su vez disolventes lo más inocuos posibles; como el agua y que permitan su fácil transformación en el material objetivo mediante un tratamiento suave, que no conlleve un alto impacto ambiental ni requieran el uso de alto vacío, y que sea compatible con una gran variedad de sustratos, incluyendo los termosensibles.

Los ligandos son fundamentales para estabilizar las nanopartículas de semiconductor, de forma que éstas se puedan incorporar en tintas homogéneas. Al mismo tiempo deben ser fácilmente eliminables, tras la deposición del film, bajo condiciones suaves. El presente trabajo se centra en el estudio de precursor de TiO₂, basado en nanopartículas altamente dispersables en agua y/o alcohol. La principal ventaja que presenta es que un tratamiento térmico a baja temperatura (140 °C) permite eliminar las especies adsorbidas estabilizantes y obtener capas delgadas de TiO₂. Su uso combinado con partículas de mayor tamaño permite obtener asimismo capas más gruesas (6 micras) mesoporosas, que se han empleado con éxito en la preparación de celdas solares tipo Gratzel.

Referencias

[1] Genovese, M.P. Lightcap, I.V. Kamat, P.V., *ACS Nano*, **2012**, 6, 865–872.

[2] Rath, A. K. Bernechea, M. Martinez, L. Konstantatos, G., *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 3712–3717.

Efecto de la creación de vacantes catiónicas en materiales ferroeléctricos libres de plomo

X.Vendrell¹, E.Cerdeiras¹, L.Mestres¹, O.Raymond², D.A. Ochoa³, J.E.García³

¹ *Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona, Spain. xavier.vendrell@ub.edu*

² *Departamento de Materiales Avanzados, Centro de Nanociencia y Nanotecnología, UNAM, 22800 Ensenada, Mexico.*

³ *Departament de Física Aplicada, Universitat Politècnica de Catalunya, 08034, Barcelona, Spain.*

Los materiales basados en el titanato zirconato de plomo (PZT) son ampliamente conocidos por sus excelentes propiedades, tanto piezoeléctricas como electromecánicas [1,2]. La elevada toxicidad del plomo, restringe su uso en componentes electrónicos [3]. En este sentido la búsqueda de materiales piezoeléctricos libres de plomo se encuentra actualmente focalizada en la familia de niobatos alcalinos (K,Na)NbO₃ (KNN), materiales que presentan propiedades similares al PZT [4,5]. La síntesis de los materiales derivados del KNN, tanto por el método cerámico como Sol-Gel, no está exenta de dificultades, por lo que se han tenido que cuidar ciertos detalles: materiales de partida de gran pureza, doble trituración, uso de una atmósfera adecuada, etc.

Por otro lado, dado que la adición de elementos lantánidos en otros materiales cerámicos, como el titanato zirconato de titanio (BZT) [6], han dado lugar a mejoras en las propiedades dieléctricas del material. En este sentido, se sintetizó el KNN dopado con elementos lantánidos, con la finalidad de evaluar el efecto de la creación de vacantes catiónicas tanto en el material cerámico como en capas delgadas.

El análisis de las cerámicas sintetizadas muestra un cambio estructural notable al aumentar la concentración de lantánido observándose, una reducción y homogeneización del tamaño de grano. De la misma forma la variación de la constante dieléctrica con la temperatura muestra un comportamiento distinto en función del lantánido y de su concentración, así como un incremento de la polarización remanente y de la constante piezoeléctrica d_{33} .

La preparación de capas delgadas de KNN se llevó a cabo mediante *spin-coating*. Se obtuvieron películas delgadas con una orientación (100) sobre sustratos de STO:Nb (100) a diferentes temperaturas y atmósferas de sinterización. Se analizaron tanto el comportamiento dieléctrico de las capas delgadas sintetizadas como su comportamiento ferroeléctrico en función de la temperatura.

Finalmente, se evaluarán y compararán los efectos de la creación de vacantes catiónicas tanto en cerámicas como en capas delgadas.

Referencias

[1] Sawaguchi E., *J. Phys. Soc. of Japan*, **1953**, 8, 615; Yamamoto T., *Japanese J. Appl. Phys.*, **1996**, 35, 5104.

[2] Noheda B., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2002**, 6, 27.

[3] Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. *Off. J. Eur. Union*, **2003**, L37/19. [4] Bhaskar-Reddy S., Ramachandra-Rao M. S. and Prasad-Rao K. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 91 022917.

[5] Chou X, Zhai J, Jiang H and Yao X., *J. Appl. Phys.*, **2007**. 102 084106.

[6] Diez-Betru X., García J. E., Ostos C., Boya A. U., Ochoa D. A., Mestres L., and Pérez R. *Materials Chemistry and Physics*, **2011**, 125, 493.

POSTERS

PRIMERA SESIÓN

Preparation and characterization of trinuclear clusters with core M_3S_4 ($M = Mo, W$) bearing carboxylate chiral ligands and their copper heterometallic clusters derivatives

R. Hernández-Molina¹, A. Gushchin¹, C. Vicent², J. González-Platas³

¹ Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Universidad de La Laguna, 38200 La Laguna, España

² Serveis Generals d'investigació Científica, Castelló, España

³ Departamento de Física Fundamental II, Facultad de Física, Universidad de La Laguna

The last decade has witnessed a great interest in the chemistry of heterodimetallic clusters^{1, 2} with cubane-type structures, $M_3M'Q_4$ (where $M = Mo, W$; $Q = S, Se$ and M' is a transition metal) because of their numerous and significant potential applications in various fields, for example, in catalysis including asymmetrical catalysis.

We have prepared and characterised new cluster compounds of the type $[M_3S_4(dtp)_3(\mu\text{-carboxylate})(L)]$ ($M = Mo, W$; $L = Py$) bearing chiral carboxylate ligands such as L-mandelate, L-phenyllactate. The compounds have been characterised by X-ray crystallography, electrospray mass spectra, ³¹P NMR, IR and elemental analysis. The copper cube derivatives with core $Mo_3(Cu)S_4^{4+}$ have also been prepared. The structures of $[Mo_3(Cu)S_4(dtp)_3(H_2O)(L-C_6H_5CH(OH)CO_2)]$ and $[Mo_3(Cu)S_4(dtp)_3(DMF)(L-C_6H_5CH_2CH(OH)CO_2)]$ (Fig 1) were determined by X-ray analysis.

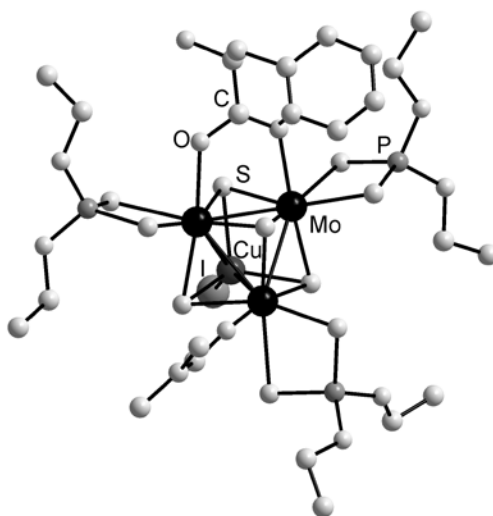


Fig 1. Structure of $[Mo_3(Cu)S_4(dtp)_3(DMF)(L-C_6H_5CH_2CH(OH)CO_2)]$

The copper cuboidal complexes prepared in this work are very promising for their potential application in the catalysis of the olefine cyclopropanation reactions.

References

¹ R. Hernández-Molina, M. N. Sokolov, A. G. Sykes, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 223-230.

² R. Hernández-Molina et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 683-693.

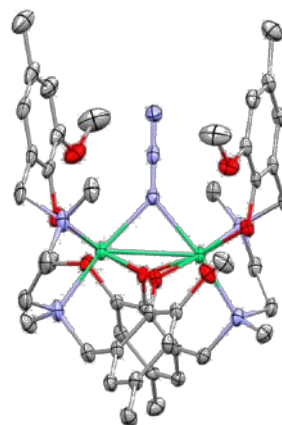
Estudio Magneto-Estructural Experimental y Teórico de Compuestos de Coordinación de Ni(II) con Puentes Fenoxo/ $\mu_{1,1}$ -Azida

Antonio Rodríguez-Diéquez¹, Antonio J. Mota¹, Luis Botana², José M. Seco², José Ruiz¹, Enrique Colacio¹

¹ Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, Avda Fuentenueva s/n, 18071, Granada, antonio5@ugr.es

² Departamento de Química Aplicada, Facultad de Ciencias de San Sebastián, Universidad del País Vasco, Paseo Manuel Lardizábal, 20008 San Sebastián (Spain)

Uno de los aspectos más importantes en el campo del magnetismo molecular es el conocimiento de los factores que gobiernan la interacción de canje magnético entre los iones metálicos, así como el establecimiento de correlaciones magneto-estructurales. Estos estudios se suelen llevar a cabo sobre compuestos dinucleares simples y los resultados obtenidos se aplican al análisis de sistemas extendidos o compuestos de coordinación de tipo *cluster*. Hay que señalar que la consecución de interacción ferromagnética entre iones metálicos es todavía un tema de investigación de gran interés, porque conduce a estados fundamentales de alto espín, que es uno de los requisitos más importantes, junto a la existencia de una elevada anisotropía axial negativa, para que un compuesto de coordinación de tipo *cluster* presente comportamiento de molécula imán (*SMM*); sistemas que presentan potenciales aplicaciones en almacenamiento y procesamiento de información. Mientras la magnitud de las interacciones de canje magnético en sistemas que contienen dos puentes iguales entre los iones metálicos se comprende bastante bien y se han establecido las correspondientes correlaciones magneto-estructurales, sin embargo, en sistemas con puentes distintos, y en particular, para iones diferentes al cobre(II) han sido mucho menos estudiados. Recientemente se han analizado experimental y teóricamente la interacción ferromagnética en sistemas con dobles puentes Fenoxo/ $\mu_{1,1}$ -Azida, llegando a la conclusión de que, además de los ángulos del puente Ni-X-Ni, la asimetría del puente Ni- $\mu_{1,1}$ -Azida-Ni juega un papel muy importante a la hora de determinar la magnitud de dicha interacción.¹ En esta comunicación presentamos el estudio magneto-estructural de los primeros ejemplos de complejos de Ni(II) que contienen puentes difenoxo-azida e interacciones ferromagnéticas de las más altas observadas. Además, se han llevado a cabo cálculos de tipo DFT para corroborar el valor de las constantes de acoplamiento obtenidas experimentalmente, así como para conocer los parámetros estructurales de los que depende la interacción ferromagnética en este tipo de compuestos.



Referencias

[1] S. Sasmal, S. Hazra, P. Kundu, S. Dutta, G. Rajaraman, E.C. Sañudo, S. Mohanta, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 7257.

Agradecimientos

MEC (Spain) CTQ2008-02269/BQU

Nuevos Metal-Organic-Frameworks de Cadmio Basados en Ligandos Precusores con Grupos Cianuro

Marta E. López-Viseras¹, Antonio J. Calahorro¹, David Fairén², Alfonso Salinas-Castillo³, José M. Seco⁴, Enrique Colacio¹, Antonio Rodríguez-Diéguez¹

¹ Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, Avda Fuentenueva s/n, 18071, Granada, miiwako@correo.ugr.es

² Institute for Materials and Processes, School of Engineering, University of Edinburgh, United Kingdom

³ Departamento de Química Analítica, Universidad de Granada, Avda Fuentenueva s/n, 18071, Granada

⁴ Departamento de Química Aplicada, Facultad de Ciencias de San Sebastián, Universidad del País Vasco, Paseo Manuel Lardizábal, 20008 San Sebastián (Spain)

Desde hace algunos años la síntesis de compuestos de coordinación multidimensionales ha atraído gran interés debido tanto a sus propiedades estructurales como por sus aplicaciones como materiales funcionales en campos tan variados como el magnetismo molecular, absorción, catálisis, materiales ópticos, etc.¹ Recientemente, hemos sintetizado una gran cantidad de compuestos de coordinación con el ligando 2-cianopirimidina² obteniendo una gran variedad de compuestos de coordinación transformando el grupo cianuro del ligando pirimidínico en un grupo tetrazolato (reacción de Demko³), o bien transformándolo en el seno de la reacción hidrotermal en un grupo ácido. Todos los materiales sintetizados han mostrado interesantes propiedades magnéticas y luminiscentes. Como continuación a este trabajo, hemos llevado a cabo reacciones hidrotermales utilizando sales de cadmio y derivados piridínicos con grupos cianuro tratando de modificarlos en el seno de la reacción hidrotermal con el fin de obtener nuevos polímeros de coordinación multidimensionales con propiedades luminiscentes.

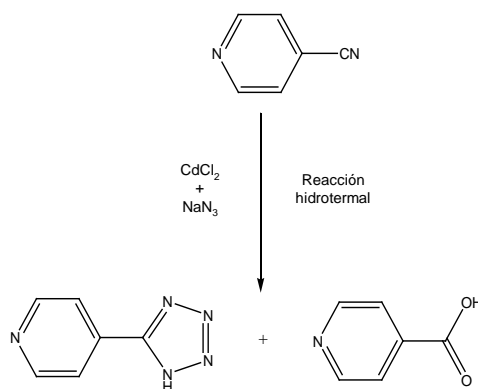


Figura 1. Esquema de la transformación del grupo cianuro en el seno de la reacción hidrotermal.

Referencias

[1] S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 109.

[2] A Rodríguez-Diéguez, A. Salinas-Castillo, S. Galli, N. Masciocchi, J. M. Gutiérrez-Zorrilla, P. Vitoria and E. Colacio, *Dalton Trans.* **2007**, 1821.

[3] Demko, Z. P.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2110.

Agradecimientos Junta de Andalucía, Proyecto FQM-4228, Marta Ester López Viseras agradece al Plan Propio de la Universidad de Granada por su beca de colaboración.

Actividad Antidiabética de un Nuevo Compuesto de Coordinación de Zinc con el 3-carboxy-pyrazol

Belén Fernández¹, Sabine Hilfiker¹, Cristina Sánchez González², Juan Llopis González², Marta E. López-Viseras³, Antonio J. Calahorro³, Enrique Colacio³, Antonio Rodríguez-Diéguez³

¹ Instituto de Parasitología y Biomedicina López-Neyra (CSIC), Avenida del Conocimiento S.N, Armilla (Granada), belenfernandez@ipb.csic.es

² Instituto de Nutrición y Tecnología de los Alimentos y Departamento de Fisiología, Campus Cartuja, Universidad de Granada, 18071, Granada

³ Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, Avda Fuentenueva s/n, 18071, Granada

Muchos fármacos para el tratamiento de la diabetes pueden ayudar a las personas con diabetes tipo 2 (no insulino dependientes) a controlar la glucemia. Cada clase de fármaco disminuye el nivel de glucosa en sangre de un modo diferente teniendo en cuenta que los medicamentos que se suelen utilizar tienen efectos secundarios y precauciones a tener en cuenta. Algunos de estos medicamentos han sido asociados con un incremento del riesgo de enfermedades de corazón. Por este motivo todavía sigue siendo de gran interés la búsqueda de nuevos fármacos que puedan combatir esta enfermedad de forma efectiva.¹ Debido a esto, el desafío que hemos abordado ha sido el de sintetizar nuevos compuestos de coordinación que actúen como principios activos de nuevos fármacos que presenten mayor actividad en el tratamiento de esta enfermedad que los actuales y exhiban menores efectos secundarios. En esta comunicación presentamos un nuevo compuesto de coordinación, sintetizado utilizando un ligando que posee un grupo carboxilato y una sal de zinc para favorecer las interacciones por enlace de hidrógeno en la estructura y facilitar, de tal forma, que el compuesto sea soluble en agua. Para ello elegimos el 3-carboxy-pyrazol como ligando coordinante. Los resultados *in vitro* obtenidos corroboran la ausencia de toxicidad del compuesto observando que a altos tiempos de incubación (48 y 72 h) y a las concentraciones más elevadas testadas (100 y 200 μ M) se comenzaron a observar leves indicios de toxicidad que se pueden considerar despreciables, con una viabilidad superior al 80%. Los estudios *in vivo* mostraron que la administración del fármaco en ratas Wistar a dosis de 15 mg Zn/Kg de peso corporal durante 3 semanas permitió un incremento del peso corporal de las ratas diabéticas tratadas en relación a las no tratadas. Además, redujo la ingesta de agua y alimento en relación al peso corporal de la rata en dicho grupo. Asimismo, redujo la glucemia en ayunas en estudios realizados al azar desde la primera semana de tratamiento.

Referencias

[1]. (a) Y. Yoshikawa, E. Ueda, H. Sakurai, Y. Kojima, *Chem.Pharm.Bull.*, **2003**, 51, 230; (b) H. Sakurai, Y. Yoshikawa, H. Yasui, *Chem.Soc.Rev.*, **2008**, 37, 2383.

Agradecimientos

Proyecto Traslacional Greib_PT_2011_16 (Campus de Excelencia Internacional de la Universidad de Granada)

Nanopartículas de Sílice Fosforescentes dopadas con Complejos Metálicos derivados de Ir(III).

Juan Manuel Herrera¹, Silvia Titos-Padilla¹, Enrique Colacio.¹

¹ Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. Avda. Fuentenueva s/n, 18071, Granada, España

Entre la familia de complejos metálicos luminiscentes con configuración electrónica nd^6 ($n = 4$ ó 5), aquellos derivados del ión Ir(III) presentan una serie de propiedades fotoquímicas especialmente interesantes. Estos complejos muestran una emisión fosforescente muy intensa a temperatura ambiente con tiempos de vida elevados (del orden de microsegundos) y con altos rendimientos cuánticos. Por todo ello, este tipo de complejos han sido propuestos para la fabricación de dispositivos luminiscentes (LEDs) y/o electrofosforescentes o como bio-marcadores ópticos. No obstante, desde un punto de vista biológico, los complejos de Ir(III) presentan severas limitaciones como son su poca o nula solubilidad en medio acuoso o la desactivación de su emisión fosforescente por acción del oxígeno.[1]

Una posibilidad a la hora de superar estas limitaciones consistiría en embeber los complejos de Ir(III) en una matriz de sílice de dimensiones nanométricas. Son numerosos los ejemplos en bibliografía en los que las propiedades fotoquímicas de diversas especies mejoran notablemente al ser inmovilizadas en una nanopartícula de sílice. La sílice actúa como un escudo protegiendo al luminóforo del oxígeno exterior y desfavoreciendo los mecanismos de desactivación no radiativos del estado luminiscente excitado. Además, las nanopartículas de sílice son solubles en agua, no tóxicas y biocompatibles y su superficie puede ser funcionalizada con otras especies activas dando lugar a materiales multifuncionales.[2]

En nuestro grupo hemos llevado a cabo la síntesis de nanopartículas de sílice dopadas con complejos del tipo $[\text{Ir(III)-L}_2]^{3+}$ ($L =$ Terpiridina o derivado) cuyas propiedades luminiscentes mejoran de manera significativa al inmovilizarse en la matriz silícea. La síntesis y la caracterización estructural y fotoquímica de estos nuevos materiales serán presentados en detalle.

Referencias

[1] Y. You, S.-Y. Park, Dalton Trans., **2009**, 1267-1282.

[2] A. Burns, H. Ow, U.Wiesner, Chem. Soc. Rev. **2006**, 35, 1028 –1042

Metalomesógenos calamíticos derivados de ligandos pirazolilpiridina simétrica o asimétricamente sustituidos

M.R. Torres,¹ L. Soria,² R. Criado,² J.A. Campo,² J.V. Heras,² P. Ovejero,² M. Cano²

¹ CAI Difracción de Rayos-X, F. CC. Químicas, U. Complutense, 28040-Madrid, e-mail: mrtorres@quim.ucm.es

² Dpto. Química Inorgánica I, F. CC. Químicas, U. Complutense, 28040-Madrid, e-mail: mmcano@quim.ucm.es

Ligandos pirazolilpiridina conteniendo uno o dos sustituyentes alquiloifenil en la posición 3 ($\text{pz}^{\text{R}(n)}\text{pz}$) o 3 y 5 ($\text{pz}^{\text{R}(n)\text{R}(m)}\text{py}$; $m = n$) del anillo pirazol han sido descritos en trabajos previos [1,3]. Los derivados disustituidos mostraron propiedades cristal líquido, exhibiendo un comportamiento monotrópico, a diferencia de la ausencia de mesomorfismo de los monosustituidos.

El trabajo actual se centra en el desarrollo de dos aspectos:

- Determinar cómo los ligandos monosustituidos $\text{pz}^{\text{R}(n)}\text{pz}$ son capaces de inducir mesomorfismo por coordinación a centros metálicos de Ag(I) o Cu(II).
- Establecer la influencia de la sustitución asimétrica de los ligandos pirazolilpiridina $\text{pz}^{\text{R}(n)\text{R}(m)}\text{py}$ en la modulación de las propiedades cristal líquido de sus complejos de Ag(I) y Cu(II).

A estos efectos se han sintetizado y caracterizado nuevos compuestos formados por coordinación a Ag(I) o CuCl_2 de ligandos $\text{pz}^{\text{R}(n)}\text{pz}$ y $\text{pz}^{\text{R}(n)\text{R}(m)}\text{py}$ ($m = n$; $m \neq n$) en estequiometrias 1:1 y 1:2 (metal:ligando). En particular, se han preparado cuatro familias de compuestos iónicos de plata de los tipos $[\text{Ag}(\text{pz}^{\text{R}(n)}\text{py})]^+$, $[\text{Ag}(\text{pz}^{\text{R}(n)}\text{py})_2]^+$ ($n = 12 - 18$), $[\text{Ag}(\text{pz}^{\text{R}(n)\text{R}(m)}\text{py})]^+$ y $[\text{Ag}(\text{pz}^{\text{R}(n)\text{R}(m)}\text{py})_2]^+$ ($m = n = 12 - 18$; $m = 4$, $n = 10, 16$), conteniendo nitrato como contraión. El estudio de su comportamiento térmico por MOP y DSC permite establecer la naturaleza cristal líquido de todas las especies mencionadas. Se realiza un análisis comparativo de las temperaturas de formación de las mesofases y rango de existencia en que son estables en base a las distintas longitudes de las cadenas, a la estequiometría y forma molecular y a la asimetría de las especies catiónicas. Se discute también la influencia del centro metálico en las propiedades cristal líquido por comparación del mesomorfismo de compuestos relacionados formados por coordinación a CuCl_2 . Las estructuras cristalinas de ejemplos representativos de estos derivados de plata y cobre permiten sugerir relaciones estructurales entre la mesofase y el estado sólido (Fig.).



Estructuras cristalinas de $[\text{Ag}(\text{pz}^{\text{R}(14)}\text{py})(\text{NO}_3)]$ (izquierda) y $[\text{CuCl}_2(\text{pz}^{\text{R}(8)}\text{py})]$ (derecha)

Agradecimientos: CTQ2011-25172 (MINECO) y Grupo-910300 (UCM).

Referencias

- [1] M.J. Mayoral, M.C. Torralba, M. Cano, J.A. Campo, J.V. Heras, *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, 6, 626-629.
- [2] M.C. Torralba, M. Cano, J.A. Campo, J.V. Heras, E. Pinilla, M.R. Torres, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 765-778.
- [3] M.C. Torralba, J.A. Campo, J.V. Heras, D.W. Bruce, M. Cano, *Dalton Trans.*, **2006**, 3918-3926.

Slow magnetic relaxation in carbonato-bridged dinuclear lanthanide(III) complexes with 2,3-quinoxalinediolate ligands.

J. Vallejo,¹ F.R. Fortea-Pérez, R. Ruiz-García,^{1,2} J. Cano,^{1,2} I. Castro,¹ M. Julve,¹ F. Lloret,¹ O. Fabelo,^{3,4} and E. Pardo¹.

^a Departament de Química Inorgànica, Institut de Ciència Molecular (ICMol). Universitat de València. 46980 Paterna, València, Spain. E-mail: Emilio.Pardo@uv.es (E.P.), Isabel.Castro@uv.es (I.C).

^b Fundació General de la Universitat de València (FGUV), Universitat de València, 46980 Paterna, València, Spain

^c Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón. CSIC-Universidad de Zaragoza. Zaragoza, 50009, Spain.

^d Institut Laue Langevin. Grenoble, 38042. France.

The interest in single molecule magnets (SMMs) has increased in last years for their potential applications in the fields of molecular electronics and spintronics as candidates for high density magnetic devices in quantum computers. Lanthanides currently play a relevant role to get SMMs, because they have well-recognized, large magnetic moments (S) and axial magnetic anisotropy values (D).^[1]

In this contribution, a new family of carbonate-bridged dinuclear lanthanide complexes of general formula $(\text{NMe}_4)_6[\text{K}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{L})_6(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (NMe_4^+ = tetramethylammonium cation, L^{2-} = 2,3-quinoxalinediolate, and $\text{Ln} = \text{Pr}$ **1**, Gd **2**, and Dy **3**) has been synthesized and structurally characterized (**Fig. 1a**). Variable-temperature (2-20 K) ac magnetic susceptibility measurements were performed with a 4 Oe oscillating field in the frequency range of 10 to 10000 Hz at different dc fields (0-5000 Oe). Interestingly, compound **3** exhibits a unique single molecule magnet behavior with a quantum tunneling effects at low temperatures (**Fig. 1b**), constituting thus the first example of 2,3-quinoxalinediolate-based SMM.

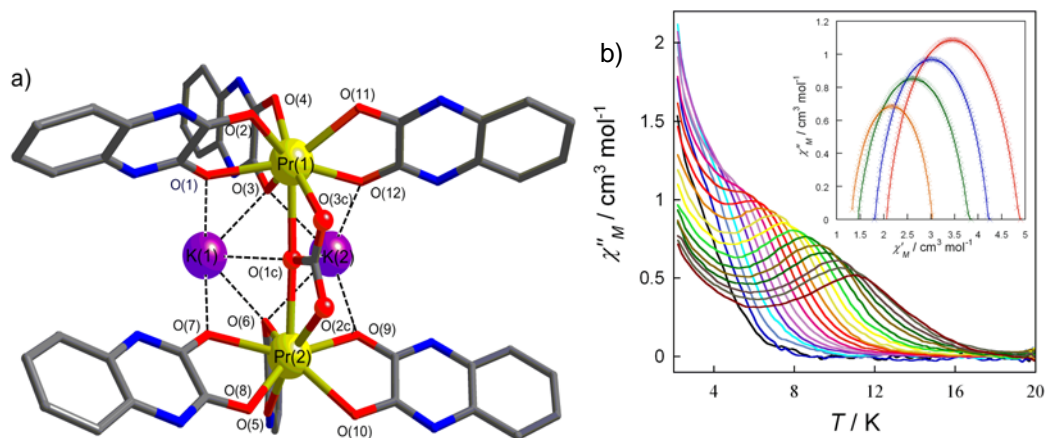


Fig 1 (a) Perspective view of the $\text{K}_2\text{Pr}^{\text{III}}_2$ entity of **1**. (b) Temperature dependence of χ''_M of **3** in zero applied static field and under 4 G oscillating field in the frequency range of 14-10000 Hz.

[1] (a) R. Sessoli and A. K. Powell, *Coord. Chem Rev.*, **2009**, 253, 2328.

Bis(oxazoline) copper complexes supported on polyoxometalates.

Aroa Pache, Beñat Artetxe, Amaia Iturraspe, Leire San Felices, Luis Lezama, Santiago Reinoso and Juan M. Gutiérrez-Zorrilla*

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología,

Universidad del País Vasco (UPV/EHU), P.O. Box 644, E-48080 Bilbao, Spain

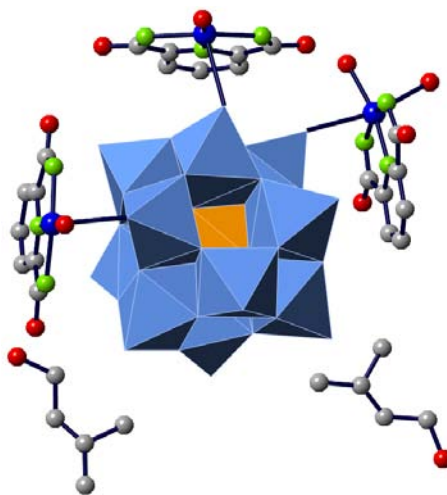
Polyoxometalates (POMs) [1] are anionic metal-oxygen clusters that exhibit a remarkable molecular, electronic, and structural diversity. These features endow them with applications in a wide range of fields including catalysis, magnetism, material science, and medicinal chemistry. A recent trend in POM chemistry has been the functionalization of polyoxometalate anions to extend their versatility and lead to new and more selective applications. The chemistry of POM-based hybrids has been significantly enriched by the inclusion of transition metal (TM) coordination complexes into the hybrid system.

The incorporation of TM-bisoxazoline moieties into POMs is an effective strategy as it provides a powerful method for structural modification and synthesis of novel metalorganic-inorganic hybrid materials that combine the catalytic features of both substructures.

In this work we report the synthesis, chemical and spectroscopic characterization of two new compounds derivatives from bisoxazoline supported on Keggin polyoxometalate: $K_{4n}[SiW_{12}O_{40}\{Cu(C_6H_4NO_2)_2\}_n \cdot 6nH_2O$ [1] and $(NaK)_4\{[SiW_{12}O_{40}\{Cu_2(C_7H_7N_3O_2)_2(H_2O)_3\}]_2 \cdot 7H_2O \cdot C_4H_8OH$ [2]. Both compounds were prepared by hydrothermal method using the same reagents but different oven programmes.

The crystal structure of compound [1] presents a hybrid chain running along the direction [101]. The joints between the α -Keggin polyanions are set by the metalorganic blocks, which contain a copper centre coordinated to two picolinate ligands, $[Cu(2-pic)_2]$, and connects the polyanions through the terminal oxygen O4(POM).

On the other hand, the compound [2] can be described as double layers of Keggin-type polyanions joined together through pyridinedicarboxylatecopper(II) complexes drawing zig-zag chain, with isopropanol and alkaline cations filling the voids of the structure.



References

[1] a) Hill, C. L. (Ed.) *Chem. Rev.* **1998**, 98(1); b) Borrás-Almenar, J. J. et al. (Eds.) *Polyoxometalate Molecular Science*. NATO Science Series II; Kluwer: Dordrecht, **2003**, Vol.98; c) Pope, M. T. y Yamase, T. (Eds.) *Polyoxometalate Chemistry for Nanocomposite Design*; Kluwer: Dordrecht, **2002**; d) A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer, P. Mialane., *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6009.

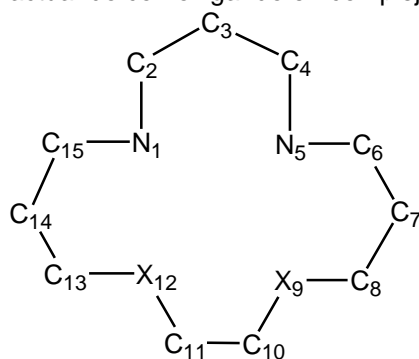
Efecto de la coordinación a iones metálicos en la conformación de ligandos macrocíclicos neutros con anillos de 15 átomos N₂X₂ dadores (X = N, O, S).

L. García¹, J. Pérez¹, M.D. Santana², E. Pérez¹ y J.L. Serrano¹

¹ Dpto. Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica, Área de Química Inorgánica. Universidad Politécnica de Cartagena, 30202-Cartagena, jose.pperez@upct.es

² Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Murcia, 30071-Murcia

Se ha comparado la conformación en estado sólido de moléculas orgánicas conteniendo el anillo de 15 átomos mostrado en el esquema con la conformación de esa molécula actuando como ligando en complejos metálicos (también en estado sólido).



Se ha estudiado la conformación adoptada por el macrociclo orgánico “libre” y la adoptada por el macrociclo coordinado a metales de transición mediante datos extraídos de la Cambridge Structural Database, CSD, utilizando tres métodos: i) valores de *rms* obtenidos con el programa Mercury solapando estructuras; ii) comparando valores de los ángulos de torsión en el anillo macrociclo mostrado en el esquema; iii) mediante un método gráfico basado en las posiciones atómicas respecto a una proyección

paralela al plano NNX.

Cuando X = N se han encontrado en la CSD 3 estructuras cristalinas de moléculas orgánicas con 2 conformaciones distintas, RSSR y RRRS. La diferencia más significativa entre estas conformaciones es el entorno del átomo N₁. Este ligando neutro se ha localizado coordinado en 6 complejos metálicos (2 casos con Ni, 2 con Zn y 2 con Cd). En estos complejos se han caracterizado 2 conformaciones distintas (2 son RRRR y 4 son RSSR) que, a su vez, son diferentes de las observadas en la molécula libre.

Para el caso X = O este ligando neutro se ha localizado en 10 complejos metálicos (con 5 de Ni, 3 de Ru y 2 de Cu). En estos complejos se han caracterizado tres conformaciones diferentes. Sin embargo, en lo referente a las moléculas orgánicas no coordinadas se ha encontrado una mayor variedad conformacional debido, en parte, a una mayor diversidad de grupos funcionales en el esqueleto del macrociclo. Se han encontrado 13 estructuras cristalinas de moléculas orgánicas con 9 conformaciones distintas.

Finalmente, cuando X = S, se han encontrado en la CSD 6 estructuras cristalinas de moléculas orgánicas (10 fragmentos) con 5 conformaciones distintas. Este ligando neutro se localizado en 5 complejos metálicos (2 de Ni, 2 de Cu y 1 de Co). En estos complejos se han caracterizado 2 conformaciones diferentes.

Preparación sostenible de un composite fotocatalizador eficiente mediante la transformación de residuo industrial.

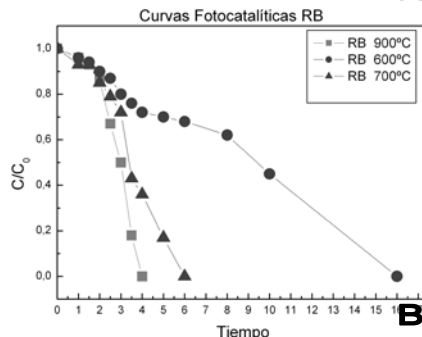
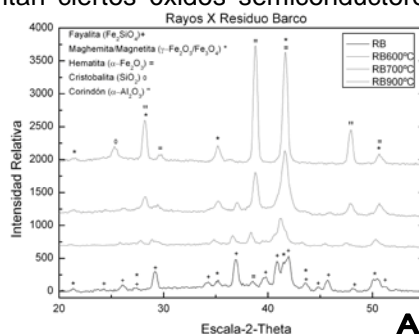
R. Sagrañez,¹ M. Cruz-Yusta,¹ I. Mármol,² J. Morales,¹ L. Sánchez¹

¹ Dpto. Química Inorgánica; Campus de Rabanales – Universidad de Córdoba, luis-sanchez@uco.es

² Grupo Puma S.L, Avda. Agrupación Córdoba nº 17; Córdoba, imarmol@grupopuma.com

Las buenas propiedades fotocatalíticas que presentan ciertos óxidos semiconductores son utilizadas hoy en día en varias aplicaciones tecnológicas: superficies auto-limpiantes; descontaminación de aguas; descontaminación ambiental, etc. No obstante, la preparación de un material con buenas propiedades fotocatalíticas, como por ejemplo el TiO_2 , resulta costosa y supone un incremento importante del coste final de la aplicación. Por otro lado, el desarrollo sostenible adquiere hoy día cada vez más importancia en la industria química. Por ello, se está prestando una mayor atención a las tareas de reutilización de los residuos generados en actividades industriales para la preparación de nuevos materiales en aplicaciones de interés (vg. actividad).

En esta comunicación se presenta la preparación de un composite eficiente como material fotocatalizador. Este material de bajo coste, se



obtiene mediante la transformación de un residuo procedente de actividades de limpieza en la industria naviera. El residuo (RB) tiene un elevado contenido en hierro (60,7 % en forma de óxido), lo que se aprovecha para la obtención – mediante tratamiento térmico (600 – 900 °C; 4 horas) – de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Figura A), semiconductor tipo n con actividad fotocatalítica. El trabajo comprende las etapas de caracterización, transformación y valorización del residuo como aditivo fotocatalizador. El estudio de la propiedades fotocatalíticas se realiza mediante: i) la degradación de colorantes orgánicos (Figura B); ii) su uso como aditivo para morteros avanzados de cemento [1]. En este último caso, se estudian las propiedades de auto-limpieza y de descontaminación de gases NO_x presentes en la atmósfera ambiente.

En resumen, mediante el tratamiento adecuado de un residuo industrial se consigue la preparación sostenible de una aplicación tecnológica avanzada: nuevos materiales de construcción auto-limpiantes y útiles en la descontaminación de atmósferas urbanas.

Agradecimientos: Trabajo financiado por la Junta de Andalucía (Grupo FQM-175 y Proyecto P09-FQM-4764) y la Unión Europea (Programa Operativo Andalucía 2007-13 FEDER).

Referencias

[1] R. Sagrañez, M. Cruz, I. Mármol, F. Martín, J. Morales, L. Sánchez, *ChemSusChem*, **2012**, 5, 694-699.

Un Nuevo Polímero de Coordinación Poroso Flexible de Cobre(II) con Puentes μ -Acua Inusuales

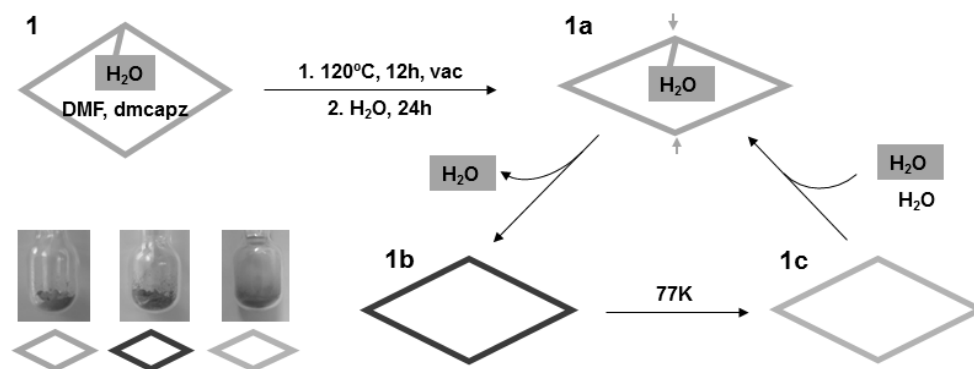
E. Quartapelle Procopio,¹ T. Fukushima,² E. Barea,¹ J. A. R. Navarro,¹ S. Kitagawa,² S. Horike²

¹Universidad de Granada, Granada, España, e-mail: elsa@ugr.es

²Universidad de Kioto, Kioto, Japón

Los polímeros de coordinación porosos flexibles (Soft-PCPs), también conocidos como materiales porosos de tercera generación (materiales que pueden dar lugar a transformaciones de fase reversibles inducidas por la incorporación de moléculas huésped), son objeto de gran interés actual, debido a sus propiedades singulares. Estos materiales poseen una red periódica flexible que presenta bi-estabilidad asociada a una fase expandida o contraída, tras la aplicación de un estímulo externo.

En esta comunicación, presentamos un nuevo Cu-PCP de formulación $[(\text{Cu}_2(\mu\text{-dmcapz})_2(\mu\text{-OH}_2))\text{DMF}_{1.5}]_n$ (**1**) obtenido en la reacción de CuCl_2 con 3,5-dimetil-4-carboxipirazol (H_2dmcapz). **1** presenta una inusual molécula de agua puente entre dos átomos de cobre, un motivo estructural desconocido en redes tridimensionales. La pérdida de esta molécula de agua, da lugar a una fase evacuada metaestable (**1b**) que al congelarla en nitrógeno líquido, da lugar al material vacío extremadamente estable (**1c**) (véase Esquema 1). El tratamiento de **1c** con agua, permite la obtención instantánea del material de partida **1a**. Sorprendentemente, la fase **1c** es muy estable al aire, puesto que la humedad ambiental no la convierte en el material **1a** de partida, siendo necesaria una tensión de vapor relativamente alta para que las ventanas de los poros se abran y permitan la entrada de moléculas huésped. El factor clave de estas modificaciones estructurales en el material **1**, es la plasticidad del poliedro de coordinación de Cu(II), que es capaz de adaptarse a diferentes números de coordinación y geometrías. Los cambios en la esfera de coordinación del átomo central quedan confirmados por los evidentes cambios de color de las diferentes fases. La relación entre la geometría de coordinación de los átomos de cobre y la estructura tridimensional resultante, así como el efecto en las propiedades adsorbentes de los materiales resultantes **1b** y **1c** son el objeto de esta investigación.



Esquema 1. Resumen de los procesos de activación de $[(\text{Cu}_2(\text{dmcapz})_2(\text{OH}_2))\text{DMF}_{1.5}]_n$ (**1**).

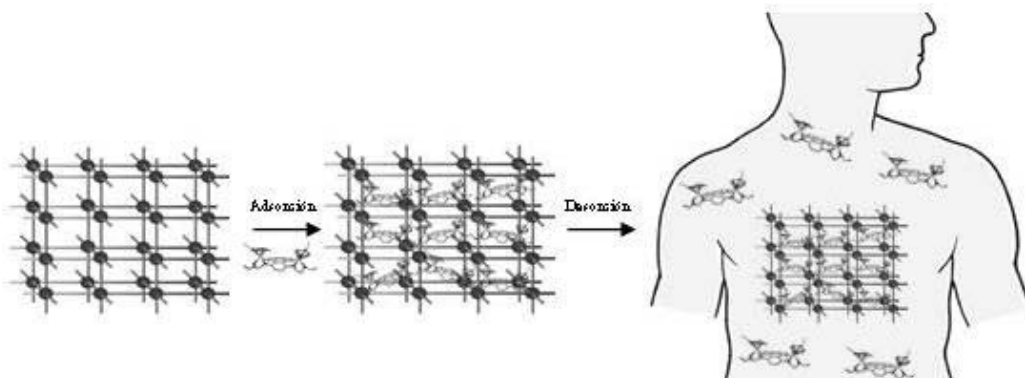
Redes Metal Orgánicas Abiertas como agentes para la liberación controlada de fármacos.

S. Rojas¹, E. Quartapelle¹, F. Linares¹, J. A. R. Navarro¹, E. Barea¹.

¹ Universidad de Granada, Departamento de Química Inorgánica, Av. Fuente Nueva, S/N Cp: 18071, Granada, srojas@ugr.es

Las Redes Metal Orgánicas Abiertas (MOFs) o Polímeros de Coordinación Porosos (PCPs) son una clase de materiales cristalinos sintéticos constituidos por iones metálicos enlazados a ligandos espaciadores de tal forma que se genere una red porosa accesible a moléculas huésped. Este campo de investigación ha experimentado una apreciable evolución debido a la gran variedad de utilidades prácticas que presentan los MOFs en separación y purificación de gases, catálisis y, recientemente, la liberación controlada de fármacos.

Por otra parte, existen numerosos compuestos bioactivos con actividad terapéutica que poseen una baja solubilidad en medio fisiológico y una baja permeabilidad en los tejidos debido a su elevado peso molecular y/o a la presencia de grupos hidrofóbicos en sus estructuras. Por tanto, la administración de estas moléculas bioactivas en pacientes requiere el desarrollo de métodos que consigan su liberación de forma específica, prolongada y a un ritmo controlado. Los materiales hasta ahora propuestos como agentes portadores de fármacos muestran una baja capacidad de carga de la molécula bioactiva y/o una rápida liberación de la misma. En este sentido, las características físico-químicas de los MOFs los hacen buenos candidatos para la adsorción y liberación controlada de fármacos [1], [2], [3]. En esta comunicación, se presenta el uso potencial de algunos MOFs sintetizados en nuestro de investigación, tales como la serie $(\text{Zn}(\text{bdp-X})_2)$ ($\text{bdp}=1,4$ -Bis(4-pirazolil)-benzeno, $\text{X}=\text{H}, \text{NH}_2, \text{NO}_2$) y el Ni ($[\text{Ni}_8(\mu_4\text{-OH})_4(\mu_4\text{-OH})_2(\mu_4\text{-L})_6]_n$ ($\text{L}=1,4$ -bispirazolato-but-1,3-diino y 1,4-bis((1H-pirazol-4-il)etil)benzeno) para la adsorción y liberación no solo de fármacos clásicos (mitoxantrona), sino también de metalofármacos no convencionales ($[\text{Ru}(p\text{-cymene})\text{Cl}_2(\text{pta})]$ (RAPTA-C), $[\text{Ru}(p\text{-cimene})\text{Cl}_2(\text{pta})]$).



Referencias

- [1] P. Horcajada, et al. *Nature Materials.*, **2010**, 9, 172.
 [2] N. J. Hinks, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 1934.
 [3] E. Quartapelle, et al. *Chem Commun.*, **2011**, 47, 11751-11753.

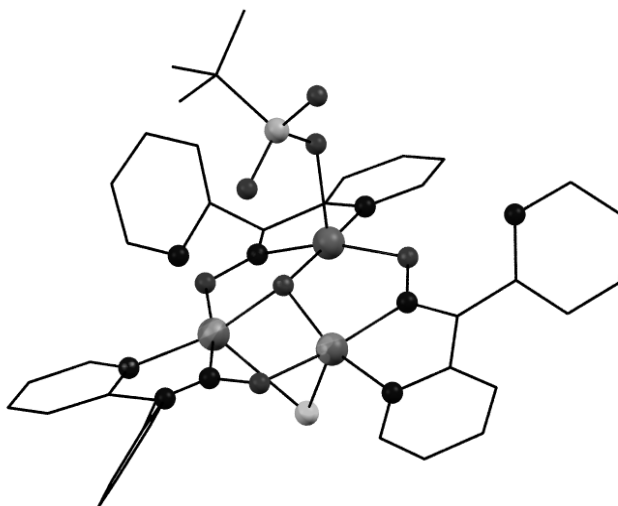
Compuestos trinucleares de cobre(II) y ligando fosfonato: Estudio estructural y magnético.

S.Speed¹, M.S. El Fallah¹, R. Vicente¹, M. Font-Bardía²

¹ Departament de Química Inorgànica i Institut de Nanociència i Nanotecnologia, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, e-mail: saskia.speed@qi.ub.edu

² Adepartament de Cristal·lografia i Minerologia, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona.

El diseño de nuevos complejos con propiedades magnéticas predecibles se ha convertido en los últimos años en centro de atención. Uno de los principales objetivos en la síntesis y estudio de sistemas con ligandos puente es que den lugar a interacciones de intercambio electrónico eficaces entre iones metálicos de transición paramagnéticos. Siguiendo nuestra línea de investigación, hemos continuado la síntesis de compuestos polinucleares con ligandos fosfonato. Se han hecho reaccionar sales de cobre(II) con ácido tert-butilfosfónico, diferentes oximas y haluros de sodio, NaX, obteniendo tres complejos trinucleares de fórmula general $[\text{Cu}_3(\text{oxima})_3(\text{tBuPO}_3\text{H})\text{X}]$. Los tres compuestos han sido caracterizados estructuralmente por difracción de rayos X sobre monocristal (figura 1) y presentan una disposición triangular. Las medidas magnéticas presentan acoplamiento antiferromagnético. Los datos de susceptibilidad magnética frente a la temperatura han sido ajustados con la ecuación publicada recientemente por Lloret *et al* [1].



Referencias

[1] S.Ferrer, F. Lloret, E. Pardo, J. Modesto Clemente-Juan, M. Liu-González, S. García-Granada *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 985-1001.

Versatilidad coordinativa de un ligando asimétrico *half-salen* funcionalizado con un grupo dansilo

Rosa Pedrido^{1,2}, Ana M. González-Noya^{1,2}, María J. Romero¹,
Miguel Martínez-Calvo¹, Manuel R. Bermejo¹

¹ Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materiais Moleculares (CIQUS), Campus Vida, Universidade de Santiago de Compostela, 15782, Santiago de Compostela, Spain. rosa.pedrido@usc.es

² Departamento de Química Inorgánica, Facultade de Ciencias, Universidade de Santiago de Compostela, Lugo, 27002, Spain.

Se ha estudiado el comportamiento coordinativo del ligando tipo *half-salen* 5-(dimetilamino)-*N*-(2-hidroxibenciliden)amino)fenil)naftaleno-1-sulfonamida (H₂L) utilizando una metodología electroquímica.[1] Los complejos obtenidos han sido completamente caracterizados tanto en disolución como en estado sólido, incluyendo la determinación de la estructura cristalina del ligando y de los complejos de níquel, cobre, cadmio.

Se han obtenido las estructuras de dos complejos monómeros de níquel con geometrías octaédrica y tetraédrica respectivamente, ambos conteniendo una molécula dianiónica de ligando tridentado [L²⁻]. En el complejo octaédrico el Ni(II) completa su esfera de coordinación con tres moléculas de agua, mientras que en el complejo tetraédrico el ión metálico se coordina a una molécula de dansilamina surgida probablemente de un proceso de hidrólisis del ligando de partida. El complejo de cobre es monómero octaédrico con el ión cobre(II) coordinado a una unidad de ligando [L²⁻] y a una molécula de dmsa a través del átomo de azufre. En el caso de cadmio el complejo es un dímero en el que cada átomo de cadmio está octaédricamente coordinado al sistema [N₂O] de una molécula de ligando dianiónica, al grupo fenoxo de la segunda unidad de ligando actuando como puente y a una molécula de dmsa a través del átomo de azufre.



Figura 1. Estructura de los complejos de níquel [Ni(L)(H₂O)₃]·H₂O·(CH₂CH₃)₂^o (izqda.) y [Ni(L)(ADS)] (drcha.)

La gran variedad estructural de estos complejos ponen de manifiesto la gran versatilidad del ligando dansilado H₂L. Todos los complejos son luminiscentes a temperatura ambiente.

Referencias

[1] M. J. Romero, R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 5115-5117.

Nuevas evidencias de la reducción electroquímica de agua por cinc metal en condiciones suaves

Ana M. González-Noya^{1,2}, Rosa Pedrido^{1,2}, María J. Romero¹,
M. Inés García-Seijo¹, Manuel R. Bermejo¹

¹ Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materiais Moleculares (CIQUS), Campus Vida, Universidade de Santiago de Compostela, 15782, Santiago de Compostela, Spain. ana.gonzalez.noya@usc.es

² Departamento de Química Inorgánica, Facultade de Ciencias, Universidade de Santiago de Compostela, Lugo, 27002, Spain.

La interacción de cinc metal con un ligando tipo *half-salen* (H_2L), utilizando una metodología electroquímica, da lugar como producto mayoritario al complejo trinuclear autoensamblado $[Zn(H_2O)_6][Zn_3(L)_3(\mu_3-O)]$. Este compuesto contiene un anión μ_3 -oxo que ha sido generado *in situ* tras la reducción de una molécula de agua en la celda electroquímica. Dicha procedencia ha sido probada tras realizar la síntesis del complejo de cinc en ausencia de aire y con disolvente seco, condiciones que dan lugar a la formación de un dímero $Zn_2(L)_2$, que rápidamente evoluciona en disolución hasta llegar al clúster trinuclear.[1]

También hemos aislado en forma cristalina un complejo minoritario de fórmula $[Zn_5(L)_4(\mu_3-OH)_2] \cdot 5CH_3CN$. Se trata de un clúster pentanuclear en el que cuatro unidades de ligando dianiónico $[L^{2-}]$ están coordinadas a cinco iones metálicos. El clúster presenta además dos grupos hidroxilo coordinados, lo cual constituye una nueva evidencia de la reducción electroquímica de agua llevada a cabo por cinc metal en condiciones suaves. La formación de este subproducto habría tenido lugar a través de una ruta secundaria en la que participarían dos moléculas del precursor dímero $Zn_2(L)_2$.

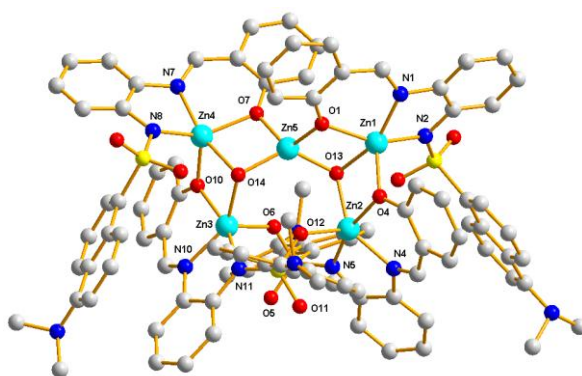
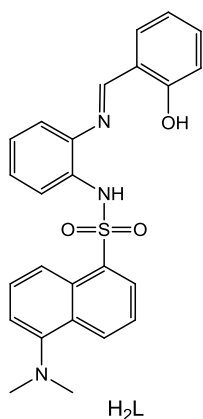


Figura 1. Estructura del clúster $[Zn_5(L)_4(\mu_3-OH)_2] \cdot 5CH_3CN$

Referencias

[1] M. J. Romero, R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 5115-5117.

Síntesis y caracterización de complejos pinza ONS de Pd(II) basados en tiosemicarbazonas funcionalizadas y estudio de su actividad catalítica en la reacción de acoplamiento de Suzuki

E. Bermejo¹, A. Castiñeiras¹, I. García-Santos¹, L. Gómez-Rodríguez¹, I. Rodríguez-González¹

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, alfonso.castineiras@usc.es

El acoplamiento de Suzuki-Miyaura es uno de los métodos más poderosos para sintetizar biarilos asimétricos por acoplamiento cruzado de haluros de arilo, como electrófilos, y compuestos organoborados, como los ácidos arilborónicos, mediante catálisis de paladio (Fig. 1).

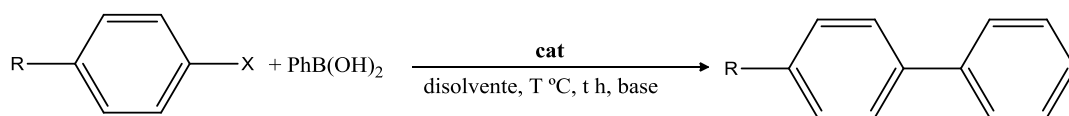


Fig. 1

Se han preparado y caracterizado estructuralmente los complejos de paladio(II) con las tiosemicarbazonas funcionalizadas 5-acetilbarbitúrico-4N-dimetiltiosemicarbazona (H₂Acb4DM), 2-acetilpiridina-N-óxido 4N-etiltiosemicarbazona (HAcp4ELO) y 2-acetilpiridina-N-óxido 4N-feniltiosemicarbazona (HAcp4PLO) y (2Z,N'E)-N'-(4-oxothiazolidin-2-ylidene)pyrazine-2-carbohidrazonamide (Pzotaz) de fórmulas [Pd(Acb4DM)(DMSO)]·DMSO (Fig. 2), [Pd(Acp4ELO)Cl] (Fig. 3) y [Pd(Acp4PLO)Cl] (Fig. 4), respectivamente y [Pd(Pzotaz)Cl]·2DMSO (Fig. 5). Los datos espectroscópicos y cristalográficos indican que, en [Pd(Acb4DM)(DMSO)]

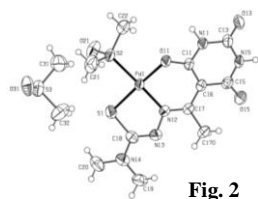


Fig. 2

el ligando está bidesprotonado, mientras que en los complejos [Pd(Acp4ELO)Cl] y [Pd(Acp4PLO)Cl], la tiosemicarbazona se encuentra monodesprotonada, pero en todos los complejos, los ligandos están unidos al metal en un modo de coordinación ONS-tridentado pinza, formando dos anillos de seis y cinco miembros, con una geometría de coordinación alrededor del paladio(II) cuadrado-plana. En [Pd(Pzotaz)Cl], sin embargo,

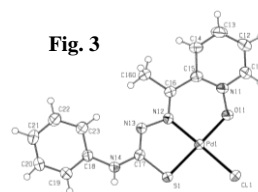


Fig. 3

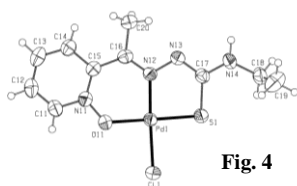


Fig. 4

el ligando monoaniónico se comporta como NNN-tridentado pinza y forma con el paladio dos anillos de cinco miembros, en una geometría igualmente cuadrado-plana. Los complejos son estables en condiciones normales y catalizan eficazmente la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura de haluros de arilo con ácido fenilborónico. La actividad catalítica depende de la naturaleza del haluro, de la presencia de grupos que retiran electrones en el anillo arilo y del tipo de tiosemicarbazona.

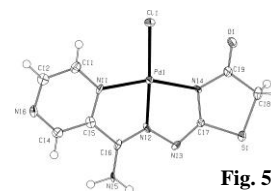


Fig. 5

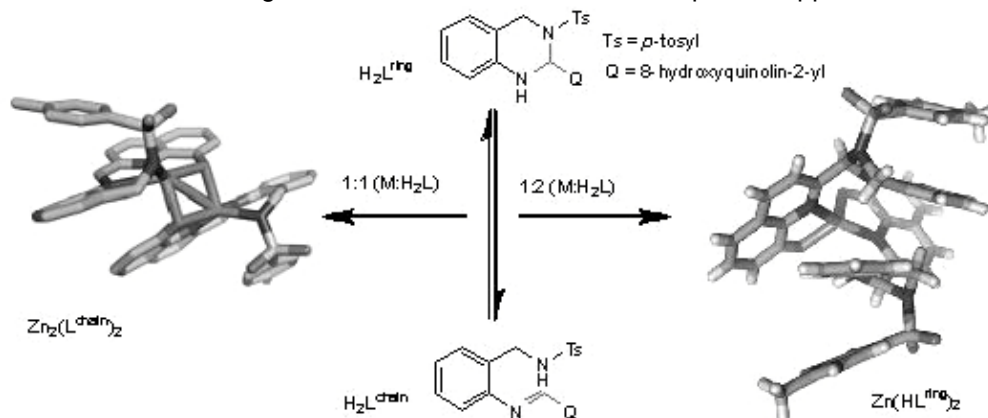
Tuning the Ring-Chain Tautomerism of a 2,3-Disubstituted 1,2,3,4-Tetrahydroquinazoline through ligand stoichiometry

Cristina Portela-García,¹ Luis Martínez-Rodríguez,¹ Jesús Sanmartín-Matalobos,¹ Ana García-Deibe,¹ Matilde Fondo,¹ Concepción González-Bello,² Emilio Lence²

¹ Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain, e-mail: cristina.portela@usc.es.

² Centro Singular de Investigación en Química Biológica y Materiales Moleculares (CIQUS), Universidad de Santiago de Compostela, calle Jenaro de la Fuente s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain.

Ring-chain tautomerism is known to occur in 2- and 3-substituted 1,2,3,4-tetrahydroquinazolines [1], which is the reason because metal complexes of ring tautomers has seldom been described [2], while complexes of chain tautomers are the usual ones [3]. Our previous studies [2a] suggest that the ring-chain equilibrium is controlled by the coordinative requirements of the metal, which provides the sulfonamide *N* atom in an appropriate conformation and promotes an intramolecular cyclisation reaction by activation of the the imine *C* through *N* coordination. In this work we report an approach to controlling



the ring-chain tautomerism of a 2,3-disubstituted 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline ($\text{H}_2\text{L}^{\text{ring}}$) through varying ligand stoichiometry (scheme). We have discovered that by increasing the stoichiometry of the ligand, the course of this reaction can be fundamentally altered to produce a mononuclear complex of the ring tautomer. On the other hand, if the stoichiometry is varied by loss of a ligand, a dinuclear complex of the chain tautomer is obtained. Zn^{2+} stabilises the ring tautomeric form of the ligand in its mononuclear complex. The structural characterisation of $\text{Zn}(\text{HL}^{\text{ring}})_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ shows the O,N-donor behaviour of the ring tautomer. The 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline undergoes a ring-opening reaction upon formation of the phenoxo-bridged dinuclear complex $\text{Zn}_2(\text{L}^{\text{chain}})_2$ in which the chain tautomer is acting as O,N,N,N-donor.

References

- [1] a) A. Göblyös, L. Lázár, F. Fülöp, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 1011–1016; b) J. Sinkkonen, K. N. Zelenin, A. A. Potapov, I. V. Lagoda, V. V. Alekseyev, K. Pihlaja, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 1939–1950.
- [2] a) A. M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, C. González-Bello, E. Lence, C. Portela-García, L. Martínez, M. Fondo, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1278–1293; b) A. Mangia, M. Nardelli, G. Pelizzi, *Acta Cryst.* **1974**, *B* *30*, 487–491.
- [3] a) A. T. Çolak, M. Taş, G. İrez, O. Z. Yeşilel, O. Z. Büyükgüngör, *Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, *633*, 504–508; b) A.T. Colak, G. İrez, H. Mutlu, T. Hokelek, N. Caylak, *J. Coord. Chem.*, **2009**, *62*, 1005–1014.

¿Cualquier Disolvente tipo Éter es Bueno para mi Reacción? Acoplamiento B-C con un Electrófilo Débil en Ausencia de Metales

M. Tarrés,¹ A. Cioran,¹ R. Sillanpää,² C. Viñas,¹ F. Teixidor¹

¹ ICMAB-CSIC, Campus UAB, E-08193, Bellaterra, Spain. mtarres@icmab.es.

² Department of Chemistry, University of Jyväskylä, F-40351, Jyväskylä, Finland.

Los metalacarboranos son compuestos tipo sándwich formados por dos clústeres de boro, carbono e hidrogeno, situados alrededor de un metal central. Estos compuestos son muy estables, pero sus reacciones de sustitución son bastante desconocidas. La *figura 1* muestra la molécula de cobaltabisdicarballuro dioxanato, que se caracteriza por ser una molécula zwitteriónica. El anillo de dioxano reacciona fácilmente en presencia de nucleófilos dando como producto final la apertura del mismo [1].

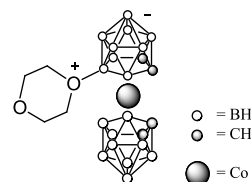


Figura 1

En esta investigación se ha estudiado la influencia de los distintos disolventes éter sobre estos metalacarboranos. Se ha visto que la elección del disolvente es un punto clave para obtener un mejor rendimiento en el transcurso de cualquier reacción. En nuestro caso hemos usado THF, Et₂O, DME, ^tBuMeO y dioxano como disolventes. La *Figura 2* muestra el % molar de las especies obtenidas después de 7 días en contacto con THF.

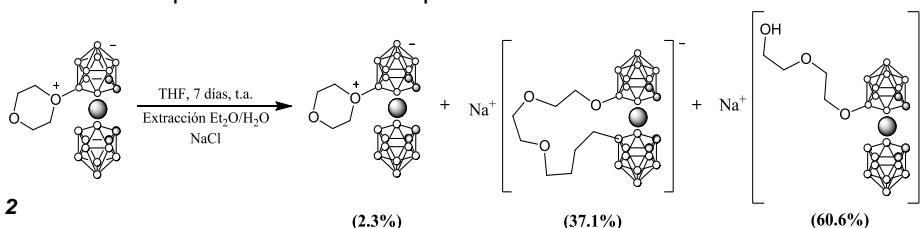


Figura 2

Para la formación de un enlace boro-carbono es necesaria la participación directa de un electrófilo, el cual suele formar un enlace tricéntrico con el vértice B-H, empobreciéndolo en electrones. En este punto se da un reordenamiento de la molécula, en el cual el H asume la carga positiva y se termina generando el enlace B-C [2]. La molécula central de la *Figura 2*, en la que se ha formado un macrociclo, es el primer ejemplo en la literatura en que no se utiliza ningún mediador electrófilo para activar el vértice B-H. Nuestra propuesta mecanística (*Figura 3*) se basa en la apertura del dioxano por una molécula de THF, formándose un nuevo catión oxonio más próximo al otro clúster. Ese mismo catión oxonio es el que actúa como electrófilo indirectamente, activando el boro y permitiendo la formación del enlace B-C, implicando además la formación de un nuevo macrociclo. A pesar de ser termodinámicamente favorable, la cinética es muy lenta.

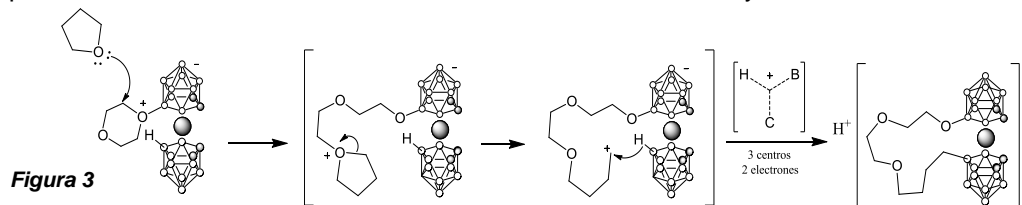


Figura 3

Referencias

- [1] P. Farràs, A. Cioran, V. Sicha, F. Teixidor, B. Stibr, B. Grüner, C. Viñas, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 8210-8219.
[2] I. Rojo, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, C. Viñas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 14720-14721.

Diseño del primer polímero de Mn(II) soluble en agua que contiene ligandos de tipo carboranilcarboxilato

M. Fontanet,^a M. Rodríguez,¹ I. Romero¹, X. Fontrodona¹, F. Teixidor², C. Viñas², N. Aliaga-Alcalde^{3,4}, P. Matějček⁵

¹ Departament de Química i Serveis Tècnics de Recerca, Universitat de Girona, Campus de Montilivi, E-17071 Girona, España, monica.fontanet@udg.edu.

² Institut de Ciència de Materials de Barcelona, Campus UAB, E-08193 Bellaterra, España

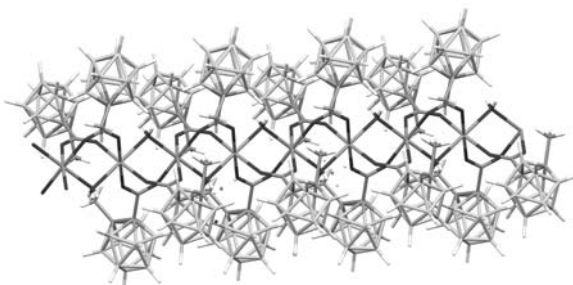
³ Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, E-08028 Barcelona, España

⁴ ICREA Passeig Lluis Companys 23, 08010 Barcelona, España

⁵ Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague, Hlavova 2030, 128 40 Prague 2, Czech Republic

El estudio de complejos metálicos polinucleares de Mn..es hoy en día un tema de gran interés debido a sus importantes aplicaciones, entre las que destaca, su participación en procesos naturales como el que tiene lugar en el fotosistema II [1].

Actualmente, el ensamblaje de complejos en dos o tres dimensiones [2] para generar estructuras supramoleculares (MOF's) está recibiendo considerable atención por su diversidad estructural y química así como por sus aplicaciones, entre las que destacan su uso como sensores, catalizadores y en almacenamiento de gases. La incorporación de boranos en la química supramolecular es de gran interés ya que, se espera que las estructuras resultantes estén influenciadas por los clústeres de boro [3]. La coordinación de estos ligandos a centros metálicos abre una amplia ventana en el diseño de complejos y materiales con nuevas propiedades electrónicas, magnéticas y geométricas y, por tanto, con posibilidades en diferentes campos como la electrónica, la catálisis y la medicina [4].



En este trabajo se presenta el primer ejemplo de un polímero de Mn(II) estable al aire y soluble en agua con el ligando carboranilcarboxilato 1-CH₃-2-COOH-1,2-closo-C₂B₁₀H₁₀ junto con sus propiedades magnéticas y espectroscópicas, así como un amplio estudio de su comportamiento en estado sólido y en disolución. Este constituye el primer ejemplo de un polímero de Mn(II) con core [Mn(μ-H₂O)(μ-O₂CR)₂] que es soluble en agua y que además presenta una composición fundamentalmente inorgánica conservando las propiedades que presentan las moléculas orgánicas.

Referencias

- [1] M-N. Collomb, A.Deronzier. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2025-2046.
 [2] O.K.Farha; A.M.Spokoyko; D.L. Mulfort; M.F. Hawthorne; C.A.Mirkin; J.T.Hupp. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12680-12681.
 [3] H.Jude; H.Disteldorf; S.Fischer; T.Wedge; A.M.Hawkridge; A.M.Arif; M.F.Hawthorne; D.C.Muddiman; P.J.Stang. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12131- 12139.
 [4] a) E.Hao; M.G.H.Vicente. *Chem. Commun.* **2005**, 1306-1308. b) J-Q.Wang; C-X.Ren; L-H.Weng; G-X. Jin. *Chem. Commun.* **2006**, 162. e) V.I.Bregadze; I.B.Sivaev.; S.A.Glazun. *Anti-Cancer Agents Med. Chem.*, **2006**, *6*, 75. c) P.Cigler et al., *J. PNAS* **2005**, *102*, 15394

Fotodegradación de fenol con peróxido de hidrógeno sobre un material híbrido órgano-inorgánico: Hierro (II) hidroxifosfono acetato

Montse Bazaga-García¹, Rosario M. P. Colodrero¹, Pascual Olivera-Pastor¹, Isabel Santacruz¹, Aurelio Cabeza¹ y Miguel A. G. Aranda¹

¹Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Málaga, 29071-Málaga m.bazaga@uma.es

Los recientes avances en las síntesis de MOFs (metal-organic-frameworks) han proporcionado materiales con características estructurales específicas para diferentes tipos de aplicaciones [1]. Los materiales más comunes son los MOF basados en ligandos carboxilatos. Sin embargo, estos compuestos híbridos órgano-inorgánicos no son muy estables en agua por la relativa debilidad del enlace M-O-C. Por ello, se están estudiando MOF basados en otros ligandos como los fosfonatos, que presentan mayor estabilidad química ya que el enlace M-O-P es más fuerte, y que están siendo más investigados [2,3].

Por otro lado, la reacción Fenton es un ejemplo de Proceso Avanzado de Oxidación (AOP) para la destrucción de contaminantes orgánicos. Combinado con irradiación ultravioleta, el proceso se refuerza por reacciones foto-Fenton. Además, el interés en la catálisis heterogénea es creciente ya que se puede recuperar el catalizador. Sin embargo, el número de trabajos de investigación con materiales híbridos metal-fosfonato en estudios de AOPs es reducido y basado principalmente en los derivados del titanio [4].

En esta comunicación se presentará un estudio del comportamiento fotocatalítico de un híbrido órgano-inorgánico: hierro (II) hidroxifosfonoacetato, $\text{Fe}[\text{HO}_3\text{PCH}(\text{OH})\text{CO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Este compuesto híbrido laminar ha sido descrito previamente así como varios derivados de metales divalentes que cristalizan en el mismo tipo de estructura [5]. Se ha elegido el hierro por sus propiedades foto-Fenton y amplia disponibilidad. El ligando hidroxifosfonoacético se ha seleccionado por su estabilidad química, contenido relativo bajo en carbono y por último y no menos importante, su bajo costo. Se ha utilizado la degradación de fenol como un test estándar. Esta sustancia es uno de los contaminantes más estudiados debido a su alta toxicidad y gran presencia en las aguas residuales industriales. Se presentarán datos de actividad fotocatalítica en función de varios parámetros como pH, cantidad de fotocatalizador y tamaño de partícula del catalizador. Se mostrará que la fotocatalisis que se mide tiene una doble componente heterogénea y homogénea ya que la lixiviación parcial del catalizador produce especies de hierro en disolución que ayuda a la fotodegradación del fenol.

Referencias

- [1] *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 673-1268.
- [2] A. Clearfield, K. D. Demadis, *Metal phosphonate Chemistry: from synthesis to applications*; RSC-Publishing, Cambridge, **2012**.
- [3] K. J. Garnon, H. P. Perry, A. Clearfield, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 2, 1034-1054.
- [4] A. Salinaro, N. Serpone, *Pure & Appl. Chem.*, **1999**, 71, 2, 303-320.
- [5] R. M. P. Colodrero, P. Olivera-Pastor, A. Cabeza, M. Papadaki, K. D. Demadis, M. A. G. Aranda, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 761-768.

Compuestos de Mn(III) y Mn(II) con ligandos puente n-RC₆H₄COO. Efecto del grupo R en las propiedades magnéticas y en la actividad catalasa.

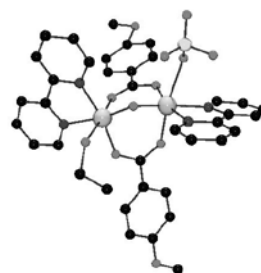
M. Corbella¹, L. Escriche-Tur¹, B. Garcia-Cirera¹, M. Font-Bardia²

¹ Departament de Química Inorgànica, Facultat de Química, Universitat de Barcelona. Av. Diagonal 645, 08028-Barcelona, montse.corbella@qi.ub.es

² Unitat de Difracció de RX. Serveis Científico-Tècnics. Universitat de Barcelona. Solé i Sabarís 1-3. 08028-Barcelona

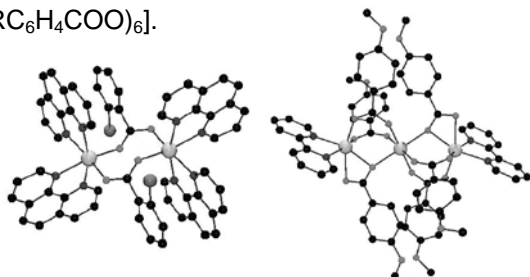
La química del manganeso con ligandos carboxilato es muy versátil y de gran interés en el campo del magnetismo molecular ya que forman fácilmente compuestos polinucleares. Por otro lado, los compuestos de Mn(III) pueden mimetizar el enzima catalasa, responsable de la descomposición del H₂O₂ en H₂O y O₂.

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de cuatro nuevos compuestos dinucleares de Mn(III) del tipo $[\{MnL(NN)\}_2(\mu-O)(\mu-n-RC_6H_4COO)_2](ClO_4)_2$ con R = Br o MeO y NN = phen o bpy, con el grupo R en posición *orto* o *para* (n = 2, 4), siendo L = H₂O, EtOH o ClO₄. El estudio de sus propiedades magnéticas pone de manifiesto que pueden presentar una interacción ferromagnética (S = 4) o antiferromagnética (S = 0). Se analiza el efecto de los parámetros estructurales y del grupo R en la magnitud y tipo de interacción.



*Catión dinuclear de Mn(III)
con L = EtOH y ClO₄*

Todos estos compuestos catalizan la reacción de descomposición del H₂O₂ en H₂O y O₂, obteniéndose, al final de la reacción, dos tipos de compuestos de Mn(II): dinucleares iónicos $[\{Mn(NN)_2\}_2(\mu-n-RC_6H_4COO)_2](ClO_4)_2$ y trinucleares neutros $[Mn_3(NN)_2(\mu-n-RC_6H_4COO)_6]$.



Compuestos de Mn(II) obtenidos

Se ha estudiado el comportamiento magnético de estos compuestos observándose, en todos los casos, una interacción antiferromagnética. La espectroscopia RSE a baja temperatura resulta muy útil en la determinación del compuesto de Mn(II) obtenido.

Con el objetivo de determinar la eficacia catalítica de los compuestos de Mn(III) se mide el volumen de oxígeno liberado durante la reacción con el H₂O₂. Se analiza el efecto del grupo R y de los parámetros estructurales en la velocidad de reacción y en el porcentaje de descomposición del peróxido de hidrógeno.

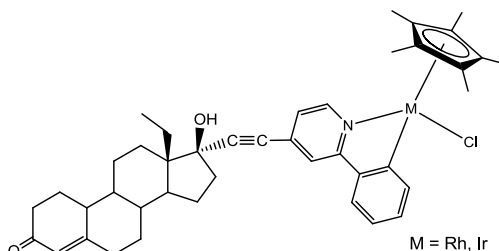
Nuevos C,N-quelato complejos antitumorales de rodio(III) e iridio(III) con un fragmento lipofílico derivado de levonorgestrel

José Ruiz, Venancio Rodríguez, Natalia Cutillas, Arturo Espinosa y Ana María Zamora

Universidad de Murcia, Dpto. de Química Inorgánica, Campus de Excelencia Internacional Regional "Campus Mare Nostrum", Instituto Murciano de Investigación Biosanitaria (IMIB), E-30071 Murcia, Spain, jruiz@um.es

Uno de los principales objetivos en el campo de las drogas antitumorales inorgánicas u organometálicas es superar las dos grandes limitaciones del cisplatino, como son la pobre selectividad y la elevada resistencia intrínseca o adquirida. Por esta razón se está explorando el uso de compuestos antitumorales basados en otros metales [1,2].

Por otro lado, es deseable dirigir las drogas hacia órganos o tumores específicos con el fin de disminuir los efectos secundarios o aumentar el espectro de actividad, como consecuencia de un reparto más efectivo de dichas drogas hacia las dianas deseadas. Entre los vectores de reparto estudiados cabe destacar las hormonas sexuales estrógenas (ER) o andrógenas (AR), dada la sobreexpresión de receptores ER y AR que se produce en diversos tumores. Tal es así, que se han incorporado numerosos estrógenos naturales o sintéticos a diferentes fragmentos organometálicos o de coordinación [3,4].



En este trabajo se describe la síntesis y caracterización de nuevos complejos no convencionales de rodio(III) e iridio(III) del tipo $[M(\eta^5-C_5Me_5)Cl(LEV-ppy)]$ ($M = Rh, Ir$) que contienen un fragmento lipofílico derivado de levonorgestrel.

Se ha estudiado la actividad antiproliferativa *in vitro* de estos complejos en líneas tumorales representativas de ovario (A2780 y A2780cisR) y mama (T47D) a 48 h de incubación, observando mejores valores de IC_{50} que el cisplatino tanto en A2780cisR como T47D, mientras que el ligando LEV-ppy presenta valores por encima de 100.

Agradecimientos. Fundación Séneca-CARM (P. 08666/PI/08) y Secretaría de Estado de Investigación, Desarrollo e Innovación (Ministerio de Economía y Competitividad) y FEDER (SAF2011-26611).

Referencias

- [1] A.K. Renfrew, R. Scopelliti, P.J. Dyson, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 2239.
- [2] Z. Liu, L. Salassa, A. Habtemariam, A.M. Pizarro, G.J. Clarkson, P.J. Sadler, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 5777.
- [3] J. Ruiz, V. Rodríguez, N. Cutillas, A. Espinosa, M.J. Hannon, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 9164.
- [4] M. Huxley, C. Sánchez-Cano, M.J. Browning, C. Navarro-Ranninger, A.G. Quiroga, A. Rodger, M.J. Hannon, *Dalton Trans.*, **2010**, 11353.

Síntesis y estudio citotóxico de nuevos complejos C,N-ciclometalados de platino(II) con fosfinas fluoradas

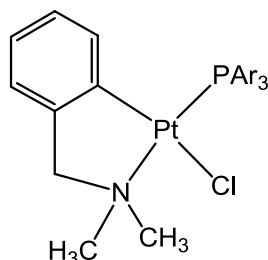
N. Cutillas,^a V. Rodríguez,^a A. Martínez,^a C. Janiak,^b y J. Ruiz

^aUniversity of Murcia, Department of Inorganic Chemistry, Regional Campus of International Excellence "Campus Mare Nostrum", Institute for Bio-health Research of Murcia (IMIB), E-30071 Murcia, Spain, +34 868887463, cutillas@um.es

^bInstitut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf, Germany

Cisplatino es uno de los agentes quimioterapéuticos más efectivos que existen frente a una amplia variedad de tumores sólidos y cuyo mecanismo de acción implica la formación de aductos con fragmentos GpG intracatenarios del ADN nuclear. Sin embargo, la quimioterapia basada en esta droga presenta una serie de inconvenientes entre los que se encuentra la resistencia adquirida que desarrollan algunos tumores y la toxicidad acumulativa e irreversible en tejidos sanos.[1]

Con el fin de obtener drogas más potentes y selectivas en los últimos años se han sintetizado números complejos de platino diseñados para interactuar con el ADN con un modo de acción diferente a cisDDP. En este campo, previamente, hemos descrito diversos complejos de platino organometálicos activos frente a líneas tumorales humanas resistentes al fármaco mencionado.[2,3].



Ar = 4-F-C₆H₄; 4-CF₃-C₆H₄; 3,5-(CF₃)₂-C₆H₃

El objetivo de este trabajo ha sido la síntesis y evaluación de nuevos compuestos ciclometalados de platino(II) con trifenilfosfinas fluoradas dada la baja toxicidad y la buena actividad biológica que presentan los compuestos fluorosustituidos.[4]

La actividad citotóxica de los nuevos complejos se ha evaluado frente a las líneas humanas T47D (cáncer de mama resistente a cisplatino), A2780 (carcinoma de ovario, sensible a cisplatino) y A2780cis (carcinoma de ovario, resistencia adquirida a cisplatino)

Agradecimientos. Fundación Séneca-CARM (P. 08666/PI/08) y Secretaría de Estado de Investigación, Desarrollo e Innovación (Ministerio de Economía y Competitividad) y FEDER (SAF2011-26611).

Referencias

- [1] D. Miljkovic, J.M. Poljarevcic, F. Petkovic, J. Blazevski, M. Momcilovic, I. Nikolic, T. Saksida, S. Stosic-Grujicic, S. Grguric-Sipka, T.J. Sabo, *Eur. J. Med. Chem.* **2012**; *47*, 194.
- [2] J. Ruiz, V. Rodríguez, N. Cutillas, A. Espinosa y M.J. Hannon, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 9171.
- [3] J. Ruiz, V. Rodríguez, C. de Haro, A. Espinosa, J. Pérez, C. Janiak, *Dalton Trans.*, **2010**; *39*, 3290.
- [4] B.A. Song, S. Yang y H.M. Zhong, *J. Fluorine Chem.*, **2005**, *126*, 87.

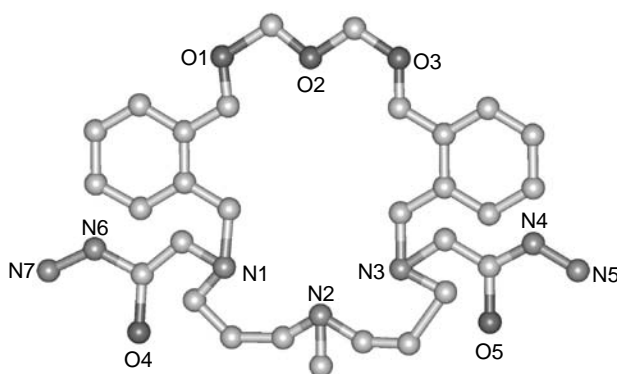
Complejos metálicos derivados de un nuevo receptor oxaaza macrocíclico funcionalizado con *pendant-arms*

Verónica García, Anxela Aldrey, Rufina Bastida, Alejandro Macías.

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, Avda. de las Ciencias s/n 15782, Santiago de Compostela, España, e-mail: veronica.garcia.gonzalez@usc.es

En los últimos años, el estudio de la química de coordinación de ligandos macrocíclicos se ha convertido en objeto de importantes investigaciones. Disciplinas tales como la bioinorgánica, catálisis, hidrometalurgia, radio inmunoterapia [1], etc., han experimentado un considerable estímulo debido al empleo de este tipo de ligandos.

Con el fin de analizar la capacidad coordinativa del nuevo receptor macrocíclico funcionalizado con grupos hidrazina se realizaron las correspondientes reacciones de complejación, mediante la síntesis directa con nitratos de diversos iones metálicos (Cu, Co, Ni y Zn). Por espectroscopia uv-visible se estudió la interacción con los iones metálicos en disolución. Todos los compuestos se caracterizaron adecuadamente por diversas técnicas analíticas y espectroscópicas.



Referencias

[1] Gale P. A., Quesada R., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 3219-3244.

Fosfatos y fosfonatos de hierro mesoporosos de alta superficie: su aplicación en la adsorción de arsénico en medio acuoso

A. Moragues,¹ J. El Haskouri^{1,2}, C. Guillem¹, A. Beltrán¹, F. Plazaola³, A. Mauri-Aucejo⁴, S. Murcia-Mascaros¹, D. Beltrán¹, P. Amorós^{1*}

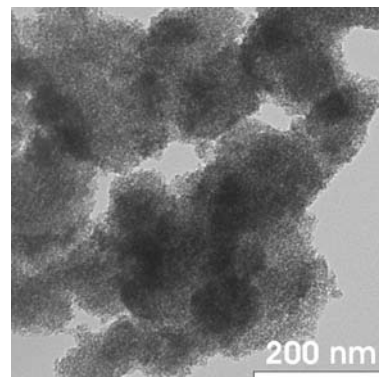
¹ Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València (ICMUV), P.O. Box 22085, 46071-Valencia, Spain. E mail: pedro.amoros@uv.es

² Fundació General de la Universitat de València, P.O. Box 22085, 46071-Valencia, Spain.

³ Departamento de Electricidad y Electrónica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco/EHU, P.O. Box 644, 48080 Bilbao, Spain

⁴ Departament de Química Analítica. Facultat de Química. Universitat de València. Dr Moliner 50, 46100 Burjassot, València, Spain

Los fosfatos y fosfonatos de metales de transición (micro o mesoporosos) presentan una gran variedad de aplicaciones en áreas como medio ambiente, energía, detección y catálisis [1]. Debido a ello, el interés suscitado por la química de estos sólidos a finales de la década de 1980, que puede considerarse como una ramificación natural de la típica de zeolitas y ALPOS [2], mantiene su vigencia en la actualidad [3]. Así, el uso de micelas de surfactante como agentes plantilla, que ha permitido preparar una diversidad de materiales no-silíceos mesoporosos, ha resultado provechoso en el caso de algunos fosfatos de metales de transición (principalmente Ti y Zr). En la preparación de los materiales de hierro se habían utilizado hasta la fecha surfactantes aniónicos. Hemos sintetizado por primera vez fosfatos y fosfonatos de hierro mesoporosos empleando surfactantes catiónicos como agentes directores estructurales. La vía de síntesis se inscribe en la estrategia general conocida como "Método de los Atranos" (se usan ferratranos como precursores hidrolíticos) [4]. Esta estrategia permite obtener fosfatos de elevada área superficial (> 400 m²/g) con una distribución unimodal (ca. 2nm) de los mesoporos. De forma análoga, los grupos fosfato pueden ser reemplazados parcialmente por entidades híbridas de tipo fosfonato terminal (R-PO₃) o puente (O₃P-R-PO₃). A su vez, la incorporación de éstas permite incluir grupos funcionales nuevos en los materiales híbridos.



Es bien conocido el uso de óxidos y fosfatos de hierro como adsorbentes de arsénico [5]. En este aspecto, la alta superficie y porosidad (accesibilidad) de los sólidos preparados por la vía de los atranos es un factor clave para entender las mejoras observadas en la adsorción tanto de especies de As(III) como As(V) (se han alcanzado valores promedio alrededor de 40-50 mg de As/g de material).

Referencias

[1] T-Y. Ma, Z-Y. Yuan, *ChemSusChem*, **2011**, *4*, 1407-1419.

[2] A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 3268-3292.

[3] K. J. Gagnon, H. P. Perry, A. Clearfield, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1034-1054.

[4] S. Cabrera, J. El Haskouri, C. Guillem, J. Latorre, A. Beltrán, D. Beltrán, M. D. Marcos, P. Amorós, *Sol. Stat. Sci.*, **2000**, *2*, 405-420.

[5] D. Mohan, C. U. Pittman Jr., *J. Hazard. Mater.*, **2007**, *142*, 1-53.

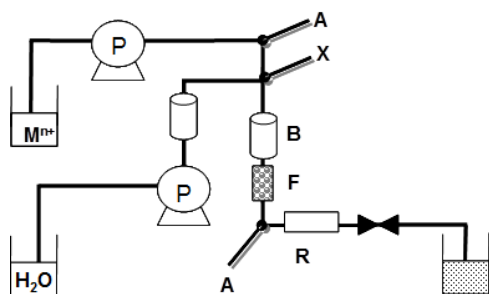
Obtención de nanopartículas de oxo/hidróxido de Mn en agua supercrítica

Y. Ruiz, I. Álvarez-Serrano, M.L. López, C. Pico, M.L. Veiga.

Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid (Spain)

E-mail: marisal@quim.ucm.es

Varios óxidos y oxihidróxidos de manganeso, sobre todo en forma de nanoestructuras, atraen una gran atención debido a sus potenciales aplicaciones en catálisis, almacenamiento de energía, sensores de almacenamiento de datos magnéticos y aplicaciones biomédicas. Por otro lado, además de sus interesantes propiedades, son abundantes en la naturaleza, tienen bajo costo y son medioambientalmente compatibles. En particular el Mn_3O_4 es un catalizador barato y efectivo en las reacciones de oxidación de NO_x y CO , por lo que proporciona un método útil para controlar la polución de aire, además se utiliza en la síntesis de los materiales magnéticos blandos como es la ferrita de manganeso y zinc [1]. Por otro lado, el $MnOOH$ es un precursor importantísimo para la preparación de los óxidos mixtos de Li-Mn que se utilizan como electrodos en las baterías de ion Li [2]. La preparación de materiales por rutas de síntesis alternativas que permitan la obtención de partículas a escala manométrica es un reto en el estudio de las propiedades físicas y químicas de las cerámicas nanoestructuradas, ya que éstas dependen fundamentalmente del tamaño y morfología de las partículas. Para la obtención de estas nanopartículas, se suelen utilizar procesos de síntesis hidrotermal [3]. En los últimos años uno de los métodos más prometedores es la síntesis en fluidos supercríticos. En nuestro caso, la importancia de este método como herramienta para la obtención de una gran variedad de materiales deriva de que se utiliza agua como medio de reacción, por lo que son reacciones muy aceptables desde el punto de vista medioambiental. Por otra parte, se trata de síntesis en continuo y esto permite la producción de varias decenas de gramo por hora, y el proceso es escalable a nivel industrial. Las dos características más importantes de esta técnica son el control del tamaño de partícula obtenido y su morfología. El esquema del aparato utilizado en la síntesis hidrotermal utilizando H_2O en condiciones supercríticas se indica en la figura.



A: Pressure sensor F: Filter (2 μm) P: Pumps R: Refrigerator

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la preparación de diferentes oxocompuestos de Mn. Se establecen las condiciones de síntesis más adecuadas para $Mn(OH)_2$, $MnOOH$, y Mn_3O_4 . En todos los casos se parte de disoluciones de acetato de manganeso(II), teniendo en cuenta variables como la concentración, temperatura de trabajo y velocidad a la que pasa la disolución por el reactor.

Agradecimientos

Agradecemos la financiación del MICINN (MAT2010-20117).

Referencias

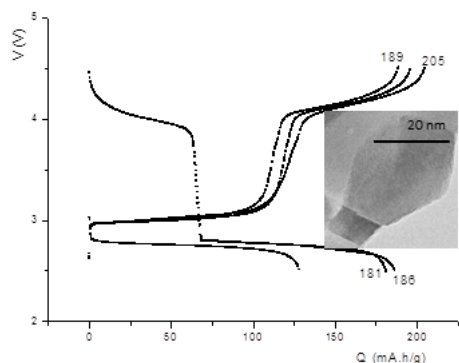
- [1] F. Li, J. Wua, Q. Qina, Z. Li, X. Huang, *J. Alloys and Comp.*, **2010**,492, 339–346
- [2] H. Zhang , C. Liang , Z. Tian , G. Wang and W. Cai, *CrystEngComm*, **2011**, 13, 1063-1066
- [3] T. Adschiri , K. Arai , in *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering* , (Ed: Y.-P. Sun), Marcel Dekker Inc. , New York **2002** , pp. 311 – 325.

Optimización de espinelas de Li-Fe-Mn como cátodos para baterías de estado sólido

A. Mas, I. Álvarez -Serrano, M.L. López, C. Pico, M.L. Veiga.

Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid (Spain)
E-mail: marisal@quim.ucm.es

La obtención de energía limpia y económica es uno de los grandes retos a los que se enfrenta la comunidad científica, y la investigación dentro de este campo se dirige hacia la síntesis y caracterización de nuevos materiales útiles para la producción de dispositivos que permitan la transformación, almacenamiento y optimización de esta energía. Un gran número de óxidos mixtos y, en particular aquellos con estructura espinela -que pueden ser utilizados como cátodos para las baterías de Li-, son una de las soluciones para cumplir con los requerimientos de almacenamiento de energía y que contribuyen a reducir el calentamiento global. Estos dispositivos probablemente competirán con las baterías de NiMH para su utilización en los vehículos eléctricos [1], y también con las baterías de ácido-plomo para el almacenamiento de la energía solar (celdas fotovoltaicas). Para estas aplicaciones, así como para su utilización en dispositivos electrónicos portátiles, es esencial mejorar la densidad de corriente de las baterías de Li. Además, cada vez hay una mayor demanda en microelectrónica lo que conlleva la miniaturización de estas baterías, lo que se consigue intentando que la cantidad de material activo necesario (en nuestro caso del material catódico) sea cada vez menor. Para ello se establecen nuevas rutas de síntesis que permitan obtener nanopartículas o partículas de formas definidas en las que se aumenta bastante la relación superficie/volumen [2]. En este sentido, la espinela LiMn_2O_4 y muchos otros derivados han generado un gran interés como cátodos para baterías de ion Li debido a su bajo coste, fácil preparación y baja toxicidad. Sin embargo, estos cátodos tienen una gran pérdida de capacidad cuando son sometidos a sucesivos ciclos.



En este trabajo presentamos los resultados obtenidos en el compuesto $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$, en el que existe Mn(III) y Mn(IV); y dos miembros de la disolución sólida $\text{Li}_{(4-x)/3}\text{Mn}_{(5-2x)/3}\text{Fe}_x\text{O}_4$, $x=0.5$ y 0.7 , en los que el Mn se encuentra en estado de oxidación IV. Se ha conseguido aislar estas fases a temperaturas relativamente bajas, 400°C , por lo que un completo estudio de caracterización estructural y microestructural de los derivados sometidos a diferentes tratamientos térmicos nos permite relacionar parámetros como el tamaño de las partículas,

ocupación de cationes Fe/Mn/Li en las posiciones octaédricas y tetraédricas y el estado de oxidación del Mn con las características electroquímicas de las baterías cicladas, utilizando Li metal como ánodo y el material obtenido como cátodo. En la figura se representa el voltaje frente a la capacidad específica para el derivado $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$, obteniéndose valores de capacidad en torno a 180 mAh/g y una buena ciclabilidad.

Agradecimientos: Agradecemos la financiación del MICINN (MAT2010-20117). A. M. agradece la beca de colaboración UCM.

Referencias

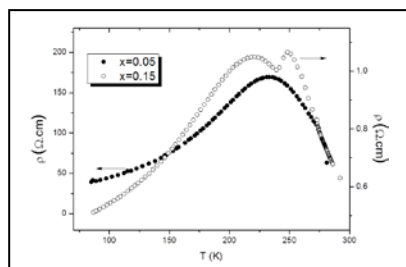
- [1] J. S. Lee, S. T. Kim, R. Cao, N. S. Choi, M. Liu, K. T. Lee, J. Cho, *Adv. Energy Mater.* **2011**, 1, 34.
[2] J. F. M. Oudenhoven, L. Baggetto, P. H. L. Notten, *Adv. Energy Mater.* **2011**, 1, 10.

Manganitas de Te en la subred A: comportamiento electrónico

S. Muñoz, D. Alonso-Domínguez, I. Álvarez-Serrano, M.L. López, C.Pico, M.L. Veiga.

Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid (Spain)E-mail: marisal@quim.ucm.es

Las perovskitas LnMnO_3 dopadas con diferentes cationes, son probablemente los compuestos más estudiados dentro del campo de la química del estado sólido, debido a que presentan una gran variedad de propiedades físicas. Las manganitas $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$), presentan magnetoresistencia colosal (CMR); en ellos aparece una transición metal-aislante (M-A) y una transición magnética ferro-paramagnética. Estas propiedades se interpretan por un mecanismo de doble intercambio en donde es imprescindible la existencia de los cationes $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$. Por otro lado, factores como la simetría del sistema, la proporción $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ y la inclinación de los octaedros parecen jugar un papel fundamental [1]. Más recientemente, el descubrimiento de la existencia de multiferroicidad en el compuesto BiMnO_3 ha originado un gran número de estudios [2] no sólo en esta fase, sino también en los derivados dopados con un catión divalente. Éstas no son MR, y sólo se han descrito interesantes fenómenos de orden de carga y orbital que parecen



estar inducidos por el par solitario del catión Bi^{3+} . Por otro lado, los compuestos en los que $\text{A} = \text{Ce}^{4+}$ y Zr^{4+} , también son MR, por lo que en estos casos el doble intercambio se da cuando están presentes Mn^{3+} y Mn^{2+} . El sistema $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ resulta muy interesante, ya que se combina la existencia de Mn^{3+} y Mn^{2+} y el par solitario del Te^{4+} ; en este tipo de compuestos también se observan transiciones M-A y

FM-PM, con temperaturas de transición próximas a temperatura ambiente [3]. Por otro lado, características similares se han descrito en el sistema $\text{LaTe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, en donde parte de Mn es sustituido por Te [4]. En este trabajo se han utilizado varios métodos de síntesis para obtener algunos miembros de las disoluciones sólidas $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ y $\text{LaTe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$. Se presenta la caracterización estructural y microestructural, así como la influencia de los diferentes métodos de síntesis en la obtención de fases puras. Finalmente se realiza un estudio comparativo de las propiedades magnéticas y eléctricas, interpretando los resultados obtenidos en función de parámetros tales como estado de oxidación del Mn, simetría de los compuestos obtenidos, etc... En la figura se muestra la transición M-A para dos fases. También se han preparado y caracterizado algunas fases de estos sistemas dopadas con neodimio, con objeto de estudiar cómo afecta la introducción de un catión paramagnético, de elevado momento magnético, en la subred A de estas perovskitas.

Agradecimientos: Agradecemos la financiación del MICINN (MAT2010-20117). D. A. agradece la beca predoctoral al CEI Moncloa.

Referencias

- [1] "Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese oxides; C.N.R. Rao & B. Raveau, World Sci. Pub. Co. Pte. Ltd., 1998.
- [2] C.G. Zhong, J. H. Fang and Q. Jiang *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, 16, 9059
- [3] Y. L. Zhu, X. L. Ma, D. X. Li, H. B. Lu, Z. H. Chen, G. Z. Yang, *physica. Status Solidi (a)*, **2003**, 199(2), 233.
- [4] G.T. Tan, Z. H. Chen, X. Z. Zhang, *Sci China Ser G-Phys Mech Astron*, **2009**, 52(7), 987-992.

Influencia del método de síntesis en las propiedades del $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$

E. Cerdeiras¹, X. Vendrell¹, L. Mestres¹

¹ Grup de Química de l'Estat Sòlid, Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona, Espanya, elena.cerdeiras@ub.edu

Dentro del campo de las cerámicas piezoeléctricas, los materiales basados en el $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) son ampliamente conocidos debido a sus excelentes propiedades, tanto piezoeléctricas como electromecánicas [1,2]. Debido a la alta toxicidad del plomo y por razones medioambientales, en la actualidad las investigaciones se centran en la búsqueda de nuevos materiales libres de este elemento [3,4].

En este sentido, la solución sólida entre el titanato de bismuto y sodio $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT) y el titanato de bario BaTiO_3 (BT) es considerada como uno de los materiales libres de plomo más prometedores. Este sistema $1-x(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ (BNT-BT) presenta una transición de fase morfotrópica (MPB) entre las fases romboédrica-tetragonal, similar a la observada en el PZT, donde los materiales presentan mejores propiedades piezoeléctricas y un campo coercitivo reducido [5].

El método cerámico o reacción en estado sólido es uno de los métodos más utilizados en la preparación de cerámicas basadas en el BNT [6,7]. No obstante, las elevadas temperaturas que se requieren, tienden a causar la volatilización de algunos elementos [8]. Para soslayar este problema, se recurre a la síntesis sol-gel. En comparación, este método presenta ventajas tales como una estequiometría precisa y una temperatura de cristalización menor, ya que la mezcla de precursores líquidos favorece una elevada homogeneización a nivel molecular y el proceso de difusión requiere menor energía. Por lo tanto, permite trabajar a temperaturas más bajas disminuyendo así la pérdida de especies volátiles.

En este trabajo, se ha llevado a cabo un estudio comparativo de las propiedades estructurales, morfológicas y eléctricas de cerámicas basadas en el BNT-BT obtenidas por reacción en estado sólido y por sol-gel.

Referencias

- [1] E. Sawaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1953**, 8, 615-629.
- [2] T. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, 35, 5104-5108.
- [3] M.D. Maeder, D. Damjanovic, N. Setter, *J. Electroceram.*, **2004**, 13, 385-392.
- [4] T. Takenaka, H. Nagata, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2005**, 25, 2693-2700.
- [5] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **1991**, 30, 2236-2239.
- [6] T. Takenaka, T. Okuda, K. Takegahara, *Ferroelectrics*, **1997**, 196, 175-178.
- [7] H. Nagata, N. Koizumi, T. Takenaka, *Key Eng. Mater.*, **1999**, 169, 37-40.
- [8] R. Z. Zuo, S. Su, Y. Wu, J. Fu, M. Wang, L. T. Li, *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, 110, 311-315.

Estabilidad de perovskitas dobles derivadas del $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ como materiales de ánodo para pilas de combustible de óxidos sólidos.

L. Dos Santos-Gómez¹, L. León-Reina², D. Marrero-López³, E. Ramírez Losilla¹

¹ Departamento Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Campus de Teatinos s/n, Universidad de Málaga, 29071 Málaga.

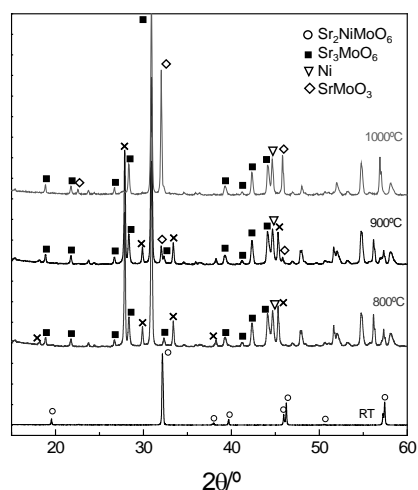
² Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación, Boulevard Louis Pasteur 33, Campus de Teatinos s/n, Universidad de Málaga, 29071 Málaga.

³ Departamento Física Aplicada I, Laboratorio de Materiales y Superficie (Unidad asociada al CSIC), Campus de Teatinos s/n, Universidad de Málaga, 29071 Málaga.

Recientemente se han estudiado perovskitas dobles de composición $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ (M=Mg, Ni and Co) and $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{6-\delta}$ como posibles materiales de ánodo para la oxidación directa de hidrocarburos en pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFCs) [1-2]. Sin embargo, no se conoce la estabilidad de estos materiales en las condiciones reductoras del ánodo, ni tampoco la posible carbonatación de los mismos al ser expuestos a una atmósfera rica en CO_2 .

Otro aspecto importante a tener en cuenta durante el diseño de una SOFC es la compatibilidad química entre los materiales de electrodo y el electrolito. La reacción entre ambos materiales puede formar productos de reacción en la interfaz que los separa y en consecuencia producir una pérdida de eficiencia de la pila. En el presente trabajo se ha investigado mediante difracción de rayos-X la compatibilidad química entre estos materiales y los electrolitos más comúnmente utilizados en la construcción de SOFC, p.e. $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ y $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ (LSGM), después de calentar la mezcla de los polvos cerámicos entre 800 y 1200°C durante 24 horas. Todos los materiales mostraron una alta reactividad con la zirconia incluso a baja temperatura (800°C) dando lugar a la formación de SrMoO_4 y SrZrO_3 como principales productos de reacción. Las perovskitas dobles $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ y $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ son también inestables en atmósfera de hidrógeno y se carbonatan al ser expuestas en una atmósfera CO_2 en el rango típico de temperaturas de operación de estos materiales (600-800°C).

Por último, y para comparar sus rendimientos, se ha determinado la resistencia de polarización de las dobles perovskitas con el electrolito LSGM mediante espectroscopía de impedancia compleja examinándose por microscopía electrónica de barrido la microestructura de los electrodos.



Difractogramas de la fase $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ después de reducir en 5% H_2 -Ar entre 800 y 1000°C

Referencias

[1] Y. H. Huang, R. I. Dass, Z. L. Xing, J. B. Goodenough, *Science*, 2006 312, 254-257.

[2] D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J. C. Ruiz-Morales, M. Gabás, P. Núñez, M. A. G. Aranda, J. R. Ramos-Barrado, *Solid State Ionics*, 2010, 180, 672-1682

Horno láser para procesamiento de materiales cerámicos y vidrios*

V. V. Lennikov, I. de Francisco, L. C. Estepa, G. F. de la Fuente

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (CSIC-Universidad de Zaragoza), C/ María de Luna 3, E-50018, Zaragoza, lennikov@unizar.es

La síntesis y el procesamiento de materiales inorgánicos requieren necesariamente de un tratamiento térmico a temperaturas elevadas. Los sistemas convencionales de tratamiento están basados en hornos eléctricos o de combustión (de gas natural, por ejemplo) que permiten alcanzar temperaturas próximas a los 1350 °C, y en casos extremos los 1500 °C. Para alcanzar temperaturas mas elevadas se hace uso de hornos de arco eléctrico, generadores de plasma, irradiación láser o solar, etc.. Con éstos se alcanzan temperaturas muy elevadas, pero su uso presenta diversos problemas. Por una parte, la dificultad que supone encontrar materiales de soporte altamente refractarios y que no reaccionen con las fases objeto de síntesis; por otra, el estrés mecánico asociado a los elevados gradientes de temperatura que sufren los materiales irradiados. Esto último puede desembocar en la aparición de grietas y otros defectos en el material procesado. La resolución de estos problemas se plantea combinando la irradiación láser con el aporte de calor externo de un horno convencional, tal y como se ha desarrollado recientemente en nuestro grupo [1].

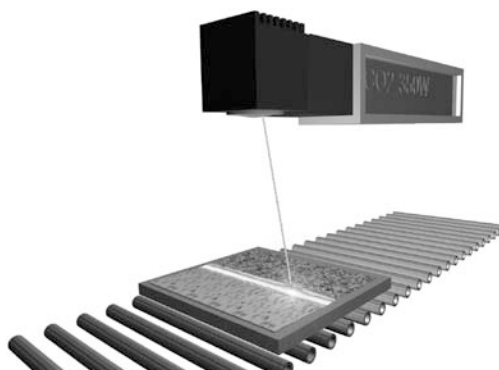
Esta técnica permite realizar tratamientos en continuo, en el interior de un horno convencional de rodillos, y simultaneamente irradiar la muestra con láser en el interior del horno. El resultado es un material recubierto con una capa recristalizada a temperaturas muy elevadas. Aunque el calentamiento intenso y localizado por láser induce importantes gradientes térmicos en el material irradiado, la aparición de grietas se evita realizando el proceso a temperaturas relativamente bajas (450-900 °C).

Utilizando el horno láser desarrollado en el ICMA se han preparado recubrimientos cerámicos compuestos [2,3], modificaciones de superficies a temperaturas extremas [4, 5] y se han desarrollo procesos industriales de fabricación de cerámicas y vidrios que permiten un ahorro de energía y una reducción de emisiones de CO₂ significativos.

*Trabajo financiado por el proyecto europeo LIFE09 ENV/ES/000435 LASERFIRING.

Referencias

- [1] L. C. Estepa and X. F. de la Fuente, Continuous Furnace with Coupled LASER for the Surface Treatment of Materials, Patent Application WO **2007**/101900 A1.
- [2] V. V. Lennikov, J. M. Pedra, J. J. Gómez, G. F. de la Fuente, J. B. Carda, Solid State Sciences, **2007**, 9, 404-409.
- [3] I. de Francisco, V. V. Lennikov, J.A. Bea, A. Vegas, J. B. Carda and G. F. de la Fuente, Journal of Solid State Sciences, **2011**, 13, 1813-1819.
- [4] F. Gutiérrez Mora, A. Domínguez Rodríguez, V.V. Lennikov, G.F de la Fuente, **2010**, 423, 41-46.
- [5] J. Gorauskis, V. Lennikov, G.F. de la Fuente, R.I. Merino, **2011**, 31, 1251-1256.



ESTRUCTURA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE COMPUESTOS DINUCLEARES DE Ni(II) CON LIGANDOS MULTITÓPICOS DE TIPO N₃O₄ Y ACETATO PUENTE.

I. Oyarzabal,¹ J. M. Seco,¹ L. Botana,¹ M. Barquín,¹ J. Ruiz,² A. Rodríguez-Diéguez,² A. Mota² y E. Colacio²

¹ [1] Depto. De Química Aplicada, Facultad de C. Químicas, UPV/EHU. Pº Manuel Lardizabal nº 3. 20018 Donostia-San Sebastián. josemanuel.seco@ehu.es

² Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada. Av. Fuentenueva s/n, 18071 Granada.

Aunque se han preparado y caracterizado magneto-estructuralmente un gran número de complejos polinucleares de metales de transición, solo una pequeña parte de ellos presenta interacción ferromagnética entre los iones metálicos. La preparación y estudio de este tipo de compuestos continúa despertando bastante interés, no solo por su escasez relativa, sino porque la interacción ferromagnética conduce a estados fundamentales de alto espín, que es uno de los requisitos más importantes, junto a la presencia de anisotropía axial negativa, para que un cluster o una cadena de iones de metales de transición muestre propiedades de molécula imán¹ o cadena imán.² Estos sistemas tienen potenciales aplicaciones en el almacenamiento de información y en computación cuántica. Las estrategias más comunes que se siguen para obtener interacciones ferromagnéticas son: (i) el uso de orbitales ortogonales (ii) la polarización de espín (iii) doble-canje (iv) interacciones cruzadas y (v) contra-complementaridad de los ligandos puente que une los iones metálicos.³ Así, cuando existen diferentes ligandos puente entre dos iones metálicos, pueden compensar sus efectos, dando lugar a una pequeña diferencia de energía entre los orbitales magnéticos que contienen los electrones desapareados y, por tanto, a interacciones ferromagnéticas o antiferromagnéticas débiles.

En esta comunicación, presentamos el estudio magneto-estructural y teórico por DFT de tres nuevos ejemplos de complejos dinucleares de Ni(II) con grupos puente de tipo carboxilato, [Ni(□-L)(CH₃COO)Ni(H₂O)₂]NO₃ (**1**) [Ni(□-L)(9-AN)Ni(H₂O)(CH₃OH)] NO₃ (**2**) (9-AN = 9-antracencarboxilato), [Ni(□-L)(BzO)Ni(H₂O)(CH₃OH)] NO₃ (**3**) (BzO = benzoato) (H₂L = N,N',N''-trimetil-N,N''-bis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbenzil) dietileno), que muestran interacción ferromagnética entre los iones Ni(II) mediante un mecanismo de contra-complementaridad. Analizaremos las correlaciones magnetoestructurales que tienen lugar en estos compuestos y confirmaremos mediante DFT la contra-complementaridad entre los puentes difenoxo y carboxilato.

Referencias

- 1 G. Aromí, E. K. Brechin., *Struct. Bonding* (Berlin) 2006, **122**, 1.
- 2 H. Miyasaka., M. Julve, M. Yamashita, R. Cléerac, *Inorg. Chem.* 2009, **48**, 3420
- 3 O. Khan, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, Germany, 1993. b) E. Pardo, R. Carrasco, R. Ruiz-García, M. Julve, F. Lloret, M.C. Muñoz, Y. Journaux, E. Ruiz and J. Cano, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 576. V. McKee, M. Zvagulis, J. V. Dagdigan, M. G. Patch, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 4765. b) L.-L. Wang, Y.-M. Sun, Z.-N. Qi, C.-B. Liu, *J. Chem. Phys. A.* 2008, **112**, 8418 and references.

Stimuli-Responsive Multifunctional Metal-Organic Nanoparticles. From Molecular Devices to Nano-Biomedicine applications

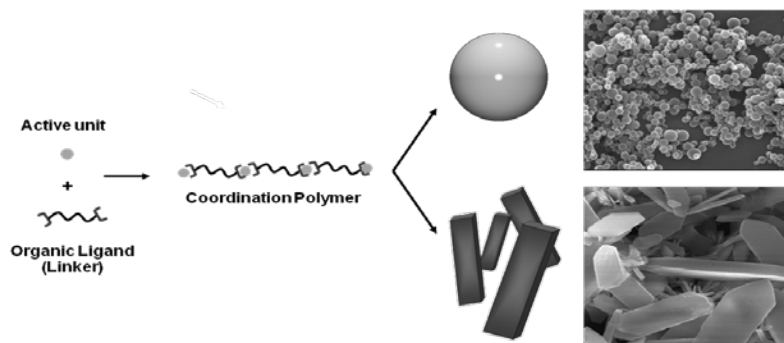
F. Novio¹, Cl. Rodríguez-Blanco², J. Campo², D. Ruiz-Molina¹.

¹ Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología, Campus UAB, 08193 Bellaterra (Spain).

² Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón CSIC-Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza (Spain).
e-mail: fnovio@cin2.es

Metal-organic polymers are a class of materials created by the association of metal ions and multitopic organic ligands that are excellent candidates for the fabrication of functional nanostructures (NMOPs). Inspired by this approach, our group is focussed on the structuration of well-known functional building blocks in the form of stimuli-responsive NMOPs.[1] Size and shape-tunable valence tautomeric (VT) nanostructures have been obtained by polymerization of electronically bistable [Co^{III}(semiquinone)(catecholate)] units with the appropriate ditopic bridging ligand. VT nanomaterials interconvert between two different states with different optical, magnetic and mechanical properties in response to different external stimuli such as heat or light irradiation, making them feasible for real applications as switchable materials, sensors or storage memories.[2] Concerning Bio-applications, our research group has developed the synthesis of polymeric metal-organic nanoparticles able to encapsulate a wide variety drugs (doxorubicin (DOX), SN-38, camptothecin and daunomycin).[3] Preliminary results combining drug encapsulation and functionalized VT nanoparticles show that the drug delivery in those systems can be controlled in a switchable manner by different stimuli such as temperature.[4]

Special attention has also been paid to the role played by the ditopic bridging ligand or polymerizing agent. Whereas the flexible ligands yield amorphous nanoparticles, rigid ligands yield nanocrystalline materials, whose morphology and crystalline phase can be tuned upon systematic variation of the experimental conditions. This fact has been used to establish for the first time a systematic property/crystalline phase/morphology correlation that can be of interest for the fabrication of molecular devices.[5]



Referencias

- [1] I. Imaz, J. Hernando, D. Ruiz-Molina, D. Maspoch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2325–2329.
- [2] I. Imaz, D. Maspoch, Cl. Rodríguez-Blanco, J. M. Pérez-Falcón, J. Campo, D. Ruiz-Molina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1857–1860.
- [3] I. Imaz, M. Rubio, L. García, F. García, D. Ruiz-Molina, J. Hernando, V. Puentes, D. Maspoch, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 4737–4739.
- [4] F. Novio, A. Raman, D. Ruiz (In preparation)
- [5] F. Novio, Cl. Rodríguez-Blanco, J. Campo, D. Ruiz-Molina, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *submitted*.

Nanopartículas de Sílice Duales: Transición de Espín y Luminiscencia

Silvia Titos-Padilla, Juan Manuel Herrera y Enrique Colacio

Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, Avda. Fuentenueva s/n, 18071, Granada
Email: stitos@ugr.es

En el área del Magnetismo Molecular, una de las líneas de investigación más actual se centra en el diseño de materiales nanoestructurados que combinen propiedades magnéticas interesantes con otras tales como luminiscencia, actividad óptica o conductividad [1].

Nuestro grupo de investigación ha desarrollado recientemente una estrategia para la obtención de tales materiales que se basa en la preparación de nanopartículas de sílice (SiO₂NPs) dopadas con fluoróforos orgánicos y con polímeros de coordinación que presentan el fenómeno de Transición de Espín (TE) [2].

En esta comunicación, presentaremos dicha estrategia de síntesis, así como las propiedades magnéticas y luminiscentes de SiO₂NPs dopadas con el polímero de TE [Fe(Trz)₂(HTrz)](BF₄) y con especies luminiscentes. Igualmente se mostrará como la intensidad de la emisión luminiscente puede ser modulada en función de la configuración de alto o bajo espín de los iones Fe(II) que conforman el polímero.

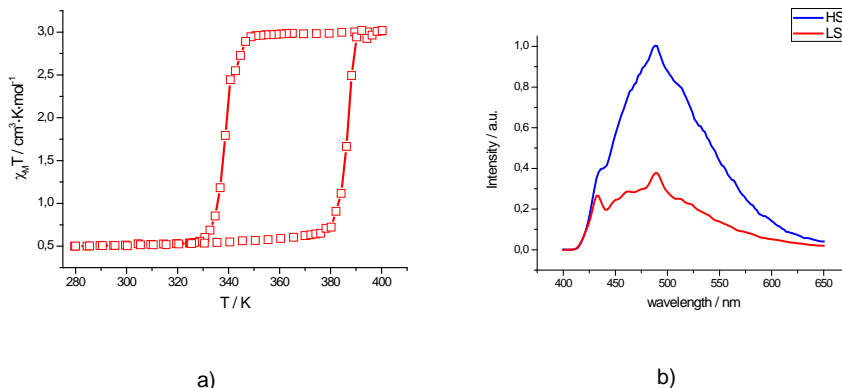


Figura1.- a) Gráfica de $\chi_M T$ versus T. b) Espectro de fluorescencia medido a 280 K (LS) y a 400 K (HS).

[1] a) J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnár, A. Bousseksou, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8360 – 8364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8236 - 8240. b) M. Matsuda, H. Isozaki, H. Tajima, *Chem. Lett.* 2008, 37, 374 – 375.

[2] S. Titos-Padilla, J. M. Herrera, X. Chen, J.J. Delgado, E. Colacio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3290 - 3293.

Phase transition and dielectric properties of perovskite formate framework $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$.

B. Pato-Doldán¹, C. Gómez-Aguirre¹, S. Yáñez-Vilar¹, M. Sánchez-Andújar¹, J. López-Beceiro², C. Gracia-Fernández³, A. A. Haghighiradd⁴, F. Ritter⁴, S. Castro-García¹, M.A. Señaris-Rodríguez¹,

¹Department of Fundamental Chemistry, Faculty of Sciences, University of A Coruña, 15071-A Coruña (Spain).

²Department of Industrial Engineering II, University of A Coruña, Campus de Esteiro, Ferrol 15403, (Spain)

³TA Instruments – Waters Cromatografía, S.A. Avda. Europa, 21, 28108, Alcobendas Madrid, (Spain)

⁴Institute of Physics, Goethe University, 60438 Frankfurt am Main (Germany)

E-mail: breogan.pato@udc.es

Metal organic Frameworks (MOFs) are crystalline compounds that extend “infinitely” into 1D, 2D or 3D via bonds between ligands—which must be polidentate organic groups—and metals. These compounds have been extensively studied in the past decade due to their potential applications in catalysis and gas storage [1]. The MOFs which present a dense structure rather than porous are attracting more attention as they can display a wide range of interesting functional properties [2].

An example is the recently discovered family of MOFs $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ which crystallize in the perovskite architecture (ABX₃) (Fig. 1) and display weak ferromagnetism [3], dielectric properties [4] and even multiferroic behaviour [5]. In that structure the formate ion HCOO^- occupy the X site, the dimethylammonium cation is in the A site, while different divalent cations ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+}) can occupy the B site. These compounds show a dielectric transition in the 160-190 K temperature range [4,5].

In this presentation we focus on the detailed study of the dielectric and structural properties of the $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$ dense MOF, whose room temperature structure was previously described [6]. We have found a dielectric transition, and an associated structural phase transition, around 270 K [7], a surprisingly high temperature in comparison with its analogues. We have characterized this phase transition using different techniques (XRD in function of the temperature, Raman spectroscopy, MAS NMR, DSC, etc). These data has allowed us to explain its dielectric properties.

References

- [1] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **1999**, *402*, 276-279.
- [2] C.N.R. Rao, A. K. Cheetham, *Science* **2007**, *318*, 58-59.
- [3] X-Y.Wang, L. Gan, S-W. Zhang, S. Gao, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4615-4625.
- [4] P. Jain, N. S. Dalal, B. H. Toby, H. W. Kroto, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10450-10451.
- [5] P. Jain, V. Ramachandran, R.J. Clark, H.D. Zhou, B.H. Toby, N.S. Dalal, H.W. Kroto, A.K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13625-13627.
- [6] A. Rossin, A. Ienco, F. Costantino, T. Montini, B. Di Credico, M. Caparoli, L. Gonsalvi, P. Fornasiero, M. Peruzzini, *Cryst. Growth. Des.* **2008**, *8*, 3302-3308.
- [7] B. Pato-Doldán, M. Sánchez-Andújar, L. C. Gómez-Aguirre, S. Yáñez-Vilar, J. López Beceiro, C. Gracia-Fernández, A. A. Haghighirad, F. Ritter, S. Castro-García and M. A. Señaris-Rodríguez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, DOI:10.1039/C2CP40564D, In Press.

Estudio de la dependencia de las propiedades dieléctricas de compuestos BZT con la proporción de Ti y Zr

M. Mondelo¹, E. Cerdeiras¹, X. Vendrell¹, L. Mestres¹

¹ Grupo de Química de l'Estat Sòlid, Departamento de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona, España, mmondema7@alumnes.ub.edu

Actualmente el compuesto $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), con estructura de Perovskita, es el material con mejor respuesta dieléctrica y el más utilizado con fines industriales¹. Se han realizado numerosos estudios para intentar obtener compuestos con un comportamiento equiparable libres de plomo²⁻³. Uno de los candidatos para sustituir al PZT es el titanozirconato de bario (BZT), debido a los elevados valores de permitividad relativa que presentan tanto él como sus derivados en su transición paraeléctrica-ferroeléctrica⁴. Ciertas modificaciones en la composición química y estructura del BZT tienen un marcado efecto en la respuesta dieléctrica del BZT: se ha encontrado una fuerte dependencia de la temperatura de Curie con la composición, tanto referida a las proporciones de Ti y Zr como al efecto de elementos dopantes, y algunas composiciones presentan una constante dieléctrica muy elevada a temperatura ambiente.

Se han obtenido compuestos con la fórmula general $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BTZ100X), con X=0,25, 0,30, 0,35, 0,40 y 0,45, por reacción en estado sólido. Los compuestos finales obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) sobre polvo cristalino en un difractómetro *PANalytical X'Pert PRO MDP* con radiación Cu-K_α a 40kV y 30 mA entre 4° y 70° 2θ para comprobar la presencia de una única fase cristalina. También se estudiaron las muestras por microscopía electrónica de barrido (SEM) mediante un microscopio JEOL JSM-840 junto con un analizador Stereoscan 260 EDS, previo recubrimiento de las muestras por *sputtering* con oro, y el estudio de IR lejano se realizó en un equipo Bomem DA3. Una vez comprobada la presencia de una fase única, se estudió la respuesta dieléctrica de los compuestos por espectroscopía de impedancias (IS), midiendo la permitividad relativa de pastillas sinterizadas recubiertas con electrodos de oro a 1500°C durante 5 horas, en un rango de frecuencias entre 5 Hz i 13 MHz, con un *Frequency Analyzer* HP 4192A en un rango de temperaturas entre 77 K i 473 K.

Este estudio corroboró la dependencia de la respuesta dieléctrica de los compuestos BTZ100X con la proporción de Ti i Zr.

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el proyecto MAT2010-21088-CO3-02 del MCI i SGR2009-0674 de la Generalitat de Catalunya.

Referencias

- [1] S. Zhanf, F.Li. *Journal of Applied Physics*. **2012**, 111, 031301
- [2] D.Wang, R.yu, S.Fena, W.Zheng, T.Takey, N.Kumuda,N.Kinomura. *Solid State Ionics*. **2002** 151,329
- [3] Z.Yu, C. Ang, R.Guo, S.Bhalla. *Journal of Applied Physics*. **2002** 92 (3), 1249
- [4] D. Hennings, R. Waser, U. Weber, G. Greuel, U. Boettger, S. Weber, *Journal of American Ceramic Society*, **2001**, 84(4), 759

New Ru(II) Complexes Containing dmsO and pyrazolyl Ligands as Catalysts for Nitrile Hydration

I. Ferrer, E. Manrique, A. Perez, M. Rodríguez, I. Romero

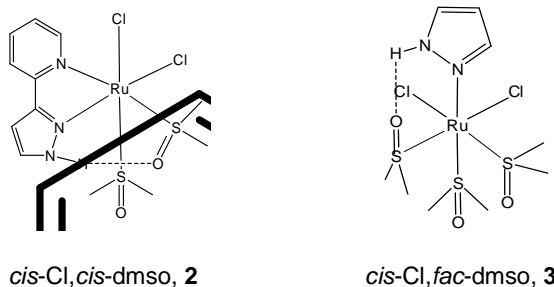
Departament de Química i Serveis Tècnics de Recerca, Universitat de Girona, Campus de Montilivi, E-17071 Girona, Spain.

The hydration of nitriles to generate the corresponding amides is an important transformation from both academic and industrial points of view. Amides not only constitute versatile building blocks in synthetic organic chemistry, but also exhibit a wide range of industrial applications among which many processes with pharmacological interest.^[1]

Conventionally, amides have been synthesized by the hydration of nitriles, catalyzed by strong acids and bases. However, under these conditions, various by-products, such as carboxylic acids, are formed. Also, many sensitive functional groups do not endure such harsh conditions, which consequently decrease the selectivity of reaction in many cases. Extreme acidity and basicity can be avoided by using transition-metal complexes. Activation of the CN bond occurs through coordination to the metal atom, thus enhancing the rate of the hydration step.^[2]

Ru-dmsO complexes have been extensively studied over the years; many of them have been employed as potent antitumor compounds or as precursors for the synthesis of a large variety of compounds. Also, these compounds have found application in catalytic processes, but they have never been used as mediated complexes in hydration of nitriles. In the present work we present the preparation, characterization and catalytic performance of two Ru-dmsO complexes containing the non symmetric didentate ligand pypz-H (complex **2**, see Scheme 1), and the monodentate ligand Hpz (complex **3**). We also report the efficient nitrile hydration of different aromatic substracts in water medium and the reuse of these catalysts in water and glycerol has been explored for the first time in ruthenium-mediated nitrile hydration catalysis and in the case of water as solvent, its performance is maintained for up to four runs.

Scheme 1. Complexes **2** and **3**.



[1] a) H. Yamada, M. Kobayashi, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **1996**, *60*, 1391-1400. b) A. Bhattacharya, B.P. Scott, N. Nasser, H. Ao, M.P. Maher, A.E. Dubin, D.M. Swanson, M.P. Shankley, A.D. Wickenden, S.R. Chaplan, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **2007**, *323*, 665-674.

[2] a) N.E. Katz, F. Fagalde, N.D. Lis de Katz, M.G. Mellace, I. Romero, A. Llobet, J. Benet-Buchholz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3019-3023. b) J. Mola, D. Pujol, M. Rodríguez, I. Romero, X. Sala, N. E. Katz, T. Parella, Benet-Buchholz, J.; Fontrodona, X.; Llobet, A. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, *62*, 1675-1683. c) Kukushkin, V.Y.; A.J.L. Pombeiro, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 1-21. d) V.Y. Kukushkin, A.J.L. Pombeiro, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 1771-1802.

Estabilización de Ni(II) en entorno tetraédrico de espinelas MAI_2O_4 , M=Mg, Zn. Aplicación como pigmento azul.

S.Richartz¹, A. García, S. Cerro, R. Galindo, M. Llusar, G. Monrós².

¹ Centro de Ciências Tecnológicas – UDES-Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville - Brasil
, sorprim@gmail.com.

² Dpto. Química Inorgánica i Orgánica, Universidad Jaume I, Castellón.

El Ni(II) en entorno tetraédrico genera sólidos de color turquesa asociado a la transición ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ que absorbe entre 575-633 nm. Para conseguir la estabilidad de estos materiales turquesa como pigmentos turquesa se han utilizado matrices cerámicas tales como la willemite (Zn_2SiO_4) o la hibonita ($CaAl_{12}O_{19}$) que generan excelentes polvos turquesa pero que son solubilizados en vidriados presentando propiedades pigmentantes sólo en matrices de muy baja temperatura. En este trabajo se han obtenido y caracterizado polvos turquesa de espinelas $NiAl_2O_4$ y $(Ni_xM_{1-x})Al_2O_4$ estudiando el límite de solubilidad de Ni(II) en éstas y sus propiedades pigmentantes en diferentes vidriados.

Referencias

[1] A. Forés, M. Llusa, J.A. Badenes, J. Calbo, M.A. Tena, G. Monrós, *Green Chemistry* 2000,2, 93–100.

[5] A Leite, G. Costa, W. Hajjaji, M.J. Ribeiro, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, *Dyes and Pigments* 2009,81(3), 211–7.

Synthesis of MOFs $[M_2(NH_2\text{-}bdc)_2(dabco)]$ (M: Zn, Co) as microtubules and their use as templates in the preparation of Co_3O_4

C. Gómez-Aguirre, B. Pato-Doldán, M. Sánchez-Andújar, S. Yáñez-Vilar, S. Castro-García, M. A. Señaris-Rodríguez.

Dpto. Química Fundamental. Universidade da Coruña, 15071 A Coruña (Spain). claudia.gomez.aguirre@udc.es

Porous metal-organic frameworks (MOFs) are materials with a three-dimensional structure formed by metallic cations linked through organic ligands and that have pores in which guest molecules can be accommodated.

In this work we have developed a simple method of synthesis which allows us to obtain $[M_2(NH_2\text{-}bdc)_2(dabco)]$ (M: Zn, Co), where $NH_2\text{-}bdc$: anions 2- NH_2 -1,4-benzenedicarboxylate and $dabco$: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane. The structure of the Co-MOF, which had not been published so far, has turned out to be analogous to the Zn-MOF one [1]. The most remarkable result is the morphology of the obtained MOFs: the peculiar microtubules shown in Figure 1. Morphological control is very important in the synthesis of porous MOFs if these materials are required to be used as adsorbents, molecular sieves or catalysts. These applications can be seen also boosted in the MOFs that we are showing here by post-functionalization of the amino group of the $NH_2\text{-}bdc$ ligand, allowing to increase or modify the affinity for the guest molecules [1,2].

Additionally, we have prepared the Co_3O_4 oxide by calcination of the Co-MOF, keeping the morphology of the precursor. Such microtubular morphology is expected to improve the electrochemical, magnetic or catalytical properties of this oxide [3,4].

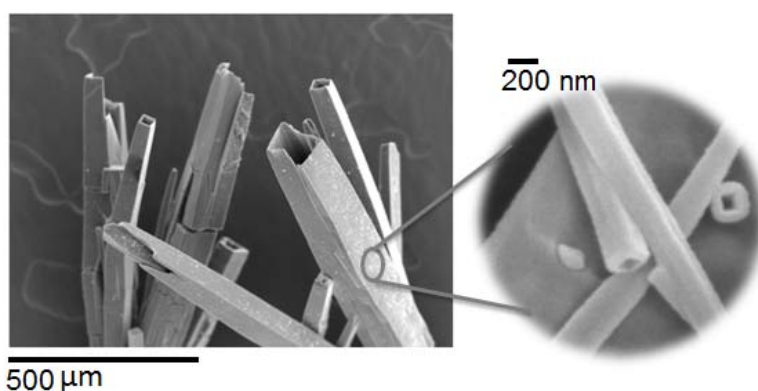


Figure 1.- Scanning Electron Microscopy (SEM) images of $[Co_2(NH_2\text{-}bdc)_2(dabco)]$ (Co-MOF)

References

- [1] Z. Wang, K. Tanabe, S. Cohen, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 296-306.
- [2] J. Sculley, D. Yuan, H. Zhou, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2721-2735.
- [3] A. Hill, A. Harrison, C. Ritter, W. Yue, W. Zhou, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2011**, *323*, 226-231.
- [4] X.-P. Shen, H.-J. Miao, H. Zhao, Z. Xu, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **2008**, *91*, 47-51.

Spin glass to superconducting phase transformation in $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_{2.7}\text{O}_y$

S. Marik¹, E. Morán¹, A. Dossantos-García¹, O. Toulemonde² and M. A. Alario-Franco¹

¹ Dept. Química Inorgánica I. Fac.C. Químicas. Universidad Complutense. 28040 Madrid. Spain

² Institut des Sciences des Matériaux.ICMCM-CNRS. Bordeaux. France.

Following our previous work in Mo-substituted Rare-Earth and strontium cuprates¹, a detailed study of the structure and properties is reported for the as-prepared and oxygen annealed $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_y$ material. A tetragonal (Space Group P4/mmm) to orthorhombic (Pmm) phase transformation has been observed associated with an oxidation reaction using the combination of neutron powder diffraction and electron diffraction techniques. The as-prepared $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_y$ material is found to be a re-entrant spin glass system as confirmed by the combinations of ac and dc magnetic measurements. On the other hand the oxygen annealed material is superconducting ($T_{\text{onset}} = 31$ K) and shows an orthorhombic structure. The “peak effect” has been observed in the critical current density plot and can be explained on the basis of field induced pins. The structure, oxygen annealing, and its influence in the physico-chemical properties of these materials are discussed.

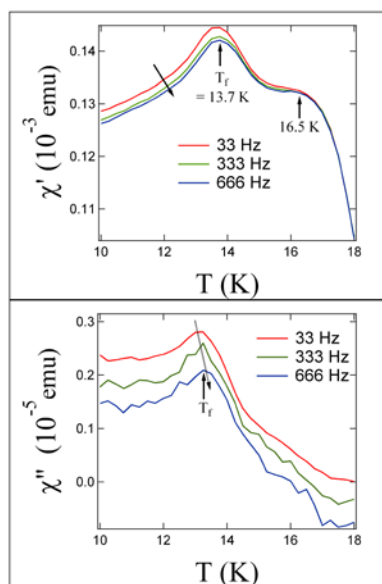


Fig. 1. Spin glass behaviour in the as prepared material

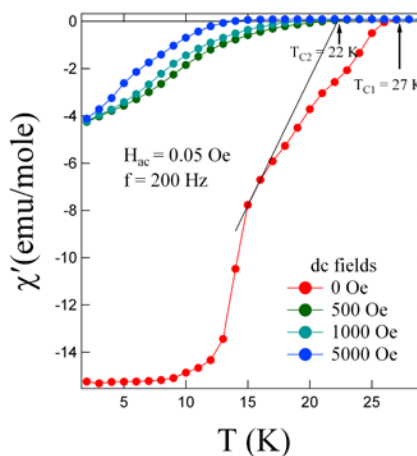


Fig.2. Superconducting transition in the oxygen-treated sample

References

[1] S. Marik, E. Morán, C. Labrugere, O. Toulemonde and M. A. Alario-Franco. *J. Sol. St. Chem.*, **2012** (in press)

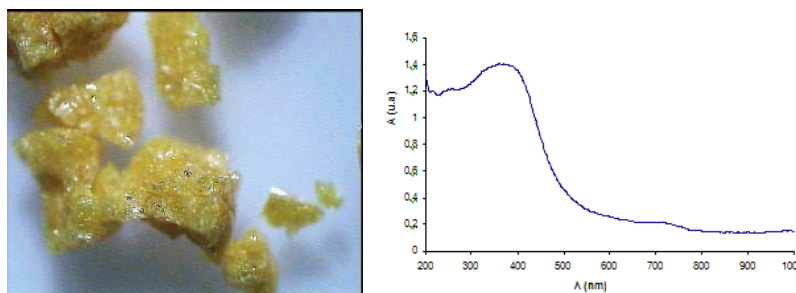
Capacidad fotocatalítica de composites sol-gel SiO₂-TiO₂ sobre Naranja II y NO_x.

S. Cerro, R. Galindo, C. Gargori, J. Badenes, G. Monrós.

¹ Dpto. Química Inorgánica y Orgánica, Universidad Jaume I, Castellón.

Se prepararon composites sílice-titania de composición molares $x\text{Si}/(1-x)\text{Ti}$ $x=0,1,0,3$ y $0,5$ con $(1-x)$ mol de acetilacetona, 1 mol de agua y 85 de etanol sin adición de catalizador y adición de $0,05$ mol de NH_3 para $x=0,5$ a partir de TEOS (Si), isopropóxido de titanio (Ti) y amoniaco. La disolución hidrolizada-polimerizada durante 3 horas a 70°C y agitación continua se secó 18 h bajo lámpara IR y 12 h a 110°C . Los geles obtenidos se caracterizaron por Difracción de Rayos X, espectroscopia UV-Vis-NIR por reflectancia difusa y se estudió su capacidad fotocatalítica sobre degradación del colorante azoico Naranja II en disolución y de NO_x en aire. Los resultados indican los composites presentan una capacidad fotocatalítica de evolución diferente en vía húmeda sobre Naranja II y en vía seca sobre NO_x : en el primer caso, la capacidad fotocatalítica decae en el sentido $x=0,1 > x=0,5 >> x=0,3$, por el contrario en la fotocálisis de oxidación de NO_x a NO_3^- la capacidad decae en el sentido $x=0,3 > x=0,1 > x=0,5$. La entrada de silicio en el sistema disminuye el band gap desde $3,2$ eV, de la anatasa de referencia con absorción umbral en el UV, a $2,5$ eV lo que permite la generación de pares electrón-hueco con luz azul-verde.

Figura 1. Visionado lupa binocular (x40) y espectro UV-Vis-NIR de composite $x=0,5$ sin adición de catalizador.



Referencias

- (1) X. Gao, E. Wach, Catal Today, 1999, 51, 233-254.
- (2) X. Zhang, F. Zhang, K. Chan, Applied catalyst A: General, 2005, 284, 193-198.

Química suave en $K_2Cr_8O_{16}$: influencia en la transición ferromagnética

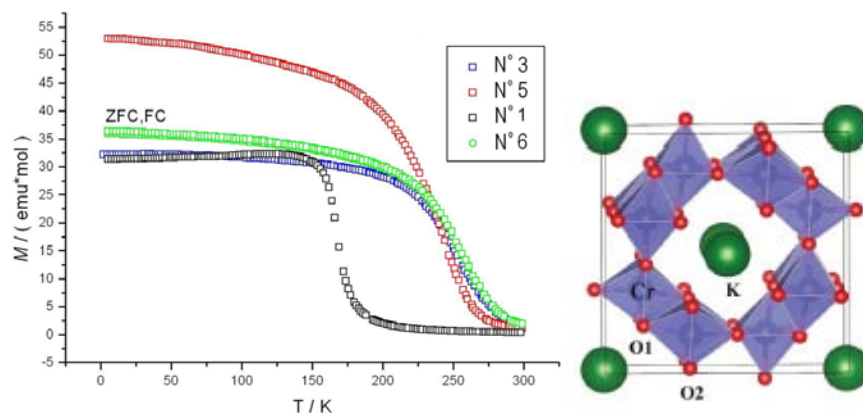
E. Moran¹, I. Pirrotta¹, J. Fernández-Sanjulián, M.A. Alario-Franco¹, E. Gonzalo²,
A. Kuhn² and F. García-Alvarado²

¹ Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Químicas, Universidad Complutense. 28040 Madrid.

² Depto. de Química. Fac. Farmacia. Universidad San Pablo-CEU. 28668. Boadilla del Monte. Madrid.

Correo electrónico: emoran@quim.ucm.es

El material de fórmula $K_2Cr_8O_{16}$ con estructura tipo holandita (Fig. 1) sólo puede ser obtenido mediante condiciones de alta presión/ alta temperatura [1]. Su estudio ha despertado gran interés ya que, asociado a una gran proporción de Cr^{4+} , presenta una transición ferromagnética a 175 K y tiene carácter semimetálico, lo que lo hace similar al bien conocido CrO_2 con estructura rutilo. En esta comunicación se describe cómo este óxido mixto ha sido modificado mediante reacciones de desintercalación de potasio llevadas a cabo por vía química o electroquímica obteniéndose nuevos materiales con la misma estructura y fórmula $K_{2-x}Cr_8O_{16}$ [2]. El límite de composición obtenido se alcanza para $x = 0.8$ y, lo más interesante, la temperatura de la transición de Curie se incrementa hasta valores próximos a la temperatura ambiente $T_c \approx 250K$, lo que se asocia al incremento de la proporción Cr^{4+}/Cr^{3+} producido por la desintercalación oxidativa.



Referencias

- [1] O. Tamada, N. Yamamoto, T. Mori & T. Endo. *J. Sol. St. Chem.*, **126** (1996), 1.
[2] I. Pirrotta et al. *Dalton Transactions*, **41** (2012), 1840.

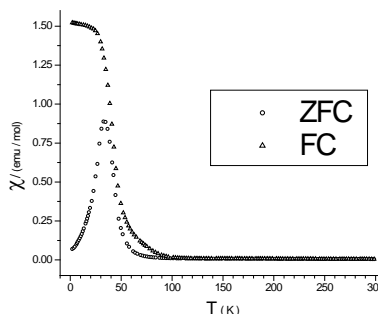
BiPbCr₂O₆, un nuevo vidrio de espin con estructura perovskita.

I. Pirrotta¹, E. Moran¹, M.A. Alario-Franco¹

¹ Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid.

e-mail: ivan.pirrotta@quim.ucm.es

La presencia en perovskitas de cationes con pares inertes en posiciones A junto con cationes paramagnéticos en posiciones B puede dar lugar a sistemas multiferroicos: son buenos ejemplos los óxidos de fórmula BiMO₃ (M = Cr, Mn, Fe) siendo el BiFeO₃ [1] el más estudiado porque es el único que puede prepararse a presión ambiente. Por otra parte, los óxidos con Cr⁴⁺ despiertan gran interés por las propiedades magnéticas que suelen aparecer aunque este catión necesita para estabilizarse -en cualquier estructura- condiciones de alta presión/ alta temperatura. Combinando ambos aspectos, recientemente se han preparado disoluciones solidas Bi_{0.5} Sr_{0.5} CrO₃ donde un solo catión A presenta par inerte [2].



En esta comunicación se presenta una nueva perovskita Bi_{0.5}Pb_{0.5}CrO₃, de simetría cubica, que ha sido preparada mediante síntesis de alta presión y alta temperatura a 1100 C y 70 Kbar. La caracterización estructural -refinamiento Ritviold- así como el estudio por difracción de electrones SAED no aportan evidencia de orden a larga distancia entre los cationes A (ambos con par inerte) Bi³⁺ o Pb²⁺.

Se han realizado medidas de susceptibilidad frente a la temperatura para estudiar las propiedades magnética y se han realizado medidas AC - χ/T, a campo variable observando que esta nueva perovskita tiene un comportamiento de vidrio de espin (SG), de tipo “enlace aleatorio” (bond-randomness)[3].

Referencias

- [1] P. Royen, K. Swars, *Angew. Chem.*, **1957**, *24*, 779.
- [2] L. Ortega-San-Martin, A.J. Williams, A. Storer, and J. P. Attfield, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2436–2441
- [3] S. Blundell, *Magnetism in condensed Matter*, New York, 2001.

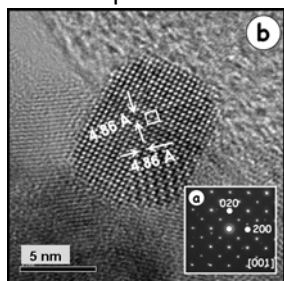
Microestructura y luminiscencia en materiales $M_{1-x}M'_xO_2$ ($M=Ti$ y Sn , $M'=Mn$, Cr y V) con estructura tipo rutilo

M. A. Peche-Herrero¹, D. Maestre², J. Ramírez-Castellanos¹, A. Cremades²,
J. Piqueras² y J. M. González-Calbet¹

1 Dpto Q. Inorgánica I, Fac. Químicas, Universidad Complutense, Madrid. jrcastel@quim.ucm.es

2 Dpto F. Materiales, Fac. Físicas, Universidad Complutense, Madrid.

Las propiedades ópticas de los óxidos semiconductores son extremadamente sensibles al tamaño de partícula, siendo de especial relevancia en los nanomateriales luminiscentes. Por esta razón, en los últimos años se han llevado a cabo numerosas investigaciones en la síntesis de nano-óxidos tipo rutilo dopados con metales de transición, intentando mejorar sus propiedades electrónicas para aplicaciones tecnológicas potenciales en dispositivos optoelectrónicos, como sensores de gases y células solares. Entre las técnicas de preparación más usadas están aquellas que involucran rutas sol-gel, solvotermales, depósitos en fase vapor (CVD), *sputtering*... Así mismo, las emisiones luminiscentes pueden modificarse o, incluso, *diseñarse* mediante el dopado controlado del óxido de partida.

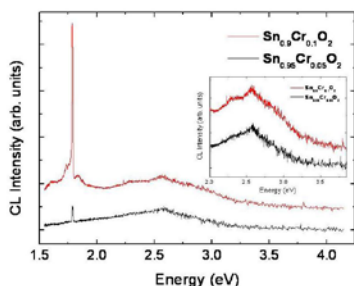


Teniendo en cuenta estas ideas, hemos preparado materiales de composición nominal $M_{1-x}M'_xO_2$ ($M=Ti$ y Sn , $M'=V$, Cr y Mn , $0 \leq x \leq 0.15$), con estructura tipo rutilo, mediante un método por vía húmeda usando precursores polímeros, lo que permite controlar rigurosamente tanto la composición como el tamaño de partícula del material final. La caracterización por difracción de rayos X de polvo (XRD) pone de manifiesto que todos los materiales obtenidos presentan el grupo espacial $P4_2/mnm$ y parámetros reticulares $a=4.74$ y $c=3.19$ Å y $a=4.59$ y $c=2.96$ Å para el SnO_2 y TiO_2 , respectivamente. El tamaño de partícula

medio calculado a partir de la fórmula de Scherrer varía entre 7 y 10 nm.

La caracterización microestructural de los óxidos se ha llevado a cabo mediante difracción de electrones (SAED) y microscopía electrónica de transmisión (HRTEM). La Figura 1(a) muestra el diagrama SAED a lo largo del eje de zona [001] del material de composición $Sn_{0.85}Mn_{0.15}O_2$, que se indexa de acuerdo con la estructura tipo rutilo. En la imagen HRTEM correspondiente, Figura 1(b), se observa una nanopartícula aislada, donde puede medirse la distancia 0.49 nm, correspondiente al eje "a" de la celda unidad.

La Figura 2 recoge los espectros de catodoluminiscencia obtenidos en un microscopio electrónico de barrido (SEM) para los materiales de composición $Sn_{0.9}Cr_{0.1}O_2$ y



$Sn_{0.95}Cr_{0.05}O_2$. Estas muestras presentan una emisión en el infra-rojo cercano centrada en 1.79 eV, relacionada con transiciones intraiónicas asociadas a la presencia de iones Cr^{3+} , así como otra emisión más débil en el visible centrada en 2.58 eV asociada a defectos estructurales en el SnO_2 . Estas emisiones pueden modificarse de manera controlada mediante la cantidad de dopante. La emisión característica del SnO_2 puro, centrada en 1.94 eV (asociada a vacantes de oxígeno), apenas aparece en las

muestras dopadas con Cr, lo que indica que la presencia del dopante modifica la concentración de algunos de los defectos estructurales característicos del material dopado. Del mismo modo sucede con el resto de muestras analizadas en este estudio.

Síntesis vía húmeda y caracterización de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

R. Martí¹, L. Oliveira¹, D. Fraga¹, T. Stoyanova¹, J. Carda¹

¹ Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universitat Jaume I, Castellón de la Plana, España. Avenida Sos Baynat S/N. e-mail: vallsr@uji.es

Hoy en día, los semiconductores de tipo calcogenuros son estudiados con gran interés por la comunidad científica debido a las propiedades ópticas, eléctricas y químicas únicas que presentan. Dichas propiedades han sido ampliamente estudiadas para el desarrollo de tecnologías de capa delgada, debido a sus posibles aplicaciones en materiales ópticos no lineales [1], sensores infrarrojos y lentes [2] y para dispositivos conversores de energía solar del tipo CdTe [3], Cu(In,Ga)Se₂ [4] y $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [5]. En este último caso los dispositivos del tipo CZTS están ganando importancia debido a su composición no-tóxica y a la abundancia de sus componentes en la corteza terrestre [6].

El objetivo del presente trabajo es el estudio de la síntesis de micro y nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ usando rutas de síntesis por vía húmeda. Más específicamente, se pretende la síntesis de partículas de CZTS a partir de la dilución de sales precursoras metálicas junto con distintas fuentes de azufre en medios como la etilendiamina y la oleilamina. Durante la precipitación los parámetros de síntesis como la temperatura, el tiempo fueron controlados y su influencia analizada. Se usaron diferentes fuentes de azufre como la tiourea y el azufre elemental. La influencia de los parámetros experimentales en la microestructura, composición y propiedades ópticas de los polvos obtenidos han sido investigados

Referencias

- [1] K. Jamshidi-Ghaleh, M. Karimi, *Optics Communications*, **2008**, 281, 5561-5565.
- [2] S.Thangavel, S. Ganesan, S. Chandramohan, P. Sudhagar, Y. S. Kang, C.-H. Hong, *Journal of Alloys and Compounds*, **2010**, 495, 234-237.
- [3] W. Liu, M. Wu, L. Yan, R. Zhou, S. Si, S. Zhang, Q. Zhang, *Solar Energy*, **2004**, 77, 803-814.
- [4] I. Repins, M. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, R. Noufi, *Research and Applications*, **2008**, 16, 235-239.
- [5] T. K. Todorov, K. B. Reuter, D. B. Mitzi, *Advanced Materials*, **2010**, 22, E156-E159
- [6] T. K. Todorov, O. Gunawan, S. J. Chey, T. Goisard de Monsabert, A. Prabhakar, D. B. Mitzi, *Thin Solid Films*, **2011**, 519, 7378-7381

Comportamiento electrónico de ferritas $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ nano y microcristalinas: nuevas perspectivas

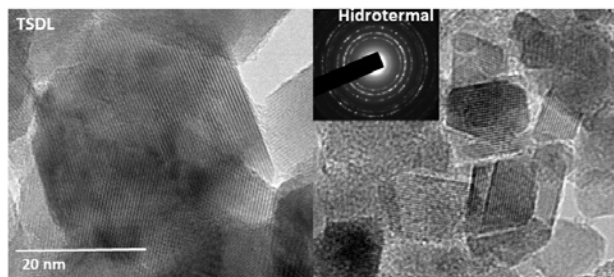
R. Viñas, I. Álvarez-Serrano, M.L. López, C. Pico, M.L. Veiga.

Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid (Spain)

E-mail: marisal@quim.ucm.es

Las ferritas con estructura tipo espinela han atraído una considerable atención debido a sus interesantes propiedades ópticas, mecánicas, térmicas, y magnéticas que las hacen útiles en muchos campos de aplicación como en ferrofluidos, biomedicina, tratamiendos con fármacos localizados, imágenes de resonancia magnética nuclear y en medios de grabación [1]. Los compuestos objeto de este estudio corresponden a la fórmula general $(Zn_xFe_{1-x})(Co_{1-x}Fe_{1+x})O_4$, en la que los paréntesis indican los cationes que ocupan las posiciones tetraédricas y los corchetes, los octaédricos. El comportamiento magnético de las fases microcristalinas depende del momento magnético total del sistema. En el caso de materiales nanocristalinos, también hay que considerar la intensidad de las interacciones entre partículas, que originan fenómenos de superparamagnetismo [2].

A parte de las propiedades magnéticas, también es muy importante el estudio de su comportamiento eléctrico tanto desde un punto de vista fundamental como aplicado. Las ferritas son materiales dieléctricos muy buenos que presentan altos valores de constante dieléctrica y bajos valores de conductividad, con aplicaciones tecnológicas en el rango de microondas hasta radio frecuencias. Por otro lado, los valores de conductividad son fuertemente dependientes de la distribución de los cationes, pero éstos dependen fundamentalmente de las contribuciones del bulk y de la frontera de grano. Recientemente, se han realizado estudios que parecen indicar que se produce una disminución considerable de las pérdidas dieléctricas cuando las muestras se obtienen a escala nanométrica [3].



En este trabajo presentamos los resultados más relevantes de algunos miembros de la disolución sólida $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, obtenidos mediante las técnicas de solidificación de disoluciones líquidas (TSDL) y síntesis hidrotermal. En la figura se recogen micrografías de muestras obtenidas mediante ambos

métodos. Ambos métodos proporcionan fases puras a temperaturas relativamente bajas por lo que posteriormente las muestras son sometidas a diferentes tratamientos térmicos. Se ha realizado un exhaustivo estudio estructural y microestructural de todas las fases obtenidas. La medida de las propiedades magnéticas y eléctricas nos permite establecer interesantes conclusiones relacionadas una gran cantidad de factores.

Agradecimientos: Agradecemos la financiación del MICINN (MAT2010-20117).

Referencias

- [1] J. Philip, P.D. Shima, B. Raj., *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 043108.
- [2] V. Blanco-Gutierrez, R. Saez-Puche, M.J. Torralvo-Ferandez, *J. Mat.Chem.* **2011**, FALTA COMPLETAR
- [3] K. Verma, A. Kumar, D. Varshney, *J. Alloys Comp.* **2012**, 526, 91-97.

Síntesis hidrotermal asistida por microondas de $\text{Ce}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ (TR: Tierra rara): Mejorando la conductividad iónica de electrolitos para pilas SOFC

J. Prado-Gonjal^{1*}, R. Schmidt², J. Espíndola-Canuto^{1,3}, P. Ramos-Alvarez^{1,4}, E. Morán¹

¹Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain (* jpradogonjal@quim.ucm.es)

²Departamento Física Aplicada III, Facultad de Ciencias Físicas, GFMC, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

³Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada UNAM, 76001 Querétaro, México

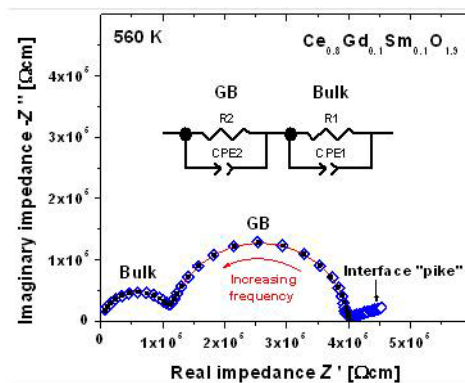
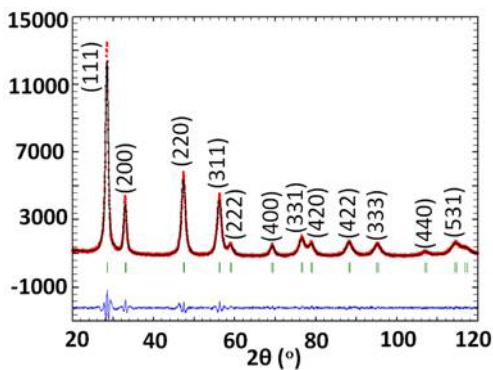
⁴Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, AP 70360 México D.F. 04510, México

Se han sintetizado nanopartículas de $\text{Ce}_{0.85}\text{TR}_{0.15}\text{O}_{1.925}$ (TR: Gd, Sm), $\text{Ce}_{0.8}(\text{Gd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1})\text{O}_{1.9}$ y $\text{CeO}_{2-\delta}$, con estructura fluorita, mediante síntesis hidrotermal asistida por microondas, método novedoso que permite preparar estos materiales en cuestión de minutos y empleando una temperatura de síntesis de tan solo 200° C, con el consiguiente ahorro energético.

El pequeño tamaño de las partículas (entre 9 y 14 nm) ayuda a conseguir una mejor sinterabilidad, requisito fundamental de los electrolitos de pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs). Además, las muestras preparadas a través de este procedimiento presentan una mayor superficie BET (~100 m²/g) que la que se obtiene cuando se preparan por rutas convencionales.

Las medidas de espectroscopía de impedancia en las muestras sinterizadas confirman el transporte iónico en las muestras dopadas con tierras raras, mientras que en la ceria sin dopar, aparece una contribución electrónica debido a la existencia de valencia mixta $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

El efecto del límite de grano influye en gran medida en la conductividad total de estos materiales, constituyendo barreras para el transporte iónico, por lo que el tipo de dopante introducido en la estructura va a marcar las propiedades eléctricas del material. En este estudio, la mayor conductividad iónica –tanto en el grano como en la frontera de grano– se ha obtenido para la muestra $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.925}$, siendo el electrolito con mejores prestaciones para aplicaciones de IT-SOFCs (temperatura intermedia) [1].



Referencias

[1] Jesús Prado-Gonjal, Rainer Schmidt, J. Espíndola-Canuto, P. Ramos-Alvarez, Emilio Morán. *J. Power Sources* (2012)

Síntesis, caracterización, morfología y descomposición térmica de hidroxofosfatos laminares de hierro(III) conteniendo *n*-alquilaminas.

C. Trobajo¹, B.F. Alfonso², J.A. Huidobro³, S. García-Granda⁴, A. Espina^{1,5}, Z. Amghouz^{1,5}, J.R. García¹.

Departamentos de ¹Química Orgánica e Inorgánica – CINN, ²Física, ³Matemáticas, ⁴Química-Física y Analítica y ⁵Servicios Científico-Técnicos, Universidad de Oviedo, 33071 Oviedo. Spain. ctf@uniovi.es

Dentro de la amplia familia de fosfatos de hierro, tanto naturales como sintéticos, que contienen nitrógeno, y en particular los sintetizados por vía hidrotermal a partir de disoluciones que contienen tricloruro de hierro, ácido fosfórico y una especie orgánica de carácter básico, se han encontrado materiales con interesantes aplicaciones en campos como el intercambio iónico, la intercalación, la catálisis y el magnetismo, entre otros. La elección de la molécula orgánica, que suele actuar como plantilla de la red inorgánica que soporta el sólido, es uno de los factores determinantes en las características estructurales del producto final de la síntesis. La gran diversidad de especies orgánicas disponibles ha permitido la obtención de una enorme variedad de fases metaestables de fosfatos metálicos, presentando muchas de ellas estructuras de baja densidad y/o interesantes morfologías [1].

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de fosfatos de hierro laminares en presencia de *n*-alquilaminas, que conduce a la obtención de una nueva familia de compuestos híbridos orgánico-inorgánicos de fórmula $(C_nH_{2n+1}NH_3)Fe(OH)PO_4$ ($n = 3 - 6$). Estos materiales están constituidos por placas micrométricas circulares apiladas en la dirección axial (la Figura muestra imágenes SEM (a) y HR-TEM (b,c) del compuesto conteniendo *n*-hexilamina) originadas por la superposición de capas orgánicas e inorgánicas alternadas, con un grado de desorden apreciable, consecuencia de la existencia de nanodisposiciones curvadas, onduladas y trenzadas. Las imágenes TEM revelan distancias interlaminares similares a las obtenidas por difracción de rayos-X. Finalmente, se ha estudiado su mecanismo de descomposición térmica (TG-MS-DTG-DSC-HTPXRD), incluyendo la obtención de datos cinéticos (energía de activación en función del grado de conversión) mediante el uso de métodos isoconvensionales.

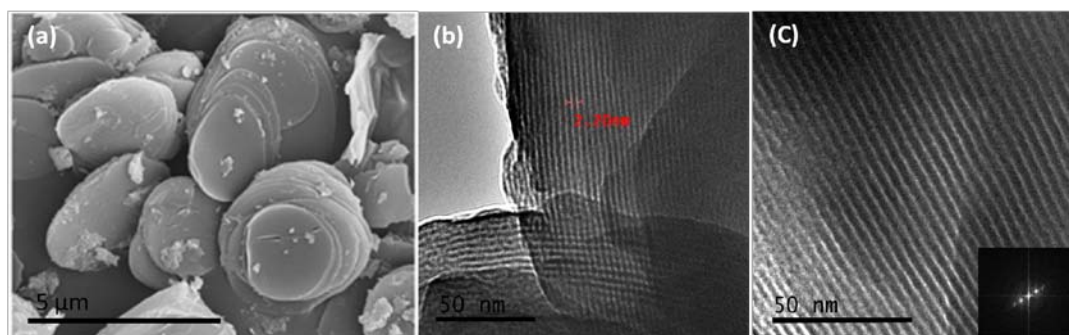


Figura. Imágenes SEM (a) y TEM (b, c) del compuesto $(C_6H_{13}NH_3)Fe(OH)PO_4$.

Referencias

[1] S. Natarajan, S. Mandal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4787-4828; L. Mafra, J. Rocha, C. Fernández, G.R. Castro, S. García-Granda, A. Espina, S.A. Khainakov, J.R. García, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3944-3953.

Tailoring electrical properties of double perovskites in the system



for energy production in Solid State Fuel Cells (SOFCs)

M. Teresa Azcondo¹, J. Carlos Pérez Flores¹, J. Romero de Paz², M. Yuste¹, F. García Alvarado¹ and U. Amador¹

¹ Univ. CEU San Pablo, Fac. Farmacia, Dpto. Química, 28668 Boadilla del Monte (Madrid)

e-mail: azcondo@ceu.es

² Universidad Complutense de Madrid, CAI Técnicas Físicas, Ciudad Universitaria s/n, E-28040, Madrid

In the framework of our research on SOFC materials^{1,2,3} we are now working on a similar series of compounds⁴, namely $\text{La}_{2-x-y+\beta}\text{Ce}_x\text{Sr}_y\text{MTiO}_{6-\delta}$ (being $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$; $0 \leq y \leq 0.2$; $0.1 \leq x \leq 0.2$; and $0 \leq \beta \leq 0.3$). In these materials we combine the presence of anionic vacancies and cations in high oxidation states (such as Co^{3+}) with Ce^{4+} which is easily reduced. As a result, a given composition shows a specific electrical behavior depending on the balance of all these species, allowing a fine tune of their properties making them potentially useful for different applications. In the first stage of this study, we have characterized our samples by XRD and Scanning Electron Microscopy (SEM), all of them being single-phase. Besides, the electrical response by EIS and as a function of the oxygen partial pressure ($p\text{O}_2$) has been also measured (Fig. 1).

The $p\text{O}_2$ dependence of the total conductivity in the $\text{La}_{2-x-y+\beta}\text{Ce}_x\text{Sr}_y\text{MTiO}_{6-\delta}$ series exhibits remarkable peculiarities. In the Co-containing samples a significant enhancement of the electrical performance is observed in comparison with the Ni-containing series. On the other hand, vacancies in the A-position ($\beta > 0$) induces ionic conduction, more likely due to the creation of oxygen vacancies. N- and p-type electronic conduction (at low and high $p\text{O}_2$, respectively) is observed associated to redox pairs $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ and $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$, respectively. These properties make these compounds promising MIECs for SOFC electrodes.

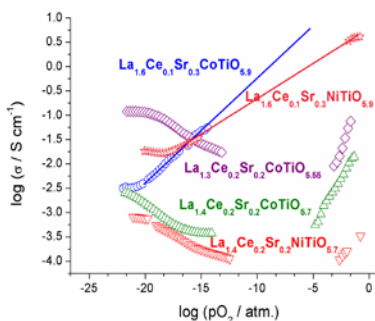


Figure 1: Electrical conductivity as a function of $p\text{O}_2$

References

- (1) Jacobson, A. J., *Chem. Mater.* 2010, 22 (3), 660.
- (2) Liu, Z.; Han, M.-H.; Miao, W.-T. *J. Power Sources*, 2007, 173(2), 837.
- (3) Sun, X.; et al. *J. Power Sources*, 2009, 187(1), 85.
- (4) Yuste, M; et al. *Dalton Transactions*, 2011, 40(31), 101.

Interacciones entre nanopartículas magnéticas confinadas en matrices porosas

V. Blanco, M. Virumbrales, A. Moya, R. Sáez y M. J. Torralvo*

Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 28040 España.

* torralvo@quim.ucm.es

Las nuevas propiedades encontradas en nanomateriales magnéticos hacen que sean prometedores candidatos para ser aplicados en diversas aplicaciones tecnológicas como ferrofluidos, almacenamiento de datos, o biomedicina. Las ferritas de tamaño nanométrico MFe_2O_4 (M: Ni, Co, Zn) son uno de los materiales magnéticos más investigados. Las ferritas de Co y Ni presentan estructura de espinela inversa mientras que la ferrita de Zn es una espinela normal. Como resultado de la distribución catiónica, $ZnFe_2O_4$ se comporta

como antiferromagnética y, $CoFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$ como ferrimagnéticas. En los tres casos, cuando se sintetizan en el rango nanométrico presentan estructura de espinela mixta $(Fe_{1-x}M_x)[Fe_1 + M_{1-x}]O_4$ ($0 < x < 1$) donde x es el grado de inversión. Estas ferritas espinela tienen comportamiento ferrimagnético a temperaturas

inferiores a la temperatura de bloqueo, mientras que a temperaturas superiores su comportamiento es superparamagnético [1]. El comportamiento magnético también se modifica por la interacción entre partículas debido a la agregación, lo que constituye un problema serio cuando estos sólidos están destinados a ser empleados en diferentes aplicaciones. Algunas soluciones investigadas consisten en recubrir las partículas con moléculas orgánicas o prepararlas encapsuladas en matrices orgánicas o inorgánicas.

En este trabajo se han preparado nanopartículas de ferrita MFe_2O_4 (M: Ni, Co, Zn) encapsuladas en matrices porosas (figura 1.(a)) y embebidas en sílice amorfa (figura 1.(b)) y se ha estudiado su comportamiento magnético. Se ha observado que la matriz de sílice evita las interacciones entre partículas, tanto las interacciones superficiales en el caso de $CoFe_2O_4$ como las interacciones dipolares en el caso de $NiFe_2O_4$. Además, las nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ embebidas en sílice amorfa muestran un endurecimiento magnético como consecuencia de la tensión mecánica impuesta por matriz [2]. Sin embargo, las nanopartículas encapsuladas en estructuras porosas preformadas, en ocasiones son capaces de girar libremente superando la barrera de anisotropía incluso en presencia de un campo magnético externo [3].

Referencias

- [1] Lu, A. H.; Salabas, E. L.; Schüth, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1222.
- [2] V. Blanco-Gutierrez, M.J. Torralvo-Fernandez, and R. Saez-Puche, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 1789.
- [3] V. Blanco-Gutierrez, E. Urones-Garrote, M.J. Torralvo-Fernandez, and R. Saez-Puche, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 6130.

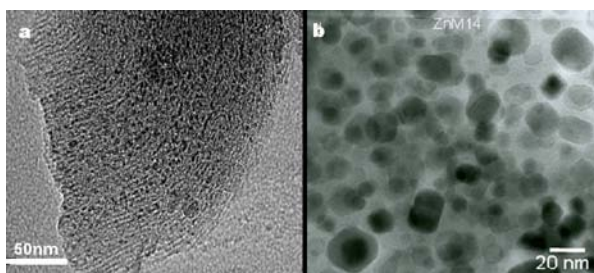


Figura 1. Micrografías TEM de nanopartículas $ZnFe_2O_4$ encapsuladas en matrices porosas (a) y embebidas en sílice amorfa (b)

Efecto de la temperatura de síntesis del óxido de circonio hidratado sobre la cinética de adsorción de Cr(VI)

S. Sales¹, M.D. Palacios¹, M. Lorente¹, S. Mestre¹,

¹ Instituto de Tecnología Cerámica, Campus Universitario Riu Sec, Av. Vicent Sos Baynat s/n, 12006 Castellón, Spain. e-mail sonia.sales@itc.uji.es

El óxido de circonio hidratado es conocido por su capacidad de adsorción de iones, elevada resistencia a medios oxidantes, estabilidad térmica y baja solubilidad. [1]. Aunque la cinética de adsorción de distintos iones en el óxido de circonio hidratado ha sido estudiada por numerosos autores, no se ha prestado atención a la variación de esta propiedad con la temperatura utilizada en su síntesis, variable que es decisiva cuando este adsorbente debe fijarse sobre un soporte inerte mediante un tratamiento térmico.

En el presente trabajo se ha estudiado la cinética de adsorción de iones Cr(VI) en el óxido de circonio hidratado sintetizado a diferentes temperaturas a partir de un sólido obtenido por precipitación de una disolución acuosa de $ZrOCl_2$ con NH_3 . El intervalo de temperaturas investigado fue definido a partir de la caracterización mediante ATD del precipitado inicial, y confirmado posteriormente mediante el análisis por DRX de las muestras sintetizadas.

A medida que se incrementa la temperatura de tratamiento térmico, la capacidad de adsorción experimenta una disminución progresiva, que puede asociarse a la pérdida de grupos hidroxilo. Dentro del intervalo de temperaturas ensayado, la cinética de adsorción de Cr(VI) se puede modelizar con una cinética tipo pseudo segundo orden, cuyos parámetros (q_e y k_2) siguen una evolución definida frente a la temperatura, la primera decreciente y la segunda creciente.

Referencias

[1] L. A. Rodrigues, L. J. Maschio, R. E. Da Silva, M. L. C. P. da Silva. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 173, 630-636.

POSTERS

SEGUNDA SESIÓN

Towards environmental friendly preparation of YBCO superconductor layers. Reduction of fluorine content

X. Palmer¹, S. Ricart¹, M. Nasui², C. Pop², T. Puig, X¹. Obradors¹

¹ ICMAB-CSIC, Campus UAB, 08193 Bellaterra, Spain.

² University of Cluj-Napoca, 15, Cluj-Napoca, Romania

Developing more efficient and environment friendly processes is a clear objective in all current investigation. In the present case, improvements have been made in the study of superconducting YBCO thin films grown by metal organic decomposition routes [1, 2].

Our approach to this objective is by reducing the amount of hazardous reactants on the chemical precursor solution. In the present work we will show the progress of our research in this direction, reducing the amount of fluorine in the precursor solution, decreasing the formation of hazardous fluorine intermediates.

We have reduced the fluorine amount to a minimum to form the BaF₂ after the initial decomposition step. In the superconducting ceramic layer formation, the evolution of HF represents a good way to control the rate of growth of the epitaxial layer.

We will present also our recent results in the complete elimination of the fluorine in the precursor chemical solution. The final "fluorine free" solutions lead to YBCO layers with good magnetic and structural properties. In this case, a study of the influence of the atmosphere (O₂ partial pressure) used in the final thermal treatment seems to give a possible tool to control the growth rate in the absence of HF.

All the characterizations have been carried out by TGA, X-ray diffraction, electron microscopy and inductive and transport J_c(T) measurements.

[1] N.Roma, S.Morlens, S. Ricart, K. Zalamova, J.M.Moreto, A Pomar, T. Puig and X. Obradors *Supercond. Sci. Technol.* 19 **2006** 521–527

[2] X. Obradors, T. Puig, A. Pomar, F. Sandiumenge, S. Piñol, N. Mestres, O. Castaño, M. Coll, A. Cavallaro, A. Palau, J. Gazquez, J. CGonzalez, J. Gutierrez, N. Roma, S. Ricart, J. M. Moreto, M. D. Rossell and G. van Tendeloo *Supercond. Sci. Technol.* 17 (**2004**) 1055–1064

Desarrollo de una baldosa cerámica ecológica a partir de materiales reciclados

D. Fraga¹, J. B. Carda¹, C. Lazaro², V.R. Trilles², S. Allepuz³, F. Gomez³.

¹Departamento de Química Inorgánica y Orgánica. Universitat Jaume I (Castellón), fraga@uji.es

²Azulejos Plaza, S.A. L'Alcora (Castellón), clazaro@plazatiles.com

³Camacho Recycling, Caudete (Albacete), sigfrido@camachorecycling.com

A través del siguiente trabajo de investigación, se indican los resultados obtenidos en la introducción de residuos generados por el propio sector cerámico, como es la chamota procedente de tiesto cocido de gres porcelánico y tiesto crudo, lodos y agua procedente de la limpieza, así como también residuos procedentes de otros sectores, como ha sido el vidrio procedente de su reciclado, todo ello, para obtener una baldosa ecológica integral [1-3], diseñando para ello un engobe y un esmalte con dichos residuos.

La metodología seguida ha consistido en formular composiciones de pastas de gres porcelánico a partir de mezclas de arcillas de naturaleza caolinítica (40-45% en peso), feldespato (30-35% en peso), arena feldespática (5-10%), junto con la introducción del reciclado (15-20%). Dicho reciclado contiene vidrio de naturaleza sódico cálcico, chamota procedente de la recuperación del tiesto generado de soportes de gres porcelánico y testillo crudo. Las composiciones preparadas se han estudiado mediante los correspondientes diagramas de gresificación, observando el comportamiento de las pastas mediante la variación del % de contracción lineal sufrido frente al % absorción de agua y el tratamiento térmico realizado.

Por todo ello, se ha analizado en primer lugar, las materias primas utilizadas, arcillas, arena y feldespato. También se ha analizado el residuo del vidrio procedente del reciclado y en vistas de comprobar su homogeneidad, se ha llevado a cabo la observación mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido, realizando también el correspondiente microanálisis mediante el detector de energías dispersivas de rayos X (EDX), en los distintos campos de observación.

Referencias

[1] J.M. Rebollo, P. Corma, *EDICERAM*, **2000**, 1, (19-37).

[2] M. Raimondo, C. Zanelli, F. Matteucci, G. Guarini, M. Dondi, J.A. Labrincha, *Ceram. Int.*, **2007**, 33, (615-623).

[3] F. Raupp-Pereira, D. Hotza, A.M. Segadaes, J.A. Labrincha, *Ceram. Int.*, **2006**, 32, (173-179).

Preparación y caracterización de disoluciones sólidas de Fe-ZrO₂

Guillermo Herrera^{1*}, Noemí Montoya¹, y Javier Alarcón¹

¹ Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Valencia. Facultad de Química. C/ Doctor Moliner 50, 46100 (Burjassot) Valencia, javier.alarcon@uv.es

El propósito de este trabajo es elucidar algunos parámetros cristaloquímicos determinados en disoluciones sólidas de circonia dopada con hierro, Fe-ZrO₂. El método de preparación de estos compuestos se llevó a cabo por la ruta de sol-gel vía hidrólisis controlada. En el primer escenario de esta ruta se obtuvieron los geles de composición Fe_x-ZrO₂ variando la concentración, x, de 0 ≤ x ≤ 0.15, a partir de n-propóxido de zirconio y acetilacetonatos de zirconio y de hierro. En el siguiente escenario, aplicaron diferentes tratamientos térmicos hasta 1600 °C, para obtener la secuencia de reacción desde los geles precursores a los productos finales de las disoluciones sólidas de Fe-ZrO₂. Los resultados obtenidos en la preparación de circonio dopado con hierro, Fe-ZrSiO₄ justifican el propósito de usar este método para conformar compuestos nano-particulados homogéneamente en forma y tamaño [1, 2].

La primera etapa de caracterización estructural de las muestras se realizó por análisis térmicos, la difracción de rayos X mediante el método de polvos (DRX) y la espectroscopia de infrarrojo. Los resultados indicaron la formación de una fase cristalina con estructura de tipo ZrO₂-tetragonal (t-ZrO₂). Es importante señalar que la temperatura de inicio de cristalización es independiente del contenido de dopante Fe y esta se lleva a cabo en el intervalo de temperaturas entre 400 y 1000 °C. La segunda etapa es la transformación de la fase con estructura de tipo t-ZrO₂ a la de tipo ZrO₂-monoclínica (m-ZrO₂), que ocurrió en el intervalo de temperaturas entre 1100 y 1300 °C, dependiendo la extensión del intervalo de la cantidad de Fe. Respecto a los resultados espectroscópicos mediante la reflectancia difusa, la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X y el afinamiento estructural mediante el método Rietveld, confirmaron que los productos cristalinos formados en las dos etapas descritas anteriormente, son disoluciones sólidas de Fe³⁺ en ZrO₂, tanto en la forma cristalina t-ZrO₂ como en la m-ZrO₂. En particular durante el afinamiento de los patrones por DRX para las muestras obtenidas en la primera etapa indicaron que la tetragonalidad del sistema se conserva t-ZrO₂, es decir no se detectó su transformación a las fases tetragonales t' o t'' (cúbica). La evolución de la microestructura desde el gel hasta el producto final fue determinada por las microscopias electrónicas de barrido y de transmisión. En las respectivas micrografías se observaron las características de las diferentes fases cristalinas obtenidas en las dos etapas mencionadas. Se destaca que en la formación de nanopartículas de t-ZrO₂ conteniendo hierro presentaron una morfología bien definida con una distribución de tamaño y forma estrecha, pudiendo considerarse monotamaño.

Referencias

- [1] G. Herrera, N. Montoya, J. Alarcón. *J. Am. Ceram. Soc.* 2011, 1 – 9
[2] G. Herrera, N. Montoya, J. Alarcón. *J. Eur. Ceram Soc.* 2012, 32, 227 – 234

Preparación y caracterización nanopartículas de bohemita-sílice con estructura núcleo-capa.

N. Montoya¹, G. Herrera¹ y J. Alarcón¹.

¹ Universidad de Valencia. Facultad de Química. C/ Doctor Moliner 50, 46100 (Burjassot) Valencia.
javier.alarcon@uv.es

El control del tamaño y/o morfología de las nanopartículas oxídicas posee una gran importancia, debido a que muchas de sus propiedades dependen básicamente de la proporción superficie-volumen y de la forma de las partículas. Así, la actividad catalítica y las propiedades ópticas están estrechamente relacionadas con el tamaño de la partícula y el tipo de caras cristalinas expuestas [1].

Hasta ahora, los soportes utilizados para la preparación de dispositivos sensores se han basado en sílice debido al buen funcionamiento de los sistemas constituidos por el soporte y las moléculas unidas a estas matrices inertes [2]. No obstante, en los últimos años se han utilizados otros de distinta naturaleza, entre los que cabe destacar los de bohemita, un polimorfo del oxihidróxido de aluminio (γ -AlOOH) [3,4]

En este trabajo se han sintetizado y caracterizado una serie de nanopartículas oxídicas de Bohemita y núcleo-capa de bohemita-sílice, en un intervalo amplio de pH en fase acuosa a partir de alcóxidos. Los parámetros a tener en cuenta durante la reacción fueron la dilución, pH, temperatura y tiempo y concentración óptimos para obtener disoluciones coloidales de bohemita. Asimismo, se han establecido las condiciones experimentales para desarrollar capas de sílice de diferentes naturalezas y grosores.

Tanto las nanopartículas de bohemita como las compuestas bohemita-sílice preparadas se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja (IR). Los resultados indicaban la formación de un producto cristalino monofásico con estructura de bohemita y de productos difásicos bohemita-sílice. En el caso de las nanopartículas de bohemita, la DRX muestra unos picos a 13.6°, 28.3°, 38.4°, 49.2° y 64.8° (2 θ) [2]. Las bandas a 1162, 1070, 880, 740, 620 y 476 cm⁻¹ observadas en el espectro de IR, se asocian a la presencia de bohemita [5]. El estudio mediante microscopias electrónicas de barrido y transmisión confirma la naturaleza nanométrica de los cristales oxídicos de bohemita, presentando las partículas morfologías bien definidas y tamaños inferiores a 20 nm. Los resultados obtenidos en los sistemas bohemita-sílice confirman la posibilidad de modular el espesor del recubrimiento silíceo y su naturaleza.

Referencias

- [1] J.P. Jolivet, C. Froidefond, A. Pottier, C. Chanéac, S. Cassaignon, E. Tronc, P. Euzen, *J. Mat. Chem.*, **2004**, 14, 3281-3288.
- [2] R. Aucejo, J. Alarcón, C. Soriano, M.C. Guillem, E. García-España, F. Torres, *J. Mat. Chem.*, **2005**, 15, 2920-2927.
- [3] K. Okada, T. Nagashima, Y. Kameshima, A. Yasumori, T. Tsukada, *J. Col. Interf. Sci.*, **2002**, 253, 308-314.
- [4] E. Delgado-Pinar, J.C. Frías, L.J. Jiménez-Borreguero, M.T. Albelda, J. Alarcón, E. García-España, *Chem. Commun.*, **2007**, 32, 3392-3394.
- [5] M.C. Stegmann, D. Vivien, C. Mazieues, *Spectrochim. Acta*, **1972**, 29A, 1653.

Spark Plasma Sintering of Titanium-based Nasicon Materials

M. Pérez-Estébanez¹, J. Isasi-Marín¹, L. Alcaraz-Romo¹,

G. Valles-Barbudo¹ and M. Nygren²

¹ Departamento de Química Inorgánica I, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid, Spain, e-mail: martaestebanez@quim.ucm.es

² Department of Materials and Environmental Chemistry, University of Stockholm, 10691 Stockholm, Sweden.

Titanium-based Nasicon ceramics of formula $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ have been extensively studied due to their high ionic conductivity. However, the experimental values of ionic conductivity at room temperature are not high enough to meet the current requirements to be used as solid electrolytes in lithium batteries [1]. The addition of trivalent metals substituting titanium has been proved to increase conductivity up to four orders of magnitude. One of the reasons proposed to explain such increase is the segregation of secondary phases which improves densification [2]. Nevertheless, electrical responses are still dominated by grain boundary effects. For this reason, preparing samples with small grain boundary resistance still remains a challenge during material processing [3].

In general, the properties of the NASICON-type Li^+ conductor compounds strongly depend on their chemical composition and applied thermal treatments. Conventional ceramic methods require very high temperatures that in most cases end up in lithium losses. To avoid the adverse effects of such severe thermal treatments, a sol-gel synthesis has been carried out at moderated temperatures to prepare samples of composition $\text{Li}_{1.3}\text{M}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ with $\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}$ and Fe , as has been previously reported [4].

A comparative study of the sinterability of samples by conventional sintering and Spark Plasma Sintering has been carried out. Although high temperature and long time were used, conventional sintering gave rise to non-dense samples, with a relative density between 53 and 71% depending on composition. Contrary, SPS has allowed us to consolidate samples to full densification (relative density > 90%) in a few minutes, using temperatures as low as 900°C. Sintering conditions as well as structural and microstructural characterization is reported.

References

- [1] M. A. Paris, A. Martínez-Juarez, J. M. Rojo, J. Sanz, *J. Phys: Condens. Matter*, **1996**, 8, 5355-5366.
- [2] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. Adachi, *Chem. Lett.*, **1990**, 10, 1825-1828.
- [3] J. Wolfestine, J.L. Allen, J. Sumner, *Solid State Ionics*, **2009**, 180, 961-997.
- [4] M. Pérez-Estébanez, A. Rivera-Calzada, C. León, J. Santamaría, J. Isasi-Marín, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **2010**, 49, 41-46.

Modulación de la estructura cristalina de $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$

S. Subakti, L. Lázaro, D. Muñoz, M.A. Alario, S. García¹

¹ Departamento de Química Inorgánica, Facultad de C.C. Químicas, Universidad Complutense, 28040-Madrid.

$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ con estructura tipo perovskita presenta interesantes propiedades electroquímicas para ser utilizado como cátodo en SOFCs. Su conductividad iónica parece estar favorecida por el orden Ba/Gd y la localización de las vacantes aniónicas en los planos de Gd.^[1]

Dependiendo de las condiciones de síntesis, se obtienen diferentes fases cuyo contenido de cationes aniónicas varía de una a otra. Uno de ellas es una superestructura.

Se han sintetizado tres fases diferentes del óxido $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ mediante el método cerámico en distintos tipos de atmósferas. La caracterización estructural se ha realizado mediante difracción de Rayos X; el estudio de su microestructura cristalina mediante difracción de electrones (SAED) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ presenta una estructura cristalina derivada de la estructura perovskita con orden de los cationes Ba y Gd a lo largo de $[001]_p$. Este orden da lugar a una superestructura de celda unidad $a_p \times a_p \times 2a_p$. Además, en los resultados de difracción de electrones de una de las fases obtenida al aire se observan reflexiones que indican una periodicidad $3a_p$ a lo largo de la dirección $[010]_p$, deduciéndose una nueva celda unidad de dimensiones $a_p \times 3a_p \times 2a_p$. Ésto se debe, probablemente, a un orden de las vacantes aniónicas en la estructura.

Los resultados obtenidos mediante susceptibilidad magnética reflejan un cambio en el comportamiento magnético alrededor de 280 K en la fase que presenta superestructura.

Referencias

- [1] N. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, Ando Yoichi, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 091910.
[2] N. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Yoichi Ando, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 134414-(1-28)

Resonancia Magnética Electrónica en nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizadas con ácido oleico.

I. Castellanos, J. Salado, I. Gil de Muro, M. Insausti y L. Lezama

Dpto. de Química Inorgánica. Facultad de Ciencia y Tecnología. UPV/EHU. Bº Sarriena s/n, 48940 Leioa (Bizkaia) luis.lezama@ehu.es

Las nanopartículas de Fe_3O_4 han demostrado su gran potencial en aplicaciones biomédicas al utilizarse como separadores magnéticos [1], sistemas de liberación de fármacos [2] o focos de calor mediante hipertermia magnética [3]. Sin embargo, se ha observado que la respuesta magnética de estos materiales está muy condicionada por su composición, morfología, tamaño y homogeneidad de las partículas en la muestra. Además, los diferentes métodos de caracterización magnética empleados proporcionan en ocasiones resultados aparentemente discordantes, lo que dificulta la evaluación del efecto de determinados parámetros sintéticos sobre las propiedades finales de las nanopartículas. Estas discrepancias provienen tanto de las características intrínsecas de cada una de las técnicas empleadas, el tiempo de respuesta principalmente, como de la enorme influencia que la propia disposición de la muestra puede tener en algunos casos. Así, la Resonancia Magnética Electrónica (EMR) es una técnica de gran interés para la caracterización de los sistemas nanoparticulados, pero los resultados que proporciona son fuertemente dependientes de la forma de preparación de la muestra para la medida. Por ello, y con objeto de determinar la manera óptima de emplear esta técnica en la caracterización de las nanopartículas magnéticas, se ha realizado un exhaustivo estudio de EMR sobre diferentes muestras de Fe_3O_4 .

Para este propósito se ha elegido el método de síntesis poliol que permite un gran control del tamaño y distribución de las nanopartículas en la muestra. Mediante la descomposición de precursores metalo-orgánicos en dibencil éter en presencia de ácido oleico y oleilamina se han preparado nanopartículas de magnetita rodeadas de ácido oleico. Su tamaño varía entre 4 y 12 nm, y presentan una morfología prismática o redondeada. El análisis termogravimétrico ha permitido deducir cantidades de materia orgánica entre un 20 y 40% dependiendo de las condiciones de síntesis utilizadas.

Los espectros se han registrado en un equipo convencional de EPR de banda X, registrándose tanto la respuesta de las muestras a temperatura ambiente, como la dependencia térmica de la misma hasta 5 K. Las medidas realizadas sobre nanopartículas dispersadas en tolueno y/o depositadas sobre diferentes soportes, han puesto de manifiesto la gran importancia que tienen las interacciones dipolares sobre el comportamiento magnético de estos materiales. Las anchuras de línea y los valores de g aparentes han sido correlacionados con el tamaño de las partículas, su homogeneidad y el grado de separación entre las mismas.

Referencias

- [1] M. Hwang, J.-G.Park, J. Kim, T. Hyeon, *Small* **2008**, *4*, 143-152.
- [2] C. Sun, C. Fang, Z. Stephen, O. Veiseh, S. Hansen, D. Lee, R.G. Ellenbogen, J. Olson, M.Q.Zhang, *Nanomedicine*, **2008**, *3*, 495-505.
- [3] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2161.

Morfología y propiedades del óxido 4H-SrMnO₃ preparado por síntesis hidrotermal.

A. Varela¹, I. González-Jiménez¹, M. Parras¹, y J.M. González-Calbet¹

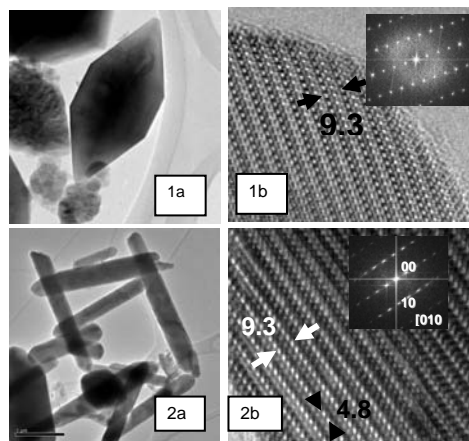
¹Departamento Química Inorgánica, Facultad de Químicas, Universidad Complutense. 28040-Madrid, mparras@quim.ucm.es.

El objetivo de este trabajo es la optimización de las condiciones de preparación (precursores metálicos, temperatura, tiempo, pH, volumen de llenado) para la obtención de nanopartículas de SrMnO₃ por síntesis hidrotermal. La gran versatilidad de esta técnica permite obtener micro y nanopartículas no agregadas con distintas morfologías y tamaños así como estabilizar fases metaestables, o de baja temperatura, no accesibles por otras rutas de síntesis.

Las muestras han sido preparadas en medio básico, concentraciones de KOH entre 26 y 2M, a temperaturas 200-240 °C a partir de distintos precursores: Cloruros metálicos (SrCl₂·6H₂O, MnCl₂·4H₂O /KMnO₄), y sulfatos metálicos (SrSO₄, MnSO₄/ KMnO₄).

Se obtienen partículas de SrMnO₃ de tamaño 0.5-2 μm a 200 °C y distintos tiempos de reacción en función del pH del medio. Estas partículas presentan diferentes morfologías (romboidal, acicular y prismática hexagonal apicada) dependiendo de la concentración de KOH (pH y densidad del medio), tiempo de reacción y naturaleza de la sal precursora. El estudio por espectroscopía EELS, EDS y análisis térmico-gravimétrico de las muestras

obtenidas pone de manifiesto que el Mn se encuentra como Mn⁴⁺ observándose una ligera deficiencia catiónica en la subred A de la estructura perovskita. Las muestras preparadas a elevadas concentraciones de KOH incorporan una pequeña fracción de potasio en la estructura, por ejemplo, K_{0,02}Sr_{0,95}MnO_{2,96} (precursor cloruros y [KOH]=20M/18h), mientras que, en las muestras preparadas a bajas concentraciones de KOH no se detecta la presencia de K, por ejemplo Sr_{0,94}MnO_{2,99} (precursor sulfatos y [KOH]=2M/36h). El estudio por difracción de rayos-x y difracción de electrones de estos materiales pone de manifiesto que en todos se mantiene la estructura tipo 4H ordenada. La figura 1 muestra las partículas con forma romboidal que se obtienen cuando se utilizan cloruros como materiales de partida y las siguientes condiciones de síntesis: [KOH]=20M/18 h; por el contrario, si las sales precursoras son sulfatos, KOH=4M/ 24 h, se obtienen partículas alargadas como las que se muestran en la figura 2.



obtenidas pone de manifiesto que en todos se mantiene la estructura tipo 4H ordenada. La figura 1 muestra las partículas con forma romboidal que se obtienen cuando se utilizan cloruros como materiales de partida y las siguientes condiciones de síntesis: [KOH]=20M/18 h; por el contrario, si las sales precursoras son sulfatos, KOH=4M/ 24 h, se obtienen partículas alargadas como las que se muestran en la figura 2.

El estudio magnético de las muestras preparadas pone de manifiesto además de la transición PM-AFM correspondiente al material masivo, la presencia de un fenómeno de "exchange bias" que se atribuye a las contribuciones ferromagnéticas de espines superficiales descompensados.

Ensamblado de nanopartículas de magnetita a sólidos inorgánicos porosos por interacción con ferrofluidos

Y. González-Alfaro^{1, 2}, P. Aranda¹, E. Taboada³, E. Molins³, J. Pozuelo⁴ y E. Ruiz-Hitzky¹

¹Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, yorexis.gonzalez@icmm.csic.es

²Centro de Estudios Avanzados de Cuba (CEAC), La Habana, Cuba

³Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, CSIC, 08193 Bellaterra

⁴Dpto. de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, Universidad Carlos III de Madrid, 28911 Leganés

Las metodologías para la inmovilización de nanopartículas (NPs) de óxidos de hierro sobre sólidos inorgánicos se agrupan en dos tipos de procedimientos: i) generación *in situ* de las NPs a partir de distintos precursores, como por ejemplo polioxocaciones de Fe(III) y/o Fe(II), complejos de coordinación y sales de hierro, y ii) impregnación del sólido involucrado con las NPs previamente sintetizadas, generalmente estabilizadas con compuestos tensioactivos para conseguir su dispersión estable en un líquido portador.

Recientemente, hemos desarrollado un procedimiento basado en el tratamiento de sólidos inorgánicos porosos con ferrofluidos preparados a partir de nanopartículas de magnetita dispersadas en disolventes orgánicos [1]. Mediante este procedimiento es posible funcionalizar sólidos porosos de distinta naturaleza como carbón activo, sílice, zeolitas y arcillas, lográndose obtener materiales multifuncionales que además de mostrar un comportamiento superparamagnético mantienen sus propiedades de adsorción, y en algunos casos de cambio iónico. La doble funcionalidad en los materiales resultantes puede hacerlos útiles en procesos de purificación de aguas, catálisis y biocatálisis o para el desarrollo de diversos dispositivos, entre otras aplicaciones [2].

En este trabajo se presentan aspectos relacionados con diversos materiales superparamagnéticos preparados mediante el procedimiento mencionado [1] con énfasis en en silicatos del tipo de las arcillas. En concreto, materiales basados en arcillas de tipo laminar del grupo de las esmectitas (montmorillonita intercambiada con cationes Na⁺ y con cationes alquilamonio) y de tipo fibroso (sepiolita) a los que se ensamblan NPs de magnetita de tamaño nanométrico, modificadas con ácido oléico y dispersadas en n-heptano (ferrofluido). Además de aspectos relacionados con su síntesis se introducirán resultados relacionados tanto con su caracterización físico-química como del estudio de sus propiedades magnéticas. Así mismo, se mostraran algunos resultados preliminares relacionados con su aplicación como adsorbente para la eliminación de contaminantes y como nanocargas en nanocomposites de matriz polimérica.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida de la CICYT (proyecto MAT2009-09960).

References

- [1] E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, Y. González-Alfaro, Patente española: P.201030333 (08/03/2010); PCT: ES2011/070145 (07/03/2011).
- [2] Y. González-Alfaro, P. Aranda, F.M. Fernandes, B. Wicklein, M. Darder, E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.* 23, (2011) 5224–5228.

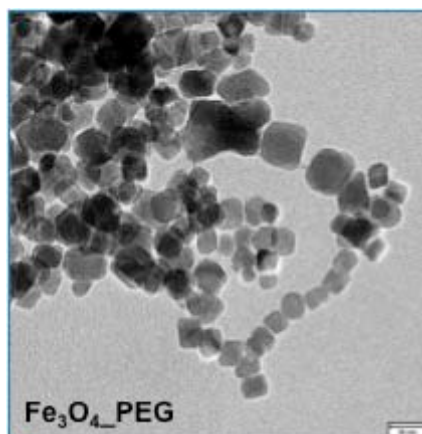
Efecto de ligandos orgánicos en las propiedades y estructura de nanopartículas del tipo Fe₃O₄@L

O.K. Arriortua, X. LasHeras, I. Gil de Muro, L. Lezama, M. Insausti.

Dpto. Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, U.P.V./E.H.U. Bº Sarriena s/n, C.P. 48940, maite.insausti@ehu.es

Las nanopartículas de Fe₃O₄ han adquirido gran relevancia en los últimos años en áreas como la diagnosis y terapia biomédica debido a sus aplicaciones como agentes de contraste en resonancia magnética de imagen (MRI) [1], sistemas de liberación de fármacos [2] o hipertermia magnética [3]. Sin embargo, la aplicación de estos óxidos en áreas biomédicas conlleva una funcionalización adecuada de la superficie que posibilite la biocompatibilidad y reduzca la agregación en disolución. Así, presentamos la preparación de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con diferentes ligandos, junto con su caracterización química, morfológica y magnética.

La preparación de las nanopartículas de magnetita se llevó a cabo mediante la coprecipitación de las sales de Fe(II) y Fe(III) en medio básico, en presencia de L- asparagina (C₄H₈N₂O₃), DL- arginina (C₆H₁₄N₄O₂), dextrano (C₆H₁₀O₅)_n, polietilenglicol (H(OCH₂CH₂)_nOH), sílice y ácido dimercaptosuccínico (C₄H₆O₄S₂).. Las NPs así obtenidas, hidrosolubles, presentan tamaños comprendidos entre los 10 y 20 nm, con morfología prismática (Figura) o redondeada y cantidades de materia orgánica entre 2 y 40% dependiendo del ligando utilizado. Un tratamiento adecuado de las NPs en atmósfera oxidante da lugar a la formación de maghemita



Las medidas de imanación realizadas en función del campo y de la temperatura muestran comportamientos diferentes según el tamaño de las muestras y la cantidad de materia orgánica que les rodea. Para tamaños medios inferiores a 10 nm se puede observar un claro comportamiento superparamagnético que se caracteriza por una ausencia de ciclo de histéresis en las curvas M vs H a temperatura ambiente. Sin embargo, para tamaños superiores se observa un carácter ferromagnético en las mismas. El carácter magnético de las muestras se ha corroborado mediante espectroscopia de resonancia magnética electrónica. En el caso de NPs con una alta solubilidad en medio acuoso se han realizado las medidas de hipertermia magnética en función de la frecuencia y de la intensidad del campo.

Referencias

- [2] J.W. Bulte, D.L. Kraitchman, *NMR Biomed.* **2004**, *17*, 484-499.
- [2] J. Dodson, *Gene Ther.*, **2006**, *13*, 283-287.
- [3] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2161.

Análisis cinético de la descomposición térmica de fosfatos de hierro(III): $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{PO}_4$ y $\text{FeNH}_4(\text{HPO}_4)_2$

B.F. Alfonso¹, C. Trobajo², J.A. Huidobro³, A. Espina^{2,4}, C. Álvarez-Rúa⁴,
J.A. Blanco¹, J.R. García²

Departamentos de ¹Física, ²Química Orgánica e Inorgánica - CINN y ³Matemáticas, y ⁴Servicios Científico-Técnicos, Universidad de Oviedo, 33071 Oviedo. Spain. mbafernandez@uniovi.es

Los sólidos policristalinos $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{PO}_4$ [1] y $\text{FeNH}_4(\text{HPO}_4)_2$ [2] han sido previamente sintetizados por vía hidrotermal y caracterizados estructural y magnéticamente por nuestro grupo. El diagrama nuclear obtenido en la difracción de neutrones de polvo (DNP) de las muestras deuteradas entre 30 y 300 K, complementario al de rayos X (DRXP), nos permitió analizar en profundidad la transición de fase estructural en el $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{PO}_4$: estructura ortorrómbica ($Pnma$) a temperatura ambiente y monoclinica ($P2_1/n$) por debajo de 220 K. La difracción de neutrones entre 1.8 y 30 K puso de manifiesto una transición de fase magnética en el $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{PO}_4$ a la temperatura de 22 K hacia una estructura helimagnética con $\mathbf{k}_{\text{inc}} = (1/2-\tau, 0, \tau)$, siendo $\tau \sim 0.04$ rlus, mientras que en el $\text{FeNH}_4(\text{HPO}_4)_2$ aparecen dos transiciones de fase magnética: por debajo de 17.8 K se ordena ferrimagnéticamente, evolucionando a temperaturas inferiores a 3.5 K hacia una estructura magnética antifase, $\mathbf{k}_{\text{AF}} = (1/16, 0, 1/16)$ rlus.

En este trabajo se recogen nuevos progresos en el conocimiento de estos materiales. Por un lado, se han logrado sintetizar monocristales de $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{PO}_4$ de dimensiones y calidad suficiente para su resolución estructural a partir de difracción de rayos X de monocristal (DRXM), confirmando la simetría ortorrómbica con grupo de espacio $Pnma$. En la Tabla se muestran los valores de los parámetros de red obtenidos en experimentos previos (DRXP y DNP) y los aportados en este trabajo (DRXM).

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Referencia
DRXP	10.1058(2)	6.3676(2)	7.5714(2)	[1 (b)]
DNP	10.1094(4)	6.3691(3)	7.5709(5)	[1 (c)]
DRXM	10.1116(2)	6.3652(1)	7.5691(1)	Este trabajo

Por otro, se han obtenido los parámetros cinéticos de la degradación térmica de ambos materiales a partir de datos termogravimétricos. Las muestras se calentaron desde 25 hasta 1000 °C en atmósfera de nitrógeno, con tres diferentes velocidades de calentamiento (5, 10 y 20 °C/min). Como en estudios previos [3], la aplicación del método isoconversional de Vyazovkin ha permitido determinar la energía de activación de los procesos de descomposición térmica en todo el rango de conversión.

Referencias

- [1] (a) C. Trobajo et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 787-790. (b) M.A. Salvadó et al., *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5944-5947. (c) B.F. Alfonso et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2008**, 20104227 1-6. (d) B.F. Alfonso et al., *Acta Materialia*, 2010, 58, 1741-1749.
- [2] (a) B.F. Alfonso et al., *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 1791-1796. (b) B.F. Alfonso et al., *Phys. Rev. B*, **2010**, 82, 144431 1-10. (c) B.F. Alfonso et al., *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2011**, 325, 012014 1-4.
- [3] B. Ramajo et al., *Thermochim. Acta*, **2009**, 487, 60-64.

Síntesis hidrotermal de nanopartículas de 2H-BaMnO₃.

M. Parras¹, A. Querejeta^{1,2}, A. Varela¹ y J.M. González-Calbet¹

¹ Departamento Química Inorgánica, Facultad de Químicas, Universidad Complutense. 28040-Madrid, mparras@quim.ucm.es.

² Chemical Engineering Department, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan 48109, United States.

Este trabajo muestra los resultados obtenidos en la síntesis de nanocristales de la perovskita hexagonal 2H-BaMnO₃ preparada bajo condiciones hidrotermales utilizando KMnO₄, MnCl₂·4H₂O, BaCl₂ y KOH como materiales de partida. Para determinar qué factores gobiernan la síntesis y estabilización de estas nanopartículas, hemos evaluado la influencia del volumen de llenado del autoclave (P), la alcalinidad del medio ([KOH]), la concentración de las sales de partida y el tiempo y la temperatura de reacción.

La variación sistemática de estos parámetros nos ha permitido establecer que, mientras el volumen de llenado influye principalmente en la forma de las partículas, la alcalinidad del medio gobierna el tamaño de las mismas. Solo con altas concentraciones de potasa ([KOH] >20M), se obtienen nanopartículas. A estas concentraciones se favorece la formación de una elevada concentración de núcleos y además, cargan la superficie de las partículas impidiendo la agregación de las mismas. La concentración de las sales parece tener menor influencia en el tamaño de las partículas aunque elevadas concentraciones (superiores a 100 mM) parecen favorecer la agregación y la sinterización de las mismas. Por último, la temperatura y el tiempo de reacción ejercen escasa influencia en las propiedades estructurales del producto obtenido.

Las nanopartículas de menor tamaño medio (20 nm) se obtiene para [KOH]= 20M, [sales] 50-100 mM y V llenado ≈50%. (fig.1).

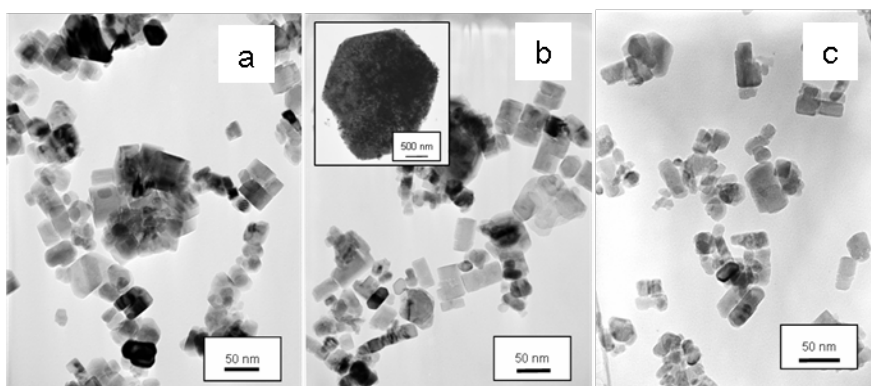


Figura 1. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas BaMnO₃ correspondientes a [KOH] = 20M y tiempo de reacción = 24h para diferentes concentraciones de sales: (a) 75, (b) 100, (c) 50 mM.

El estudio magnético de las partículas nanométricas de BaMnO₃ pone de manifiesto un fenómeno de “*exchange bias*” como resultado de la coexistencia de correlaciones ferromagnéticas con un dominante antiferromagnetismo.

New sodium nickel hydroxyfluoride hydrate $\text{NaNi}(\text{OH})\text{F}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ with double ReO_3 structure

U. Amador¹, E.Gonzalo¹, I. Sobrados², J.Sanz², M.L.Sanjuán³, M.T.Azcondo¹,
A.Kuhn¹ and F.García-Alvarado¹,

¹ Univ. CEU San Pablo, Fac. Farmacia, Dpto. Química, 28668 Boadilla del Monte (Madrid), Spain

e-mail: uamador@ceu.es

² Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Spain

³ Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, CSIC, Spain

In previous papers we reported on the facile synthesis of Na fluoroperovskites with formula NaMF_3 (M=Mg, Mn, Fe, Co, Zn) by precipitation from aqueous solution at moderate temperature [1], potentially useful for electrochemical devices. In this connection, recently Gocheva et al. [2] reported on the electrochemical properties of NaMF_3 (M=Fe, Mn, Ni) obtained by mechanochemical synthesis as positive electrodes for rechargeable sodium batteries.

However, for M=Ni the precipitation reaction did not lead to the desired NaNiF_3 perovskite phase. Instead, sodium nickel hydroxyfluoride hydrate is prepared by precipitation from aqueous solution.

Atomic emission ICP-OES, Ion chromatography (IC) and TGA confirm that the chemical composition is $\text{NaNi}(\text{OH})\text{F}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

The structure has been solved by means of *ab initio* methods from powder X-ray diffraction data (Figure 1). It crystallizes in the cubic system, space group $Pn\bar{3}$ with $a = 7.91968(4)$ Å. The atomic arrangement can be described as an A-vacant perovskite, i.e. ReO_3 -type structure, with cation ordering and octahedral tilting. The framework is built up from $\text{Na}(\text{O}/\text{F})_6$ and $\text{Ni}(\text{O}/\text{F})_6$ octahedra joined by all their corners. The $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$ superstructure doubling the edge with respect to the primitive cubic ReO_3 cell arises from the ordered alternate 3D-link-up of Na and Ni centered octahedra and the simultaneous tilts of the octahedra from the cube axis ($\varphi \sim 25.3^\circ$) (Fig. 1 inset).

This is one of few examples for an alkaline ion, i.e. sodium, as framework building block of the ReO_3 or perovskite related structure type. In NaMF_3 perovskites sodium is always in the perovskite A-site. In accordance the hydroxyfluoride shows a magnetic behaviour characteristic for isolated paramagnetic Ni^{2+} centres.

Although single crystal and powder X-ray diffraction data evidence that the disorder of the O/F anions and H_2O coordinated to Na and Ni is a main characteristic of this hydroxyfluoride, results from RAMAN and MAS-NMR spectroscopy clearly support the existence of short range or local ordering in the anion substructure.

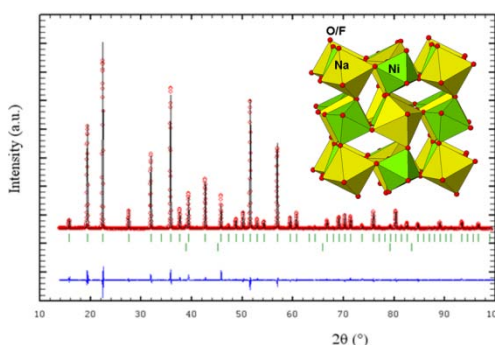


Figure 1: XRD data for $\text{NaNi}(\text{OH})\text{F}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ fitted to the REO_3 -like structure shown in the inset.

[1] E. Gonzalo, A. Kuhn, F. Garcia-Alvarado, *Solid State Sciences* **2011**; (submitted).

[2] ID Gocheva et al., *Journal of Power Sources*, **2009**, 187: 247-252.

U. Amador. Comunicación oral

Síntesis y caracterización de perovskitas dobles de $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.20$) como materiales para pilas SOFC.

Z.Maupoey¹, M. T. Azcondo¹, J. C. Pérez-Flores¹, U. Amador¹, J. Romero de Paz², F. García-Alvarado¹

¹ Departamento de Química, Universidad CEU San Pablo, 28668 Boadilla del Monte (Madrid), blanca.maupoeygonzalez@ceu.es

² Universidad Complutense de Madrid, CAI Técnicas Físicas, Ciudad Universitaria s/n, E-28040, Madrid

Las perovskitas dobles son de gran interés en la obtención de materiales para pilas de combustible de óxido sólido (SOFC), debido a la influencia que sus variaciones estructurales poseen sobre las propiedades físicas [1]. En este sentido hemos preparado materiales de composición $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$) con objeto de inducir vacantes oxígeno que pudieran presentar alta movilidad.

La síntesis de estos compuestos, así como de sus derivados sustituidos, se ha llevado a cabo utilizando el método Pechini. La caracterización estructural de los productos obtenidos, realizada por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (MEB), permite asignar a estos compuestos el grupo espacial $\text{P2}_1/n$, observándose una disminución del volumen de celda al aumentar el grado de sustitución de Nb(V) por Ti(IV) [2]. Por otro lado, los estados de oxidación tanto de los productos preparados al aire como en condiciones reductoras han sido determinados mediante medidas de susceptibilidad magnética.

El estudio de las propiedades eléctricas por espectroscopia de impedancia compleja (EIC) a diferentes temperaturas, permiten observar un aumento apreciable de la conductividad de hasta dos órdenes de magnitud para la muestra más sustituida.

Las medidas de conductividad en función de la presión parcial de oxígeno ($p\text{O}_2$) (Fig. 1) junto con la de polarización de electrodos [3] permiten caracterizar las componentes iónica y electrónica en estos materiales. Así, se observa que la sustitución parcial de Nb(V) por Ti(IV) da lugar a un aumento de la conductividad iónica respecto al material de partida, que domina sobre la electrónica para valores de $p\text{O}_2$ intermedios.

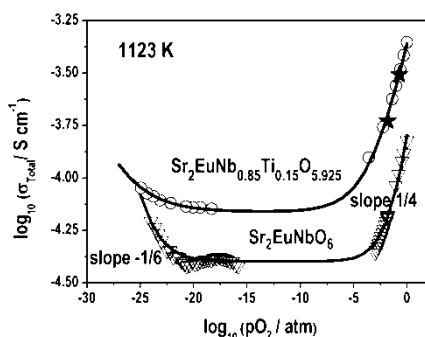


Figura 1. Conductividad total vs. $p\text{O}_2$ para $\text{Sr}_2\text{EuNbO}_6$ y $\text{Sr}_2\text{EuNb}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ a 1123K.

[1] C.J.Howard, B.J.Kennedy, P.M.Woodward, *Acta Cryst.*2003, B59, 463.

[2] Z.Maupoey et al, Submitted.

[3] a) C.Wagner, *Proceedings of the Seventh Meeting of the International Committee on Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, Lindau, Butterworths Scientific Publication, 1957, 361*; b) M.H.Hebb. *J. Chem. Phys.*1952, 20, 185

Formación de materiales grafénicos soportados en silicatos a partir de precursores de origen natural

C. Ruiz-García, M. Darder, P. Aranda, F.M. Fernandes, F.J. Palomares, S. Álvarez-García, A. de Andrés y E. Ruiz-Hitzky

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC. Cantoblanco, 28049 Madrid

Los materiales carbonosos nanoestructurados están adquiriendo especial relevancia dada su incidencia en adsorción, catálisis, sensores y dispositivos para almacenamiento de energía (baterías recargables y supercondensadores). Es manifiesto el actual interés mundial en el estudio del grafeno, variedad alotrópica del carbono relacionada con el grafito y caracterizada por estar formada por un solo plano de átomos de carbono, con excepcionales propiedades electrónicas y mecánicas. Una situación intermedia entre grafito y grafeno se refiere a materiales del tipo “few-layers graphenes” (*grafenos de pocas láminas*), generalmente preparados por CVD. Un punto clave es disponer de métodos de preparación de grafeno a mayor escala por vía química que sean simples, ecológicos, escalables y de bajo coste. Como alternativa a los procesos más habituales basados en la oxidación del grafito que requieren reactivos peligrosos [1], se han descrito procedimientos para producir materiales carbonosos nanoestructurados a partir de especies moleculares y poliméricas soportadas en arcillas y otros sólidos porosos [2]. Recientemente nuestro grupo de trabajo ha desarrollado una nueva estrategia para sintetizar grafenos a partir de compuestos naturales, como hidratos de carbono y proteínas, utilizando como soporte silicatos de diferente estructura y topología [3-5]. Se han obtenido materiales con muy buena conductividad eléctrica incluso en presencia de la matriz inorgánica, aunque no está todavía claro el mecanismo de formación de estos grafenos soportados. Se presentarán en esta comunicación resultados recientes sobre la preparación de grafenos soportados en silicatos como la montmorillonita y la sepiolita adoptando diversas condiciones experimentales. Los procesos de formación en ausencia de oxígeno atmosférico transcurren a temperaturas de 700-800°C implicando procesos químicos complejos que dan lugar a compuestos grafénicos. Los materiales resultantes se han caracterizado por técnicas espectroscópicas como XPS, Raman e impedancia electroquímica (EIS) que confirman la presencia mayoritaria de carbono tipo sp^2 típica de los grafenos, y la elevada conductividad de estos materiales, así como análisis térmico (DSC) y termogravimétrico acoplado a espectrometría de masas (TG-MS), FE-SEM y TEM. Los resultados obtenidos abren posibilidades de optimización de los procesos de formación de grafenos y la potencial aplicación de los materiales sintetizados como nanocargas conductoras en nanocomposites polímero-arcilla.

Referencias

- [1] Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* 80 (6), 1339-1339. (1958)
- [2] a) Kyotani, T., Sonobe, N., Tomita, A., *Nature* 331 331-333 (1988); b) P. Aranda, en *Clay-Based Polymer Nanocomposites*, CMS Workshop Lectures Series Vol. 14, Cap.6, pags. 171-196, K.A. Carrado & F. Bergaya eds., The Clay Minerals Society, Chantilly, 2007; c) P. Aranda, M. Darder, R. Fernández-Saavedra, M. López-Blanco, E. Ruiz-Hitzky, *Thin Solids Films* 495, 104-112 (2006).
- [3] a) M. Darder, E. Ruiz-Hitzky, *J. Mater. Chem.* 15, 3913-3918 (2005); b) A. Gómez-Avilés, M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 923-925 (2007); *ib. Appl. Clay Sci.* 47, 203-211 (2010)
- [4] E. Ruiz-Hitzky, M. Darder, F.M. Fernandes, E. Zatile, F.J. Palomares, P. Aranda, *Adv. Mater.* 23, 5250 (2011)
- [5] E. Ruiz-Hitzky, F.M. Fernandes, *Patente Española* 201130835 (2011)

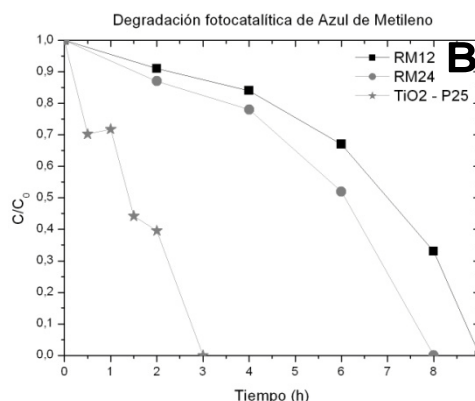
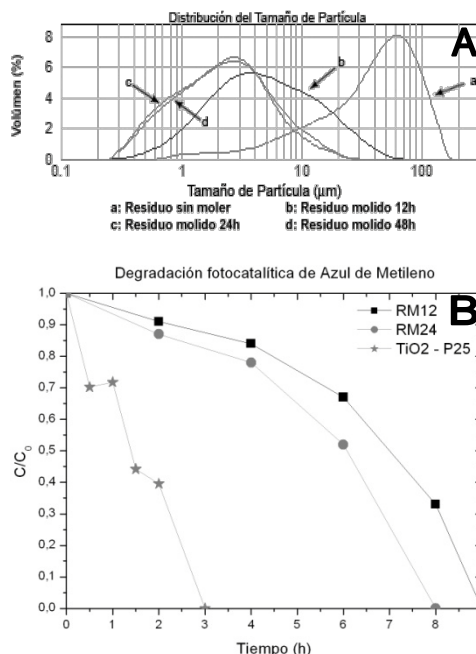
Transformación de residuos de fayalita en óxidos de hierro. Efecto de la molienda mecánica en sus propiedades fotocatalíticas.

J. Balbuena, R. SUGRÁÑEZ, M. Cruz-Yusta, I. Mármol, J. Morales, L. Sánchez

Dpto. Química Inorgánica; Campus de Rabanales – Universidad de Córdoba, luis-sanchez@uco.es

El interés por los materiales fotocatalíticos se inicia en los años 70 cuando se descubre que la radiación UV induce reacciones redox en el TiO_2 [1]. En estos años se ha realizado una intensa labor de investigación de nuevos materiales fotocatalíticos, dado el gran interés de sus aplicaciones: descomposición fotocatalítica de agua y producción de hidrógeno, fotoelectroquímica, tratamientos fotoquímicos de aire y agua, etc. En este contexto resulta interesante el estudio del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, óxido con propiedades semiconductoras tipo n [2]. Aunque su actividad fotocatalítica es inferior a la de anatasa- TiO_2 , este óxido puede absorber la luz visible (2,2 eV de banda prohibida o "band gap"). Por el contrario la actividad fotocatalítica del TiO_2 sólo ocurre con la luz UV.

Una manera económica de obtener un material fotocatalizador resulta de la transformación adecuada de residuos que contengan su precursor. En este trabajo se utiliza el residuo que resulta de las operaciones de limpieza de buques mediante arenado a presión. La arena principal utilizada es el mineral fayalita, $(\text{Fe})_2\text{SiO}_4$. El residuo tiene un elevado contenido en hierro (60,7 % en forma de óxido), que se aprovecha para la obtención de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). En esta comunicación se presenta el efecto de la molienda en la transformación por calcinación del residuo, así como el estudio de las propiedades fotocatalíticas del producto final. Se realizaron moliendas de 12, 24 y 48h y se calcina a $T > 600$ °C durante 4 horas. Estudios de distribución de tamaño de partícula (Figura A), SEM y XRD, confirman la influencia de la molienda en la proporción de fase hematita obtenida por calcinación y, por tanto, en las propiedades fotocatalíticas finales del producto.



Con el tratamiento mecánico y térmico adecuado, se consigue un producto de bajo coste con muy buenas propiedades fotocatalíticas (Figura B).

Agradecimientos: Trabajo financiado por la Junta de Andalucía (Grupo FQM-175 y Proyecto P09-FQM-4764) y la Unión Europea (Programa Operativo Andalucía 2007-13 FEDER).

Referencias

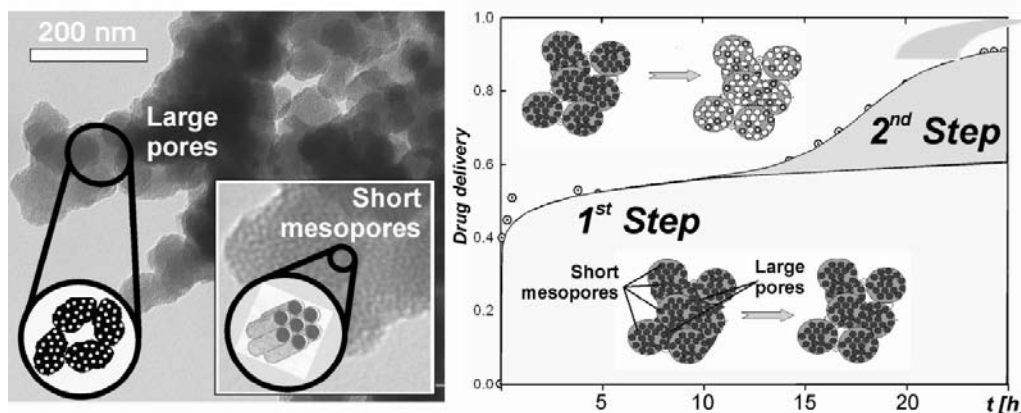
- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **1972**, 238, 37.
 [2] R. SUGRÁÑEZ, M. Cruz, I. Mármol, F. Martín, J. Morales, L. Sánchez, *ChemSusChem*, **2012**, 5, 694-699.

Efecto de la longitud de poro sobre la adsorción y liberación de fármacos en sílices mesoporosas

P. Burguete¹, A. Beltrán¹, C. Guillem¹, J. Latorre¹, F. Pérez-Pla¹, D. Beltrán¹ y
P. Amorós¹

¹ Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València (ICMUV), P. O. Box 22085, 46071-Valencia, España, e-mail: pedro.amoros@uv.es

Se ha investigado la capacidad de las sílices UVM-7 como soportes para el suministro de fármacos utilizando ibuprofeno como modelo. Las UVM-7, cuya síntesis se lleva a cabo con la participación de un surfactante catiónico, son materiales mesoporosos que presentan una arquitectura bimodal característica relacionada con su textura nanoparticulada [1]. Un control estricto del protocolo de admisión del fármaco permite alcanzar altos niveles de incorporación de ibuprofeno debido no sólo a la disponibilidad de mesoporos intrapartícula y texturales, sino también a la minoración de los efectos de bloqueo de poros (con respecto a materiales mesoporosos unimodales relacionados, como los MCM-41), lo que se explica como consecuencia de la reducción de la longitud de los mesoporos intrapartícula (conectados a su vez con el sistema de poros textural) [2]. Los nanocomposites UVM-7/Ibuprofeno se han caracterizado por medio de técnicas como XRD, TEM y adsorción-desorción de N₂. Los procesos de liberación del fármaco se han examinado mediante técnicas espectrofotométricas. La porosidad bimodal de las UVM-7 se traduce en que dichos procesos tienen lugar en dos etapas consecutivas. Éstas, que se han analizado tanto empíricamente como con apoyo de modelos cinéticos, pueden relacionarse con el fármaco alojado en los poros texturales e intrapartícula, respectivamente. Como cabría esperar, en esta última etapa la velocidad de liberación del ibuprofeno responde a un perfil de tipo sigmoideo [3].



Referencias

- [1] J. El Haskouri, J. M. Morales, D. Ortiz de Zárate, L. Fernández, J. Latorre, C. Guillem, A. Beltrán, D. Beltrán and P. Amorós, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 8267-8277.
- [2] M. Pérez-Cabero, A. B. Hungría, J. M. Morales, M. Tortajada, D. Ramón, A. Moragues, J. El Haskouri, A. Beltrán, D. Beltrán and P. Amorós, *Journal of Nanoparticle Research.*, **2012**, submitted.
- [3] P. Burguete, A. Beltrán, C. Guillem, J. Latorre, F. Pérez-Pla, D. Beltrán and P. Amorós, **2012**, *ChemPlusChem*, submitted.

Nuevos materiales con estructura perovskita para componentes de SOFC y baterías Li-Aire

A. Gómez-Pérez^{1,2}, J. C. Pérez-Flores¹, U. Amador¹, A. López-Gonzálves¹, M. Yuste¹, M. Azcondo¹, F. García-Alvarado¹, J. Canales-Vazquez³, S. García-Martín²

1 Univ. CEU San Pablo, Fac. Farmacia, Dpto. Química, 28668, Boadilla del Monte (Madrid)

e-mail: alejandrogomez@quim.ucm.es

2 Univ. Complutense de Madrid, Fac. Ciencias Químicas, Dpto. Quím. Inorgánica, 28040 Madrid

3 Renewable Energy Institute, Castilla-La Mancha University; E- 02006-Albacete, Spain

Los materiales con estructura tipo perovskita, ABX_3 , debido a su gran variedad, versatilidad estructural y aplicaciones tecnológicas⁽¹⁾, son prometedores candidatos para ser utilizados en dispositivos eléctricos y electroquímicos como pilas de combustible, y baterías de Li/aire. Dentro de estos, las llamadas perovskitas dobles, $A_2BB'O_6$, con o sin orden catiónico, ofrecen un vasto campo de investigación.⁽²⁾

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de la serie $La_{2-x}Sr_xCoTiO_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$)⁽³⁾. Mediante difracción de neutrones de alta resolución, NPD, se ha logrado una detallada resolución estructural de dicha serie. De esta manera, se observan tres cambios de simetría a lo largo de la serie (Fig. 1a): para $x \leq 0.2$ aparece un orden tipo 'rock salt' (S.G. $P2_1/n$) de los cationes B y B' que se va perdiendo conforme aumenta el contenido de Sr. Así, para $0.3 \leq x \leq 0.5$, los cationes B están completamente desordenados en un S.G. $Pnma$. Para contenidos de Sr más elevados, $0.6 \leq x \leq 1.0$, se encuentra orden en las posiciones A, con simetría S.G. $P2/c$, el cual se va perdiendo a medida que el contenido de Sr aumenta.

Todas estas características estructurales deben quedar reflejadas en sus propiedades. Con este fin, se ha medido la conductividad eléctrica total en función de la presión parcial de oxígeno, pO_2 . De acuerdo con la Fig. 1b, las muestras dopadas de estos materiales exhiben una conductividad de tipo p a muy bajos valores de pO_2 , aumentando con el contenido de Sr. Para la muestra sin dopar, también se aprecia conductividad tipo n a muy bajo pO_2 e incluso una componente iónica en el rango intermedio.

Su aplicabilidad a baterías de Li/aire es también contemplada mediante un estudio inicial de estabilidad química en presencia del correspondiente electrolito, Li(OH)/LiCl. Los resultados indican una alta estabilidad en las condiciones de trabajo.

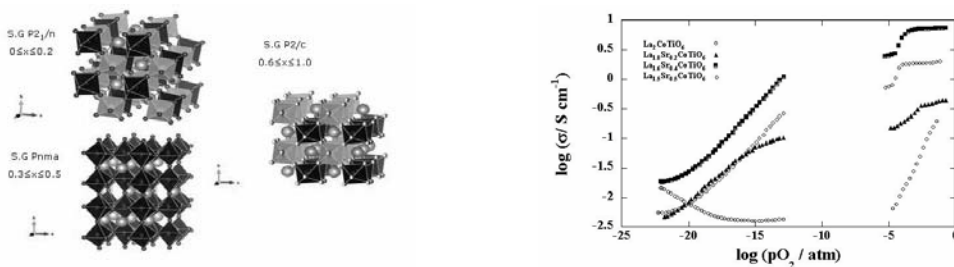


Fig.1 a) Modelos estructurales de la serie $La_{2-x}Sr_xCoTiO_6$ b) Medidas de conductividad total en función de la pO_2

[1] A.S.Bhalla, R.Guo, R.Roy, *Mat.Res.Innovat.*, **2000**, 4, 3-26.

[2] G.King, P.M. Woodward, *J. Mat. Chem*, **2010**, 20, 5785–5796

[3] M.Yuste, J.C. Pérez-Flores *et al. Dalton Trans.*, **2011**, 40, 7908–7915

Aplicación de fosfatos $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) con estructura NASICON como electrodos para baterías de litio

Candela Vidal-Abarca, Nareerat Plylahan, M^a José Aragón, Pedro Lavela, José L. Tirado.

¹ Laboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Córdoba, Edificio Marie Curie, Campus de Rabanales, 14071-Córdoba-España

Los fosfatos de metales de transición con estructura del tipo NASICON presentan cavidades vacías interconectadas entre sí que permiten la difusión de iones alcalinos en su interior. Recientemente hemos mostrado que la sustitución por cromo en $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ tiene consecuencias beneficiosas para el comportamiento de este fosfato como electrodo en baterías de litio [1]. Se ha preparado la serie $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) con el objeto de determinar la influencia de la sustitución parcial de titanio por hierro, manteniendo la estructura romboédrica, sobre el rendimiento electroquímico sobre la inserción reversible de litio. Para mejorar la conductividad eléctrica de los materiales, se generó un contenido in-situ de carbono empleando ácido cítrico durante la síntesis.

El refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos X muestran una fase principal romboédrica (s.g.: *R-3c*). La progresiva sustitución de Ti por Fe induce la transformación hacia una fase ortorrómbica (s.g.: *Pbca*). [2]. Los espectros de RMN del ^{13}P de las muestras sustituidas con hierro revelaron diferentes entornos de Ti y Fe alrededor del átomo sonda.

Los perfiles de las curvas derivadas muestra la sustitución por hierro origina una señal de reducción a 2.45 V más estrecha e intensa para $x=0.2$. Contenidos de hierro superiores inducen un aumento de la extensión del plató de voltaje a 2.8 V mientras que la reducción a 2.5 V se extiende a lo largo de varios pequeños picos entre 2.2 y 2.5 V. La simetría de las curvas anódicas y catódicas refleja la alta reversibilidad del proceso. Muestras del fosfato con contenidos de hierro $x=0.2$ y 0.3 mostraron capacidades más elevadas que las del compuesto sin sustituir durante el ciclado de la celda sometida a diversos cinéticas.

Referencias

- [1] N. Plylahan, C. Vidal-Abarca, P. Lavela, J.L. Tirado, *Electrochimica Acta*, **2012**, 62, 124–131.
[2] M. Catti, A. Comotti, S. Di Blasa, R. M. Ibberson, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 835–839.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida de la Juntas Andalucía a cargo del Programa de Excelencia (FQM-6017).

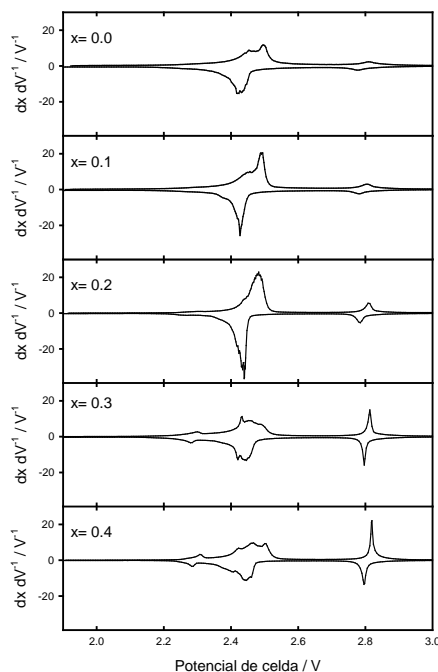


Figura:1: Curvas derivadas del primer ciclo de carga y descarga para celdas de litio con electrodos $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$

Efecto de cenizas volantes en la hidratación de cementos de sulfoaluminato de calcio

M. García-Maté, I. Santacruz, A.G. De la Torre, M.A.G. Aranda

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Málaga, 29071 Málaga
martaqmate@uma.es

En la actualidad, los cementos de sulfoaluminato de calcio (CSA) suscitan un gran interés debido a la menor cantidad de CO₂ que se produce durante su fabricación comparado con los cementos Portland ordinarios (CPO) [1,2]. Aunque los CSA pueden presentar composiciones muy diferentes, todos contienen Ye´elimita, también denominada Sal de Klein (C₄A₃S) [3], y menores cantidades de C₂S, CA, C₄AF, CS, CSH₂, etc [4], siendo C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃, F=Fe₂O₃, S=SO₃, M=MgO, T=TiO₂ y H=H₂O. Estos cementos presentan elevada resistencia a edades tempranas [5], e incluso pueden servir para la encapsulación de elementos radiactivos [6].

Otra estrategia para reducir el impacto negativo de la industria del cemento sobre el medio ambiente consiste en la reducción del factor de clínker [7], mediante su sustitución parcial por materiales suplementarios del cemento (SCMs). Estos materiales pueden ser subproductos de centrales termoeléctricas y de la industria metalúrgica, tales como cenizas volantes, escorias de altos hornos o humo de sílice. Desde el punto de vista de sostenibilidad, el uso de subproductos en la industria del cemento no sólo reduce el consumo de clínker y por lo tanto las emisiones de CO₂, sino que además permite revalorizar un material de desecho. El efecto puzolánico en el cemento [8] mejoraría las propiedades físicas, químicas y mecánicas de morteros y hormigones.

En este trabajo se estudia el posible efecto puzolánico (o similar) de cenizas volantes sobre cementos de sulfoaluminato de calcio en los correspondientes morteros. El cemento CSA se ha obtenido añadiendo un 25% en peso de yeso al clínker comercial. El estudio ha abordado el efecto de dos parámetros: i) contenido en cenizas volantes (0, 15 y 30% en peso); y ii) relación agua/cemento, 0.50 ó 0.65. La hidratación de las pastas de CSA, a diferentes edades, se ha estudiado mediante difracción de rayos-X y metodología Rietveld, análisis térmico y porosidad (porosimetría de mercurio). Las resistencias a la compresión a diferentes edades se han medido en morteros. En esta comunicación se presentará la evolución de las fases hidratadas así como su correlación con las resistencias que se están midiendo.

Referencias

- [1] Gartner E. Industrially interesting approaches to "low-CO₂" cements. *Cem Concr Res* 2004;34:1489–98.
- [2] Sharp JH, Lawrence CD, Yang R. Calcium sulphoaluminate cements – Low energy cements, special cements or what? *Adv Cem Res* 1999;11:3–13.
- [3] Odler I. *Special inorganic cements*. London: Taylor and Francis; 2000.
- [4] Sahu S, Majling J. Phase compatibility in the system CaO–SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃–SO₃ referred to sulphoaluminate belite cement clinker. *Cem Concr Res* 1993;23:1331–9.
- [5] Glasser FP, Zhang L. High-performance cement matrices based on calcium sulphoaluminate-belite compositions. *Cem Concr Res* 2001;31:1881–6.
- [6] Zhou Q, Milestone NB, Hayes M. An alternative to Portland cement for waste encapsulation—the calcium sulfoaluminate cement system. *J Hazard Mater* 2006;136:120–9.
- [7] Bensted J, Barnes P. *Structure and performance of cements*. 2nd ed. New York: Spon Press; 2002.
- [8] Taylor HFW. *Cement chemistry*. Thomas Telford; 1997.

Determinación de la entalpía de adsorción del CO₂ en una ferrierita potásica mediante espectroscopía VTIR

G. Fiol Bibiloni, M. Rodríguez Delgado, C. Otero Areán.

Departamento de Química, Universidad de las Islas Baleares, Ctra. Valldemossa km. 7.5, 07122 (España), gabriel.fiol@uib.es

El dióxido de carbono producido en la combustión de carbón y de gas natural (en centrales térmicas), así como el generado en diversas plantas industriales (producción de cemento, siderurgia, petroquímica, etc.) contribuye sustancialmente al efecto invernadero, que conlleva adversas consecuencias a nivel global. Se espera que la sustitución de combustibles fósiles por otras fuentes de energía (tales como la solar y la eólica) mitigue, a medio plazo, este problema; pero a corto plazo la solución más viable podría ser la captura del CO₂ en origen y su secuestro bajo tierra en adecuadas formaciones geológicas. La tecnología actual usa para este fin disoluciones acuosas de aminas; pero se está investigando activamente sobre el uso alternativo de materiales porosos que permitan reducir costes. Entre estos materiales, los MOFs y las zeolitas constituyen objetivos principales de estudio.

Las zeolitas tienen a su favor su estabilidad térmica, así como el fácil cambio iónico que ayuda a controlar la energía de interacción con el gas adsorbido; y por tanto la termodinámica del proceso de adsorción-desorción que comprende la captura del CO₂ y la posterior regeneración del adsorbente. En este contexto, se presenta en esta comunicación un estudio de la adsorción de CO₂ en la zeolita K-FER (Si:Al = 27:1) llevado a cabo mediante espectroscopía IR a temperatura variable (VTIR) [1].

Se obtuvieron espectros IR de CO₂ adsorbido en K-FER a temperaturas comprendidas entre 268 y 301 K, al tiempo que se midió la presión de equilibrio del gas. Mediante esta técnica se obtuvieron, siguiendo el método VTIR [1], valores de ΔH^0 comprendidos entre -40 y -43 kJ mol⁻¹ (dependiendo del tipo de complejo de adsorción formado). Asimismo, se determinó el valor de ΔH^0 mediante DFT, obteniéndose resultados comprendidos entre -40 y -44 kJ mol⁻¹, en perfecto acuerdo con los determinados experimentalmente. El cálculo demostró también que (aproximadamente) la mitad de la energía de interacción entre el CO₂ y la zeolita corresponde a fuerzas de dispersión de largo alcance. Estos resultados serán discutidos en el contexto de los calores de adsorción del CO₂ en otras zeolitas que aparecen en la bibliografía.

Referencias

[1] E. Garrone, C. Otero Areán, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 846-857.

In search of improved conversion reaction-based electrodes: the case of oxidized FeCoNi alloys

Gregorio F. Ortiz, Maria del Carmen López, Pedro Lavela and José L. Tirado

¹ Laboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Córdoba, Edificio Marie Curie, Campus de Rabanales, 14071-Córdoba-España

The main problem of anode materials for Li-batteries is the low safety, linked to the high reactivity of Li metal, especially when cycled. The restricted volumetric/gravimetric capacities that actually offer LiC₆ electrodes is another issue to be overcome due to the huge demand of energy storage systems which require better operation condition, for instance, in storing energy from solar cells or even for future designs in electric vehicles. One of the possible solutions is the use of transition metal oxides (MO) since exhibit capacities two or three times higher than those of carbonaceous materials.

Electrodeposited-oxidized FeCoNi alloys have been recently proposed as a novel architected electrode in batteries^[1] because can solve problems related to: (i) coulombic inefficiency in first cycle, and (ii) polarization on successive discharges. One of the key reasons of such enhanced properties resides in the way of the electrodes nanofabrication, as also recently reported for Li⁺ insertion into nTiO₂ prepared by electrochemical methods.^[2] The preparation of active electrode materials directly on the current collector provides good electrical contacts and tackle the use of additives. Moreover, regardless the electrodeposition time (240 and 600s), an X-ray amorphous character was found in the FeCoNi films prepared at 450°C as shown in the XRD patterns.

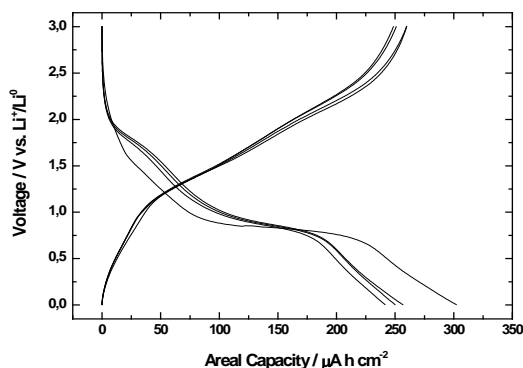


Figure 1. Galvanostatic curves of FeCoNi thin film electrodes prepared by electrodeposition for 240 s, followed by annealing at 450°C.

The electrochemical behaviour in Li test cells show better coulombic efficiencies for low deposition times (ca. 87 % for 240s) and negligible changes in the discharge voltage (0.8 V) on cycling (Fig. 1). In addition, the possible origin of the stored charge - faradic and/or capacitive - is discussed. Finally, it should be noted that electrodes free of additives implied around 8 and 10 % less in weight and volume^[3] in the formulation of a battery pack which also contributes to decrease undesirable irreversible capacities.

References

- [1] G. F. Ortiz, J. L. Tirado, *Electrochem. Commun.*, **2011**, *13*, 1427.
- [2] G. F. Ortiz, I. Hanzu, T. Djenizian, P. Lavela, J. L. Tirado, P. Knauth, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 63.
- [3] A. Patil, V. Patil, D. W. Shin, J. W. Choi, D. S. Paik, S. J. Yoon, *Mater. Res. Bull.*, **2008**, *43*, 1913.

Polimorfismo en óxidos RCrO_4 (R=tierra rara): relación estructura propiedades magnéticas

R.Sáez Puche¹, A. J. Dos Santos-García¹, M.Rabie¹, J. Romero¹, E. Climent¹ y J.M.Gallardo²

¹ Dpto. Química Inorgánica, Facultad Químicas, Universidad Complutense Madrid, 28040-Madrid, rsp92@quim.ucm.es

² Laboratorio de altas presiones, Universidad Complutense Madrid, 28040-Madrid.

Los óxidos de fórmula general RXO_4 (R=tierra rara, X= P, As, V y Cr) forman una gran familia de compuestos que cristalizan en los tipos estructurales, monacita, G.E. $P2_1/c$, y zircón, G.E. $I4/amd$, dependiendo del tamaño de la tierra rara. Aunque se han realizado numerosos estudios en fosfatos, arseniatos y vanadatos; sin embargo, la información que se posee acerca de la familia RCrO_4 es escasa debido a la inestabilidad que presenta el Cr^{5+} existente en estos compuestos lo que dificulta su preparación. Debido al carácter paramagnético del Cr^{5+} ($3d^1$) estos materiales constituyen un marco ideal para el estudio de las interacciones magnéticas crono-tierra rara en las que el mecanismo responsable de dichas interacciones es del tipo superintercambio Cr-O-R. La mayoría de estos óxidos obtenidos en condiciones normales de presión y temperatura cristalizan con el tipo estructural zircón son ferromagnéticos con valores de la T_c en torno a 20 K [1]. Dichos valores son relativamente elevados en comparación con los obtenidos para el resto de las familias RXO_4 en los que en algunos casos como por ejemplo el TmVO_4 la T_c adquiere valores de tan solo 100 μK .

En el presente trabajo se han preparado los polimorfos RCrO_4 tipo scheelita a partir de las fases zircón utilizando altas presiones (45 Kbar) y temperaturas (450°C) que han sido caracterizadas utilizando difracción de rayos X y neutrones. El análisis térmico de estas fases revela que cuando se tratan a 400°C dan lugar de un modo reversible al polimorfo tipo zircón. Un posterior incremento de la temperatura a 600°C produce la descomposición de las fases RCrO_4 con pérdida de un átomo de O para dar como producto final los óxidos RCrO_3 . El estudio de las propiedades magnéticas de estas nuevas fases obtenidas a altas presiones ha puesto de manifiesto un comportamiento antiferromagnético que ha sido explicado teniendo en cuenta las variaciones observadas con respecto a los polimorfos tipo zircón, tanto en las distancias como en los ángulos de enlace, Cr-O-R, a través del cual tienen lugar la interacciones de superintercambio. Los datos de difracción de neutrones indican que las subredes del Cr y R se ordenan simultáneamente así como el efecto que ejerce la anisotropía de la tierra rara en las estructuras magnéticas determinadas para los diferentes óxidos RCrO_4 [2,3].

Referencias

- [1] E. Jimenez , W.H. Kraan, N.H. van Dijk, P.C.M. Gubbens, J. Isasi, and R. Sáez Puche, J. Magn. Mag. Mat **2005**, 288,1-14
- [2] R. Sáez Puche, E. Climent Pascual, J. Romero de Paz and J.M. Gallardo Amores, Solid State Sciences. **2007**, 9, 574-579
- [3] E. Climent , J.M. Gallardo, J. Romero de Paz, N. Taira ,R. Sáez Puche and L.C. Chapon, Phys. Rev. B. **2010**, 81, 174419-27.

Preparación y caracterización de pigmentos ecológicos basados en fosfatos de cerio tipo $Ce_{1-x}Ca_xPO_4$ nanocristalinos

R. Sáez Puche¹, J. Romero¹, C. Cascales², J. Fonseca³, O. Serra³, K. Benhkouya⁴ y M. Lemdek⁴

¹ Dpto. Química Inorgánica, Facultad Químicas, Universidad Complutense Madrid, 28040-Madrid Spain, rsp92@quim.ucm.es

² Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, c/Sor Juana Inés de la Cruz 3. 28049 Madrid, Spain

³ Universidade de São Paulo, Departamento de Química/FFCLRP, Ribeirão Preto – Brazil

⁴ Département de Chimie, Université Chouaib Doukkali, BP:20 / 24000 - El Jadida , Morocco ,

Recientemente se han preparado fosfatos de cerio dopados con calcio y se ha descrito su uso potencial como pigmentos ecológicos debido a que los elementos que constituyen estos materiales no son tóxicos [1]. En el presente trabajo, se han sintetizado diferentes muestras con composición $Ce_{1-x}Ca_xPO_4$ utilizando el método hidrotermal con objeto de obtener materiales con tamaño de partícula nanométrico y estudiar la influencia que el tamaño de partícula ejerce en el color así como en las propiedades magnéticas y ópticas que presentan. Los datos de rayos X muestran que tanto la muestra $CePO_4$ como las de composición $Ce_{1-x}Ca_xPO_4$ ($0 < x < 0.4$) cristalizan con el tipo estructural monacita, G.E $P2_1/c$. El dopado del $CePO_4$ con Ca da lugar a la aparición de un color amarillo-verdoso en el caso de las muestras $Ce_{1-x}Ca_xPO_4$. Dicho efecto ha sido analizado a partir de los espectros de reflectancia difusa y la determinación de las coordenadas colorimétricas en las diferentes muestras.

Las medidas de susceptibilidades magnéticas χ obedecen a una ley de Curie-Weiss en un amplio margen de temperaturas, $T = 300 - 100$ K, y el momento magnético calculado tanto para el $CePO_4$ como para las muestras dopadas $Ce_{1-x}Ca_xPO_4$ indica la existencia de Ce^{3+} . La posible existencia de Ce^{4+} en el caso de las muestras $Ce_{1-x}Ca_xPO_4$ debido a la sustitución de Ce^{3+} por Ca^{2+} no se ha detectado en ninguna de estas muestras. Las desviaciones de la ley de Curie-Weiss a temperaturas inferiores a 60 K observadas en todos los casos, han sido atribuidas al efecto del desdoblamiento del campo del cristal sobre el estado fundamental $^2F_{5/2}$ correspondiente a la configuración $4f^1$ del Ce^{3+} .

Se han simulado las curvas de la evolución de χ_{mol} con T para $CePO_4$ y $Ce_{0.8}Ca_{0.2}PO_4$ empleando diferentes conjuntos de parámetros del campo del cristal para Ce^{3+} en la red de la monacita. Se ha observado que mientras la curva experimental de $CePO_4$ preparado por síntesis cerámica puede reproducirse satisfactoriamente en todo el rango de temperatura, en el caso de los fosfatos nanocristalinos presentan una discrepancia sistemática desde 150 K, que resulta más acentuada para el material dopado en Ca^{2+} . Este desajuste se ha atribuido a que la elevada proporción de cationes magnéticos Ce^{3+} situados en la superficie de las nanopartículas que presentan un entorno muy rico en defectos estructurales y posiblemente de fonones de alta energía, que producen una importante modificación del campo del cristal al que están sometidos tales cationes.

Referencias

[1] T. Masui, H. Tategaki, S. Furukawa y N. Imanaka, J. Ceram. Soc. Japan, **2004**, 112, 646-649.

Interacción con biomoléculas de nuevos compuestos de Ru(II) con ligandos benzimidazol

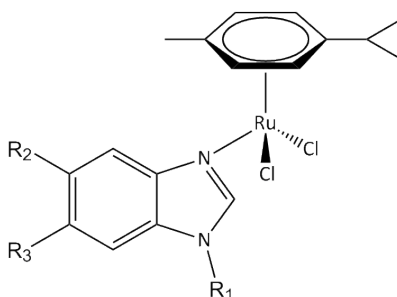
A. Presa¹, V. Moreno¹, C. Massera²

¹ Departament de Química Inorgànica, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028, Barcelona, Spain, apresarod@hotmail.com

² Dipartimento di Chimica Generale ed Inorganica, Chimica Analitica, Chimica Fisica, Università degli Studi di Parma, Viale delle Scienze 17/a, 43124, Parma, Italy

Debido a sus características fisicoquímicas y diferenciados mecanismos de actuación, los compuestos organometálicos de rutenio han alcanzado un notable impacto en el campo del desarrollo de agentes antitumorales, como alternativa a los agentes clásicos de platino [1, 2].

El presente trabajo se ha centrado en la obtención de una nueva serie de complejos organometálicos de Ru(II) de fórmula general $[RuCl_2(p-cym)(L)]$, donde L es un ligando derivado del benzimidazol, así como el estudio de su interacción con DNA y algunas proteínas mediante técnicas de fluorescencia, dicroísmo circular y microscopía de fuerzas atómicas.



Los resultados han puesto de manifiesto la existencia de interacciones de tipo intercalante entre los compuestos y la doble hélice. Por otra parte, en pruebas realizadas “in vitro”, los compuestos han mostrado un elevado grado de interacción con la proteína presente en el suero sanguíneo, albúmina, y con la fibronectina.

Referencias

[1] C. S. D. Allardyce, P. J. Dyson, *Platinum Met. Rev.*, **2001**, 45, 62.

[2] G. Suss-Fink, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 1673.

MOFs con el ligando PDC (ácido piridin-2,5-dicarboxílico): Estudio cristalográfico.

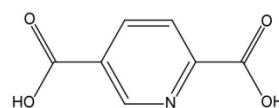
A. Calderón-Casado¹, B. Bazán¹, G. Barandika², M. K. Urriaga¹, M. I. Arriortua¹.

¹ Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencia y Tecnología, UPV/EHU, Apto. 644, E-48080 Bilbao, ainhoa.calderon@ehu.es

² Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Farmacia, UPV/EHU, Paseo de la universidad, 7, E-01006 Vitoria-Gasteiz.

Los compuestos de tipo MOF (metal-organic framework) constituyen una clase emergente de materiales útiles en aplicaciones como el almacenamiento y la purificación o la separación de gases, así como en procesos de catálisis heterogénea [1]. Uno de los aspectos por los que los MOFs están siendo objeto de un gran interés es su gran versatilidad en la preparación de compuestos porosos. Para ello, los ligandos polifuncionales son especialmente efectivos en la formación de estructuras extendidas en una (1D), en dos (2D) y en las tres (3D) dimensiones del espacio [2]. Entre la gran variedad de ligandos orgánicos, los dicarboxílicos forman parte de algunas de las familias de MOFs porosos más destacables como el denominado MOF-5 [3] o la familia de los compuestos desarrollada en el Materials Institute Lavoisier (MIL) [4].

En el presente trabajo, se ha optado por el empleo del ligando dicarboxílico PDC, ya que, además de sus cinco átomos dadores, posee una rigidez estructural intrínseca combinada con cierta libertad conformacional asociada a los grupos carboxilatos.



Así, se presenta el estudio cristalográfico de los compuestos mostrados en la tabla 1. Estos compuestos han sido preparados y caracterizados en nuestro grupo de investigación y presentan, entre otros elementos de interés, nuevas topologías asociadas a los nuevos modos de coordinación observados para el PDC.

Fórmula	Grupo Espacial	Dimensionalidad	Referencia
[Mn ₂ (PDC) ₂ (H ₂ O) ₄]	Pca2 ₁	2D	
[NiNa ₂ (PDC) ₂ (H ₂ O) ₄]	P2 ₁ /c	3D	[5]
[NiNa ₂ (PDC) ₂ (H ₂ O) ₄]	P1	3D	[5]
[Ni ₂ (bipy) _{1.5} (PDC) ₂ (H ₂ O) ₂ ·3,5H ₂ O]	P2 ₁ /c	3D	[6]
[Ni ₂ (bipy) _{1.5} (PDC) ₂ (H ₂ O)]	P2 ₁ /n	3D	[6]

Los autores agradecen al MICINN (MAT2010-15375) y al G. V. (Grupos Cons., IT-177-07).

A. C. agradece a la UPV/EHU su beca de formación.

Referencias

- [1] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1284-1293.
- [2] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Commun.*, **2006**, 46, 4780-4795.
- [3] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **1999**, 402, 276-279.
- [4] G. Férey, *C. R. Acad. Sci. II*, **1998**, 1, 1-13.
- [5] A. Calderón-Casado, G. Barandika, B. Bazan, M.-K. Urriaga, M.-I. Arriortua, *CrystEngComm.*, **2010**, 12, 1784-1789.
- [6] A. Calderon-Casado, G. Barandika, B. Bazan, M.-K. Urriaga, O. Vallcorba, J. Rius, C. Miravittles, M.-I. Arriortua, *CrystEngComm.*, **2011**, 13, 6831-6838.

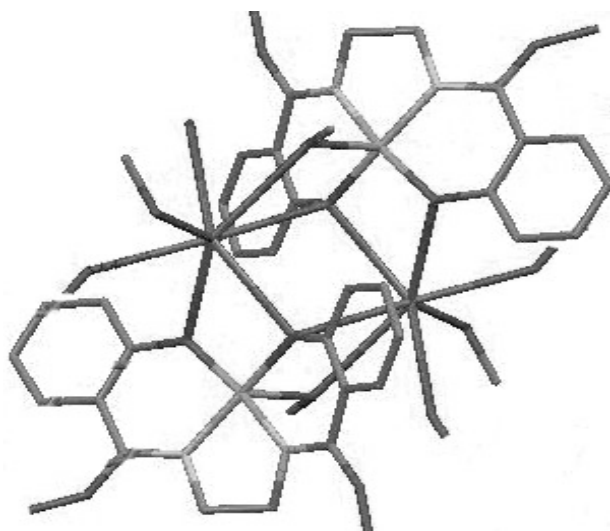
Alkali metal ion directed self-assembled Mn(III) supramolecular boxes

Gustavo González-Riopedre, M. Isabel Fernández-García,
Esther Gómez-Fórneas, Marcelino Maneiro, Ángeles Vázquez-Fernández

¹ *Departamento de Química Inorgánica, Facultade de Ciencias, Universidade de Santiago de Compostela, 27002, Lugo, Spain, gustavo.gonzalez@usc.es*

Metal-organic solids containing cavities or channels with controlled sizes, shapes, and chemical environments have become increasingly important because some of these supramolecular structures may have functional properties and specific applications in various fields including host-guest chemistry, redox activity, magnetic behaviour, photo- and electrochemical sensing as well as catalysis [1].

The metal-directed self-assembly constitutes one of the outstanding strategies to get supramolecular architectures; a particular advantage of this method is the single-step assembly process involving simple mixing of metals and ligands rather the stepwise approach.



In this communication we report the route of preparation of supramolecular boxes from Mn(III) complexes incorporating a bisamido-bisphenoxy ligand (H_4L). The resulting multidimensional assembly is achieved by the active role of different alkali ions.

The complexes have been thoroughly characterized by standard techniques, including elemental analysis, IR and Uv-vis spectroscopies, paramagnetic 1H NMR spectroscopy, mass spectrometry and magnetic measurements.

The crystal structures of supramolecular boxes $[KMnL(CH_3OH)_{1.5}]_2(H_2O)$ (adjacent figure), $[Rb MnL (H_2O)][Rb MnL (CH_3OH)] (H_2O)$ and $[CsMnL]_8$ complexes are reported and discussed.

Referencias

[1] M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Cwiklinska, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Chem. Com.*, **2011**, 47, 9633-9635.

Síntesis y estructura del *cis*-[RuCl(bpzm)(κ^1 -*P*-dpim)(κ^2 -*P,N*-dpim)]•Cl•(CHCl₃)₅. Estabilidad de agregados [Cl(HCCl₃)_n]⁻.

Gustavo Espino², Félix A. Jalón¹, Blanca R. Manzano¹, Mercedes Pérez-Manrique², Kurt Mereiter³, David Quiñonero⁴.

¹ Departamento de Química Inorgánica, Orgánica y Bioquímica, Universidad de Castilla-La Mancha, Facultad de Químicas-IRICA, Avda. C.J. Cela, 10, 13071 Ciudad Real, Spain. Felix.Jalon@uclm.es

² Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Burgos, Pza. Misael Bañuelos s/n., 09001-Burgos, España.

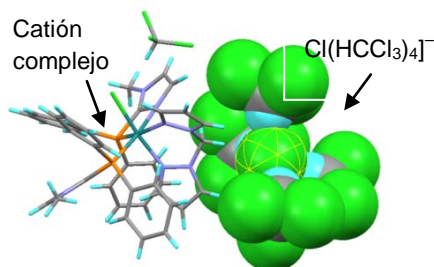
³ Faculty of Technical Chemistry, Vienna University of Technology Getreidemarkt 9/164-SC, A-1060 Vienna, Austria.

⁴ Departament de Química, Universitat de les Illes Balears, Crta. Valldemossa km 7.5, 07122 Palma de Mallorca, Spain.

La cristalización de especies iónicas con cationes complejos y pequeños aniones como haluros puede ser dificultosa. Una estrategia para aumentar el tamaño del anión es la formación, mediante interacciones con enlaces de hidrógeno, de agregados con el disolvente del tipo [X(HD)_n]⁻ (X = haluro, D = átomo dador). Es importante disponer de información experimental y teórica sobre estos agregados supramoleculares y bien estructurados (parámetros estructurales, número de coordinación más favorable, geometría del poliedro de coordinación, etc).

En nuestro trabajo, mediante la reacción del complejo [RuCl₂(cod)(bpzm)] [cod = 1,5-ciclooctadieno, bpzm = bis(pirazol-1-il)metano] con 2-difenilfosfino-1-metilimidazol (dpim) hemos obtenido el derivado *cis*-[RuCl(κ^2 -*N,N*-bpzm)(κ^1 -*P*-dpim)(κ^2 -*P,N*-dpim)]Cl (**1**), que presenta un comportamiento fluxional en disolución involucrando la interconversión entre los dos modos de coordinación de las dos fosfinas dpim.

La cristalización de este complejo en cloroformo nos permitió disponer de monocristales de composición *cis*-[RuCl(κ^2 -*N,N*-bpzm)(κ^1 -*P*-dpim)(κ^2 -*P,N*-dpim)] [Cl(HCCl₃)₄].CHCl₃, (**1**•(CHCl₃)₅), en los que el contraión Cl⁻ está solvatado con cuatro moléculas de CHCl₃ a través de enlaces de hidrógeno. El agregado [Cl(HCCl₃)₄]⁻ también interacciona con la región más positiva del ión complejo (figura a la derecha).



Se estudiaron con detalle la estructura de este agregado y la presencia de otras interacciones no covalentes en la red. La estabilidad de los agregados [Cl(HCCl₃)_n]⁻ se analizó también desde un punto de vista teórico mediante el método RI-MP2/AVDZ. Se concluyó que los agregados con n = 6 eran especialmente estables. Por otro lado, mediante la búsqueda en la CCDC de otros ejemplos con agregados aniónicos de tipo [Cl(XCCl₃)_n(HB)_m]⁻ (X = H o D; HB = interacciones mediante enlace de hidrógeno con el complejo catiónico) se observó que los datos experimentales correlacionan bien con los de los cálculos teóricos.

Agradecimientos: al MINECO-FEDER CTQ-2011-24434, al MICINN-FEDER CTQ2008-00841/BQU, al CONSOLIDER-Ingenio2010 (CSD2010-0065). Agradecemos al CESCO por facilitarnos la realización de los cálculos teóricos. D.Q. agradece al MICINN por el contrato "Ramón y Cajal".

Síntesis y caracterización de compuestos de paladio(II) y sus aplicaciones en catálisis

Paula Polo¹, M^a Teresa Pereira¹, José M. Vila^{*1}, Luis A. Adrio¹, Ben Janeiro², Alberto Fernández³

¹ Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Santiago de Compostela, E-15782, Santiago de Compostela, e-mail: paulamaria.polo@usc.es

² ABCR Labs, Forçarei, Pontevedra.

³ Departamento de Química Fundamental, Universidad de A Coruña, E-15071, A Coruña.

Los ligandos tiosemicarbazona presentan una elevada capacidad coordinativa puesto que poseen varios átomos potencialmente dadores [C, N, S], a través de los cuales pueden unirse a diferentes metales, pudiendo actuar como ligandos monodentados, bidentados y tridentados.

En la presente comunicación se describe el diseño, síntesis, caracterización y estudio comparativo de las propiedades de complejos de paladio (II) derivados de tiosemicarbazonas bidentadas [N, S], como los que se presentan en la Figura 1. Se trata de compuestos de coordinación mononucleares y dinucleares, en los que los ligandos adoptan una disposición *trans*, con respecto a los átomos donadores, en la esfera de coordinación del metal. Asimismo, se presentan algunos de los logros más recientes en el estudio de sus aplicaciones catalíticas, en procesos tales como la reacción de Suzuki [1] para la formación de enlaces carbono—carbono.

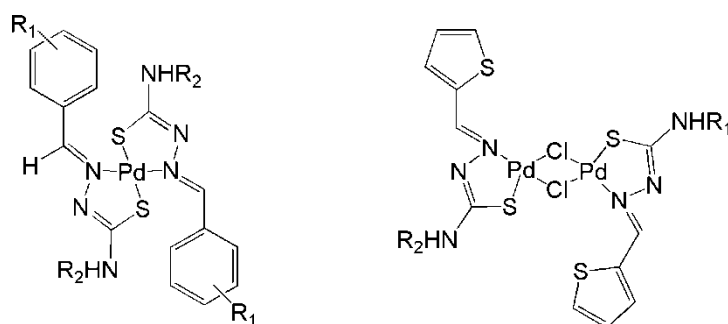


Figura 1. Compuestos coordinados mononucleares y dinucleares

Referencias

[1] A. Suzuki, en *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (EDs.: F. Diederich, P.j. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, 1998, p.49.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación obtenida de la Xunta de Galicia (proyectos 10DPI209017PR y 10PXIB209226PR).

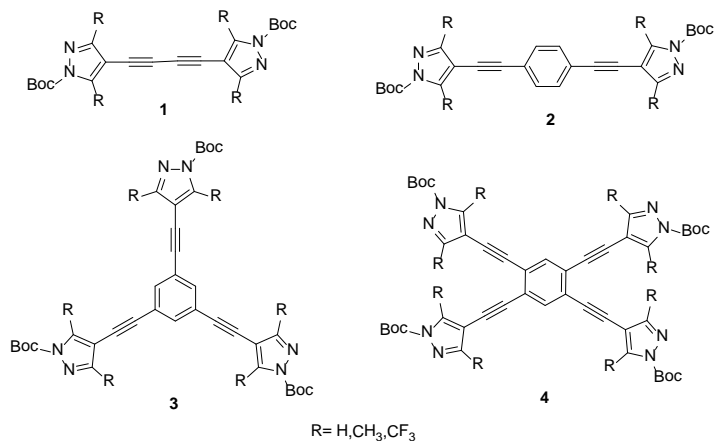
Acoplamiento múltiple tipo Sonogashira en la síntesis de espaciadores de MOFs robustos

Natalia M. Padial¹, Elsa Quartapelle², Elisa Barea², Jorge A. R. Navarro²,
J. Enrique Oltra¹

¹Departamento de Química Orgánica, Universidad de Granada, nmpadial@ugr.es, joltra@ugr.es

²Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, jam@ugr.es

Las redes metalorgánicas abiertas (MOFs) son sistemas cristalinos con elevada porosidad. Esta característica las hacen prometedoras como alternativa a materiales cristalinos porosos clásicos como las zeolitas. Sin embargo, el inconveniente que presentan una buena parte de los MOFs descritos hasta el momento es su baja estabilidad mecánica/química/térmica, que es significativamente menor que la de los materiales porosos clásicos. Dicha limitación se debe, en parte, a que la mayoría de los MOFs descritos hasta el momento están constituidos por enlaces de coordinación de naturaleza lábil de tipo M-O(carboxilato). Los ligandos pirazolato son compuestos electrón-donadores con una química de coordinación análoga a los ligandos carboxilato pero presentan una mayor basicidad que da lugar a compuestos de coordinación M-N(pirazolato) mucho más robustos. [1]



En esta comunicación presentaremos la síntesis de diferentes ligandos pirazolato (**1-4**) utilizando como etapa clave un acoplamiento múltiple tipo Sonogashira, que, desde el punto de vista práctico, facilita sustancialmente la preparación de estos ligandos a escala de (multi)gramos. Dichos sistemas se pueden emplear en la síntesis de MOFs altamente estables con tamaños de poro dependientes de la simetría y longitud del ligando. [2]

Referencias

[1] E. Quartapelle-Procopio, F. Linares, C. Montoro, V. Colombo, A. Maspero, E. Barea, J. A. R. Navarro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7308-7311.

[2] E. Quartapelle Procopio, S. Rojas, N. M. Padial, S. Galli, N. Masciocchi, F. Linares, D. Miguel, J. E. Oltra, J. A. R. Navarro, E. Barea, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 11751-11753

Agradecimientos: A la Junta de Andalucía (P07-FQM-3213, P10-FQM-6050) y al MICINN (CTQ2011-24443) por la financiación. N.M.P agradece a la Junta de Andalucía la beca FPGI.

Compuestos ciclometalados de Pd(II) con ferroceniltiosemicarbazonas

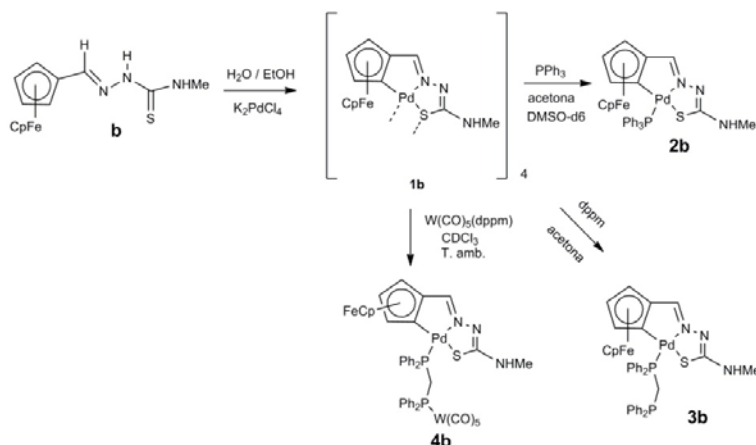
Marcelo Caamaño¹, M^a Teresa Pereira¹, José M. Vila¹, Brais Bermúdez¹, Juan M. Ortigueira¹, Jesús J. Fernández²

¹Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela

²Departamento de Química Fundamental, Universidad de A Coruña, E-15071A Coruña
e-mail: marcelo.cr.83@hotmail.com

La síntesis, aislamiento y caracterización del ferroceno[1] marcó un hito importante en la evolución de la Química Organometálica moderna; una parte significativa de esta química la constituye el conjunto de paladaciclos derivados de ferroceno. Los ligandos ferroceniltiosemicarbazona son ligandos tridentados [C,N,S] que pueden originar compuestos con tres anillos condensados, uno de los cuales contiene un átomo metálico distinto del hierro, lo que da lugar a complejos heterodimetálicos.

En la presente comunicación se describe la preparación y caracterización de nuevos paladaciclos derivados de ferroceniltiosemicarbazonas que contienen fosfinas terciarias. Así, la reacción de $[\text{CpFe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{H})=\text{NN}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{NHMe})]$ con tetracloropaladato potásico en agua/etanol conduce a la especie ciclometalada $[\text{Pd}(\text{CpFe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{NN}=\text{C}(\text{S})\text{NHMe}])]_4$ como un sólido estable al aire. La reacción de este último con fosfinas produce compuestos ciclometalados de fórmula $[[\text{Pd}(\text{CpFe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{NN}=\text{C}(\text{S})\text{NHMe}]](\text{R})]$ ($\text{R} = \text{PPh}_3, \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2, \text{W}(\text{CO})_5(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$) tal como se muestra en el Esquema 1. En función de las condiciones de reacción se pueden preparar compuestos de coordinación sin enlace $\sigma\text{M-C}$.



Esquema 1.

Referencias

[1] Štěpnička, P. (Ed), "Ferrocenes. Ligands, Materials and Biomolecules", Wiley-VCH, Weinheim, 2008.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación obtenida de la Xunta de Galicia (proyectos 10DPI209017PR y 10PIXB209226PR).

PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE POLÍMEROS DE Mn(II)-Cu(II)

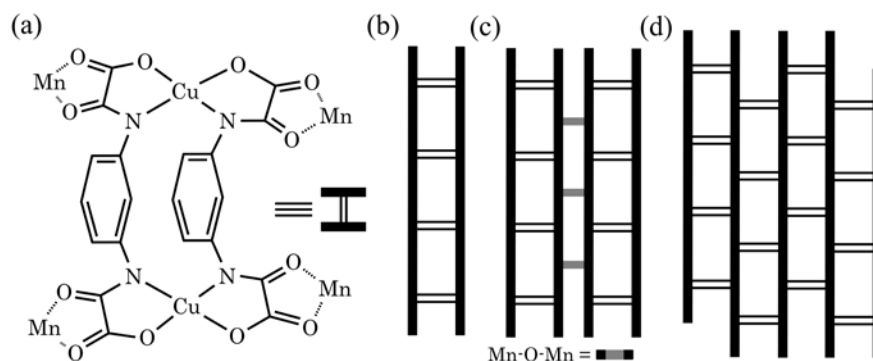
Thais Grancha,^a Jesús Ferrando Soria,^a Yves Journaux,^b Jorge Pasán,^c Catalina Ruiz-Pérez,^c Laura Cañadillas-Delgado,^c Miguel Julve,^a Joan Cano,^a Francesc Lloret^a y Emilio Pardo^a

^a Departament de Química Inorgànica, Institut de Ciència Molecular (ICMol), Universitat de València, España.

^b Institut Parisien de Chimie Moléculaire, UPMC Univ Paris 06, France.

^c Laboratorio de Rayos X y Materiales Moleculares, Universidad de La Laguna, España.

Una nueva familia de polímeros de coordinación heterobimetálicos con ligandos puente oxamato de fórmulas $[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{mpba})_4(\text{H}_2\text{O})_{12}][\{\text{Mn}_8\text{Cu}_8(\text{mpba})_8(\text{H}_2\text{O})_{24}\}] \cdot 29.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) y $[\text{Mn}_4\text{Cu}_4(\text{mpba})_4(\text{H}_2\text{O})_9] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**2**) [$\text{mpba} = N,N'$ -1,3fenilenebis(oxamato)], han sido sintetizados siguiendo la conocida estrategia del “complejo como ligando”^[1]. **1** y **2** muestran arquitecturas y dimensionalidad diferentes. Así, mientras que la estructura de **1** consiste en dobles cadenas aisladas de tipo escalera $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_2$ (1D), **2** posee una estructura bidimensional (2D) formada por interacciones de coordinación entre dobles cadenas $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_2$ adyacentes que dan lugar a capas corrugadas. Finalmente, **1** y **2** muestran propiedades magnéticas muy diferentes debido a su distinta agregación en el estado sólido. Concretamente presentan un comportamiento ferri- y antiferromagnético respectivamente.



Referencias

[1] J. Ferrando-Soria, E. Pardo, R. Ruiz-García, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, Y. Journaux, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, *Chem. Eur. J.* 2011, **17**, 2176.

Síntesis de un nuevo receptor macrocíclico ditópico funcionalizado con fragmentos nitrofenilurea y de sus complejos metálicos

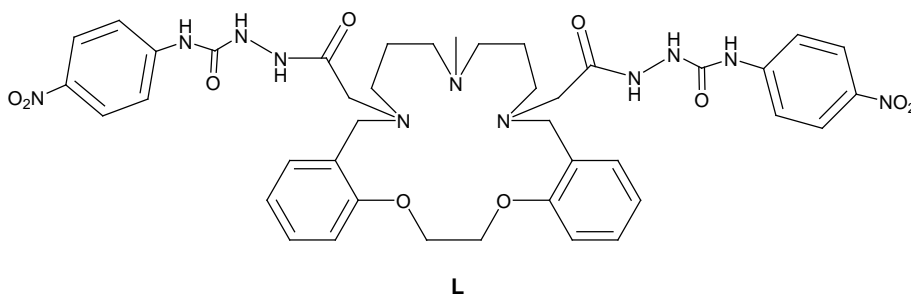
Anxela Aldrey, Verónica García, Alejandro Macías, Rufina Bastida

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, Avda. de las Ciencias s/n 15782, Santiago de Compostela, España, e-mail anxela.aldrey@usc.es

A lo largo de las últimas décadas la química de coordinación macrocíclica está dando lugar a una novedosa e importante área de investigación dentro de la Química Inorgánica debido a su uso como trazadores de contaminantes orgánicos en Química Ambiental; como marcadores biológicos en la eliminación de metales pesados *in vivo* y para la introducción de radioisótopos en la destrucción selectiva de tejidos cancerosos [1], en la metalurgia de lantánidos, en la síntesis de materiales cromatográficos, etc.

En este trabajo se recoge la síntesis de un nuevo macrociclo con *pendant-arms*, **L**, por medio de una reacción de alquilación del correspondiente precursor, utilizando 4-nitrofenilisocianato como agente alquilante.

La introducción de estos grupos, además de aumentar la capacidad encapsulante del ligando, le confieren propiedades fluorescentes y colorimétricas, lo que es de interés para su posible aplicación como sensor químico.



Para analizar la capacidad coordinativa del receptor se realizaron las correspondientes reacciones de complejación, mediante síntesis directa con diversos iones metálicos. Tanto el ligando **L** como sus complejos han sido caracterizados por diferentes técnicas.

Referencias

[1] D. E. Milenio; K. Garmentani; L. Chappell, E. Dadachova; A. Yordanov; D. Ma; J. Shtom; M. W. Brechbiel, *Nucl. Med. Biol.*, **2002**, 29, 431.

Efectos del campo y la dilución en la relajación lenta de un complejo luminescente Dy^{III}O₉ de baja simetría con comportamiento de ión-imán

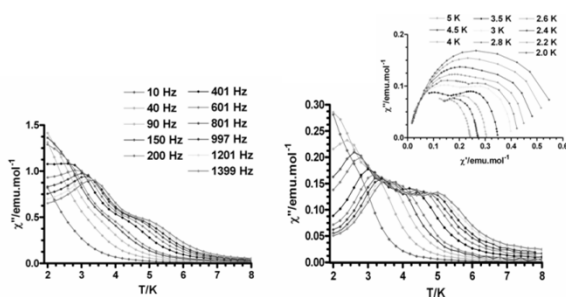
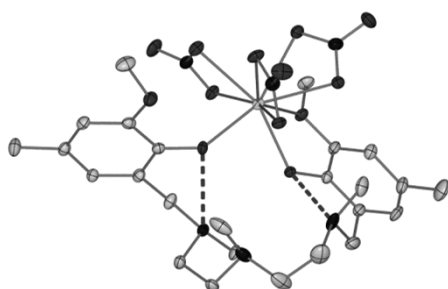
J. Ruiz¹, A.J. Mota¹, A. Rodríguez¹, S. Titos¹, J.M. Herrera¹, E. Ruiz²,
E. Cremades², J.P. Costes³, E. Colacio¹

¹ Dep. Química Inorgánica, Univ. Granada. Avda Fuentenueva s/n, 18071-Granada, España. jruizsa@ugr.es

² Dep. Química Inorgánica. Fac. Química, Univ. Barcelona, Martí i Franquès, 1; 08028 Barcelona, España.

³ Laboratoire de Chimie de Coordination, 205, route de Narbonne, Toulouse, 31077, France.

En los últimos años, existe un creciente interés en los compuestos de coordinación que exhiben relajación lenta de la magnetización e histéresis magnética, debido a que son candidatos potenciales para almacenar y procesar información a nivel molecular. La mayoría de estos nanoimanes, denominados moléculas imán (SMM) son complejos paramagnéticos de metales de transición, donde la combinación de una alta multiplicidad de spin del estado fundamental (S_T) y una alta anisotropía magnética de la molécula ($D < 0$) origina una gran barrera que bloquea la magnetización molecular por debajo de una temperatura determinada (temperatura de bloqueo). Algunos complejos metálicos de tipo 3d/4f, también han mostrado poseer comportamiento SMM. En estos sistemas, la gran anisotropía magnética y el gran número de electrones desapareados que poseen los iones de lantánidos pueden conducir a una elevada barrera para la inversión de la magnetización. De hecho, cuando la simetría del campo de los ligandos alrededor del lantánido es axial, se observan valores mayores de $|M_J|$ y una gran anisotropía magnética. Esta anisotropía magnética es la responsable del comportamiento de SMM en complejos de lantánidos mononucleares. Por lo tanto, los complejos mononucleares de iones tipo 4f son muy prometedores para obtener SMMs con mayores barreras de energía. De hecho, las barreras de energía más altas registradas hasta el momento se han observado para este tipo de complejos. Hay que señalar que sólo unos pocos ejemplos de este tipo de sistemas que contienen como ligandos polyoxometalato, β -dicetonato, bases de Schiff, dihidrobis(dimetilpirazolil)borato y ftalocyaninato, se han publicado hasta ahora. En esta comunicación presentamos la estructura, propiedades magnéticas y cálculos teóricos de un nuevo compuesto mononuclear con comportamiento de SMM, obtenido a partir del ligando N,N',N''-trimetil-N,N''bis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil) dietilentriamina [1]



Referencias

[1] J. Ruiz, A.J. Mota, A. Rodríguez, S. Titos, J.M. Herrera, E. Ruiz, E. Cremades, J.P. Costes, E. Colacio. Enviado a *Chem. Comm*

Nuevos complejos ortometalados de Pd(II) con el ligando sacarinato. Propiedades luminiscentes y actividad catalítica

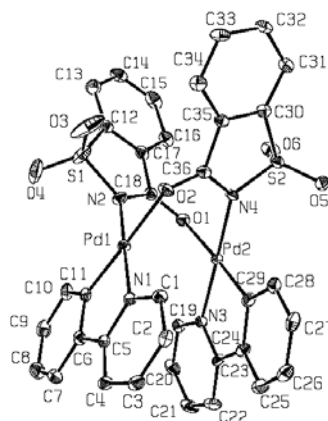
G. Sánchez¹, M.D. Santana¹, R. García-Bueno¹, G. García¹, J. García¹, A.R. Kapdi², M. Naik², S. Pednecker², J. Pérez³, L. García³, E. Pérez³ y J.L. Serrano³.

¹ Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Murcia, 30071, Murcia, Spain. gsg@um.es

² Institute of Chemical Technology, Mumbai, Nathalal Road, Matunga, Mumbai 400019, India.

³ Departamento de Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica, Universidad Politécnica de Cartagena, Área de Química Inorgánica, 30203 Cartagena, Spain.

En esta comunicación se describe la síntesis complejos ortometalados de Pd(II) mono- y di-nucleares con el ligando sacarinato que se coordina al centro metálico de dos formas diferentes. Los complejos dinucleares se obtienen por reacción directa de sacarina con los correspondientes hidroxocomplejos $[\{Pd(\mu-OH)(C^AN)\}_2]$ (C^AN = 2-(2-pyridyl)phenyl (Phpy) **I**; = 7,8-benzoquinolyl (Bzq) **II**) para dar los compuestos dinucleares $[\{Pd(\mu-sac)(C^AN)\}_2]$ (**I1**, **II1**) en los que el ligando sacarinato se coordina como puente NCO. Cuando se hacen reaccionar los complejos dinucleares con ligandos neutros N-dadores (L = piridina **2**, quinolina **3** o acridina **4**) se pueden aislar nuevos complejos mononucleares en los que el sacarinato actúa como ligando monodentado aniónico N-dador. Por difracción de rayos X se han podido caracterizar estructuralmente los complejos **I1**(Figura 1), **I2** y **II2**.



Todos los complejos emiten en disolución y en estado sólido a temperatura ambiente. Las emisiones anchas entre 640-680 nm, en estado sólido, de los complejos dinucleares **I1** y **II1**, están significativamente desplazadas al rojo comparadas con las emisiones en disolución. Estas emisiones son consistentes con la asignación de una transición de transferencia de carga de un estado triplete, ³MMLCT, indicando la existencia de una intensa interacción intramolecular Pd-Pd (la difracción de rayos X indica la formación de dímeros con una distancia Pd-Pd de 2,89 Å).

Los complejos dinucleares son precatalizadores activos en la reacción de acoplamiento cruzado C-C de Suzuki-Miyaura de ácidos arilborónicos y 4-tosilcoumarina, en ausencia de ligandos fosfina. Los estudios iniciales sugieren la presencia de nanopartículas de paladio en el proceso catalítico.

Magnetic interaction in dinuclear manganese(II) complexes based on the model of Manganese dependent Dioxygenase

Isabel Castro¹, Jérémy Chaignon^{1,2}, Belén Albela², Francesc Lloret¹, Consuelo Yuste³ and Guillaume Pilet⁴

¹*Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), Universitat de València, Spain. e-mail: Isabel.Castro@uv.es*

²*Laboratoire de Chimie, ENS Lyon, France*

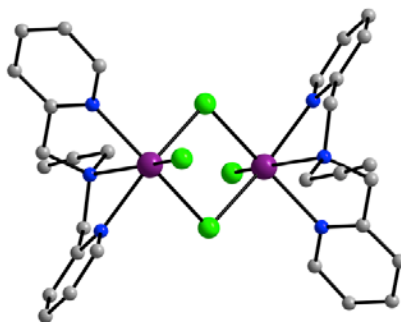
³*Physics Department CEMDRX, Universidade de Coimbra, Portugal*

⁴*Université Claude Bernard, Lyon, France*

The excess of pesticides used in agriculture requires special and expensive treatments to keep waters clean. Lots of them present substituted aromatic rings, thus we decided to design materials based on a family of enzymes called Manganese-dependent Dioxygenase. Those enzymes perform the extradiol cleavage of catechol derivatives, using molecular dioxygen as a cheap and non-polluting oxidant.[1] In order to mimic the active site of those enzymes, we developed several ligand containing pyridine, imidazole or carboxylate groups to perform the synthesis of mononuclear manganese(II) complexes. After that, our aim is to recreate the confined environment of this enzyme by grafting manganese complexes inside the pores of a mesoporous silica using click chemistry.[2].

The coordination chemistry of manganese ions with N and/or O containing ligands has been receiving a great deal of attention, because of the variable structures of manganese complexes, the possibility of magnetic coupling interactions, and the application of manganese complexes in industrial catalysis. However, only a few six-coordinated Mn(II) compounds have been magnetically investigated [3].

For one of the developed ligands, we have crystallized dinuclear species using different anions as bridges between the two manganese centers. We report here the structural and spectroscopic characterization of those molecular complexes with the general formula $[\text{Mn}(\mu\text{-X})\text{X}(\text{BP})]_2$ (see Figure where X = Cl).



References

- [1] J. P. Emerson, M. L. Wagner, M. F. Reynolds, L. Que, Jr, M. J. Sadowsky, L. P. Wackett, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2005**, 10, 751.
- [2] B. S. Rana, S. L. Jain, B. Singh, A. Bhaumik, B. Sain, A. K. Sinha, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 7760.
- [3] G. A. van Albada, A. Mohamadou, W. L. Driessen, R. de Gelder, S. Tanase, J. Reedijk, *Polyhedron*, **2004**, 23, 2387.

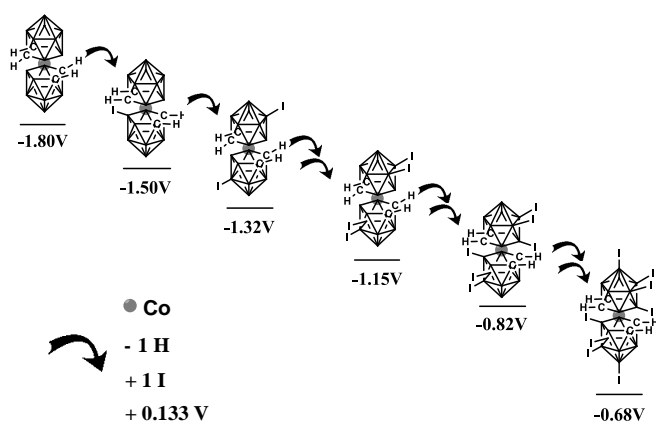
Artificial Electron-Transfer Sequence Is Possible On A Single Platform

M. Lupu¹, F. Teixidor¹, A. Pepiol¹, R. Sillanpää², C. Viñas¹

¹ Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus UAB, 08193 Bellaterra (Spain), mvlupu@icmab.es

² Department of Chemistry, University of Jyväskylä, 40014 Jyväskylä (Finland)

Electron transfer is fundamental in many processes of life, including oxygen binding, photosynthesis and respiration [1]. All organisms obtain energy by transferring electrons from an electron donor to an electron acceptor [2]. Following our research [3], in this work we show a first case of an artificial large downhill sequence with well defined,



Scheme 1. Influence of B-halogen vertexes on the redox potential $E_{1/2}(\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}})$ vs Fc^+/Fc

characterized, and structurally similar, individual electron donors and acceptors made from a common frame. The cluster, $[\text{3,3}'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ (**[1]**) has been proven to be an excellent platform to produce a stepwise tunable redox potential system by dehydroiodination.

We have shown (Scheme 1) that each new B-I bond in **[1]**⁻ produces a shift of +0.133V [4].

With the same platform **[1]**⁻ and

with the addition up to 8 iodine atoms, there has been a drop of $E_{1/2}(\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}})$ from -1.80V in **[1]**⁻ to -0.68V in $\text{I}_8[\text{1}]^-$ (vs Fc^+/Fc). A practical application of this tunability has been observed in the growth of Polypyrrole. A dramatic modification of the growth curve has been experienced. The predictability and accessibility of such $E_{1/2}$ tunable platform may lead to numerous possibilities, mainly in nanoscience and molecular materials.

References

- [1] R.E. Blankenship in *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*, Blackwell Science, Oxford, **2002**, chap. 6-7.
 [2] a) A. Amunts, O. Drory, N. Nelson, *Nature* **2007**, *447*, 58-63; b) M. R. Wasielewski, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5051-5066; c) R. Lomoth, A. Magnuson, M. Sjödin, P. Huang, S. Styring, L. Hamarström, *Photosynth. Res.* **2006**, *87*, 25-40; d) J. H. Alstrum-Acevedo, M. K. Brennaman, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6802-6827.
 [3] P. Gonzalez-Cardoso, A. I. Stoica, P. Farràs, A. Pepiol, C. Viñas, F. Teixidor, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6660-6665.
 [4] A. Pepiol, F. Teixidor, R. Sillanpää, M. Lupu, C. Viñas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12491-12495.

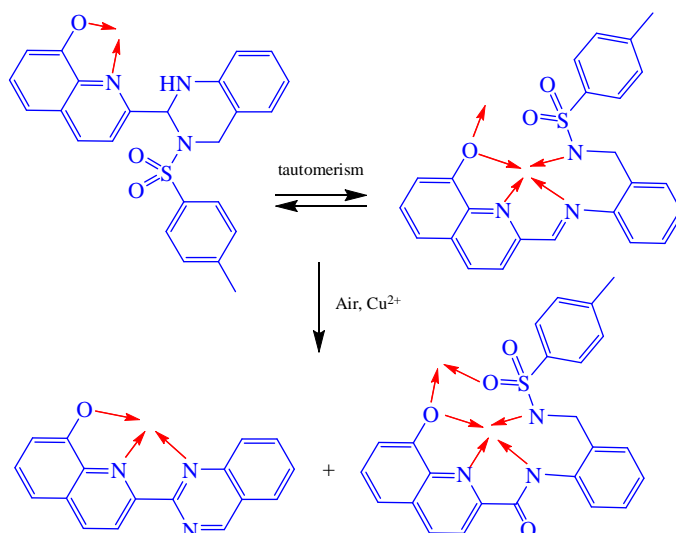
Both quinazoline and amide formation from an tautomeric system by copper-mediated aerobic oxidation

Luis Martínez-Rodríguez,¹ Cristina Portela-García,¹ Jesús Sanmartín-Matalobos,¹ Ana García-Deibe,¹ Matilde Fondo,¹ Concepción González-Bello,² Emilio Lence²

¹ Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain, e-mail: luis.martinez2@rai.usc.es

² Centro Singular de Investigación en Química Biológica y Materiales Moleculares (CIQUS), Universidad de Santiago de Compostela, calle Jenaro de la Fuente s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain.

Quinazoline compounds have been under active study and as a result it has been found that many alkaloids quinazoline-based exhibit anticonvulsant, antibacterial, antidiabetic and anticancer activities [1]. A number of conventional methods for the synthesis of substituted quinazolines are known, but very recently it has been reported a convenient one-pot procedure from condensation of 2-aminobenzylamines with aryl aldehydes to form 2-aryl-1,2,3,4-tetrahydroquinazolines, which were aerobically oxidised by employing Cu^+ /DABCO/4-HO-TEMPO as the catalysts [2].



The X-ray crystal structure of $\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{amide}})(\text{L}^{\text{quinazoline}})(\text{MeOH}) \cdot 2\text{MeOH}$ revealed the sensitivity of this system to the copper-mediated aerobic oxidation, which results in two derivatives of the ligand, a quinazoline and an amide. The quinazoline ligand $\text{L}^{\text{quinazoline}}$ is acting as monoanionic and mononucleating through its $\text{O}, \text{N}, \text{N}$ binding site in the dinuclear copper complex, while the amide ligand L^{amide} behaves as trianionic and binucleating through its $\text{O}, \text{N}, \text{N}, \text{N}$ and O, O binding sites (scheme). To the best of our knowledge, $\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{amide}})(\text{L}^{\text{quinazoline}})(\text{MeOH}) \cdot 2\text{MeOH}$ is the first case reported in which the $\text{O}_{\text{tosyl}}, \text{O}_{\text{phenoxy}}$ donor set of this type of N-tosyl ligands forms a second binding site for an outer metal ion.

References

- [1] a) J. P. Michael, *Nat. Prod. Rep.*, **2003**, 20, 476-493; (b) J. P. Michael, *Nat. Prod. Rep.*, **2002**, 19, 742-; c) R. O. Dempcy and E. B. Skibo, *Biochemistry*, **1991**, 30, 8480-8487.
 [2] B. Han, X.-L. Yang, C. Wang, Y.-W. Bai, T.-C. Pan, X. Chen, and W. Yu, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 1136-1142.

Uso de ligandos híbridos derivados del pirazol en la síntesis de complejos y estabilización de nanopartículas de paladio y su aplicación quimioselectiva en catálisis.

Fernando Gómez-Villarraga¹, Daniel Peral¹, Hai Jie Liu¹, Jordi García-Antón¹, Xavier Sala¹, Josefina Pons¹, J. Carles Bayón¹, Josep Ros¹, Miguel Guerrero^{2,3}, Laure Vendier^{2,3}, Pierre Lecante⁴ and Karine Philippot^{2,3}.

¹ Departament de Química, Unitat de Química Inorgànica, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra, Barcelona, Spain, Fax: (+34) 93 581 3101, E-mail: fernando.gomez@uab.es. Website: seloxcat.wordpress.com

² CNRS; LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS), 205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse, France, Fax: (+33) 5 61553003.

³ Université de Toulouse; UPS, INPT; LCC; F-31077 Toulouse, France.

⁴ CNRS, CEMES (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales), 29, rue J. Marvig, F-31055 Toulouse, France.

Se han sintetizado nuevos ligandos híbridos derivados del pirazol que contienen cadenas alquíter, alquiltioéter o alquilamina. Estos ligandos han sido utilizados para obtener complejos de Pd(II) y estabilizar nanopartículas de Pd (NPs de Pd) mediante el método organometálico [1]. Estos sistemas han sido caracterizados por las técnicas apropiadas en cada caso.

Se ha comparado la quimioselectividad de los dos sistemas (moleculares y coloidales) en reacciones de acoplamiento C-C. La quimioselectividad depende de la naturaleza del catalizador y sustrato. Los sistemas moleculares llevan a cabo la típica reacción Suzuki-Miyaura y, en diferentes proporciones, la deshalogenación del sustrato. En contraste, las NPs de Pd catalizan tanto la reacción Suzuki-Miyaura como la reacción de homocoplamiento C-C (una alternativa a la reacción de Ullmann) en función del sustrato (yodo o bromo derivados, respectivamente).

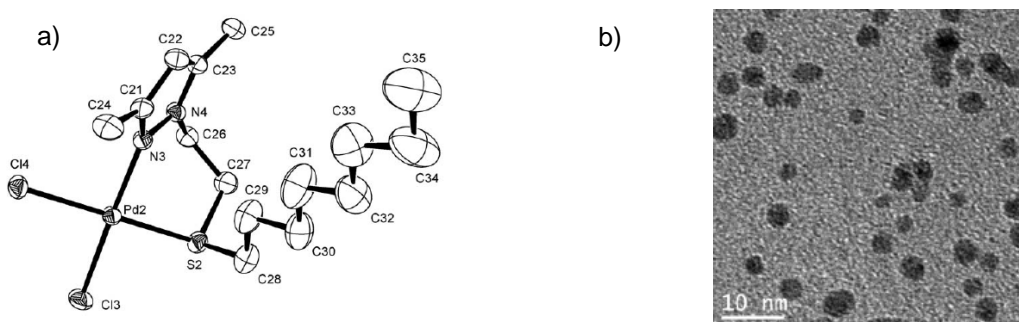


Figura 1. a) Complejo de Pd(II) con un ligando híbrido pirazol-alquiltioéter y b) NPs de Pd estabilizadas con el mismo ligando.

Referencias

[1] Philippot, K.; Chaudret, B. *C. R. Chim.* **2003**, *6*, 1019-1034.

Desarrollo de nuevos catalizadores basados en nanopartículas que incorporan complejos de Rutenio con ligandos azobencénicos

R.M. González-Gil¹, S. Gil-Moreno¹, A. Naemi¹, J. Garcia-Antón¹,
L. Escriche¹, Z. Freixa², X. Sala¹

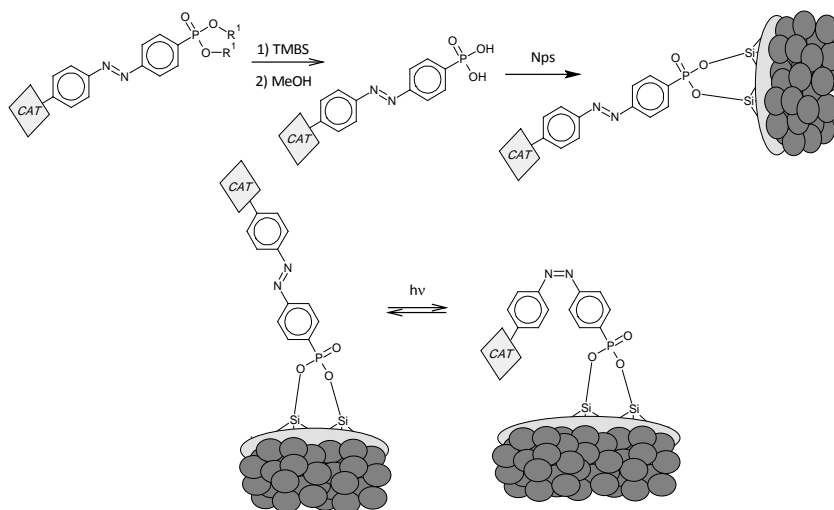
¹ Departamento de Química (Unidad de Química Inorgánica), Facultad de Ciencias (Cn), Universidad Autónoma de Barcelona, 08193 Bellaterra (Barcelona), Spain.

Email: rosamaria.gonzalezg@e-campus.uab.cat; Web: <http://seloxcat.wordpress.com>

² Ikerbasque Research Professor. Departamento de Química Aplicada, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad del País Vasco UPV-EHU, Apdo. 1072, 20080 San Sebastián, Spain.

Los azobencenos son compuestos extensamente utilizados como colorantes en la industria textil y papelera. Éstos contienen un grupo funcional azo del tipo R-N=N-R', donde R y R' son anillos bencénicos. La isomerización reversible (E)/(Z) foto-inducida y específica de su grupo N=N ha llevado a la utilización de este tipo de compuestos para el control de la conformación de péptidos [1] y otras biomoléculas [2] o la generación de interruptores moleculares [3] empleados en la construcción de máquinas moleculares entre otras aplicaciones.

El objetivo de este trabajo es aplicar este peculiar comportamiento del grupo azo a la catálisis heterogénea. Así, se pretende activar y desactivar a voluntad la actividad de sistemas catalíticos organometálicos inmovilizados sobre nanopartículas mediante la acción de un estímulo externo, la luz. Para ello se han preparado una serie de complejos de rutenio que contienen un ligando azobencénico (fotosensible) y un grupo fosfonato para su anclaje sobre la superficie de la nanopartícula de magnetita recubierta de sílica.



[1] Zhang, Z.; Burns, D. C.; Kumita, J. R. Smart, O. S.; Woolley, G. A. *Bioconjugate Chem.* **2003**, 14, 824.

[2] Auernheimer, J.; Dahmen, C.; Hersel, U.; Bausch, A.; Kessler, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 1, 360

[3] Ribagorda, M.; Merino, E. *An. Quím.* **2009**, 105(4), 290–299.

Síntesis y caracterización estructural de un complejo de cadmio con un derivado triazolopirimidínico mimético de la adenina

N. Santamaría-Díaz, A.B. Caballero, M.A. Galindo, M. Quirós, J.M. Salas

Departamento de Química Inorgánica (Universidad de Granada), Avda. Fuentenueva, s/n, 18071 Granada, nsantamaria@ugr.es

Los derivados 1,2,4-triazolo[1,5-a]pirimidínicos se caracterizan principalmente por su gran similitud estructural con las purinas, diferenciándose de éstas únicamente en la posición de uno de los átomos de nitrógeno pirimidínicos. En concreto, el derivado triazolopirimidínico 7-amino-1,2,4-triazolo[1,5-a]pirimidina (7atp) es un mimético de la adenina, siendo esta característica uno de los principales atractivos para estudiar las interacciones de iones metálicos con esta nucleobase.

En esta comunicación presentamos la síntesis y caracterización estructural de un nuevo complejo de cadmio $\text{Cd}(7\text{atp})_2\text{I}_2$. La estructura de este complejo se muestra en la figura 1. En ella se puede observar que el ligando 7atp se coordina al cadmio a través del átomo N3, la cual es la posición de coordinación más común encontrada en los derivados triazolopirimidínicos [1], dando lugar a un entorno de coordinación tetraédrico distorsionado ($\tau=0,93$). Los enlaces de hidrógeno intramoleculares en los que participan el grupo amino como dador y los átomos N4 y I como aceptores estabilizan esta estructura dando lugar a la formación de cadenas.

La estabilidad en disolución y la estabilidad térmica en fase sólida se han estudiado por Resonancia Magnética Nuclear de Protones (^1H -RMN) y Carbono (^{13}C -RMN), Termogravimetría (TG) y por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

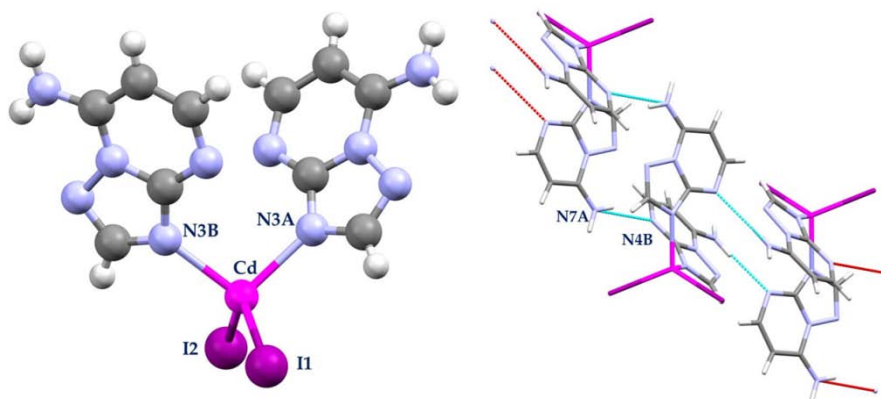


Figura 1: A la izquierda entorno de coordinación del Cd (II) en el complejo. A la derecha, enlaces de hidrógeno presentes en dicho complejo.

Referencias

[1] J.M. Salas, M.A. Romero, M.P. Sánchez, M. Quirós, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 195-195, 1119-1142.

Catalizadores basados en fosforo de níquel para la reacción de hidrodesoxigenación de dibenzofurano

J.A. Cecilia¹, A. Infantes-Molina², E. Rodríguez-Castellón¹, A. Jiménez-López¹

¹ Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga 29071, e-mail: jacecilia@uma.es

² Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco, Madrid 28049

El agotamiento de las reservas de combustibles fósiles unido a medidas medioambientales más restrictivas ha dado lugar a la búsqueda de fuentes de energía más respetuosas con el medioambiente que las tradicionales energías fósiles. La biomasa obtenida a partir de materias de desecho y productos forestales (lignina y celulosa) puede ser una alternativa para generar biocombustibles. Estos procesos producen una gran proporción de compuestos oxigenados como fenoles o furanos que dan lugar a biocombustibles de baja calidad. Para la eliminación del oxígeno se realizan procesos de hidrodesoxigenación (HDO) que requieren alta presión de H₂ (3-10 MPa) y temperaturas moderadas (300-500 °C). En los últimos años, se han desarrollado nuevos catalizadores, basados en fosforos metálicos de transición, que muestran alta actividad y estabilidad para el reacciones de hidrotratamiento. En esta comunicación, la molécula de dibenzofurano (DBF) ha sido ensayada en la reacción de HDO empleando como catalizador Ni₂P/SiO₂ con una carga de níquel en peso que oscila entre 2,5 y 10%.

Los catalizadores basados en fosforo de níquel fueron sintetizados por reducción térmica programada (RTP-H₂) usando dihidrogenofosfito de níquel como sal precursora. Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados a partir de sus perfiles de RTP, isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C, difracción de rayos-X y quimisorción de CO. La reacción de HDO de DBF muestra una alta actividad y estabilidad catalítica, incluso introduciendo un 4% en peso de DBF, obteniéndose en todo los casos como producto mayoritario el biciclohexilo.

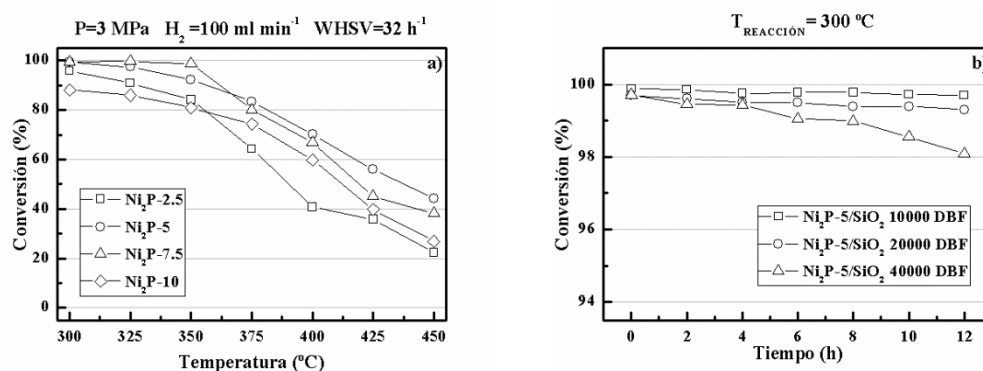


Figura 1. Evolución de la conversión catalítica en función de la temperatura a) y del tiempo de reacción b)

Referencias

- [1] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044-4098.
- [2] E. Furimsky, *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, *199*, 147-190.
- [3] J.A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *J. Catal.* **2009**, *263*, 4-15.

Interacciones Ferromagnéticas en un Tetrámero de Manganeso Tipo Dicubano Defectuoso con Puentes (1,1)Azida-Oxo

R. Cortés,¹ N. De la Pinta,^{1,3} L. Fidalgo,² G. Madariaga,³

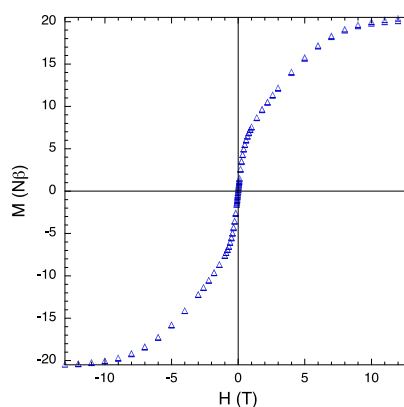
¹ Departamento de Química Inorgánica, Fac. Ciencia y Tecnología, UPV/EHU, apartado 644, 48080 Bilbao, roberto.cortes@ehu.es

² Departamento de Química Inorgánica, Fac. Farmacia, UPV/EHU, apartado 450, 01080 Vitoria-Gasteiz

³ Departamento de Física de la Materia Condensada, Fac. Ciencia y Tecnología, UPV/EHU, apartado 644, 48080 Bilbao

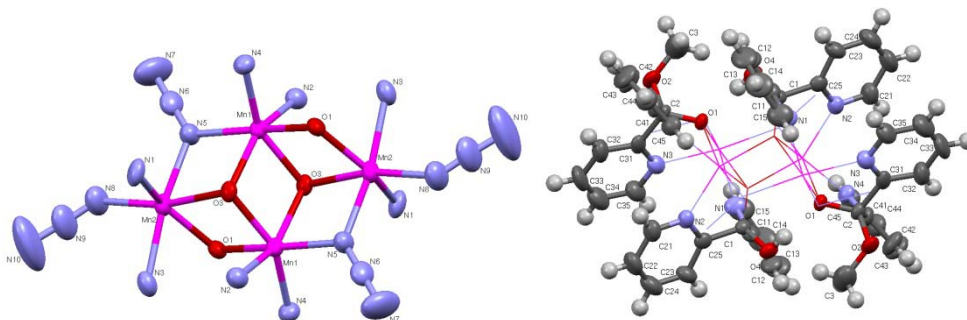
La combinación del ligando aziduro con la di-2-piridilcetona (dpk) y cationes metálicos de la primera serie de transición ha dado lugar a una serie de compuestos tetranucleares de tipo dicubano, con la ausencia de dos vértices, los cuales, en todos los casos, presentan interacciones de carácter ferromagnético [1]. En dichos compuestos, la estructura común muestra que los iones metálicos están conectados mediante puentes azida en configuración 1,1 y puentes oxo. En esta comunicación presentamos un sistema del ión Mn(II) que presenta también este comportamiento magnético (Figura derecha).

Como puede observarse en la figura adjunta, la representación de la magnetización frente al campo satura a un valor de 20, correspondiente a cuatro iones manganeso(II).



La Figura inferior izquierda muestra la entidad tipo dicubano, a la que le faltan dos vértices. Pueden observarse puentes (1,1)Azida y oxo (provenientes del ligando dpk), así como ligandos azida terminales que completan la esfera de coordinación.

La Figura inferior derecha muestra la estructura global del tetrámero, con las dos formas presentadas por el ligando dpk (dpk-OH y dpk-OCH3). Se ha marcado con líneas la zona correspondiente a la entidad tipo dicubano.



Referencias

[1] Z. Serna, N. De la Pinta, M.K. Uriaga, L. Lezama, G. Madariaga, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, R. Cortés, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 11541-11549.

Preparación de nanocomposites magnéticos. Estudio de la interacción existente entre el núcleo y el recubrimiento.

J. Isasi^{1*}, P. Arévalo¹, I. Aldama¹, P. Durán¹, M. R. Cuervo²,

J. A. Molina³ y L. Cerezo⁴.

¹ Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid, Spain, e-mail: Isasi@quim.ucm.es.

² Departamento de Química Orgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid, Spain.

³ Fundación Neurociencias y Envejecimiento. Emilio Carrere 7, 28015 Madrid, Spain.

⁴ Hospital Universitario de la Princesa. Diego de León, 62, 28006 Madrid, Spain.

En los últimos años parece haberse incrementado el interés por la preparación de nuevos nanocomposites magnéticos, en base al potencial de utilidad que estos materiales presentan en diferentes aplicaciones biomédicas. De forma mayoritaria se han sintetizado y estudiado nanocomposites con núcleo de magnetita que muestran un comportamiento superparamagnético; aunque también se ha abordado la incorporación de elementos tales como el cobalto o el níquel, en un intento de introducir modificaciones en los parámetros magnéticos característicos de los núcleos de ferrita de hierro Fe₃O₄ [1]. Sin embargo, para una determinada aplicación biomédica, la mayor toxicidad inherente a núcleos magnéticos de cobalto o de níquel hace necesario el recubrimiento de los mismos, por especies que sean no tóxicas, biodegradables y biocompatibles [2, 3].

Se presentan en este trabajo los resultados que se han obtenido en la preparación de nanoferritas de composición MFe₂O₄ (M = Fe, Co y Ni) utilizando un método de coprecipitación. Las muestras sintetizadas fueron caracterizadas a partir de los diagramas de difracción de rayos X de polvo y la morfología de las partículas constitutivas se analizó mediante las micrografías registradas por microscopía electrónica de transmisión y de barrido. Se visualizaron partículas uniformes de tamaño nanométrico, algo más grandes en el caso de las ferritas de cobalto y de níquel en relación a las existentes en el polvo de la ferrita de hierro.

Se exponen asimismo los resultados conseguidos, tanto en los ensayos realizados para conseguir el recubrimiento, como en la caracterización de las nanopartículas magnéticas sintetizadas y recubiertas con quitosan, alcohol polivinílico y ácido polimetacrílico.

References

- [1] M. M. El-Okr, M. A. Salem, M. S. Salim, R. M. El-Okr, M. Ashoush, H. M. Talaat, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2011**, 323, 920-926.
- [2] J. Qu, G. Liu, Y. Wang, R. Hong, *Advanced Powder Technology*, **2010**, 21, 461-467.
- [3] W. Zhang, S. Jia, Q. Wu, S. Wu, J. Ran, Y. Liu, J. Hou, *Materials Science and Engineering*, **2012**, C 32, 381-384.

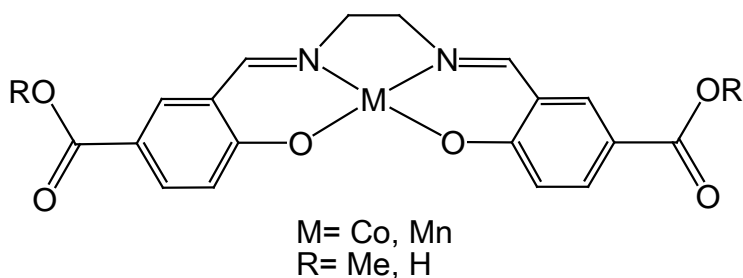
Metaloligandos base de Schiff como precursores de polímeros de coordinación porosos catalíticamente activos

E. López¹, E. Quatrapelle¹, E. Barea¹, J.A.R. Navarro¹

¹Universidad de Granada, Departamento de Química Inorgánica, Av. Fuente Nueva, S/N CP: 18071, Granada, elopez_4@ugr.es

La creciente preocupación por la protección civil y ambiental ha servido para atraer la atención sobre el desarrollo de medidas efectivas para prevenir y/o mitigar las consecuencias dañinas de fugas o liberaciones deliberadas de agentes químicos tóxicos. Como consecuencia de ello, hay un gran interés actual en el desarrollo de sistemas de protección eficiente contra compuestos químicos nocivos. Asimismo, debe destacarse que, actualmente, hay pocos ejemplos de métodos de descontaminación que no sólo actúen como barrera para estos contaminantes, sino que también los destruyan. Para este propósito, las propiedades adsorbentes y catalíticas de materiales porosos avanzados pueden ser útiles para el desarrollo de nuevos sistemas para la eliminación de estos contaminantes. [1]

Los complejos con metales de transición y bases de Schiff son catalizadores eficientes tanto en reacciones homogéneas como heterogéneas, pudiéndose modular su actividad catalítica mediante la funcionalización de la estructura del ligando orgánico y la selección de un ión metálico adecuado. En esta comunicación, mostramos la síntesis de una familia de metaloligandos de tipo base de Schiff (esquema 1) como precursores para la formación de polímeros de coordinación porosos que puedan actuar como catalizadores heterogéneos en procesos de oxidación de agentes químicos nocivos. Con el fin de poner de manifiesto dichas propiedades catalíticas hemos estudiado la oxidación catalítica de dietilsulfuro, que se puede considerar un análogo del gas mostaza.



Referencias

[1] C. Montoro, F. Linares, E. Quatrapelle, I. Senkovska, S. Kaskel, S. Galli, N. Masciocchi, E. Barea, J.A.R. Navarro *J. Am. Chem. Soc.* **2011**; *133*(31), 11888

Isomorfismo en complejos dinucleares conteniendo el fragmento “tris(pirazolil)boratoNi(II)”. Elucidación estructural por difracción de rayos X de polvo con radiación sincrotrón.

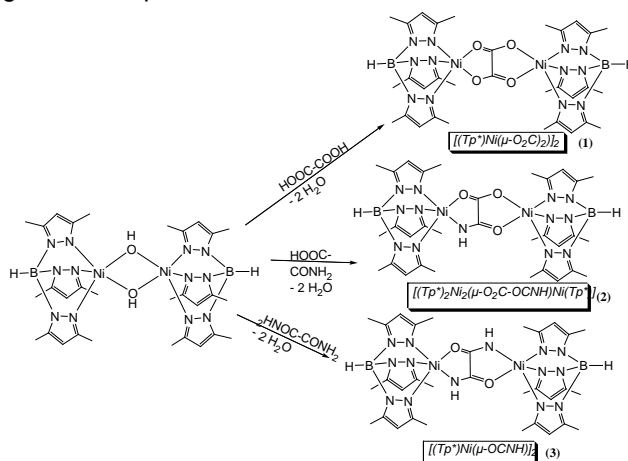
J. Pérez¹, I. da Silva², M.D. Santana³, L. López-Banet³, M.J Piernas³, G. García³

¹ Dpto Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica, Área de Química Inorgánica. Universidad Politécnica de Cartagena, 30202-Cartagena, jose.perez@upct.es

² SpLine Spanish CRG Beamline, ESRF, Grenoble

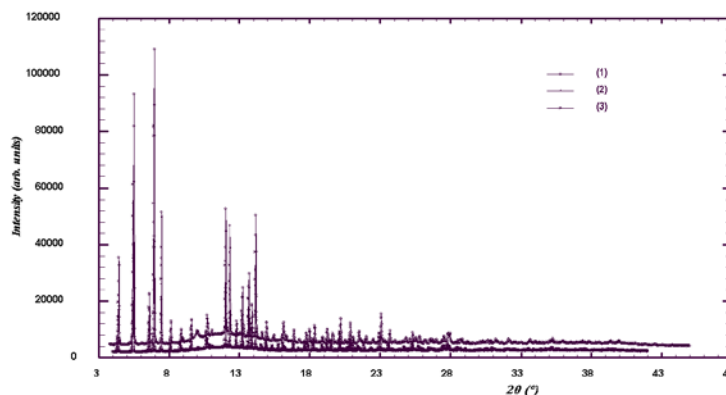
³ Dpto Química Inorgánica, Universidad de Murcia, 30071-Murcia

El hidroxocomplejo de níquel(II) $[\text{Ni}(\text{Tp}^*)(\mu\text{-OH})_2]_2$ reacciona en cloroformo con ácido oxálico, oxámico u oxamida dando lugar a la desprotonación de los mismos mediante una reacción ácido-base con pérdida de una molécula de agua. El dianión resultante puede comportarse como un ligando bidentado y dar lugar a la formación de los complejos dinucleares con ligandos oxalato, oxamato u oxamidato puente, en los que el átomo de níquel se encuentra en un entorno pentacoordinado unido a los tres átomos de nitrógeno de los anillos pirazol del ligando tris(pirazolil)borato y a dos átomos de oxígeno o a uno de nitrógeno y otro de oxígeno del ligando puente.



Datos de difracción de rayos X de alta resolución de muestras policristalinas se recogieron en la línea SpLine (BM25A) del European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble) con una longitud de onda de 0.82449 Å a temperatura ambiente. La figura muestra los difractogramas de los compuestos 1-3: las posiciones de los picos coinciden en los tres compuestos indicando el carácter isomorfo de las estructuras cristalinas.

Las posiciones de los picos se determinaron mediante el software WINPLOTR, el indexado se realizó con los programas más habituales: ITO, DICVOL, FJZN y LZON. Las coordenadas atómicas se obtuvieron mediante métodos de Monte Carlo y se emplearon en los refinamientos de Rietveld realizados con el programa FULLPROF.



Efecto de la funcionalización de redes metalorgánicas porosas (MOFs) sobre la captura de CO₂

C. Montoro,¹ V. Colombo,² E. García-Pérez,³ S. Calero,³ M. A. Pérez-Fernández,⁴ A. L. López,⁴ E. Barea,¹ J. A. R. Navarro¹

¹ Universidad de Granada, Dep. de Química Inorgánica, 18071 Granada, España. e-mail: cmontoro@ugr.es

² Dip. di Scienze Chimiche e Ambientali, Università dell'Insubria, via Valleggio 11, I-22100 Como, Italia

³ Dep. de Sistemas Físicos, Químicos y Naturales, Universidad Pablo de Olavide, 41013 Sevilla, España

⁴ Dep. I+D, CCS Tecnologías, Instalaciones Inabensa, S.A., CIL Torrecuéllar, Sevilla, España

La captura de CO₂ procedente de las emisiones de plantas industriales, es una de las principales medidas que se llevan a cabo para la reducción de los gases de efecto invernadero. En consecuencia, numerosas investigaciones se centran en buscar nuevos materiales capaces de retener el CO₂ antes de su emisión a la atmósfera. Una de las opciones más viables, es el uso de estructuras metal-orgánicas porosas (MOFs) ya que poseen alta área superficial y alto volumen de poros. Asimismo, este tipo de materiales presentan la ventaja, sobre los materiales clásicos, de poder modificar sus propiedades mediante la elección de metales y de ligandos orgánicos durante su síntesis o bien, mediante métodos post-sintéticos.[1] Por todo esto, el principal objetivo de nuestro trabajo ha sido el estudio del efecto de la funcionalización de MOFs en la captura de CO₂.

En primer lugar, se ha estudiado el efecto de la introducción de grupos funcionales adecuados en los espaciadores orgánicos, con la consiguiente obtención de MOFs isoestructurales. Se ha demostrado que la capacidad de adsorción del CO₂ es afectada por las propiedades químicas de la red, siendo la especie funcionalizada con el grupo NH₂ la que mejora las características del material.

En segundo lugar, se ha procedido a funcionalizar de forma post-sintética los centros metálicos del MOF [Cu₃(benceno-1,3,5-tricarboxilato)₂] [2] con aminas bifuncionales. En este caso, se ha visto que la capacidad de retención de CO₂ y selectividad frente al agua es claramente dependiente de la estereoquímica de la amina empleada, observándose el mejor resultado para la 3-picolilamina (Figura 1).

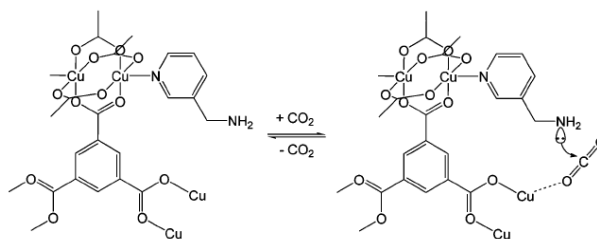


Fig. 1 Mecanismo propuesto para la fijación de CO₂ en [Cu₃(benceno-1,3,5-tricarboxilato)₂] funcionalizado con 3-picolilamina.

Referencias

[1] A. Demessence, D. M. D'Alexandro, M. L. Foo and J. R. Long. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 8784-8786.

[2] C. Montoro, E. García, S. Calero, M.A. Pérez-Fernández, A.L. López, E. Barea, J.A.R. Navarro, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22 (20), 10155 - 10158

Complejos Ternarios con 1,2,4-Triazolo[1,5-a]Pirimidinas y α,ω -Dicarboxilatos

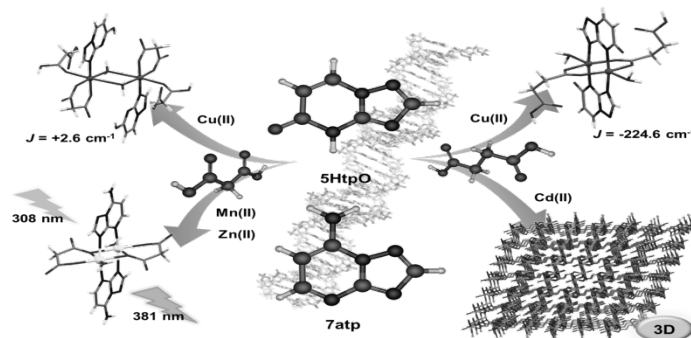
Ana B. Caballero,¹ Antonio Rodríguez-Diéguez,¹ Luis Lezama,² Juan M. Salas¹

¹ Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Severo Ochoa, s/n, 18071 Granada, jsalas@ugr.es

² Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, Apdo. 644, 48080 Bilbao

A lo largo de los últimos años, nuestro grupo ha demostrado que las 1,2,4-triazolo[1,5-a]pirimidinas, isómeros de las purinas, no sólo sirven para lograr una mejor comprensión de las interacciones que tienen lugar entre las nucleobases púricas y los iones metálicos, sino que con ellas también se pueden obtener sistemas biomiméticos que ofrecen novedosas topologías estructurales y propiedades físicas y biológicas en comparación con los compuestos basados en purinas. [1] Además, la diversidad estructural y de propiedades de este tipo de compuestos se amplía enormemente cuando se combinan dichos ligandos con otros ligandos multidentados que puedan actuar como espaciadores intermetálicos. [2]

En la presente comunicación presentamos la síntesis y caracterización estructural de cinco nuevos complejos obtenidos utilizando los derivados 7-amino-1,2,4-triazolo[1,5-a]pirimidina (7atp) y 4,5-dihidro-5-oxo-1,2,4-triazolo[1,5-a] pirimidina (5HtpO) y los aniones malonato y succinato como ligandos secundarios. Cuatro de estos complejos son dinucleares y uno polinuclear 3D (ver esquema), y en ellos los dos tipos de ligandos exhiben distintos modos de coordinación. En estos estudios se pone de manifiesto el contraste que existe entre las interacciones ferromagnéticas débiles encontradas en el dímero de Cu con malonato y la fuerte interacción antiferromagnética observada entre los dos iones Cu del dímero con succinato así como la emisión luminiscente del complejo de Zn(II) en estado sólido.



Referencias

[1] A.B. Caballero, C. Marín, A. Rodríguez-Diéguez, I. Ramírez-Macias, E. Barea, M. Sánchez-Moreno, J.M. Salas, *J. Inorg. Biochem.*, **2011**, *105*, 770-776.

[2] A.B. Caballero, A. Rodríguez-Diéguez, E. Barea, M. Quirós, J.M. Salas, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 3038-3045.

{{{(PTA)₂CpRu-μ-CN-RuCp(PTA)₂}}-μ-MCl₃}}_n (M= Co, Ni, Cd): NUEVOS MIEMBRO DE LA FAMILIA DE COMPLEJOS POLI- HETEROMETÁLICOS SOLUBLES EN AGUA.

Franco Scalambra, Nazira Jadagayeva, Manuel Serrano-Ruiz, Antonio Romerosa*
Área de Química Inorgánica-CIESOL, Universidad de Almería, 04120, Almería (Spain). fs649@alboran.ual.es,
njn642@ual.es, mserrano@ual.es, romerosa@ual.es

Los complejos de rutenio tienen interesantes utilidades en áreas como la catálisis, nuevos materiales, fotoquímica, biología, etc. La mayoría de los complejos de rutenio no son solubles en agua lo que limita su uso en sistemas acuosos como los biológicos y naturales en general. El grupo de investigación de la Universidad de Almería lleva años interesados en la síntesis y estudio de nuevos complejos de rutenio solubles en agua. Entre los muchos resultados que hemos obtenido destaca la síntesis, caracterización y estudio del primer ejemplo de un complejo hetero-polimetálico organometálico estable al aire y soluble en agua, {{{(PTA)₂CpRuDMSO]-AgCl₂}}_n (PTA = fosfaadamantanofosfina), en la que tiene propiedades de gel.¹ El segundo

ejemplo que obtuvimos de polímeros poli-heterometálicos solubles en agua se caracterizó por una composición diferente al primero, {{{(PTA)₂CpRu-μ-CN-RuCp(PTA)₂}}-μ-Au(CN)₄}}_n, constituyendo el primer ejemplo de un compuesto de coordinación con propiedades de termogel en agua. Este complejo además posee interesantes propiedades químicas, físicas y bioquímicas.¹ La familia de los

complejos hetero-polimetálicos solubles en agua se ha ampliado con nuevos complejos constituidos por la unidad dimérica {(PTA)₂CpRu-CN-RuCp(PTA)₂} enlazadas a través de un N de un PTA por una unidad metálica {MCl₃} (M = Co, Ni, Cd), que presentan interesantes propiedades en estado sólido y disolución (Figura, M= Cd).

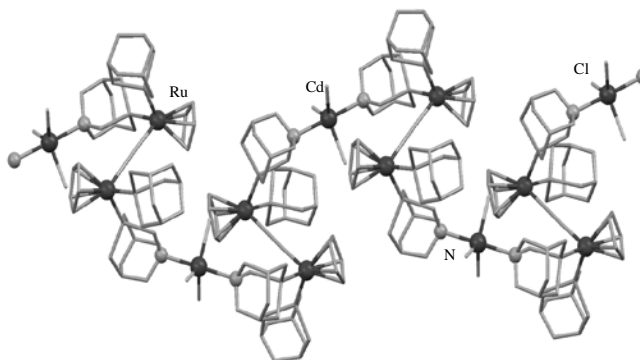


Figura. Estructura cristalina de
{{{(PTA)₂CpRu-CN-RuCp(PTA)₂}}-μ-CdCl₃}}_n

Referencias

[1] (a) Chaker Lidrissi, Antonio Romerosa, Mustapha Saoud, Manuel Serrano-Ruiz, Luca Gonsalvi, and Maurizio Peruzzini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2568-2572. (b) M. Serrano-Ruiz, A. Romerosa, B. Sierra-Martin and A. Fernandez-Barbero, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1-6. **Agradecimientos.** El trabajo investigador aquí presentado fue obtenido con la cofinanciación de EU FEDER. Se agradece la financiación del MICINN (CTQ2010-20952) y Junta de Andalucía mediante los grupos PAI (FQM-317) y los Proyectos de Excelencia P07-FQM-03092 y P09-FQM-5402. Se da también las gracias a la acción COST CM0802 (WG2, WG3, WG4). M. S. Ruiz agradece al proyecto de Excelencia P07- FQM-03092 por un contrato postdoctoral. F. S. al plan propio de la U. de la Almería y N. J. a MAE-AECl.

Novel Double perovskites $\text{Pb}_2\text{NiReO}_6$: Synthesis, structure and physico-chemical properties

T. Stoyanova Lyubanova¹, A. J. Dos santos-García¹, E. Urones-Garrote¹, M. J. Torralvo¹, M. Á. Alario-Franco¹

¹ Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2804,0 Spain., stoyanov@uji.es

Rhenium based perovskites, i. e. A_2BReO_6 where A = alkaline earth element and B = transition metal element, have attracted considerable attention, in terms of their elevated Curie temperatures (TC), well above room temperature [2, 3]. In addition, if a stereochemically active ns^2 lone pair cation, that is Bi^{3+} or Pb^{2+} , is introduced in the A-position of these rhenium perovskites ferroelectricity should be expected.

Accordingly, we have synthesized $\text{Pb}_2\text{NiReO}_6$ ordered double perovskite at high pressure and temperature conditions. X-ray powder diffraction (XRPD), microdiffraction and Selected area electron diffraction (SAED), techniques reveal that $\text{Pb}_2\text{NiReO}_6$ compounds crystallized in a monoclinic unit cell with the $I2/m$ space group. The temperature dependent susceptibility plots of the samples follow a Curie-Weiss behavior (Fig.1) demonstrate a ferrimagnetic ordering of the Ni^{+3} and Re^{+5} magnetic

sublattices. Changes in magnetic behavior of samples treated at different temperatures pronounced as strong wasp-waisted hysteresis loops appearing below TC have been observed (Fig. 1 at inset). This unexpected performance is related to the presence of vast $\text{Pb}_2\text{Ni}_x\text{Re}_{1-x}\text{O}_6$ rhenium-rich compositional domains ($x > 0.5$) within a $\text{Pb}_2\text{NiReO}_6$ matrix (sample at 1000°C), although soft wasp-waisted hysteresis loops are found in the 1100°C sample, due to lower domains content. We will describe and discuss our recent work in these high pressure perovskites.

Acknowledgement

This work has been sponsored by Comunidad de Madrid (S-2009/PPQ-1626) MATERYENER and MICINN (MAT2010-19460). A. J. Dos santos-García is also grateful to MICINN and UCM for a "Juan de la Cierva" post-doctoral contract (JCI-2010-08229).

Referencias

- [2] Kato, H.; Okuda, T.; Okimoto, Y.; Tomioka, Y.; Takenoya, Y.; Ohkubo, M.; Kawasaki, M.; Tokura, Y. Appl. Phys. Lett. B 81, 328 (2002).
[3] Westerburg, W.; Lang, O.; Ritter, C.; Felser, C.; Tremel, W.; Jakob, G. Solid State Commun. 122, 201 (2002).

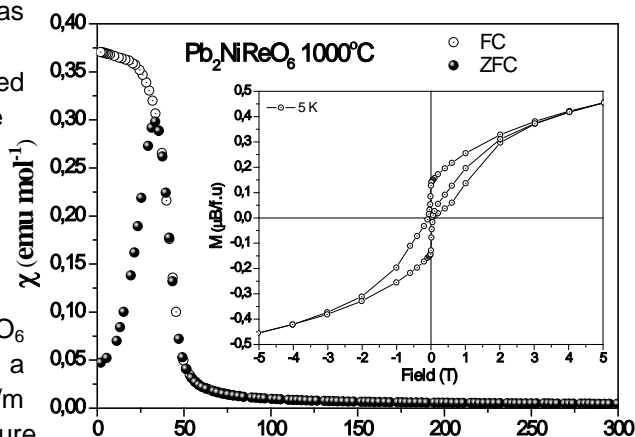


Fig.1. χ vs T plot in FC/ZFC conditions for the $\text{Pb}_2\text{NiReO}_6$ sample synthesized at 1000°C ; inset- M vs H hysteresis loop at 5 K.

Síntesis, estructura y propiedades magnéticas de clusters de Ni(II) de alta nuclearidad con ligandos azido/oximato

Maria Torres,^a Montserrat Monfort,^a Albert Escuer^a and Mercè Font-Bardia^b

^a*Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Av. Diagonal 645, Barcelona-08028, Spain*

^b*Departament de Mineralogia i Cristal·lografia, Universitat de Barcelona, Martí I Franquès s/n 08028 Barcelona, Spain*

e-mail: montserrat.monfort@qi.ub.es

El interés por la química de moléculas discretas polinucleares que contengan iones paramagnéticos ha experimentado un gran auge en los últimos años debido precisamente a sus propiedades magnéticas ya que presentan la posibilidad de un alto valor de spin en su estado fundamental que combinado con una anisotropía adecuada del catión pueden dar lugar a comportamiento de imanes moleculares

Dada la habilidad que presentan los ligandos piridil oximato de coordinarse a distintos iones metálicos generando sistemas de alta nuclearidad, en este trabajo se ha utilizado el ión Ni(II) y los ligandos 6-methylpyridine-2-carbaldehydoxime y 3-methylpyridine-2-carbaldehydoxime en presencia de ligando aziduro que como es bien conocido genera acoplamientos ferromagnéticos en su modo de coordinación end-on [1],[2].

Se ha obtenido una familia de complejos de alta nuclearidad (Ni₁₃, Ni₁₄) de formula [Ni₁₃(6-Mepao)₁₂(N₃)₈(OH)₆(MeOH)₈] **1**, [Ni₁₄(6-Mepao)₁₂(N₃)₈(Cl)₂(OH)₄(MeOH)₄(H₂O)₄]Cl₂ **2**, [Ni₁₄(3-Mepao)₁₄(N₃)₁₀(OH)₄(MeOH)₄] **3**.

Todos ellos presentan una topología estructural común: Podemos considerarlos como dos anillos hexanucleares de Ni(II) unidos a través de un catión Ni(II) en **1** (Ni₆NiNi₆) o por dos cationes Ni(II) en **2** y **3** (Ni₆Ni₂Ni₆).Figura 1.

Todos estos clusters presentan un comportamiento ferrimagnético con un spin S = 9 en su estado fundamental para el compuesto **1**, el mayor encontrado hasta el momento para compuestos de Ni-oximato i con valores de S = 6 para **2** y **3**.

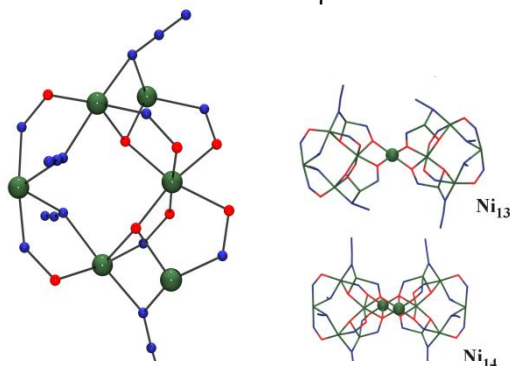


Fig.1

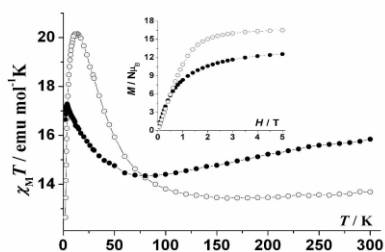


Fig. 2

ÍNDICE DE AUTORES

A

Adrio, L. A. PSII-80
 Alarcón, J. PSII-55
 Alarcón, J. PSII-54
 Alario-Franco, M. A. CO-06, PSI-40,
 PSI-42, PSI-43,
 PSII-57, PSII-101
 Albela, B. PSII-87
 Alcántara, R. CO-17
 Alcaraz-Romo, L. PSII-56
 Aldama, I. PSII-95
 Aldrey, A. PSI-24, PSII-84
 Alfonso, B. F. PSI-48, PSII-62
 Aliaga-Alcalde, N. PSI-19
 Alkorta, I. CO-04
 Allepuz, S. PSII-53
 Alonso-Domínguez, D. PSI-28
 Álvarez-García, S. PSII-66
 Álvarez-Rúa, C. PSII-62
 Álvarez-Serrano, I. CI-05, PSI-26,
 PSI-27, PSI-28,
 PSI-46
 Amador, U. PSI-49, PSII-64,
 PSII-65, PSII-69
 Amghouz, Z. PSI-48
 Amorós, P. PSI-25, PSII-68
 Aragón, M. J. PSII-70
 Aranda, M. A. G. PSI-20, PSII-71
 Aranda, P. PSII-60, PSII-66
 Arango-Díaz, A. CO-19
 Arévalo, P. PSII-95
 Armentano, D. CO-11
 Arriortua, M. I. PSII-77
 Arriortua, O. K. PSII-61
 Artetxe, B. PSI-08
 Attfeld, J. P. PL-01
 Ávila-Brandé, D. CO-15
 Ayllón, J. A. CO-20

Azcondo, M. T.

CO-01, PSI-49,
PSII-64, PSII-65,
PSII-69**B**

Badenes, J. PSI-41
 Balbuena, J. PSII-67
 Barandika, G. PSII-77
 Barea, E. CI-07, PSI-11,
 PSI-12, PSII-81,
 PSII-96, PSII-98
 Barquín, M. PSI-32
 Basa, A. CO-01
 Bastida, R. PSI-24, PSII-84
 Batista, C. D. CO-02
 Bayón, J. C. CO-05, PSII-90
 Bazaga-García, M. PSI-20
 Bazán, B. PSII-77
 Bellido, E. CO-14
 Beltrán, A. PSI-25, PSII-68
 Beltrán, D. PSI-25, PSII-68
 Benhkouya, K. PSII-75
 Bermejo, E. PSI-16
 Bermejo, M. R. CI-14, PSI-14,
 PSI-15
 Bermúdez, B. PSII-82
 Blanco, J. A. PSII-62
 Blanco, V. CI-01, PSI-50
 Bosch-Jiménez, P. CO-20
 Botana, L. PSI-02, PSI-32
 Burguete, P. PSII-68

C

Caamaño, M. PSII-82
 Caballero, A. B. PSII-92, PSII-99
 Cabeza, A. PSI-20

Calahorro, A. J.	CO-07, PSI-02, PSI-04	Colombo, V.	PSII-98
Calderón-Casado, A.	PSII-77	Corbella, M.	PSI-21
Calderón-Villajos, R.	CO-13	Coronado, E.	CO-14
Calero, S.	PSII-98	Cortés, R.	PSII-94
Campo, J.	PSI-33	Costes, J. P.	PSII-85
Campo, J. A.	PSI-06	Cremades, A.	PSI-44
Canales-Vázquez, J.	PSII-69	Cremades, E.	PSII-85
Cano, J.	PSI-07, PSII-83	Criado, R.	PSI-06
Cano, M.	PSI-06	Cruz, M.	CO-12
Cañadillas-Delgado, L.	PSII-83	Cruz-Yusta, M.	PSI-10, PSII-67
Capdevila, M.	CI-06	Cuervo, M. R.	PSII-95
Carda, J.	PSI-45	Cutillas, N.	PSI-22, PSI-23
Carda, J. B.	PSII-53		
Cardona-Serra, S.	CO-14	D	
Carretero, N.	CO-18	da Silva, I.	PSII-97
Carrión, M. C.	CO-09	Darder, M.	PSII-66
Casañ-Pastor, N.	CO-18	de Andrés, A.	PSII-66
Cascales, C.	CO-13, PSII-75	de Francisco, I.	PSI-31
Castellanos, I.	PSII-58	de la Fuente, G. F.	PSI-31
Castiñeiras, A.	PSI-16	De la Pinta, N.	PSII-94
Castro, I.	PSI-07, PSII-87	De la Torre, A. G.	PSII-71
Castro-García, S.	CO-02, PSI-35, PSI-39	De Munno, G.	CO-11
Cecilia, J. A.	PSII-93	Deronzier, A.	PL-02
Cerdeiras, E.	CO-21, PSI-29, PSI-36	Domingo, C.	CO-20
Cerezo, L.	PSII-95	Dos Santos-García, A. J.	CO-15, PSI-30, PSI-40, PSII-74, PSII-101
Cerro, S.	PSI-38, PSI-41	Durá, G.	CO-09
Chaignon, J.	PSII-87	Durán, P.	PSII-95
Cheetham, A. K.	PL-04		
Cioran, A.	PSI-18	E	
Climent, E.	PSII-74	El Haskouri, J.	PSI-25
Colacio, E.	CI-13, CO-07, PSI-02, PSI-03, PSI-04, PSI-05, PSI-32, PSI-34, PSII-85	Enciso, E.	CI-01
Collomb, M-N.	CI-08	El Fallah, M. S.	PSI-13
Colodrero, R. M. P.	PSI-20	Escrache, L.	PSII-91
		Escrache-Tur, L.	PSI-21
		Escuer, A.	CO-08, PSII-102

Espina, A. PSI-48, PSII-62
 Espíndola-Canuto, J. PSI-47
 Espino, G. PSII-79
 Espinosa, A. PSI-22
 Espinosa, E. CO-04
 Esteban, J. CO-08
 Estepa, L. C. PSI-31

F

Fabelo, O. PSI-07
 Fairén, D. CO-07, PSII-02
 Fernandes, F. M. PSII-66
 Fernández, A. PSII-80
 Fernández, B. PSI-04
 Fernández, J. J. PSII-82
 Fernández-García, M. I. PSII-78
 Fernández-Sanjulián, J. PSI-42
 Ferrando Soria, Jesús PSII-83
 Ferrer, I. PSI-37
 Ferrer-Ugalde, A. CO-10
 Fidalgo, L. PSII-94
 Fiol Bibiloni, G. PSII-72
 Fondo, M. PSI-17, PSII-89
 Fonseca, J. PSII-75
 Fontanet, M. PSI-19
 Font-Bardia, M. CO-08, PSI-13, PSI-21, PSII-102
 Fontrodona, X. PSI-19
 Fortea-Pérez, F. R. CO-11, PSI-07
 Fraga, D. PSI-45, PSII-53
 Freixa, Z. PSII-91
 Fuertes, A. CI-11
 Fukushima, T. PSI-11

G

Galindo, M. A. PSII-92

Galindo, R. PSI-38, PSI-41
 Gallardo, J. M. PSII-74
 García, A. PSI-38
 García, G. CI-03, PSII-86, PSII-97
 García, J. PSII-86
 García, J. E. CO-21
 García, J. R. PSI-48, PSII-62
 García, L. CI-03, PSI-09, PSII-86
 García, S. PSII-57
 García, V. PSI-24, PSII-84
 García-Alvarado, F. CO-01, PSI-42, PSI-49, PSII-64, PSII-65, PSII-69
 García-Antón, J. CO-05, PSII-90, PSII-91
 García-Bueno, R. CI-03, PSII-86
 García-Cirera, B. PSI-21
 García-Deibe, A. PSI-17, PSII-89
 García-Granda, S. PSI-48
 García-Martín, S. PSII-69
 García-Maté, M. PSII-71
 García-Pérez, E. PSII-98
 García Sancho, C. CO-16
 García-Santos, I. PSI-16
 García-Seijo, M. I. PSI-15
 Gardner, J. CO-02
 Gargori, C. PSI-41
 Gil de Muro, I. PSII-58, PSII-61
 Gil-Moreno, S. PSII-91
 Gomez, F. PSII-53
 Gómez-Aguirre, C. PSI-35, PSI-39
 Gómez-Fórneas, E. PSII-78
 Gómez-Pérez, A. PSII-69
 Gómez-Rodríguez, L. PSI-16
 Gómez-Villarraga, F. CO-05, PSII-90
 González, J. R. CO-17
 González-Alfaro, Y. PSII-60
 González-Bello, C. PSI-17, PSII-89,

González-Calbet, J. M. PSI-44, PSII-59, PSII-63
 González-Gil, R. M. PSII-91
 González-Jiménez, I. PSII-59
 González-Monje, P. CO-14
 González-Noya, A. M. CI-14, PSI-14, PSI-15
 González-Platas, J. PSI-01
 González-Riopedre, G. PSII-78
 Gonzalo, E. CO-01, PSI-42, PSII-64
 Gracia-Fernández, C. PSI-35
 Grancha, T. PSII-83
 Guerrero, M. CO-05, PSII-90
 Guillem, C. PSII-68, PSI-25
 Gushchin, A. PSI-01
 Gutiérrez-Zorrilla, J. M. PSI-08

H

Haghighiradd, A. A. PSI-35
 Heras, J. V. PSI-06
 Hernández-Molina, R. PSI-01
 Herrera, G. PSII-55
 Herrera, G. PSII-54
 Herrera, J. M. PSI-05, PSII-85
 Hilfiker, S. PSI-04
 Horike, S. PSI-11
 Huidobro, J. A. PSI-48, PSII-62

I

Infantes-Molina, A. PSII-93
 Insausti, M. PSII-58, PSII-61
 Isasi-Marín, J. PSII-56, PSII-95
 Iturrospe, A. PSI-08

J

Jadagayeva, N. PSII-100
 Jalón, F. A. CO-09, PSII-79
 Janeiro, B. PSII-80
 Janiak, C. PSI-23
 Jiménez-Jiménez, J. CO-19
 Jiménez-López, A. CI-12, CO-16, CO-19, PSII-93
 Journaux, Y. PSII-83
 Julve, M. CI-16, CO-11, PSI-07, PSII-83

K

Kapdi, A. R. PSII-86
 Kitagawa, S. PSI-11
 Kuhn, A. CO-01, PSI-42, PSII-64

L

Las Heras, X. PSII-61
 Latorre, J. PSII-68
 Lavela, P. PSII-70, PSII-73
 Lazaro, C. PSII-53
 Lázaro, L. PSII-57
 Lecante, P. CO-05, PSII-90
 Lemdek, M. PSII-75
 Lenarda, M. CO-19
 Lence, E. PSI-17, PSII-89
 Lennikov, V. V. PSI-31
 León-Reina, L. PSI-30
 Lezama, L. PSI-08, PSII-58, PSII-61, PSII-99
 Linares, F. PSI-12
 Lira-Cantú, M. CO-20
 Liu, H. J. PSII-90
 Llobet, A. PL-03

Llopis González, J.	PSI-04	Matejícek, P.	PSI-19
Lloret, F.	CI-09, CO-11, PSI-07, PSII-83, PSII-87	Maupoey, Z.	PSII-65
Llusar, M.	PSI-38	Mauri-Aucejo, A.	PSI-25
López, A. L.	PSII-98	Mereiter, K.	PSII-79
López, E.	CI-07, PSII-96	Mérida Robles, J.	CO-16
López, M. C.	PSII-73	Mestre, S.	PSI-51
López, M. L.	CI-05, PSI-26, PSI-27, PSI-28, PSI-46	Mestres, L.	CO-21, PSI-29, PSI-36
López-Banet, L.	CI-03, PSII-97	Mira, J.	CO-02
López-Beceiro, J.	PSI-35	Molina, J. A.	PSII-95
López-Gonzálves, A.	PSII-69	Molins, E.	CO-04, PSII-60
López-Viseras, M. E.	CO-07, PSI-02, PSI-04	Mondelo, M.	PSI-36
Lorente, M.	PSI-51	Monfort, M.	PSII-102
Lupu, M.	CI-02, PSII-88	Monrós, G.	PSI-38, PSI-41
		Montoro, C.	CI-07, PSII-98
		Montoya, N.	PSII-54, PSII-55
		Moragues, A.	PSI-25
		Morales, J.	CO-12, PSI-10, PSII-67
M			
		Moral-Vico, J.	CO-18
Macías, A.	PSI-24, PSII-84	Moran, E.	PSI-42, PSI-43, PSI-40, PSI-47
Madariaga, G.	PSII-94	Moreno Tost, R.	CO-16
Maestre, D.	PSI-44	Moreno, V.	PSII-76
Maireles Torres, P.	CO-16	Moretti, E.	CO-19
Maneiro, M.	PSII-78	Mota, A. J.	CO-07, PSI-02, PSI-32, PSII-85
Manrique, E.	PSI-37		
Manuel Herrera, J.	PSI-34	Moya, A.	PSI-50
Manzano, Blanca R.	CO-09, PSII-79	Mun, E. D.	CO-02
Marik, S.	PSI-40	Muñoz, D.	PSII-57
Mármol, I.	PSI-10, PSII-67	Muñoz, S.	PSI-28
Marrero-Jerez, J.	CO-19	Murcia-Mascaros, S.	PSI-25
Marrero-López, D.	PSI-30	Musteti, A. D.	CO-10
Martí, R.	PSI-45		
Martínez, A.	PSI-23	N	
Martínez-Calvo, M.	PSI-14		
Martínez-Rodríguez, L.	PSI-17, PSII-89	Nacimiento, F.	CO-17
Mas, A.	PSI-27	Naemi, A.	PSII-91
Massera, C.	PSII-76	Naik, M.	PSII-86
Mata, I.	CO-04		

Nasui, M.	PSII-52	Peral, D.	CO-05, PSII-90
Novio, F.	CO-14, PSI-33	Pereira, M. T.	PSII-80, PSII-82
Núñez, P.	CO-19	Perez, A.	PSI-37
Nuñez, R.	CO-10	Pérez, E.	PSI-09, PSII-86
Nygren, M.	PSII-56	Pérez, J.	CI-03, PSI-09, PSII-86, PSII-97

O

Obradors, X.	PSII-52	Pérez-Estébanez, M.	PSII-56
Ochoa, D. A.	CO-21	Pérez-Fernández, M. A.	PSII-98
Oliveira, L.	PSI-45	Pérez-Flores, J. C.	PSI-49, PSII-65, PSII-69
Olivera-Pastor, P.	PSI-20	Pérez-Manrique, M.	PSII-79
Oltra, J. E.	PSII-81	Pérez-Pla, F.	PSII-68
Ortigueira, J. M.	PSII-82	Philippot, K.	CO-05, PSII-90
Ortiz, G.	CO-17	Pico, C.	CI-05, PSI-26, PSI-27, PSI-28, PSI-46
Ortiz, G. F.	PSII-73	Piernas, M. J.	CI-03, PSII-97
Ortiz, J.	CO-12	Pilet, G.	PSII-87
Otero-Arean, C.	CI-15, PSII-72	Piqueras, J.	PSI-44
Ovejero, P.	PSI-06	Pirrotta, I.,	PSI-42, PSI-43
Oyarzabal, I.	PSI-32	Plazaola, F.	PSI-25
		Plylahan, N.	PSII-70
		Polo, P.	PSII-80
		Pons, J.	CO-05, PSII-90
		Pop, C.	PSII-52
		Popescu, A.-R.	CO-10
		Portela-García, C.	PSI-17, PSII-89
		Pozuelo, J.	PSII-60
		Prado-Gonjal, J.	PSI-47
		Presa, A.	PSII-76
		Puig, T.	PSII-52

P

Pache, A.	PSI-08		
Padial, N. M.	PSII-81		
Palacios, M. D.	PSI-51		
Palmer, X.	PSII-52		
Palomares, F. J.	PSII-66		
Pardo, E.	PSI-07, PSII-83		
Parras, M.	PSII-59, PSII-63		
Pasán, J.	PSII-83		
Pato-Doldán, B.	PSI-35, PSI-39		
Peche-Herrero, M. A.	PSI-44		
Pednecker, S.	PSII-86		
Pedrido, R.	CI-14, PSI-14, PSI-15		
Pepiol, A.	CI-02, PSII-88		

Q

Quartapelle Procopio, E.	CI-07, PSI-11, PSI-12, PSII-81, PSII-96
Querejeta, A.	PSII-63
Quiñonero, D:	PSII-79
Quirós, M.	PSII-92

R

Rabie, M.	PSII-74
Ramírez Losilla, E.	PSI-30
Ramírez-Castellanos, J.	PSI-44
Ramos-Alvarez, P.	PSI-47
Raymond, O.	CO-21
Real, S. G.	CO-12
Reinoso, S.	PSI-08
Ricart, S.	PSII-52
Richartz, S.	PSI-38
Ritter, C.	CO-15
Ritter, F.	PSI-35
Rodríguez Delgado, M.	PSII-72
Rodríguez Navarro, J. A.	CI-07, PSI-11, PSI-12, PSII-81, PSII-96, PSII-98
Rodríguez, A.	PSII-85
Rodríguez, M.	PSI-19, PSI-37
Rodríguez, M. A.	CO-09
Rodríguez, V.	PSI-22, PSI-23
Rodríguez-Blanco, Cl.	PSI-33
Rodríguez-Castellón, E.	CO-19, PSII-93
Rodríguez-Diéguez, A.	CO-07, PSI-02, PSI-03, PSI-04, PSI-32, PSII-99
Rodríguez-González, I.	PSI-16
Rojas, S.	PSI-12
Romero de Paz, J.	PSI-49, PSII-65
Romero, I.	PSI-19, PSI-37
Romero, J.	PSII-74, PSII-75
Romero, M. J.	PSI-14, PSI-15
Romerosa, A.	PSII-100
Ros, J.	CO-05, PSII-90
Rubio Caballero, J. M.	CO-16
Ruiz, E.	PSII-85
Ruiz, J.	PSI-02, PSI-22, PSI-23, PSI-32, PSII-85

Ruiz, Y.	PSI-26
Ruiz-García, C.	PSII-66
Ruiz-García, R.	PSI-07
Ruiz-Hitzky, E.	CI-04, PSII-60, PSII-66
Ruiz-Molina, D.	CO-14, PSI-33
Ruiz-Pérez, C.	PSII-83

S

Sabo-Etienne, S.	CI-10
Sáez-Puche, R.	CI-01, CO-15, PSI-50, PSII-74, PSII-75
Sala, X.	CO-05, PSII-90, PSII-91
Salado, J.	PSII-58
Salas, J. M.	PSII-92, PSII-99
Sales, S.	PSI-51
Salinas-Castillo, A.	CO-07, PSI-02
San Felices, L.	PSI-08
Sanchez, A.	CO-14
Sánchez, G.	PSII-86
Sánchez, L.	PSI-10, PSII-67
Sánchez-Andújar, M.	CO-02, PSI-35, PSI-39
Sánchez González, C.	PSI-04
Sánchez-Redondo, S.	CO-18
Sanjuán, M. L.	PSII-64
Sanmartín-Matalobos, J.	PSI-17, PSII-89
Santacruz, I.	PSII-71
Santacruz, I.	PSI-20
Santamaría González, J.	CO-16
Santamaría-Díaz, N.	PSII-92
Santana, M. D.	CI-03, PSI-09, PSII-86, PSII-97
Santos-Peña, J.	CO-12
Sanz, J.	CI-01, CO-03, PSII-64
Scalambra, F.	PSII-100

Schmidt, R.	PSI-47	Trilles, V. R.	PSII-53
Seco, J. M.	PSI-02, PSI-03, PSI-32	Trobajo, C.	PSI-48, PSII-62
Señarís-Rodríguez, M. A.	CO-02, PSI-35, PSI-39	Trócoli, R.	CO-12
Serra, O.	PSII-75	U	
Serrano, J. L.	PSI-09, PSII-86	Ueland, B. G.	CO-02
Serrano-Ruiz, M.	PSII-100	Urones-Garrote, E.	PSII-101
Sillanpää, R.	CI-02, PSII-88, PSI-18	Urriaga, M. K.	PSII-77
Singleton, J.	CO-02	V	
Sobrados, I.	PSII-64	Vaca, A.	CI-02
Solana-Madruga, E.	CO-15	Vallejo, J.	PSI-07
Soria, L.	PSI-06	Valles-Barbudo, G.	PSII-56
Speed, S.	PSI-13	Varela, A.	PSII-59, PSII-63
Stiriba, S.-E.	CO-11	Várez, A.	CO-03
Stoyanova Lyubenova, T.	PSI-45, PSII-101	Vázquez-Fernández, Á.	PSII-78
Subakti, S.	PSII-57	Veiga, M. L.	CI-05, PSI-26, PSI-27, PSI-28, PSI-46
Sugrúñez, R.	PSI-10, PSII-67	Vendier, L.	CO-05, PSII-90
Suñol, C.	CO-18	Vendrell, X.	CO-21, PSI-29, PSI-36
T			
Taboada, E.	PSII-60	Vicent, C.	PSI-01
Talon, A.	CO-19	Vicente, R.	PSI-13
Tarrés, M.	PSI-18	Vidal-Abarca, C.	PSII-70
Teixidor, F.	CI-02, CO-10, PSI-18, PSI-19, PSII-88	Vila, José M.	PSII-80, PSII-82
Thompson, J. D.	CO-02	Viñas, C.	CI-02, CO-10, PSI-18, PSI-19, PSII-88
Tirado, J. L.	CO-17, PSII-70, PSII-73	Viñas, R.	PSI-46
Titos-Padilla, S.	PSI-05, PSI-34, PSII-85	Virumbrales, M.	CI-01, PSI-50
Tonti, D.	CI-01	Y	
Torralvo, M. J.	CI-01, PSI-50, PSII-101	Yáñez-Vilar, S.	CO-02, PSI-35, PSI-39
Torres, M.	PSII-102	Yu, Y.	CO-20
Torres, M. R.	PSI-06	Yuste, C.	PSII-87
Toulemonde, O.	PSI-40		

Yuste, M. PSI-49, PSII-69

Z

Zaldo, C. CO-13

Zamora, A. M. PSI-22

Zapf, V. S. CO-02

