

DEPARTAMENT DE QUÍMICA INORGÀNICA

MATERIALES MAGNÉTICOS MOLECULARES: DISEÑO DE  
IMANES QUIRALES BASADOS EN CIANUROS  
BIMETÁLICOS Y DE AGENTES DE CONTRASTE EN IRM  
BASADOS EN COMPLEJOS METÁLICOS CON RADICALES  
LIBRES

ALICIA NUEZ IMBERNÓN

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA  
Servei de Publicacions  
2009

Aquesta Tesi Doctoral va ser presentada a València el dia 5 de març de 2009 davant un tribunal format per:

- Dr. Tomás Torres Cebada
- Dr. David Amabilino
- Dr. Silvio Decurtins
- Dr. Alessandro Lascialfari
- Dr. Carlos José Gómez García

Va ser dirigida per:

Dr. Eugenio Coronado Miralles

Dr. Francisco M. Romero Martínez

©Copyright: Servei de Publicacions  
Alicia Nuez Imbernón

---

Dipòsit legal: V-1034-2010

I.S.B.N.: 978-84-370-7565-5

Edita: Universitat de València

Servei de Publicacions

C/ Arts Gràfiques, 13 baix

46010 València

Spain

Telèfon:(0034)963864115



Tesis  
Doctoral

Materiales magnéticos moleculares

Alicia  
Nuez  
Imbernón

2009

Materiales magnéticos moleculares:  
Diseño de imanes quirales basados en  
cianuros bimetálicos y de agentes de  
contraste en IRM basados en complejos  
metálicos con radicales libres

Alicia Nuez Imbernón



Instituto de Ciencia Molecular (ICMol)  
Departamento de Química Inorgánica

VNIVERSITAT DE VALÈNCIA

Não basta abrir a janela  
Para ver os campos e o rio  
Não é bastante não ser cego  
Para ver as árvores e as flores  
É preciso também não ter filosofia nenhuma  
Com filosofia não há árvores: há idéias apenas  
Há só cada um de nós, como uma cave  
Há só uma janela fechada, e todo o mundo lá fora  
E um sonho do que se poderia ver se a janela se abrisse  
Que nunca é o que se vê quando se abre a janela

*(Não basta. Alberto Caeiro / Fernando Pessoa)*

[...] Cuando nos detuvimos a descansar informé de mi repentina

curación a Apio Pulcro, el cual, tras expresar un sincero alivio, dijo:

– Confío en que la experiencia te haya servido de algo y que en el futuro no vuelvas a ingerir aguas raras y heteróclitas en busca de resultados quiméricos.

– En eso te equivocas –le dije–. Precisamente ahora puedo proseguir las exploraciones con renovadas fuerzas. Tan pronto lleguemos a Cesarea buscaré una caravana que se dirija a Cilicia, donde dejé interrumpidos mis experimentos.

Rió el tribuno y dijo:

– Por Júpiter, Pomponio, a tu edad, ¿todavía crees que hay algo nuevo bajo el sol?

A lo que respondí:

– Sí. Yo.

*(El asombroso viaje de Pomponio Flato. Eduardo Mendoza)*

## Agradecimientos

A Eugenio Coronado y Francisco M. Romero, mis directores de Tesis.

A Carlos J. Gómez García, por las medidas magnéticas sobre monocristal, los EPR y sus simulaciones, y por las múltiples explicaciones.

A José María Martínez Agudo, por los cientos de medidas magnéticas.

A J. Carlos Waerenborgh, por las medidas de Mössbauer.

A Robert N. Muller, Luce Vander Elst y Sophie Laurent, por acogerme en la Université de Mons-Hainaut y realizar el estudio relaxométrico.

A Manuel Pérez García, por los infinitos cables informáticos.

A todos mis compañeros del ICMol, por su ayuda. Especialmente, a los que me sufrieron en el laboratorio y en el despacho.

A mis amigos, por estar siempre ahí.

A mi familia y otros animales, sobre todo.

## Índice

<i>Objetivos y organización del trabajo</i>	1
 <i>Capítulo I: Diseño de imanes quirales basados en cianuros bimetálicos</i>	
1. Introducción	7
2. Hipótesis de partida y objetivos	12
3. Resultados y discusión	
3.1. Los precursores de níquel(II). Antecedentes	16
3.2. Los precursores de cobre(II). Antecedentes	17
3.3. Obtención de los compuestos del tipo $\text{Ni}_3\text{Fe}_2$	18
3.4. Obtención de los compuestos del tipo $\text{Cu}_3\text{Fe}_2$	21
3.5. Caracterización estructural de los compuestos del tipo $\text{Ni}_3\text{Fe}_2$	23
3.6. Caracterización estructural de los compuestos del tipo $\text{Cu}_3\text{Fe}_2$	35
3.7. Dicroísmo circular de los compuestos obtenidos	48
3.8. Absorción electrónica y dicroísmo circular de los compuestos del tipo $\text{Ni}_3\text{Fe}_2$	49
3.9. Absorción electrónica y dicroísmo circular de los compuestos del tipo $\text{Cu}_3\text{Fe}_2$	53
3.10. Caracterización magnética de los compuestos del tipo $\text{Ni}_3\text{Fe}_2$ <b>(1), (3) y (4)</b>	60
3.11. Caracterización magnética de monocristales orientados del compuesto <b>(1)</b>	84
3.12. Caracterización magnética del compuesto del tipo $\text{Ni}_3\text{Fe}_2$ <b>(2)</b>	106

---

3.13. Caracterización magnética de los compuestos del tipo $\text{Cu}_3\text{Fe}_2$ (5), (6) y (7)	110
3.14. Caracterización magnética del compuesto del tipo $\text{Cu}_3\text{Fe}_2$ (8)	113
3.15. Caracterización magnética de los compuestos del tipo $\text{Cu}_3\text{Fe}_2$ (9) y (10)	119
3.16. Espectroscopia Mössbauer de los compuestos del tipo $\text{Ni}_3\text{Fe}_2$	123
3.17. Espectroscopia Mössbauer de los compuestos del tipo $\text{Cu}_3\text{Fe}_2$	127
4. Conclusiones y perspectivas	133
5. Parte experimental	
5.1. Caracterización	138
5.2. Síntesis	140
6. Bibliografía	146
Anexo 1: Actividad óptica en los complejos quirales de los metales de transición	159
A.1. Actividad óptica natural y efecto Cotton	161
A.2. Dicroísmo circular de los complejos de los metales de transición	166
Anexo 2: Datos experimentales de RX	167
Publicaciones	
Artículo A	175
Artículo B	181
Artículo C	189
Artículo D	197

*Capítulo II: Diseño de agentes de contraste para IRM basados en complejos metálicos con radicales libres*

1. Introducción	213
2. Hipótesis de partida y objetivos	217
3. Resultados y discusión	220
3.1. Obtención del radical $\alpha$ -nitronil aminoxilo ( <b>1</b> )	222
3.2. Obtención de los triésteres ( <b>2</b> ) y ( <b>3</b> )	223
3.3. Alquilación con el radical $\alpha$ -nitronil aminoxilo. Obtención de ( <b>4</b> ) y ( <b>5</b> )	225
3.4. Hidrólisis básica. Obtención de las sales ( <b>6</b> ) y ( <b>7</b> )	227
3.5. Obtención de los complejos de gadolinio(III) ( <b>8</b> ) y ( <b>9</b> )	228
3.6. Reducción del radical $\alpha$ -nitronil aminoxilo a $\alpha$ -imino aminoxilo. Obtención de las sales ( <b>10</b> ) y ( <b>11</b> )	229
3.7. Obtención de los complejos de gadolinio(III) ( <b>12</b> ) y ( <b>13</b> )	232
3.8. Espectroscopia IR	233
3.9. Absorción electrónica	236
3.10. Espectrometría de masas electrospray	239
3.11. Caracterización magnética de los complejos de gadolinio(III) ( <b>8</b> ), ( <b>9</b> ), ( <b>12</b> ) y ( <b>13</b> )	243
3.12. Espectroscopia EPR	248
3.13. Caracterización relaxométrica de los complejos de gadolinio(III) ( <b>8</b> ) y ( <b>9</b> )	257
4. Conclusiones y perspectivas	264
5. Parte experimental	



5.1. Caracterización	267
5.2. Síntesis	269
6. Bibliografía	282

## Objetivos y organización del trabajo

### Objetivos

Los objetivos del presente trabajo han sido, en primer lugar:

- La obtención de imanes moleculares derivados del azul de Prusia empleando iones metálicos y ligandos quelantes que favorezcan el ordenamiento ferromagnético de largo alcance.
- La incorporación de quiralidad en los derivados del azul de Prusia anteriores, es decir, la obtención de compuestos multifuncionales que combinen magnetismo cooperativo y actividad óptica natural.
- La caracterización completa de los derivados del azul de Prusia obtenidos.

En segundo lugar:

- La síntesis de complejos de gadolinio tipo DOTA y TETA sustituidos con radicales  $\alpha$ -nitronil y  $\alpha$ -imino aminoxilo.
- La caracterización de dichos complejos, incluyendo un estudio relaxométrico preliminar que evalúe su posible utilización como agentes de contraste para IRM.

### Organización del trabajo

Esta Tesis consta de dos capítulos. El Capítulo 1 trata de la obtención y caracterización de los derivados del azul de Prusia. El Capítulo 2, de la síntesis y caracterización de los complejos de gadolinio para IRM. Más concretamente:

- El Capítulo 1 consta de una breve introducción a los imanes moleculares derivados del azul de Prusia y a los sistemas de este tipo que combinan magnetismo cooperativo y actividad óptica natural. A continuación se exponen y discuten los resultados obtenidos a partir de las medidas de RX, absorción electrónica, dicroísmo circular, magnetismo y Mössbauer. Tras las conclusiones y perspectivas de esta parte del trabajo, se ha incluido una parte experimental detallada a la que puede recurrirse para identificar de manera rápida los compuestos tratados en el capítulo. A continuación se encuentran las referencias bibliográficas, un anexo con información sobre la actividad óptica y el dicroísmo circular de los complejos de los metales de transición, y un segundo anexo con los datos experimentales de RX. Finalmente, se incluyen las publicaciones a las que ha dado lugar esta parte de la Tesis:

Artículo A) Coronado, E.; Gómez-García, C. J.; Nuez, A.; Romero, F. M.; Rusanov, E.; Stoeckli-Evans, H. "Ferromagnetism and chirality in two-dimensional cyanide-bridged bimetallic compounds". *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4615.

Artículo B) Coronado, E.; Giménez-Saiz, C.; Martínez-Agudo, J. M.; Nuez, A.; Romero, F. M.; Stoeckli-Evans, H. "Design of chiral magnets: cyanide-bridged bimetallic assemblies based on cyclohexane-1,2-diamine". *Polyhedron* **2003**, *22*, 2435.

Artículo C) Coronado, E.; Giménez-Saiz, C.; Nuez, A.; Sánchez, V.; Romero, F. M. "Stoichiometric control of the magnetic properties in copper(II) cyano-bridged bimetallic complexes". *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 4289.

Artículo D) Coronado, E.; Gómez-García, C. J.; Nuez, A.; Romero, F. M.; Waerenborgh, J. C. "Synthesis, chirality and magnetic properties of bimetallic cyanide-bridged two-dimensional ferromagnets". *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2670.

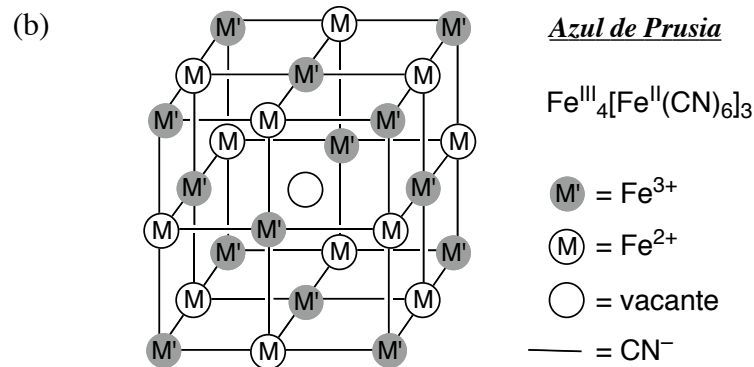
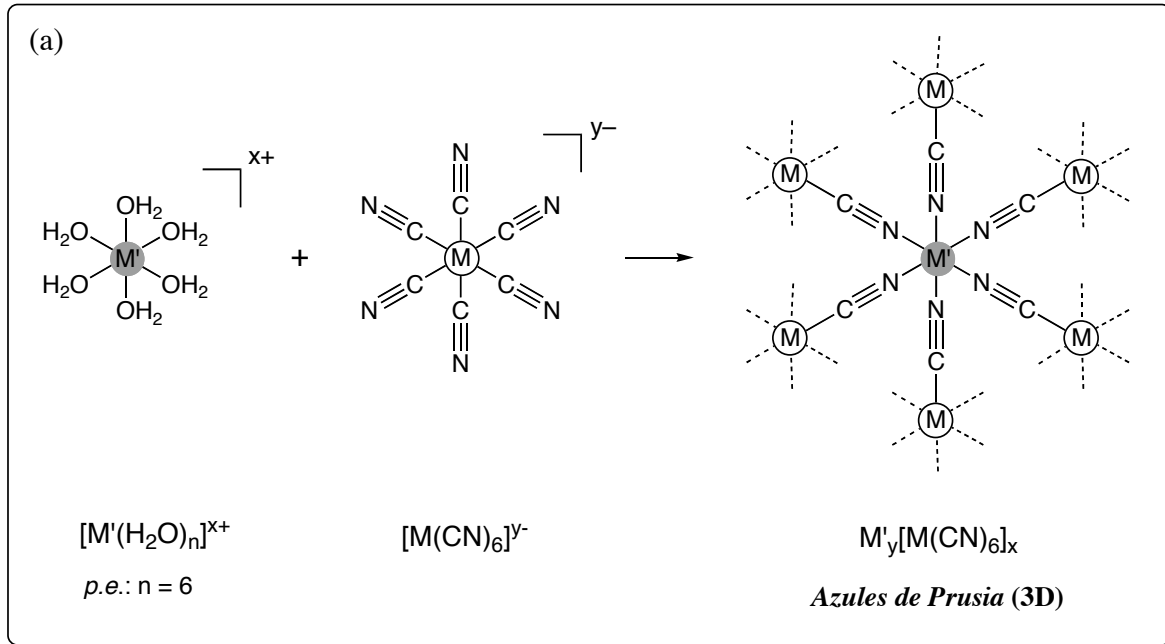
- 
- El Capítulo 2 consta de una breve introducción a los agentes de contraste, haciendo hincapié en los complejos de gadolinio con ligandos poliaminopolicarboxilato quelantes. A continuación se explica la síntesis de los complejos de gadolinio de este trabajo paso a paso. Seguidamente, se exponen y discuten los resultados obtenidos a partir de las medidas de IR, absorción electrónica, ESI-MS, magnetismo, EPR y relaxometría. Tras las conclusiones y perspectivas de esta parte del trabajo, se ha incluido una parte experimental detallada a la que puede recurrirse para identificar de manera rápida los compuestos tratados en el capítulo. Por último, se dan las referencias bibliográficas de esta parte de la Tesis.

*Capítulo I: Diseño de imanes quirales  
basados en cianuros bimetálicos*

## Capítulo I: Diseño de imanes quirales basados en cianuros bimetálicos

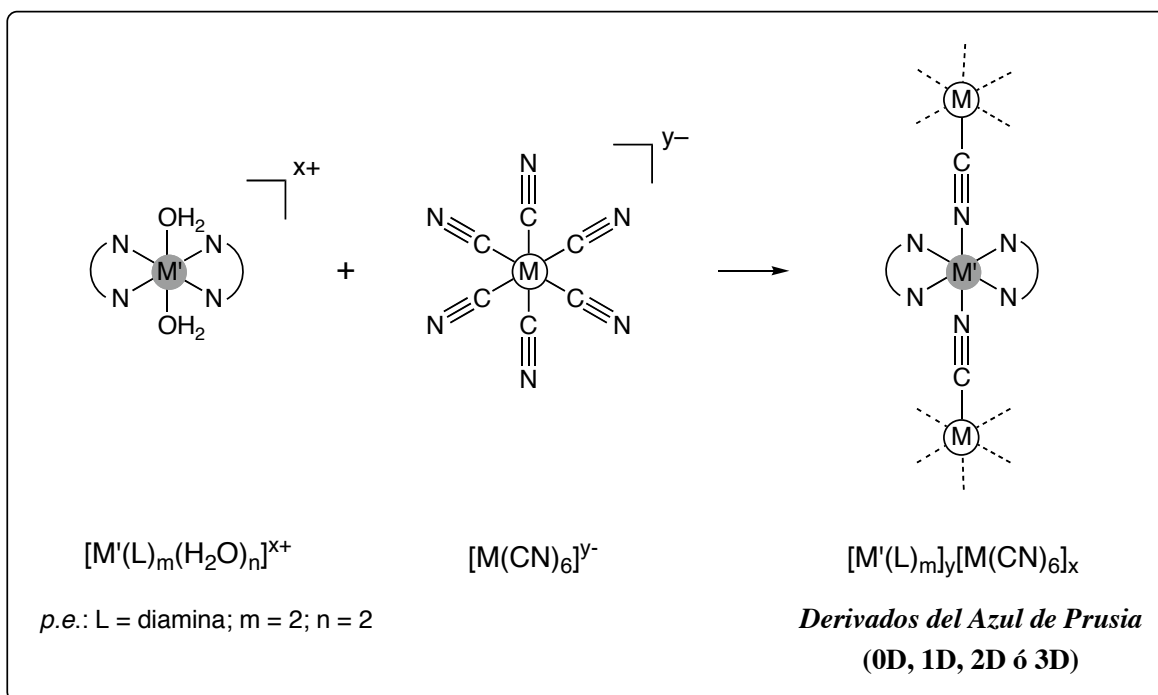
### 1. Introducción

Una de las áreas de investigación más activas del magnetismo molecular se ocupa de la obtención y el estudio de redes poliméricas en las que iones de transición paramagnéticos se unen mediante ligandos puente, tales como el cianuro ( $\text{CN}^-$ ) o el oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), capaces de promover fuertes acoplamientos magnéticos entre los centros metálicos. El azul de Prusia y sus derivados, que responden a la fórmula general  $\text{M}'_y[\text{M}(\text{CN})_6]_x$ , pertenecen a este tipo de sistemas. Pueden obtenerse por reacción de hexacianometalatos  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{y-}$  y aquo complejos metálicos  $[\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_n]^{x+}$ . Idealmente, poseen una estructura cúbica de tipo perovskita donde los enlaces  $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}'-\text{N}\equiv\text{C}-\text{M}$  se suceden en las tres direcciones cristalográficas, debido a que la totalidad de los aniones cianuro de la unidad octaédrica  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{y-}$  actúan como ligandos puente bidentados. En la práctica, sin embargo, existe un cierto número de vacantes  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{y-}$  cuando la relación estequiométrica  $y/x > 1$  (Figura 1.1.1). Dichas vacantes, así como el espacio intersticial, pueden ser ocupadas por moléculas de agua o por iones alcalinos. La existencia de defectos estructurales dificulta la cristalización de muchos de estos sistemas, lo que impide relacionar sus propiedades magnéticas con la estructura cristalina.<sup>1</sup> La naturaleza magnética del azul de Prusia,  $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ , se dio a conocer en 1928,<sup>2</sup> pero sólo las medidas realizadas posteriormente a bajas temperaturas pusieron de manifiesto un ordenamiento ferromagnético a la temperatura crítica  $T_c = 5.6 \text{ K}$ .<sup>3,4</sup> Más recientemente, la utilización de distintos cationes paramagnéticos (M y M') y la mejora de las técnicas preparativas han permitido obtener derivados del azul de Prusia con temperaturas de ordenamiento magnético mucho mayores,<sup>5-9</sup> e incluso imanes a temperatura ambiente.<sup>10-15</sup>



**Figura 1.1.1.** a) Esquema de la obtención de los azules de Prusia de fórmula general  $M'_y[M(CN)_6]_x$ . b) Celda unidad del azul de Prusia,  $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$ . Los enlaces  $Fe^{II}-C\equiv N-Fe^{III}-N\equiv C-Fe^{II}$  se extienden en las tres direcciones cristalográficas. Existe una vacante por celda unidad que sustituye a un  $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ .

Una modificación de los azules de Prusia, que conduce a cianuros bimetalicos de menor conectividad y mayor riqueza estructural que los anteriores, consiste en la sustitución del ion metálico sencillo  $M'$  por un complejo con la esfera de coordinación insaturada,  $[M'(L)_m]^{x+}$  ( $m = 1, 2$ ). El ligando quelante  $L$  (generalmente una diamina derivada de la etilendiamina o un poliazamacrociclo) reduce el número de posiciones disponibles en  $M'$  para la coordinación de los cianuros (Figura 1.1.2).



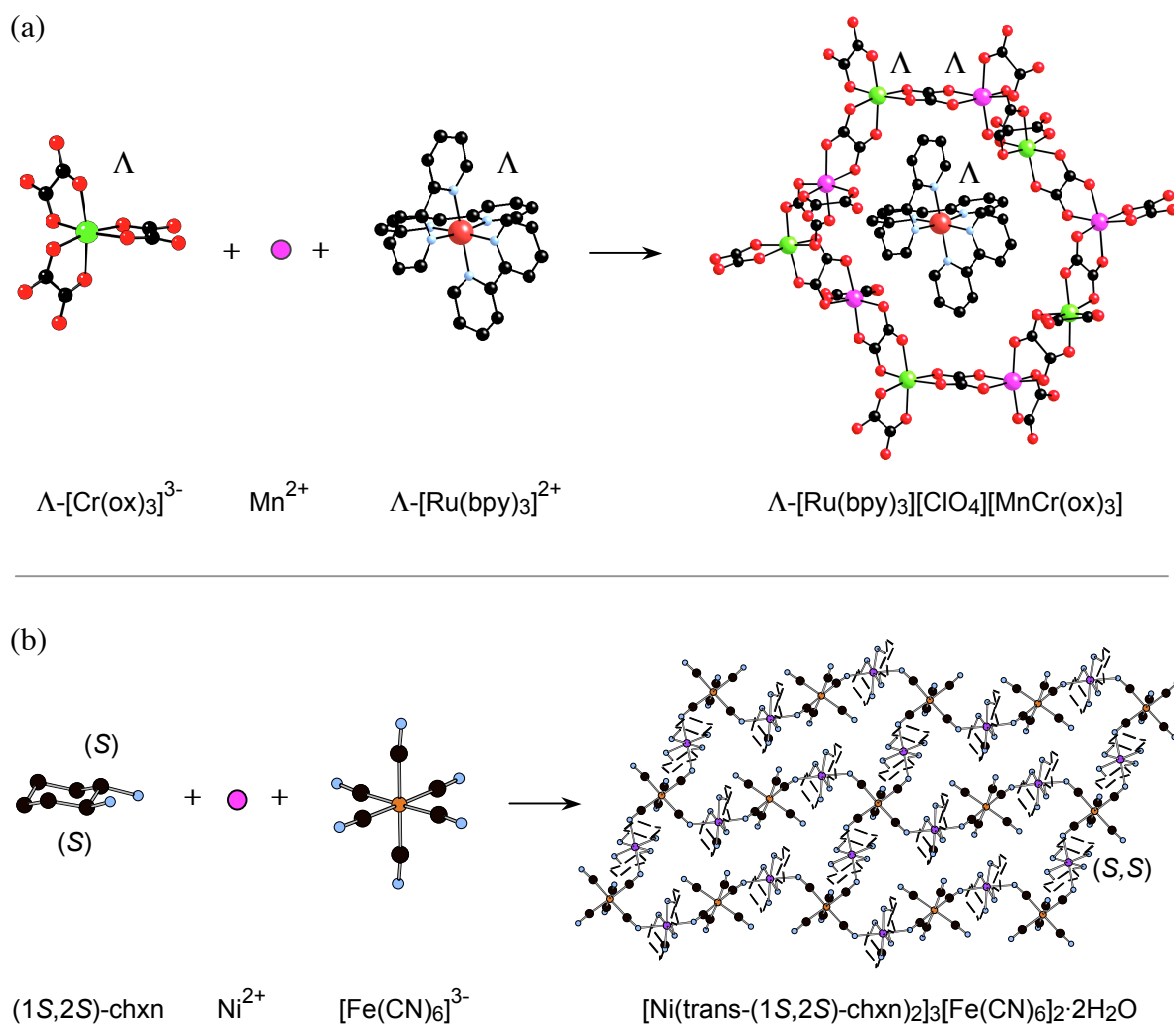
**Figura 1.1.2.** Esquema de la obtención de los derivados del azul de Prusia de fórmula general  $[M'(L)_m]_y[M(CN)_6]_x$ .

Esta estrategia sintética ha dado lugar a una amplia familia de imanes moleculares de fórmula  $[M'(L)_m]_y[M(CN)_6]_x$ , que comprende tanto complejos polinucleares discretos<sup>16,62,63</sup> como polímeros mono-,<sup>21-23,36,51,53,56</sup> bi-<sup>17-22,24-26,30-35,44,46,47,54-61,67</sup> y tridimensionales.<sup>19,27-29,49,52,64-66</sup> Al carecer de defectos estructurales, su cristalización es por lo general sencilla, lo que permite establecer relaciones magnetoestructurales. Además, suelen ser sistemas de baja simetría, interesantes desde el punto de vista de la anisotropía magnética. Por otra parte, aunque la menor conectividad entre los centros metálicos hace que las temperaturas de ordenamiento de estos materiales sean menores que las de muchos azules de Prusia convencionales, la naturaleza del ligando quelante permite en muchas ocasiones controlar las propiedades magnéticas. Por ejemplo, en los sistemas bidimensionales el comportamiento magnético global depende de la distancia interplanar, y ésta está determinada en gran medida por L. Si la separación entre las capas es superior a 10 Å, como ocurre al emplear un ligando voluminoso, las interacciones dipolares son poco importantes o débilmente ferromagnéticas, y el comportamiento global es ferromagnético.



Por el contrario, cuando la distancia interplanar es inferior a 10 Å, se da un orden antiferromagnético entre las capas ordenadas ferromagnéticamente, esto es, un comportamiento metamagnético. En este caso, la aplicación de un pequeño campo que venza las interacciones dipolares antiferromagnéticas induce un ordenamiento ferromagnético.<sup>18,68</sup> Recientemente, además, ha quedado patente la importancia de la disposición del ligando quelante en un polímero tridimensional metamagnético formado por la intercalación de dos redes 2D.<sup>29</sup> La elección del ligando L en los derivados del azul de Prusia, por tanto, permite diseñar y obtener de forma racional imanes moleculares.

Finalmente, otra ventaja de esta estrategia sintética es la posibilidad de incorporar una propiedad física de L, tal como la quiralidad, en el polímero bimetalico. La observación, en los últimos años, del efecto magnetoquiral (de dicroísmo,<sup>69</sup> birrefringencia,<sup>70,71</sup> absorción<sup>72</sup> y fotoquímica<sup>73</sup> magnetoquirales, concretamente) en compuestos dia-<sup>70-72</sup> o paramagnéticos<sup>69,73</sup> no centrosimétricos ha motivado la búsqueda de imanes quirales,<sup>31-33,65-67,74-87</sup> ya que en éstos es de esperar un efecto de mayor magnitud debido a la existencia de magnetización espontánea por debajo de una temperatura crítica. Existen dos aproximaciones para “construir” imanes moleculares con actividad óptica natural a partir de moléculas quirales. Una se basa en el empleo de complejos de coordinación paramagnéticos con una distribución disimétrica de los ligandos en torno al centro metálico (es decir, con la configuración  $\Delta$  o  $\Lambda$ . Figura 1.1.3 a).<sup>79-84</sup> La otra consiste en la utilización de iones metálicos paramagnéticos y ligandos puente<sup>66,85-87</sup> o terminales<sup>31-33,65,67</sup> no centrosimétricos (con carbonos asimétricos de configuración *R* o *S*) como precursores (Figura 1.1.3 b). La elección de ligandos L quirales en la síntesis de los derivados del azul de Prusia, por tanto, puede conducir a compuestos que presenten magnetismo cooperativo y quiralidad.<sup>31-33,65-67,157</sup> La coexistencia de estas dos características físicas en un mismo material es interesante para investigar el efecto de la quiralidad en las propiedades magnéticas (la posible influencia de la anisotropía estructural en la anisotropía magnética), así como para la detección de fenómenos magnetoquirales.



**Figura 1.1.3.** Diferentes aproximaciones para la obtención de imanes moleculares quirales: a)  $\Lambda\text{-[Ru(bpy)}_3\text{][ClO}_4\text{][MnCr(ox)}_3\text{]}$  (bpy = 2,2'-bipiridina; ox = oxalato);<sup>83</sup> b)  $[\text{Ni}(\text{trans-}(1S,2S)\text{-chxn)}_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (chxn = ciclohexano-1,2-diamina).<sup>31,32</sup>

## 2. Hipótesis de partida y objetivos

- El comportamiento magnético de los sistemas extendidos (por ejemplo, los cianuros bimetalicos que nos ocupan) pueden predecirse analizando las interacciones entre los centros metálicos vecinos. Éstas, a su vez, pueden predecirse con las reglas de Goodenough-Kanamori.<sup>88</sup> De acuerdo a las mismas, la ortogonalidad de los orbitales magnéticos (aquellos que albergan los electrones desapareados) conlleva un solapamiento orbital nulo y un acoplamiento ferromagnético entre los centros metálicos. Por el contrario, cuando los orbitales magnéticos solapan, los electrones tienden a disponerse de forma antiparalela, es decir, antiferromagnéticamente.

En la práctica, por tanto, la elección de un par de iones metálicos cuyos orbitales magnéticos sean ortogonales podrá conducir a sistemas con interacciones ferromagnéticas, e incluso orden ferromagnético de largo alcance. Ejemplos de este tipo de sistemas son los cianuros bimetalicos de Ni<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup> y Cu<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup> (Tabla 1.2.1), ampliamente documentados,<sup>16-33</sup> y<sup>38-44</sup> y en los cuales se va a centrar este trabajo.

**Tabla 1.2.1.** Configuración electrónica *d* del Ni(II), Cu(II) y Fe(III) de bajo espín en un campo de ligandos octaédrico (*a*) o tetragonal (*b*), y tipo de interacción que cabe esperar en los correspondientes compuestos bimetalicos. Los orbitales *t*<sub>2g</sub> y *e*<sub>g</sub> son ortogonales.

	Ni(II)	Cu(II)
	$d^8 (t_{2g}^6 e_g^2, S = 1)^a$	$d^9 (t_{2g}^6 e_g^3, S = 1/2)^b$
Fe(III)	ferromagnético	ferromagnético
	$d^5 (t_{2g}^5, S = 1/2)^a$	

- Mientras que los iones metálicos determinan las interacciones magnéticas “intracapa” en los sistemas bidimensionales, el ligando L, como ya se vio, determina en

gran medida las interacciones “intercapa” y el comportamiento magnético global de los compuestos.

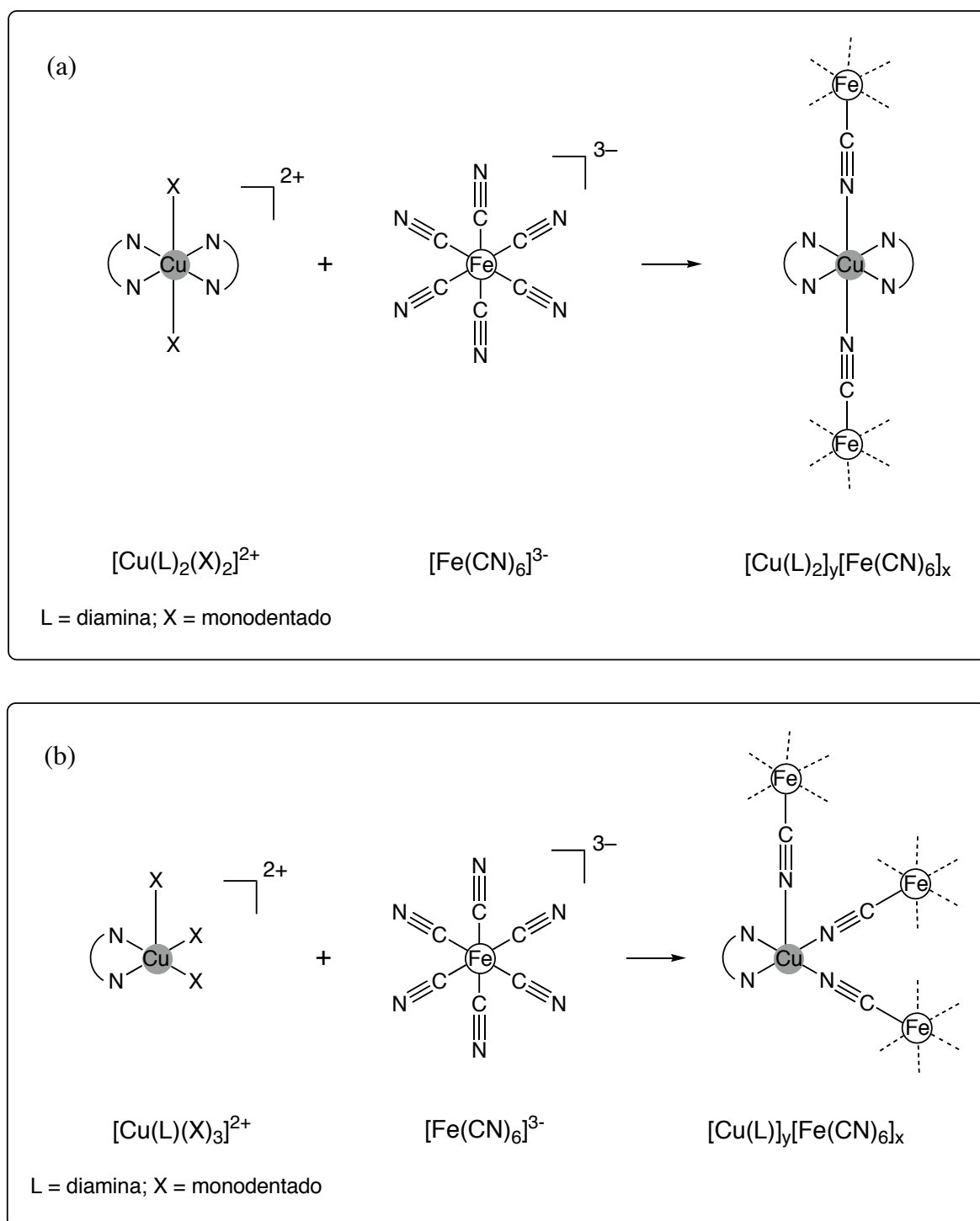
Para llevar a cabo este trabajo se ha escogido la ciclohexano-1,2-diamina (Figura 1.2.2). Este ligando debe su habilidad quelante al fragmento etilendiamina que contiene.<sup>89</sup> Cualquiera de sus diastereómeros (*cis* o *trans*), de tamaño considerable, debería favorecer el ordenamiento ferromagnético de los compuestos laminares sintetizados.

- El Ni(II) presenta invariablemente un índice de coordinación de seis en este tipo de sistemas. El Cu(II), sin embargo, muestra mayor versatilidad estereoquímica y puede aparecer tetra-, penta- o hexacoordinado. Esta característica podría aprovecharse para sintetizar cianuros bimetalicos de Cu<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup> que exhibieran, además de magnetismo cooperativo, estructuras novedosas.

Los ferromagnetos de Ni<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup> de este trabajo se van a obtener a partir de los precursores [Ni(chxn)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (chxn = ciclohexano-1,2-diamina) y [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> en disolución. Para obtener los sistemas análogos de Cu<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup> se va a partir de [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> y las especies [Cu(chxn)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> y [Cu(chxn)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup>. Este control estequiométrico de la esfera de coordinación del cobre va a permitir estudiar sistemas con un número variable de posiciones vacantes para la coordinación de los cianuros puente. Así, como puede verse en la Figura 1.2.1, el complejo [Cu(L)<sub>2</sub>(X)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> dispone de dos posiciones X que pueden sustituirse por ligandos CN<sup>-</sup>, mientras que el complejo [Cu(L)(X)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> dispone de tres, lo que permite aumentar la conectividad.

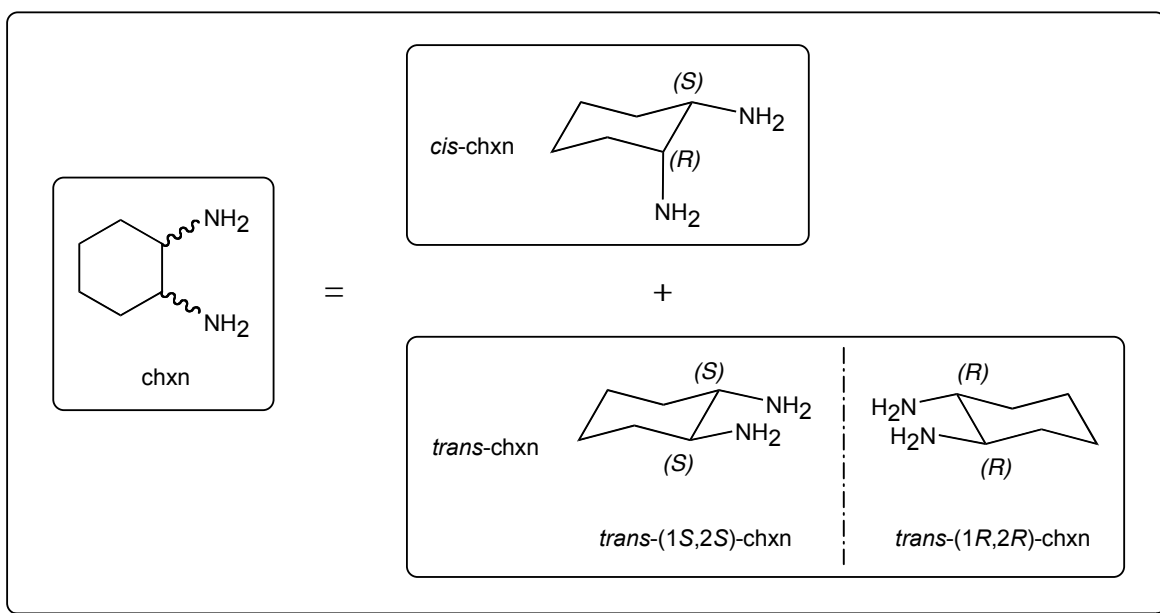
- El empleo de un ligando quiral en la síntesis de estos cianuros bimetalicos podría conducir a la obtención de imanes quirales.

El ligando ciclohexano-1,2-diamina posee dos centros estereogénicos, los carbonos unidos directamente a los grupos amino, que dan lugar a tres estereoisómeros: *cis*-ciclohexano-(1*R*,2*S*)-, *trans*-ciclohexano-(1*S*,2*S*)- y *trans*-ciclohexano-(1*R*,2*R*)-diamina (Figura 1.2.2).



**Figura 1.2.1.** Estrategia para la obtención de los derivados del azul de Prusia: a)  $[\text{Cu}(\text{chxn})_2]_y[\text{Fe}(\text{CN})_6]_x$ , a partir de un precursor de cobre bisdiamino; b)  $[\text{Cu}(\text{chxn})]_y[\text{Fe}(\text{CN})_6]_x$ , a partir de un precursor de cobre diamino. En los dibujos se muestra sólo una de las posibles conectividades para los compuestos.

Los dos últimos son ópticamente activos. Su utilización como ligandos quelantes podría inducir quiralidad, por tanto, en los sistemas de  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$  y  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ .



**Figura 1.2.2.** Diastereómeros *cis* y *trans* de la ciclohexano-1,2-diamina (chxn). El isómero *trans* posee las formas especulares o enantioméricas (*S,S*) y (*R,R*), ópticamente activas.

Los **objetivos** de este trabajo han sido:

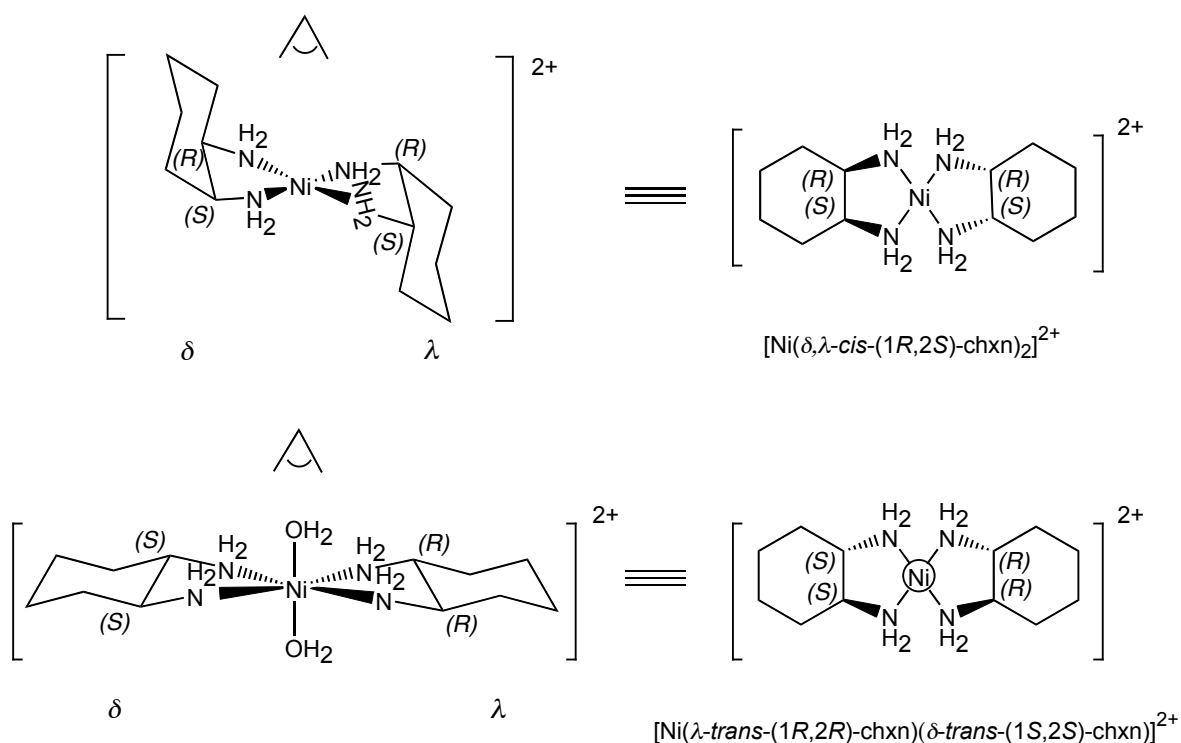
- La obtención de imanes moleculares derivados del azul de Prusia controlando los iones metálicos empleados (el tipo de acoplamiento magnético esperado entre los mismos), el ligando quelante (su estructura o tamaño) y el número de ligandos quelantes coordinados directamente al metal divalente (esto es, las distancias intermetálicas y la conectividad en el polímero).
- La incorporación de quiralidad en los imanes sintetizados, es decir, la obtención de compuestos multifuncionales que combinen magnetismo cooperativo y actividad óptica natural.
- La caracterización completa de los sistemas obtenidos.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Los precursores de níquel(II). Antecedentes

La ciclohexano-1,2-diamina (chxn) comercial es una mezcla de cantidades aproximadamente iguales del racémico *trans*-ciclohexano-1,2-diamina, constituido por cantidades equimoleculares de los enantiómeros *trans*-ciclohexano-(1*R*,2*R*)- y *trans*-ciclohexano-(1*S*,2*S*)-diamina, y de la forma meso *cis*-ciclohexano-(1*R*,2*S*)-diamina (Figura 1.2.2). Investigando los posibles complejos de níquel(II) y cobre(II) con los diastereómeros *cis* y *trans*, Saito y Kidani observaron que las diferencias estructurales de los ligandos afectaban de manera particular a la formación de los complejos bis-diamino de níquel(II).<sup>91</sup> El isómero *cis* daba lugar a complejos tetracoordinados de fórmula general  $[\text{Ni}(\text{cis}-(1*R*,2*S*)-\text{chxn})_2]\text{X}_2$ , amarillos, solubles en agua y prácticamente insolubles en metanol, mientras que la forma *trans* daba lugar a los complejos hexacoordinados  $[\text{Ni}(\text{trans}-\text{chxn})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$ , morados, solubles en metanol y poco solubles en agua. Esto les llevó a desarrollar un método de separación de los isómeros *cis* y *trans* de la ciclohexano-1,2-diamina comercial mediante la precipitación estereoselectiva y secuencial de las sales  $[\text{Ni}(\text{cis}-(1*R*,2*S*)-\text{chxn})_2]\text{Cl}_2$  y  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1*R*,2*R*)-\text{chxn})(\text{trans}-(1*S*,2*S*)-\text{chxn})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ . Posteriormente, Gerard *et al.* y Sakata *et al.* publicaron métodos optimizados para la obtención de dichas sales y de *cis*- y *trans*-ciclohexano-1,2-diamina a partir de las mismas.<sup>92,93</sup> Las medidas de RX revelaron que en la sal  $[\text{Ni}(\text{cis}-(1*R*,2*S*)-\text{chxn})_2]\text{Cl}_2$  el complejo de Ni es centrosimétrico y cuadrado plano, y que los anillos quelato adoptan conformaciones  $\delta$  y  $\lambda$ .<sup>94,95</sup> Los anillos de ciclohexano presentan conformaciones de silla con un sustituyente axial y otro ecuatorial necesariamente. Por su parte, en la sal  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1*R*,2*R*)-\text{chxn})(\text{trans}-(1*S*,2*S*)-\text{chxn})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  el complejo de Ni es centrosimétrico, octaédrico y posee las dos moléculas de agua en *trans*. Los anillos quelato también adoptan

conformaciones  $\delta$  y  $\lambda$ , y los anillos de ciclohexano presentan conformaciones de silla con los sustituyentes en posiciones ecuatoriales (Figura 1.3.1).<sup>96</sup> Conviene recalcar que el complejo *trans* no es una mezcla equimolar de  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  y  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , sino que los ligandos *trans*-ciclohexano-(1*R*,2*R*)- y *trans*-ciclohexano-(1*S*,2*S*)-diamina coordinan al níquel en una misma molécula del complejo.



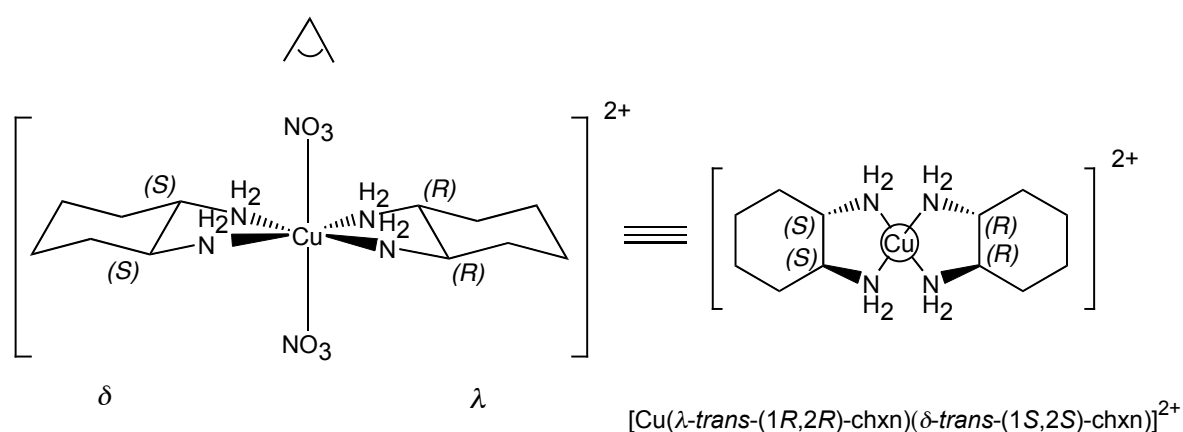
**Figura 1.3.1.** Esfera de coordinación del níquel(II) en las sales  $[\text{Ni}(\delta\lambda\text{-cis}-(1R,2S)\text{-chxn})_2]\text{Cl}_2$  y  $[\text{Ni}(\lambda\text{-trans}-(1R,2R)\text{-chxn})(\delta\text{-trans}-(1S,2S)\text{-chxn})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ .

### 3.2. Los precursores de cobre(II). Antecedentes

Con la finalidad de estudiar el termocromismo de complejos de cobre(II) con ligandos de tipo diamina, Pariya *et al.* prepararon el compuesto  $[\text{Cu}(\text{trans}\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2]$ , donde *trans*-chxn era una mezcla racémica de ciclohexano-1,2-diamina.<sup>97</sup>



Las medidas de RX mostraron que la geometría en torno al centro metálico era octaédrica distorsionada (4 + 2). Aunque no se hizo referencia alguna a la quiralidad de los ligandos o de los anillos quelato, puede verse que el complejo es en realidad  $[\text{Cu}(\lambda\text{-trans-(1R,2R)-chxn})(\delta\text{-trans-(1S,2S)-chxn})(\text{NO}_3)_2]$ , y que posee un centro de inversión en el ion metálico. Como ocurría con el compuesto  $[\text{Ni}(\lambda\text{-trans-(1R,2R)-chxn})(\delta\text{-trans-(1S,2S)-chxn})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ , los anillos de ciclohexano adoptan conformaciones de silla con los sustituyentes en posiciones ecuatoriales (Figura 1.3.2).



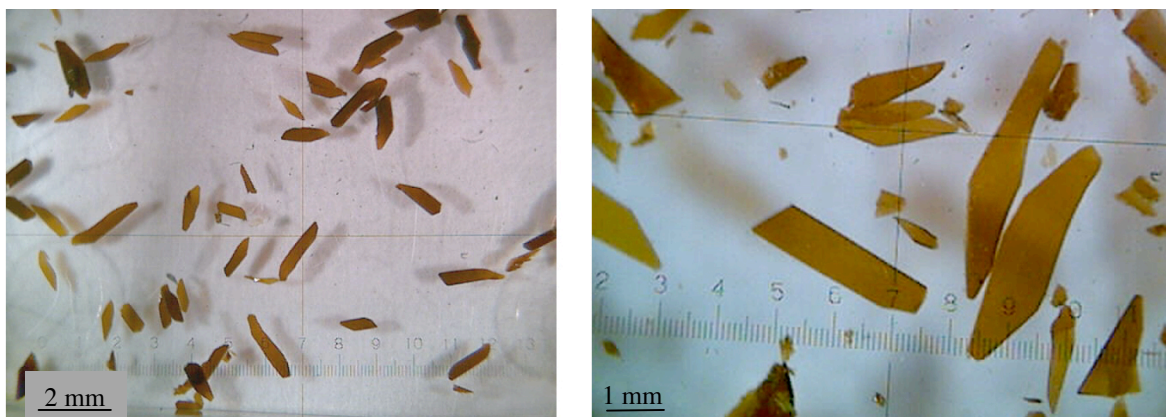
**Figura 1.3.2.** Geometría en torno al cobre(II) en el compuesto  $[\text{Cu}(\text{trans-chxn})_2(\text{NO}_3)_2]$ .

### 3.3. Obtención de los compuestos del tipo $\text{Ni}_3\text{Fe}_2$

Mediante difusión lenta de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  y  $[\text{Ni}(\text{trans-(1R,2R)-chxn})(\text{trans-(1S,2S)-chxn})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  se obtuvieron monocristales del compuesto  $[\text{Ni}(\text{trans-(1R,2R)-chxn})(\text{trans-(1S,2S)-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) en forma de plaquetas marrones (Figura 1.3.3).

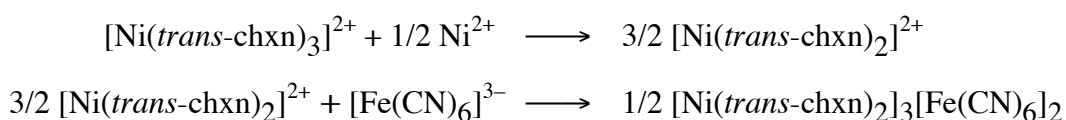
El compuesto (**2**), de fórmula  $[\text{Ni}(\text{cis-(1R,2S)-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , se obtuvo por precipitación a partir de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  y  $[\text{Ni}(\text{cis-(1R,2S)-chxn})_2]\text{Cl}_2$ . No fue posible obtener cristales de este compuesto mediante difusión lenta. De hecho, la reacción directa de ciclohexano-1,2-diamina comercial con  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  da lugar a cristales

de **(1)** únicamente, y la difusión lenta de  $K_3[Fe(CN)_6]$  y  $[Ni(chxn)_2]Cl_2$ , siendo este último una mezcla de los complejos de la *cis*- y la *trans*-ciclohexano-1,2-diamina, conduce al mismo resultado.<sup>30</sup>

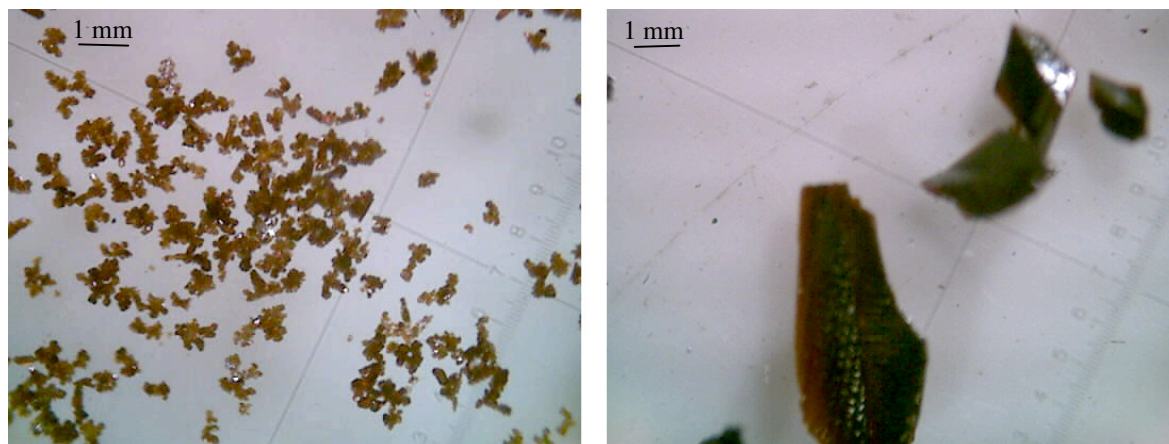


**Figura 1.3.3.** Monocristales del compuesto **(1)**.

Los productos enantiopuros  $[Ni(trans-(1S,2S)-chxn)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O$  (**3**) y  $[Ni(trans-(1R,2R)-chxn)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O$  (**4**) se prepararon a partir de los precursores  $[Ni(trans-(1S,2S)-chxn)](ClO_4)_2 \cdot H_2O$  y  $[Ni(trans-(1R,2R)-chxn)](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ , respectivamente. Para obtener estos últimos se utilizaron los enantiómeros *trans*-ciclohexano-(1*S*,2*S*)- y *trans*-ciclohexano-(1*R*,2*R*)-diamina puros, comerciales. El empleo de los complejos trisdiamino de níquel en presencia de  $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  y ferricianuro llevó a la cristalización de **(3)** y **(4)**, de acuerdo con:

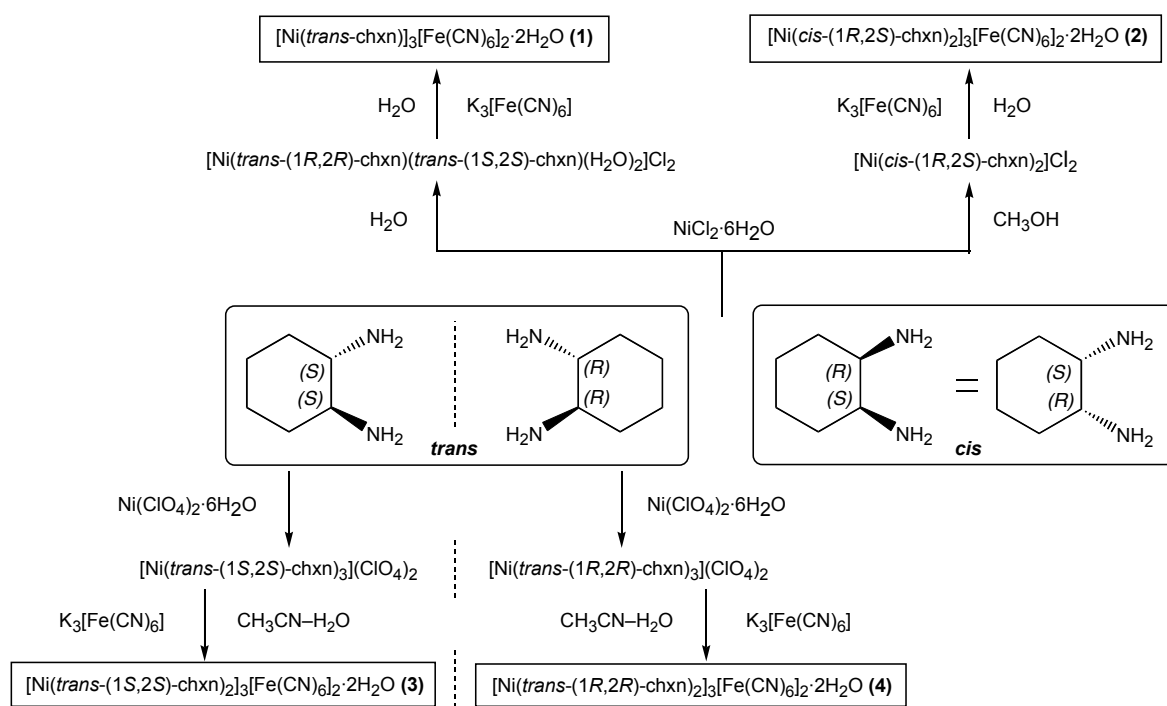


En ambos casos la evaporación dio lugar a agregados cristalinos, mientras que la difusión lenta produjo monocristales en forma de plaquetas y maclas de tamaño considerablemente mayor, todos ellos de color marrón (Figura 1.3.4).



**Figura 1.3.4.** Agregados cristalinos de **(3)** (izquierda) y maclas de **(4)** (derecha).

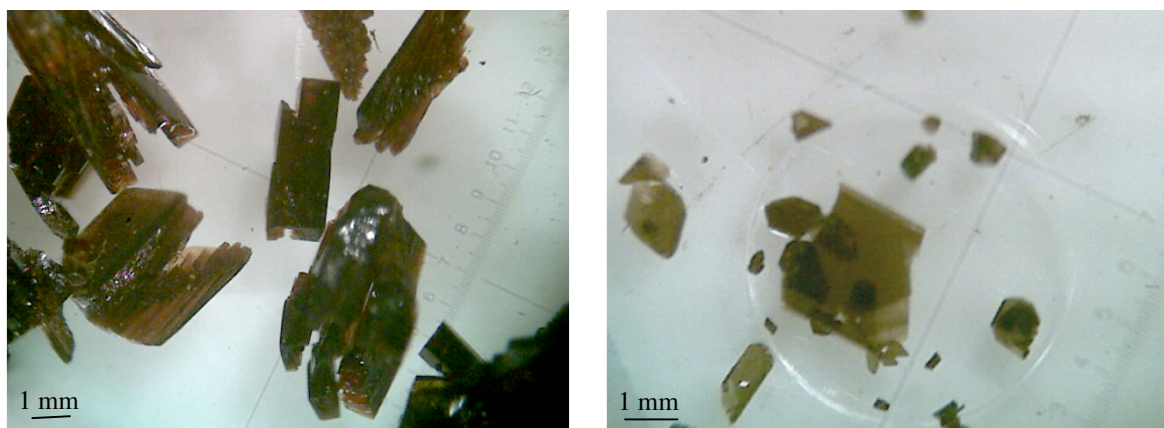
A continuación, en la Figura 1.3.5, se resume la síntesis de los compuestos **(1)**-**(4)**.



**Figura 1.3.5.** Esquema de la obtención de los compuestos del tipo  $\text{Ni}_3\text{Fe}_2$ .

### 3.4. Obtención de los compuestos del tipo $\text{Cu}_3\text{Fe}_2$

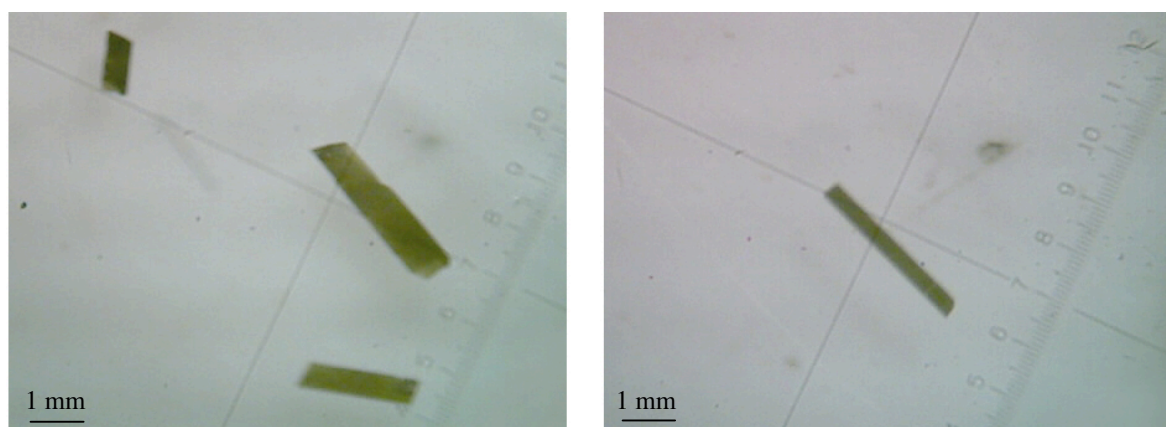
De acuerdo con el método de Pariya *et al.*,<sup>97</sup> pero partiendo de los ligandos puros *cis*-ciclohexano-(1*R*,2*S*)-, *trans*-ciclohexano-(1*S*,2*S*)- y *trans*-ciclohexano-(1*R*,2*R*)-diamina, se obtuvieron respectivamente las sales  $[\text{Cu}(\textit{cis}\text{-}(1*R*,2*S*)\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2]$ ,  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1*S*,2*S*)\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1*R*,2*R*)\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , de color morado. Éstas, junto con el ferricianuro, se utilizaron como precursores en la síntesis de los compuestos  $[\text{Cu}(\textit{cis}\text{-}(1*R*,2*S*)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**5**),  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1*S*,2*S*)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (**6**) y  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1*R*,2*R*)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (**7**). Alternativamente, los productos (**5**)-(7) se obtuvieron mediante difusión lenta de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  y de los precursores de cobre bis-diamino generados *in situ* a partir de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y de los ligandos libres en estequiometría 1:2. En los tres casos los cristales crecieron como plaquetas marrones /amarillas y como maclas prismáticas de color marrón (Figura 1.3.6).



**Figura 1.3.6.** Maclas de (**5**) (izquierda) y plaquetas de (**7**) (derecha).

Por otra parte, los productos  $[\text{Cu}(\textit{cis}\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**8**),  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1*S*,2*S*)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**9**) y  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1*R*,2*R*)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**10**) se obtuvieron mediante difusión lenta de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  y de los precursores de cobre diamino

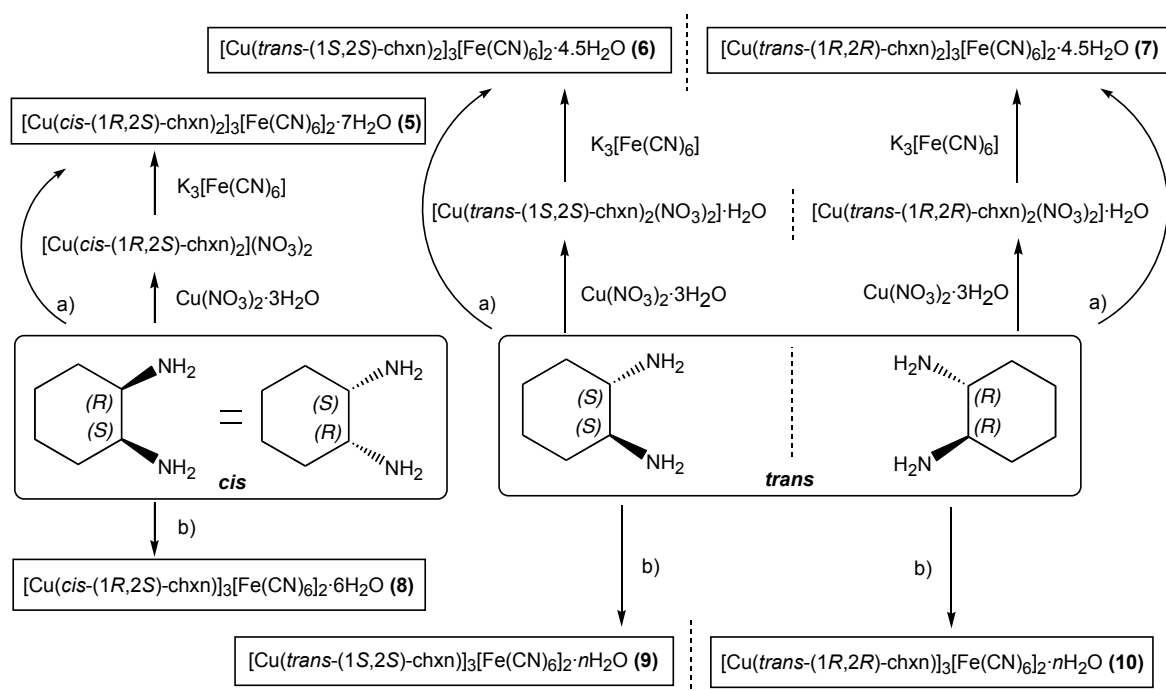
generados *in situ* utilizando  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y los ligandos libres en estequiometría 1:1. A diferencia de los complejos bis-diamino de cobre utilizados anteriormente, de color morado, los complejos de cobre con un solo ligando diamino son azules. Los tres productos cristalizaron en forma de plaquetas verdes de escaso grosor, muy frágiles (Figura 1.3.7). Se realizaron intentos de precipitación de **(8)**-**(10)** para hacer frente al problema del escaso rendimiento de las difusiones, pero siempre coprecipitaron especies no deseadas.



**Figura 1.3.7.** Plaquetas de **(8)** (izquierda) y **(10)** (derecha).

En ocasiones, con el tiempo aparecieron cristales de **(8)**, **(9)** y **(10)** en las difusiones de **(5)**, **(6)** y **(7)**, respectivamente, debido a la dilución del medio de reacción. Asimismo, se observó la formación de los compuestos **(5)**, **(6)** y **(7)** en las cristalizaciones de **(8)**, **(9)** y **(10)** a medida que avanzaban las difusiones y se concentraban las disoluciones en contacto.

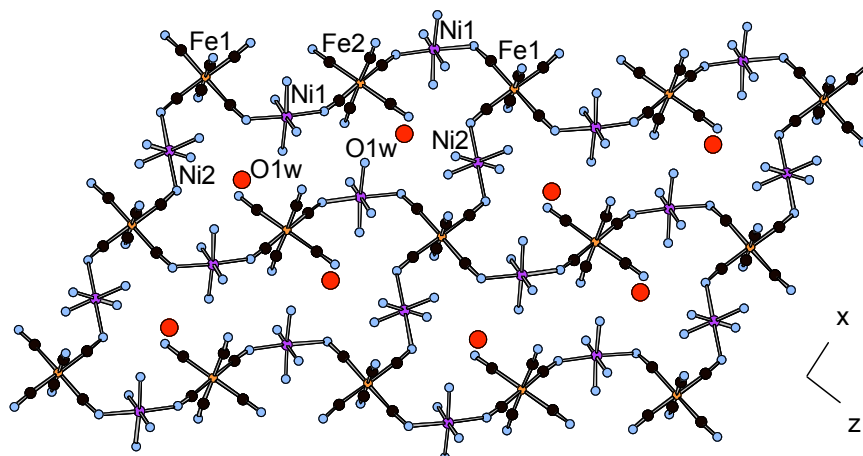
En la Figura 1.3.8 se resume la síntesis de los compuestos **(5)**-**(10)**.



**Figura 1.3.8.** Esquema de la obtención de los compuestos del tipo  $Cu_3Fe_2$  (a)  $1/2 Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 1/3 K_3[Fe(CN)_6]$ ; b)  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 2/3 K_3[Fe(CN)_6]$ .

### 3.5. Caracterización estructural de los compuestos del tipo $Ni_3Fe_2$

El compuesto  $[Ni(trans-(1R,2R)-chxn)(trans-(1S,2S)-chxn)]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O$  (1) (Figura 1.3.3) cristaliza en el grupo espacial  $P\bar{1}$ , centrosimétrico. Presenta una estructura bidimensional neutra con topología (12,4), esto es, los cationes  $[Ni(trans-chxn)_2]^{2+}$  y los aniones  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  se unen mediante puentes cianuro para dar lugar a anillos romboédricos de 12 centros metálicos, y cada vértice está compartido por cuatro de estos anillos. Las moléculas de agua se alojan entre las capas, en el interior de las unidades dodecanucleares (Figura 1.3.9).<sup>30</sup>

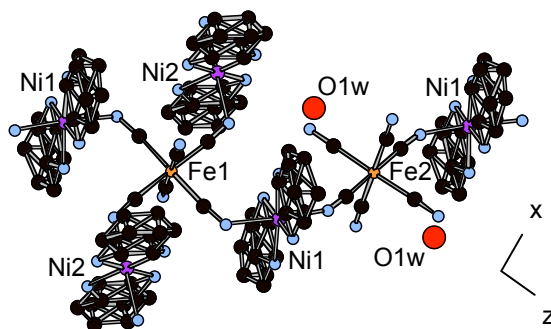


**Figura 1.3.9.** Proyección de la estructura cristalina de  $[\text{Ni}(\text{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})(\text{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) en el plano  $ac$ , paralelo a las capas, que muestra las unidades romboédricas  $\text{Ni}_6\text{Fe}_6$  (los anillos de ciclohexano y los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad; morado, naranja, negro, azul y rojo corresponden a níquel, hierro, carbono, nitrógeno y oxígeno, respectivamente).

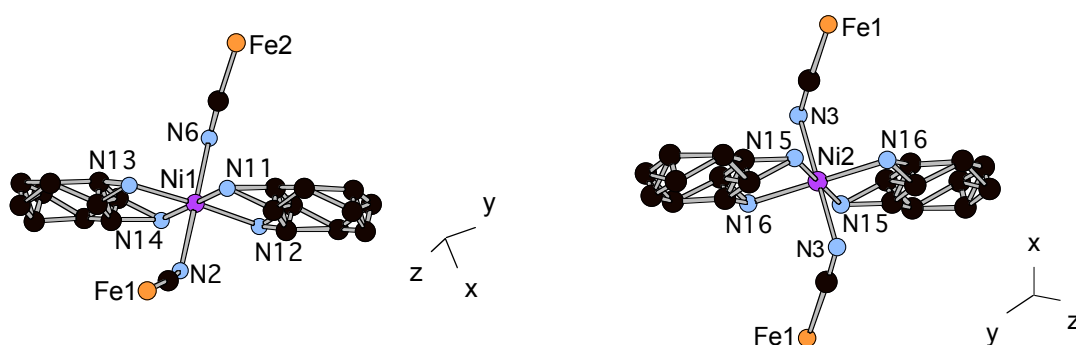
Los lados más largos de los anillos están ocupados por los iones  $\text{Fe}(1)\text{-Ni}(1)\text{-Fe}(2)\text{-Ni}(1)\text{-Fe}(1)$ . Los átomos de  $\text{Fe}(2)$  están unidos a dos cianuros puente que coordinan a los átomos de  $\text{Ni}(1)$  y a cuatro cianuros terminales que forman puentes de hidrógeno con el agua ( $\text{Hw}2 \dots \text{N}(4)$ : 2.616(4) Å;  $\text{O} \dots \text{N}(4)$ : 3.148(4) Å;  $\text{O-Hw}2\text{-N}(4)$ : 152.8(4)°;  $\text{Hw}1 \dots \text{N}(5)$ : 2.064 Å;  $\text{O} \dots \text{N}(5)$ : 3.124(4) Å;  $\text{O-Hw}1\text{-N}(5)$ : 177.2(2)°). Los  $\text{Fe}(2)$  se encuentran alineados con los iones  $\text{Fe}(1)$ . Éstos últimos se enlazan mediante puentes cianuro a dos  $\text{Ni}(1)$  y a dos  $\text{Ni}(2)$  situados aproximadamente en el centro de los lados cortos de los anillos. El entorno de coordinación de los átomos de hierro es octaédrico regular (Figura 1.3.10). Además, tanto la posición del  $\text{Fe}(1)$  como la del  $\text{Fe}(2)$  coinciden con centros de inversión.

Los átomos de níquel presentan también esferas de coordinación octaédricas, con dos ligandos cianuro en *trans* y dos ligandos diamino en el plano ecuatorial (Figura 1.3.11). Bellouard *et al.* mostraron una estructura cristalina en la que las posiciones de la ciclohexano-1,2-diamina estaban bien definidas, pero comentaron la existencia de un

desorden debido a la distribución estadística de los dos isómeros que constituyen el racémico.<sup>30</sup> En efecto, la presencia de cantidades iguales de los dos enantiómeros *trans* imposibilita distinguir entre la *trans*-ciclohexano-(1*S*,2*S*)- y la *trans*-ciclohexano-(1*R*,2*R*)-diamina y genera un desorden en la estructura. (1) podría contener únicamente el catión  $[\text{Ni}(\delta\text{-trans}\text{-}(1*S*,2*S*\text{-chxn})(\lambda\text{-trans}\text{-}(1*R*,2*R*\text{-chxn})_2]^{2+}$ , cantidades iguales de  $[\text{Ni}(\delta\text{-trans}\text{-}(1*S*,2*S*\text{-chxn})_2]^{2+}$  y  $[\text{Ni}(\lambda\text{-trans}\text{-}(1*R*,2*R*\text{-chxn})_2]^{2+}$  distribuidas en una misma capa o en capas diferentes de quiralidades opuestas, o los tres tipos de cationes, siempre que el  $[\text{Ni}(\delta\text{-trans}\text{-}(1*S*,2*S*\text{-chxn})_2]^{2+}$  y el  $[\text{Ni}(\lambda\text{-trans}\text{-}(1*R*,2*R*\text{-chxn})_2]^{2+}$  se compensaran. En cualquier caso el compuesto sería aquiral.



**Figura 1.3.10.** Entornos de coordinación del Fe(1), perteneciente a un  $\mu^4\text{-}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  que coordina a cuatro unidades  $[\text{Ni}(\textit{trans}\text{-chxn})_2]^{2+}$ , y del Fe(2), perteneciente a un  $\mu^2\text{-}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  que coordina a dos unidades  $[\text{Ni}(\textit{trans}\text{-chxn})_2]^{2+}$ , en el compuesto  $[\text{Ni}(\textit{trans}\text{-}(1*R*,2*R*\text{-chxn})(\textit{trans}\text{-}(1*S*,2*S*\text{-chxn})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1).



**Figura 1.3.11.** Entornos de coordinación de Ni(1) y Ni(2) en el compuesto  $[\text{Ni}(\textit{trans}\text{-}(1*R*,2*R*\text{-chxn})(\textit{trans}\text{-}(1*S*,2*S*\text{-chxn})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1).



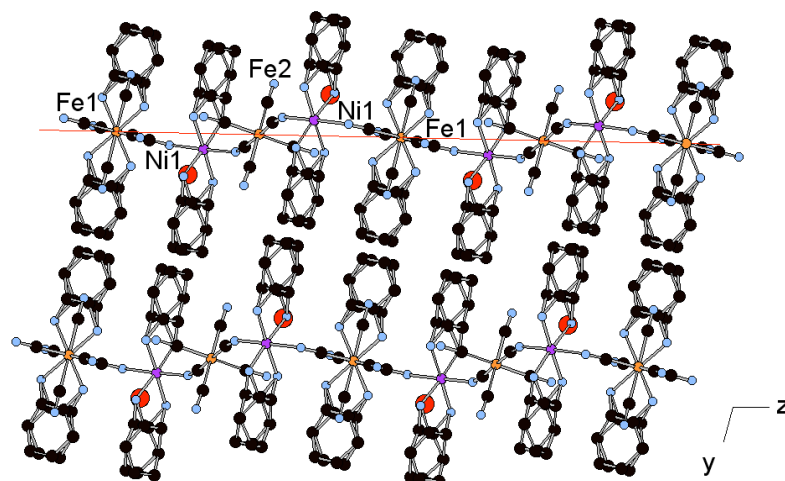
En realidad, el entorno de coordinación del Ni(2) es simétrico. Existe solamente un tipo de nitrógeno axial (N(3)) y dos tipos de nitrógenos ecuatoriales (N(15) y N(16)) (Tabla 1.3.1). Para que el Ni(2) sea centrosimétrico, las diaminas que le coordinan deben tener configuraciones opuestas, es decir, una debe ser (*R,R*) y la otra (*S,S*), como ocurría en el precursor  $[\text{Ni}(\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  (Figura 1.3.1). Por tanto, los Ni(2) se encuentran como cationes  $[\text{Ni}(\delta\text{-}\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})(\lambda\text{-}\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})]^{2+}$ , aunque existe desorden en las diaminas. El entorno de coordinación del Ni(1), sin embargo, es asimétrico, de modo que no es posible saber a qué diaminas se encuentra unido.

Al igual que en el precursor  $[\text{Ni}(\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ , los anillos de ciclohexano adoptan conformaciones silla-silla con los grupos amino en posiciones ecuatoriales.

Los fragmentos  $\mu^2\text{-}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  coordinan más fuertemente a los átomos de níquel que los  $\mu^4\text{-}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (Ni(1)–N(2): 2.168(3) Å; Ni(1)–N(6): 2.088(3) Å; Ni(2)–N(3): 2.154(3) Å). La consecuencia de esto es que el entorno de coordinación del Ni(1) es menos simétrico que el del Ni(2).

Si se compara con compuestos 2D similares,<sup>17–22,24–26</sup> los ángulos Ni–N–C en las capas se alejan considerablemente de la linealidad, con valores de 148.3(3), 128.8(3) y 122.7(3)°.

Una vista paralela a las capas muestra que los átomos de hierro y los Ni(2) se encuentran en el mismo plano *ac*. Los Ni(1) se sitúan 0.830(3) Å por encima y por debajo de este plano (Figura 1.3.12). Los anillos de ciclohexano, voluminosos, se disponen también a ambos lados de las capas e imponen una distancia interplanar de 11.695 Å. La mínima distancia Ni⋯Ni y Fe⋯Fe intercapa es de 12.639 Å, mientras que la mínima distancia Ni⋯Fe entre planos es de 10.889 Å.



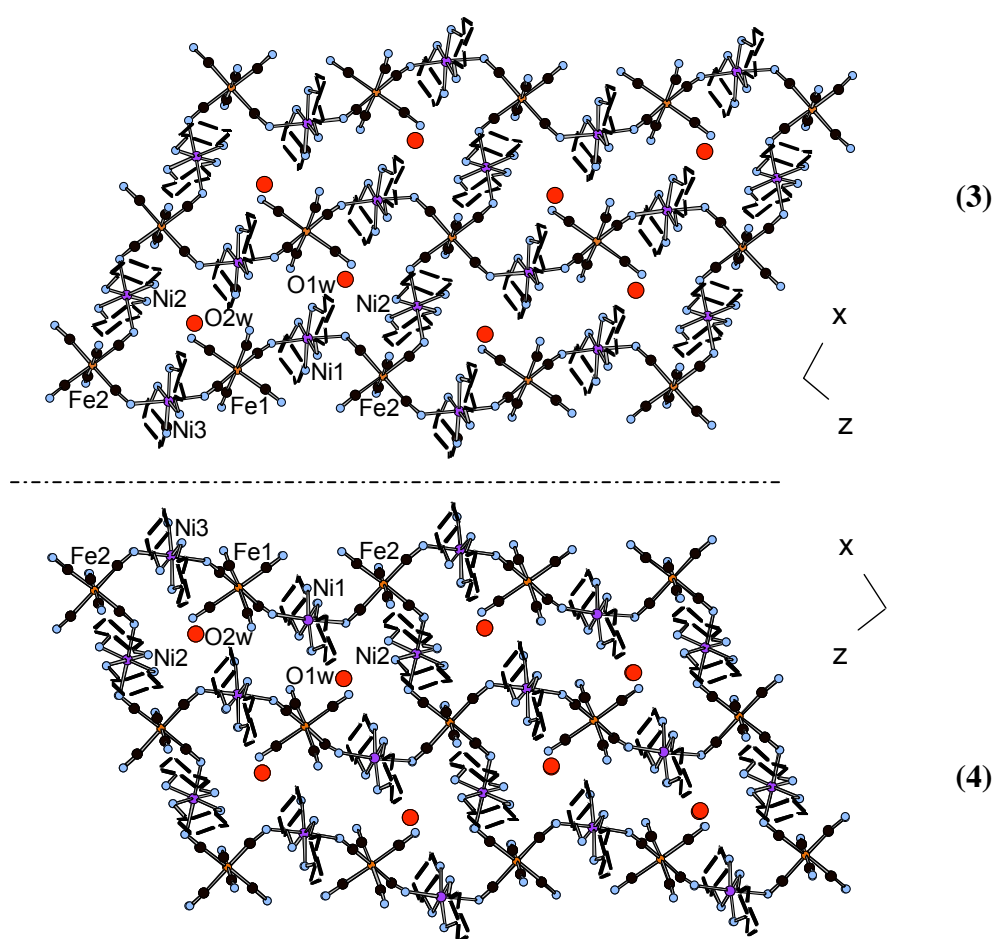
**Figura 1.3.12.** Vista a lo largo del eje  $x$  que muestra la distribución de las capas del compuesto  $[\text{Ni}(\text{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})(\text{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) en la dirección  $y$ .

En la Tabla 1.3.1 figuran las principales distancias y ángulos de los enlaces Fe–C–N–Ni y CH–NH<sub>2</sub>–Ni del compuesto (**1**).

**Tabla 1.3.1.** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados del compuesto  $[\text{Ni}(\text{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})(\text{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) (ax: axial; eq: ecuatorial).

Fe–C≡N–Ni	Fe–C	C≡N	N–Ni	Fe–C–N	C–N–Ni
C(H)–N(H <sub>2</sub> )–Ni			N–Ni		
Fe1–C2–N2–Ni1	1.924(4)	1.150(5)	2.168(3) (ax)	173.5(3)	128.8(3)
Fe2–C6–N6–Ni1	1.931(4)	1.150(4)	2.088(3) (ax)	174.5(3)	148.3(3)
C11/11'–N11–Ni1			2.106(3) (eq)		
C12/12'–N12–Ni1			2.100(3) (eq)		
C17/17'–N13–Ni1			2.107(3) (eq)		
C18/18'–N14–Ni1			2.082(3) (eq)		
Fe1–C3–N3–Ni2	1.916(3)	1.149(4)	2.154(3) (ax)	175.3(3)	122.7(3)
C24/24'–N15–Ni2			2.091(3) (eq)		
C23/23'–N16–Ni2			2.098(3) (eq)		

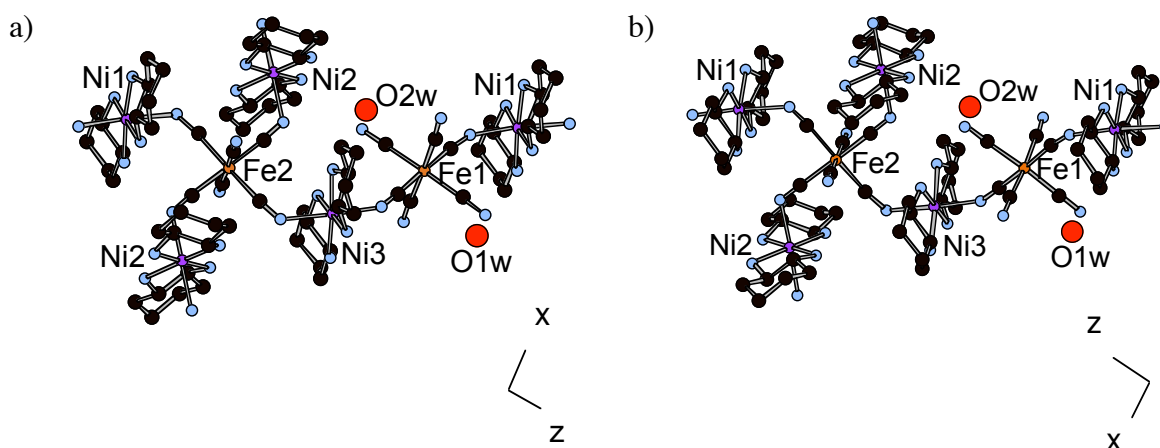
Los productos  $[Ni(trans-(1S,2S)-chxn)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O$  (**3**) y  $[Ni(trans-(1R,2R)-chxn)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O$  (**4**) (Figura 1.3.4) son isoestructurales y cristalizan en el grupo espacial  $P1$ , no centrosimétrico. Están formados por las mismas capas bimetalicas con topología (12,4) que el compuesto (**1**), pero, a diferencia de éste, poseen únicamente un enantiómero del ligando *trans*-ciclohexano-1,2-diamina (el *(S,S)*, en el caso de (**3**), y el *(R,R)*, en el caso de (**4**)). Consecuentemente, en la estructura no existen centros de inversión y los compuestos son quirales y enantioméricos (Figura 1.3.13).



**Figura 1.3.13.** Vista a lo largo del eje y de (**3**) y (**4**). Los compuestos son imágenes especulares (*vide* orientación de los enlaces en la Figura 1.3.14).

La ausencia de centros de inversión genera un tercer tipo de níquel(II) en los lados más largos de los anillos romboédricos y dos moléculas de agua de hidratación diferentes. De

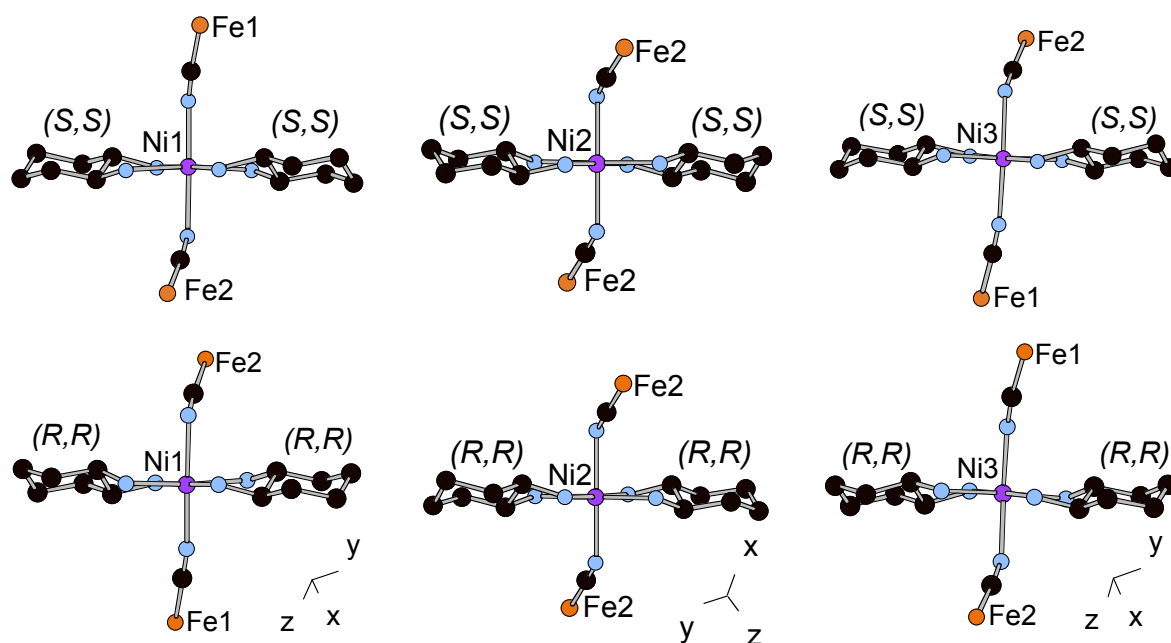
modo que los dos cianuros puente del  $\mu^2$ -[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> se unen ahora a un átomo de Ni(1) y a otro de Ni(3), y los cuatro cianuros terminales forman puentes de hidrógeno con moléculas de agua inequivalentes. Por su parte, los  $\mu^4$ -[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> se enlazan a un Ni(1), un Ni(3) y dos Ni(2) situados aproximadamente en el centro de los lados cortos de los anillos. El entorno de coordinación de los átomos de hierro es de nuevo octaédrico regular (Figura 1.3.14).



**Figura 1.3.14.** Entornos de coordinación de los átomos de hierro en (3) (a) y (4) (b). La orientación de los enlaces Fe(1)–C(ecuatoriales), Fe(2)–C(axiales) y Ni–N(ecuatoriales) difiere de un compuesto a otro.

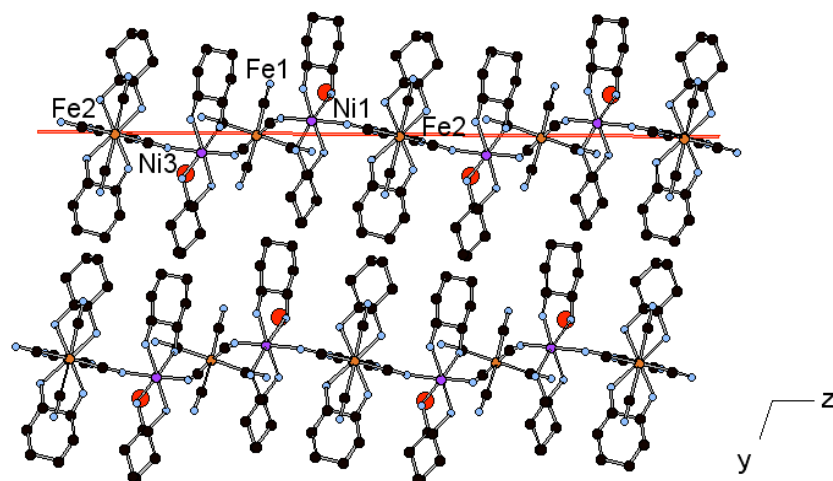
Los iones níquel(II) presentan también entornos octaédricos con dos ligandos cianuro en *trans*, encontrándose los ángulos Ni–N–C de los enlaces Ni–N–C–Fe en el intervalo 150.3(8)–121.2(8)°. Los ligandos diamino coordinan en el plano ecuatorial, y los anillos de ciclohexano se disponen en forma de silla con los grupos amino en posiciones ecuatoriales (Figura 1.3.15). Esto está de acuerdo con lo observado anteriormente en el racémico (1) y en el precursor [Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. En (3) los anillos quelato adoptan la conformación  $\delta$ , mientras que en (4) la conformación es  $\lambda$ .

Al igual que en (1), las unidades  $\mu^2$ -[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> coordinan más fuertemente a los átomos de níquel que los  $\mu^4$ -[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> (Tabla 1.3.2). Consecuentemente, los iones Ni(2) presentan una esfera de coordinación más simétrica que los Ni(1) y los Ni(3).



**Figura 1.3.15.** Entornos de coordinación de Ni(1), Ni(2) y Ni(3) en los compuestos  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**3**) (parte superior) y  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**) (parte inferior).

Los átomos de hierro y de Ni(2) son coplanares. Los Ni(1) y los Ni(3) se encuentran situados a ambos lados del plano (Figura 1.3.16).



**Figura 1.3.16.** Vista del compuesto (**3**) a lo largo del eje  $x$ . Los Ni(1) y los Ni(3) se encuentran, respectivamente,  $0.800(3)$  Å por encima y  $0.921(2)$  Å por debajo del plano que contiene a los átomos de hierro y a los Ni(2). La distancia interplanar es de  $11.752$  Å.

Los anillos de ciclohexano, voluminosos, se sitúan por encima y por debajo de las capas y dan lugar a distancias interplanares grandes, 11.752 Å en **(3)** y 11.743 Å en **(4)**, que son del orden de las encontradas en **(1)**.

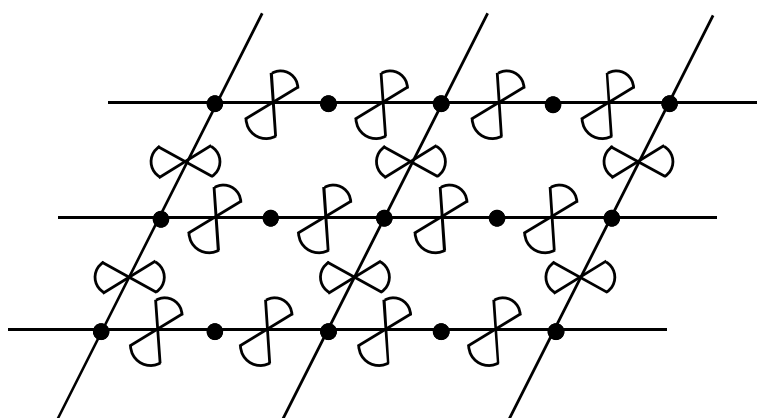
En la Tabla 1.3.2 aparecen las principales distancias y ángulos de los enlaces Fe–C–N–Ni y CH–NH<sub>2</sub>–Ni de los compuestos **(3)** y **(4)**.

**Tabla 1.3.2.** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados de los compuestos enantioméricos **(3)** y **(4)** (ax: axial; eq: ecuatorial).

	Fe–C≡N–Ni C(H)–N(H <sub>2</sub> )–Ni	Fe–C	C≡N	N–Ni N–Ni	Fe–C–N	C–N–Ni
<b>(3)</b>	Fe1–C38–N13–Ni1	1.916(11)	1.167(12)	2.090(9) (ax)	173.2(9)	150.3(8)
	Fe2–C37–N14–Ni1	1.909(12)	1.178(13)	2.166(9) (ax)	173.3(10)	128.6(9)
	C6–N1–Ni1			2.105(7) (eq)		
	C1–N2–Ni1			2.120(9) (eq)		
	C7–N3–Ni1			2.110(9) (eq)		
	C12–N4–Ni1			2.100(9) (eq)		
	Fe2–C40–N16–Ni2	1.954(12)	1.135(12)	2.138(9) (ax)	176.0(9)	121.2(8)
	Fe2–C48–N24–Ni2	1.894(11)	1.167(12)	2.145(9) (ax)	174.7(9)	125.0(8)
	C13–N5–Ni2			2.083(9) (eq)		
	C18–N6–Ni2			2.081(8) (eq)		
	C19–N7–Ni2			2.102(8) (eq)		
	C24–N8–Ni2			2.117(8) (eq)		
	Fe1–C43–N19–Ni3	1.931(12)	1.158(12)	2.105(8) (ax)	175.5(9)	146.6(8)
	Fe2–C39–N15–Ni3	1.921(11)	1.138(12)	2.194(9) (ax)	174.6(11)	128.0(9)
C25–N9–Ni3			2.088(8) (eq)			
C30–N10–Ni3			2.073(9) (eq)			
C36–N11–Ni3			2.073(9) (eq)			
C31–N12–Ni3			2.092(9) (eq)			
<b>(4)</b>	Fe1–C38–N13–Ni1	1.955(18)	1.14(2)	2.081(14) (ax)	171.4(15)	151.6(13)
	Fe2–C37–N14–Ni1	1.953(19)	1.10(2)	2.210(14) (ax)	174.5(18)	127.5(16)
	C6–N1–Ni1			2.060(15) (eq)		

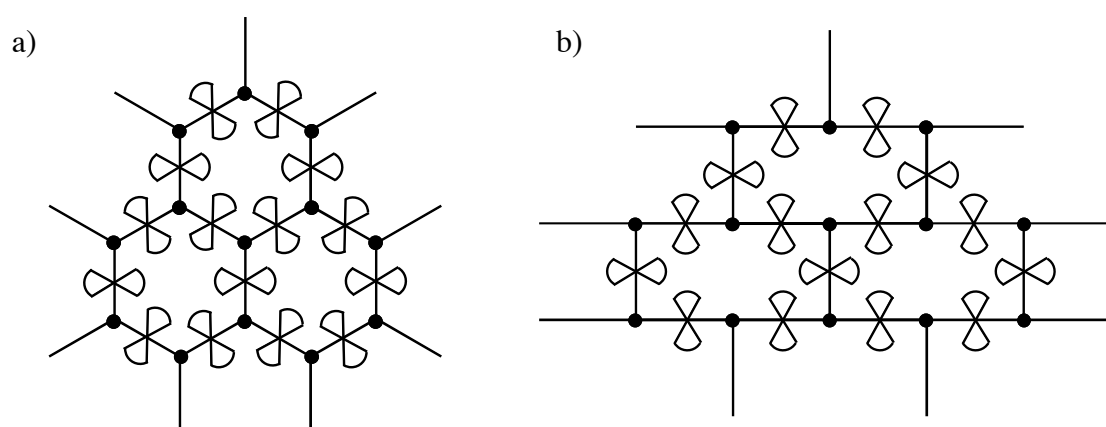
C1–N2–Ni1			2.139(12) (eq)		
C7–N3–Ni1			2.086(16) (eq)		
C12–N4–Ni1			2.128(15) (eq)		
Fe2–C40–N16–Ni2	1.948(18)	1.13(2)	2.147(16) (ax)	177.0(19)	119.9(15)
Fe2–C48–N24–Ni2	1.919(17)	1.15(2)	2.155(14) (ax)	177.8(14)	122.1(13)
C13–N5–Ni2			2.083(15) (eq)		
C18–N6–Ni2			2.098(13) (eq)		
C19–N7–Ni2			2.090(12) (eq)		
C24–N8–Ni2			2.122(14) (eq)		
Fe1–C43–N19–Ni3	1.915(17)	1.17(2)	2.098(15) (ax)	173.7(13)	146.8(12)
Fe2–C39–N15–Ni3	1.890(17)	1.22(2)	2.137(15) (ax)	171.5(16)	130.7(13)
C25–N9–Ni3			2.102(14) (eq)		
C30–N10–Ni3			2.078(15) (eq)		
C36–N11–Ni3			2.122(16) (eq)		
C31–N12–Ni3			2.093(14) (eq)		

La topología (12,4) de los compuestos **(1)**, **(3)** y **(4)** (Figura 1.3.17) es novedosa. En la bibliografía se han descrito estructuras similares con topología (12,3) pertenecientes a sistemas 2D bimetalicos en los que los aniones  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  se unen a tres átomos de níquel adyacentes de manera *fac* o *mer* (Figura 1.3.18).<sup>19–22,24–26</sup>



**Figura 1.3.17.** Representación esquemática de estructura de **(1)**, **(3)** y **(4)** (● :  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ; ∞ :  $[\text{Ni}(\text{trans-chxn})_2]^{2+}$ ).

Aunque no fue posible obtener cristales de  $[Ni(cis-(1R,2S)-chxn)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O$  (**2**), la información aportada por las medidas de análisis elemental, microanálisis, Mössbauer y RX de polvo permite pensar en dos posibles estructuras para este compuesto. En primer lugar, las medidas de Mössbauer muestran la existencia de un solo tipo de hierro con un desplazamiento isomérico intermedio entre los del  $\mu^4-[Fe(CN)_6]^{3-}$  y el  $\mu^2-[Fe(CN)_6]^{3-}$  de (**1**) (*vide infra*). Puesto que la estequiometría del compuesto es  $Ni_3Fe_2$ , es de esperar una estructura en la que cada níquel se una a dos hierros y cada hierro a tres níqueles por medio de tres cianuros puente. Es decir, el hierro debe pertenecer a un  $\mu^3-[Fe(CN)_6]^{3-}$ . Por otra parte, la ciclohexano-1,2-diamina es un ligando voluminoso, quelante, con una fuerte tendencia a coordinar en el plano ecuatorial. Esto se ha visto en todos los compuestos sintetizados, donde los ligandos cianuro ocupan las posiciones axiales de la esfera de coordinación del níquel(II).



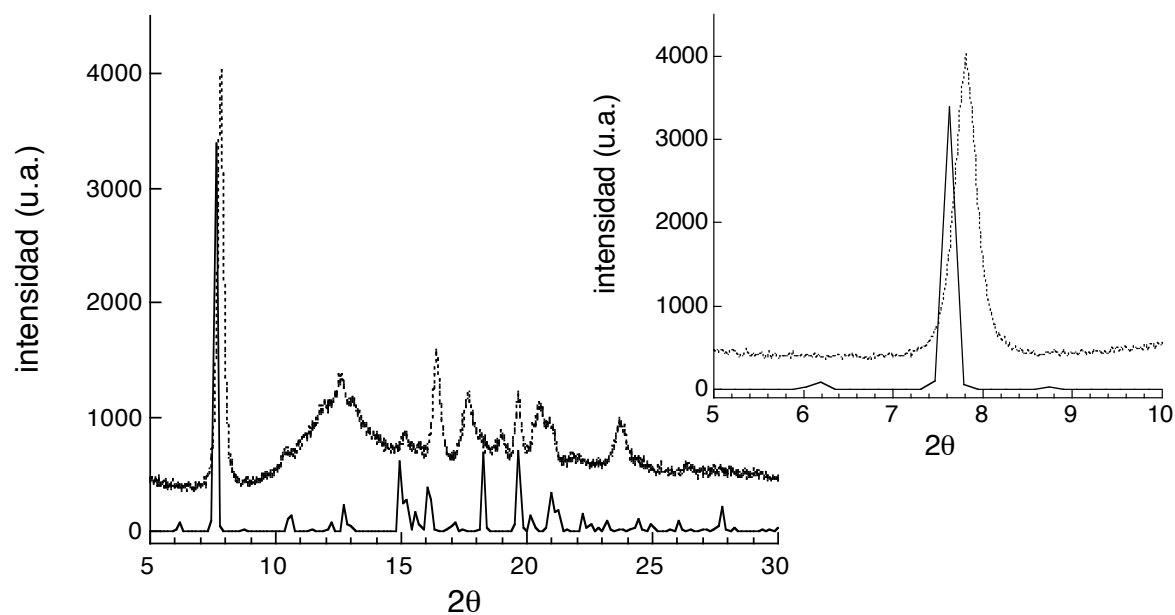
**Figura 1.3.18.** Representación esquemática de las dos posibles estructuras de  $[Ni(cis-(1R,2S)-chxn)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O$  (**2**): a) Tipo “panal de abejas”; b) Tipo “pared de ladrillos” (●:  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ; ∞ :  $[Ni(cis-(1R,2S)-chxn)_2]^{2+}$ ).

Teniendo esto en cuenta, existen únicamente dos posibles estructuras para el compuesto (**2**) (Figura 1.3.18). Una disposición *fac* de los cianuros puente alrededor del hierro llevaría a un sistema 2D hexagonal con concavidades en vértices alternos, esto es, con los átomos de hierro situados alternativamente por encima y por debajo del plano de los átomos de níquel



(estructura tipo “panal de abejas”).<sup>19–22,24,25</sup> Una disposición *mer* daría lugar a capas formadas por anillos rectangulares donde todos los átomos metálicos serían coplanares (estructura tipo “pared de ladrillos”).<sup>26</sup>

El difractograma de RX de polvo de este compuesto presenta un pico muy intenso a ángulos pequeños que en los sistemas 2D suele atribuirse a la separación entre las capas que contienen a la totalidad o a la mayor parte de los centros metálicos. Por ejemplo, en el difractograma simulado del compuesto **(3)**,  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , se observa un pico mucho más intenso que el resto a un valor  $2\theta$  de  $7.52^\circ$  (Figura 1.3.19).



**Figura 1.3.19.** Difractogramas de los compuestos  $[\text{Ni}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **(2)** y  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **(3)** (líneas discontinua y continua, respectivamente). La ampliación muestra la zona de ángulos bajos donde aparece un pico intenso atribuible a la distancia entre las capas del compuesto 2D.

Aplicando la Ley de Bragg:

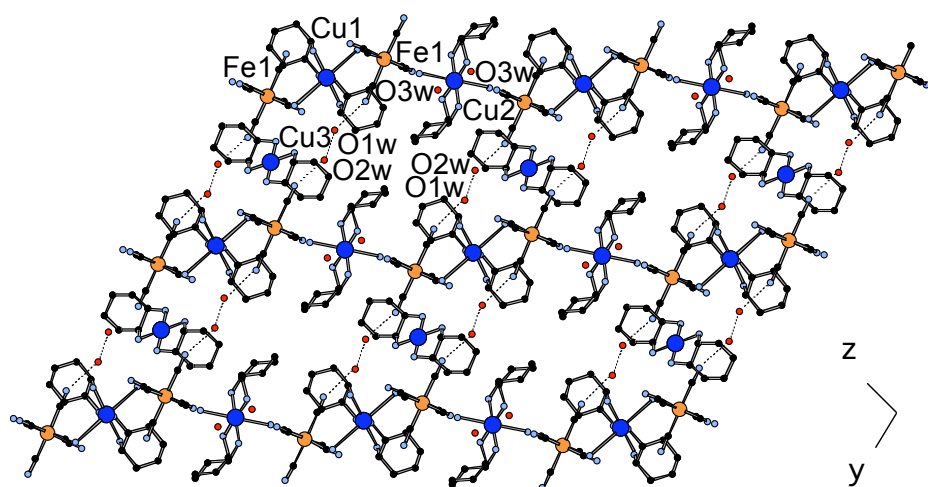
$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d(hkl)} \quad [1] \quad ,$$

para un orden de reflexión  $n = 1$  y la longitud de onda del cobre ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.541 \text{ \AA}$ ) puede calcularse una distancia interplanar  $d(hkl)$  de  $11.749 \text{ \AA}$ . Ésta se corresponde con la separación entre los planos cristalinos  $(0\ 1\ 0)$  o  $ac$ , que son precisamente los que contienen a los átomos de hierro y a los Ni(2). Coincide, como era de esperar, con la distancia intercapa obtenida a partir de RX de monocristal ( $11.752 \text{ \AA}$ ).

El difractograma de polvo de **(2)** es muy similar al de **(3)**, lo que refuerza la hipótesis de que **(2)** sea un compuesto bidimensional. En este caso se observa un pico muy intenso a un valor  $2\theta$  de  $7.82^\circ$ , y puede calcularse una distancia interplanar de  $11.299 \text{ \AA}$ . Ésta debe corresponderse con la separación entre las capas bimetalicas. Es grande, del orden de la encontrada en **(3)**, debido probablemente a la disposición de los anillos de ciclohexano en el espacio interlaminar.

### 3.6. Caracterización estructural de los compuestos del tipo $\text{Cu}_3\text{Fe}_2$

El compuesto  $[\text{Cu}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  **(5)** (Figura 1.3.6) cristaliza en el grupo espacial centrosimétrico  $P\bar{1}$  del sistema cristalino triclinico. La estructura consta de cadenas en zigzag que crecen en la dirección  $[011]$ , formadas por los iones Fe(1)–Cu(1)–Fe(1)–Cu(2) (Figura 1.3.20).



**Figura 1.3.20.** Proyección de la estructura cristalina de  $[\text{Cu}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})_2]_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**5**) en el plano  $bc$  (los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad; las líneas de puntos indican enlaces de hidrógeno; azul oscuro, naranja, negro, azul claro y rojo corresponden a cobre, hierro, carbono, nitrógeno y oxígeno, respectivamente).

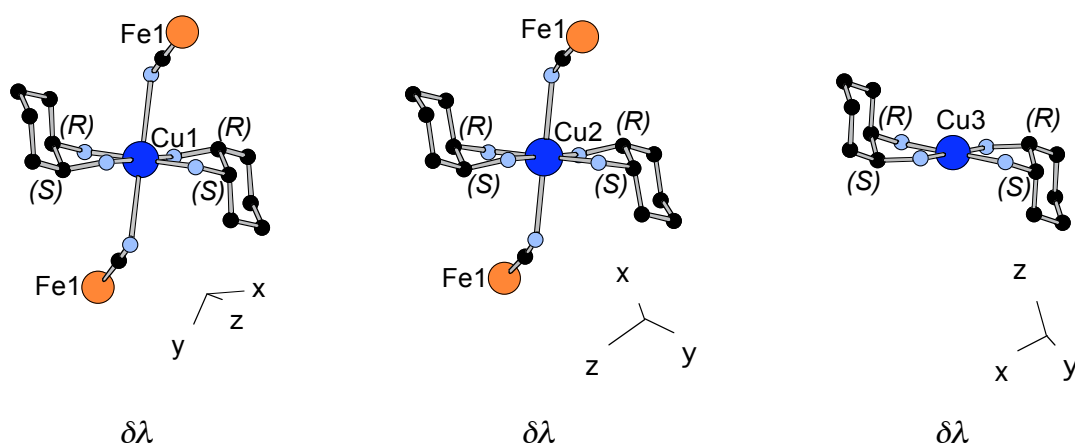
Los átomos de hierro presentan un entorno de coordinación octaédrico regular con cuatro cianuros terminales y dos cianuros puente en *cis* que se unen a dos unidades  $[\text{Cu}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})_2]^{2+}$ . Todos los aniones  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  de este compuesto coordinan, pues, de un modo  $\mu^2$ .

Los átomos de cobre de las cadenas, Cu(1) y Cu(2), presentan asimismo entornos octaédricos, con los ligandos cianuro en *trans* y las diaminas en el plano ecuatorial. Sin embargo, las distancias axiales son considerablemente mayores que las ecuatoriales (Cu(1)–N(1): 1.995(3) Å; Cu(1)–N(2): 2.027(2) Å; Cu(1)–N(10): 2.818(3) Å; Cu(2)–N(3): 2.017(2) Å; Cu(2)–N(4): 1.996(3) Å; Cu(2)–N(12): 2.676(3) Å) como consecuencia del efecto Jahn-Teller.<sup>90</sup>

Los ángulos Cu–N–C de las cadenas se alejan de la linealidad (121.1(2) y 109.2(2)°). Este hecho se ha observado también en compuestos similares con puentes cianuro de cobre–hierro<sup>37–43,45</sup> y cobre–cromo.<sup>48,50</sup>

Las cadenas están cargadas negativamente. Pueden verse como una sucesión de aniones  $\{[\text{Cu}(\text{cis-}(1R,2S)\text{-chxn})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]\}^-$ . Por cada dos de estas unidades aniónicas existe un catión  $[\text{Cu}(\text{cis-}(1R,2S)\text{-chxn})_2]^{2+}$ , aislado entre las cadenas, que compensa la carga de las mismas. Aparece pues un tercer tipo de cobre, el Cu(3), que presenta una esfera de coordinación cuadrado plana. La mínima distancia  $\text{Cu}(3)\cdots\text{N}([\text{Fe}(\text{CN})_6])$  es de 3.123(3) Å ( $\text{Cu}(3)\cdots\text{N}(11)$ ).

Todos los  $[\text{Cu}(\text{cis-}(1R,2S)\text{-chxn})_2]^{2+}$  del compuesto son centrosimétricos. Así, los dos anillos de ciclohexano de cada unidad catiónica adoptan conformaciones de silla y se proyectan hacia lados contrarios del plano ecuatorial y no hacia el mismo lado. Esta situación es idéntica a la encontrada en el complejo  $[\text{Ni}(\text{cis-}(1R,2S)\text{-chxn})_2]\text{Cl}_2$ , centrosimétrico y aquiral (Figura 1.3.1). Los anillos quelato presentan conformaciones opuestas,  $\delta$  y  $\lambda$  (Figura 1.3.21).



**Figura 1.3.21.** Entornos de coordinación de los iones cobre(II) en el compuesto  $[\text{Cu}(\text{cis-}(1R,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**5**).

Los iones cobre de cada cadena son colineales. Los átomos de hierro se disponen a ambos lados de la línea descrita por los Cu(1) y los Cu(2). La mínima distancia intermetálica entre las cadenas es de 7.462 Å en el plano  $ac$  ( $\text{Cu}(1)\cdots\text{Fe}$ ) y de 9.527 Å en el plano  $bc$  ( $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ ).

Existen siete moléculas de agua de cristalización por fórmula unidad en esta estructura. De éstas, O1w y O2w se enlazan mediante puentes de hidrógeno entre ellas y a cianuros terminales de cadenas próximas, dando lugar a una red bidimensional (H(19)...N(7): 2.06(2) Å; O1w...N(7): 2.838(4) Å; O1w-H(19)-N(7): 159(5)°; H(21)...N(11): 2.08(2) Å; O2w...N(11): 2.885(4) Å; O2w-H(21)-N(11): 162(4)°; H(22)...O1w: 1.867(19); O2w...O1w: 2.729(4) Å; O2w-H(22)-O1w: 176(4)°).

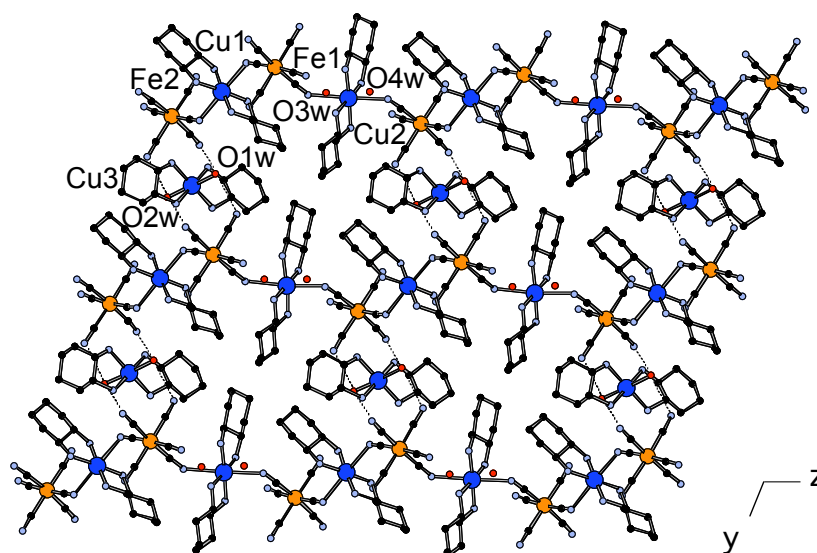
En la Tabla 1.3.3 figuran las principales distancias y ángulos de los enlaces Fe–C–N–Cu y CH–NH<sub>2</sub>–Cu del compuesto (**5**).

**Tabla 1.3.3.** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados del compuesto [Cu(*cis*-(1*R*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O (**5**) (ax: axial; eq: ecuatorial).

Fe–C≡N–Cu C(H)–N(H <sub>2</sub> )–Cu	Fe–C	C≡N	N–Cu N–Cu	Fe–C–N	C–N–Cu
Fe1–C22–N10–Cu1	1.937(3)	1.143(4)	2.818(3) (ax)	178.9(3)	109.2(2)
C6–N2–Cu1			2.027(2) (eq)		
C1–N1–Cu1			1.995(3) (eq)		
Fe1–C24–N12–Cu2	1.930(3)	1.151(4)	2.676(3) (ax)	174.6(3)	121.1(2)
C7–N3–Cu2			2.017(2) (eq)		
C12–N4–Cu2			1.996(3) (eq)		
C13–N5–Cu3			1.996(2)		
C18–N6–Cu3			2.009(3)		

Curiosamente, las medidas de Mössbauer muestran la existencia de dos hierros químicamente diferentes por debajo de 200 K (*vide infra*). Esto sugiere que el compuesto sufre una transición estructural a bajas temperaturas. En estos momentos se está intentando obtener información sobre dicha transición.

El compuesto  $[Cu(trans-(1S,2S)-chxn)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 4.5H_2O$  (**6**) cristaliza en el grupo espacial  $P1$ , no centrosimétrico, del sistema cristalino triclínico. Al igual que (**5**), está formado por cadenas en zigzag. Sin embargo, la presencia del ligando quiral *trans*-ciclohexano-(1*S*,2*S*)-diamina en lugar de la *cis*-ciclohexano-(1*R*,2*S*)-diamina impide que haya centros de inversión en la estructura e induce quiralidad en el sistema (Figura 1.3.22). El compuesto  $[Cu(trans-(1R,2R)-chxn)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 4.5H_2O$  (**7**), con el enantiómero *trans*-ciclohexano-(1*R*,2*R*)-diamina, es isoestructural e imagen especular de (**6**), como confirman las medidas de la celda unidad y de dicroísmo circular (*vide infra*).



**Figura 1.3.22.** Vista a lo largo del eje  $x$  del compuesto  $[Cu(trans-(1S,2S)-chxn)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 4.5H_2O$  (**6**). Las cadenas en zigzag se extienden en la dirección  $[0\ 0\ 1]$ .

La ausencia de centros de inversión genera dos tipos de hierro en estos dos enantiómeros. Las cadenas están ahora formadas por la sucesión de iones  $Fe(2)-Cu(1)-Fe(1)-Cu(2)$ .

Como en (**5**), las esferas de coordinación de los fragmentos  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  son octaédricas regulares. Constan de cuatro cianuros terminales y dos cianuros puente en *cis* que se unen a sendas unidades  $[Cu(trans-(1S,2S)-chxn)_2]^{2+}$  (modo de coordinación  $\mu^2$ ).

Los átomos de cobre  $Cu(1)$  y  $Cu(2)$  presentan asimismo entornos octaédricos, con dos ligandos cianuro en *trans* y dos diaminas en el plano ecuatorial. De nuevo una distorsión

Jahn-Teller hace que las distancias axiales sean mucho mayores que las ecuatoriales y provoca elongaciones de los octaedros en torno a los iones Cu(1) y Cu(2) (Cu(1)–N(1): 2.005(2) Å; Cu(1)–N(2): 2.020(2) Å; Cu(1)–N(3): 2.018(2) Å; Cu(1)–N(4): 1.999(3) Å; Cu(1)–N(18): 2.687(3) Å; Cu(1)–N(21): 2.656(3) Å; Cu(2)–N(5): 1.996(3) Å; Cu(2)–N(6): 2.017(2) Å; Cu(2)–N(7): 2.014(3) Å; Cu(2)–N(8): 1.994(3) Å; Cu(2)–N(13): 2.777(3) Å; Cu(2)–N(22): 2.649(3) Å).

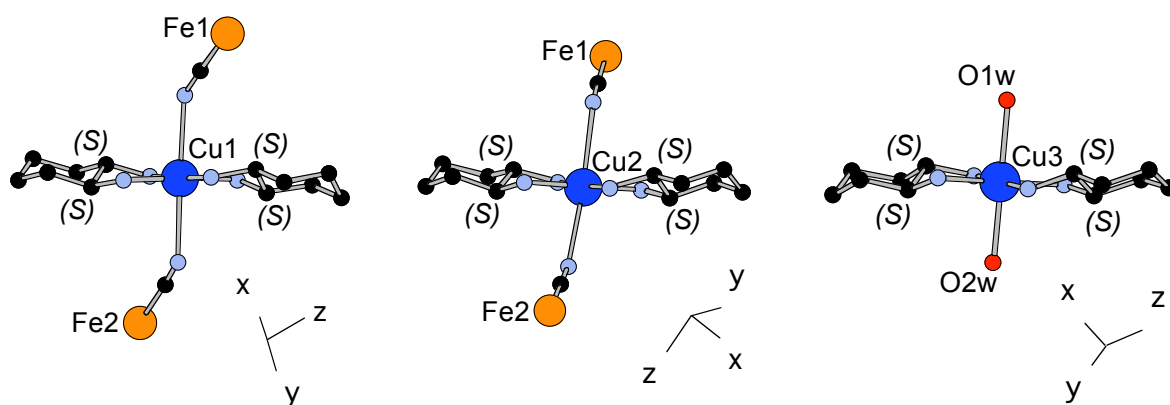
Los ángulos Cu–N–C de las cadenas, al igual que ocurría en **(5)**, se alejan considerablemente de la linealidad (132.7(2)–121.8(2)°).

La alternancia de los fragmentos  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  y  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})_2]^{2+}$  da lugar a un polímero con carga negativa. Esta carga se encuentra compensada por cationes  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  aislados entre las cadenas. Existe uno de estos cationes por cada dos aniones  $\{[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]\}^-$  del polímero, necesariamente. Conviene advertir que, mientras que en **(5)** los cationes aislados eran cuadradoplanos, en **(6)** los Cu(3) presentan entornos octaédricos elongados con los ligandos diamino en el plano ecuatorial y dos moléculas de agua en *trans* (Cu(3)–N(9): 2.007(3) Å; Cu(3)–N(10): 2.023(2) Å; Cu(3)–N(11): 2.023(2) Å; Cu(3)–N(12): 2.026(3) Å; Cu(3)–O1w: 2.500(3) Å; Cu(3)–O2w: 2.474(3) Å). La mínima distancia Cu(3)⋯N([Fe(CN)<sub>6</sub>]) en este compuesto es de 4.080 Å (Cu(3)⋯N(20)).

Todos los anillos de ciclohexano adoptan conformaciones de silla con los grupos amino en posiciones ecuatoriales (Figura 1.3.23), de acuerdo con lo observado anteriormente en el precursor  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})](\text{NO}_3)_2$  (Figura 1.3.2) y en los compuestos de Ni<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub> obtenidos a partir de la *trans*-ciclohexano-1,2-diamina y de sus enantiómeros (**(1)**, **(3)** y **(4)**). En **(6)** todos los anillos quelato presentan la conformación δ, mientras que en **(7)** las conformaciones deben ser λ.

La mínima distancia intermetálica entre las cadenas es de 5.951 Å en el plano *ac* (Cu(1)⋯Fe(2)) y de 9.543 Å en el plano *bc* (Fe(1)⋯Fe(2)).

Las dos moléculas de agua que coordinan al Cu(3), O1w y O2w, se enlazan además mediante puentes de hidrógeno a cianuros terminales de cadenas vecinas (H(1E)...N(17): 2.25(2) Å; O1w...N(17): 2.939(4) Å; O1w-H(1E)-N(17): 139(3)°; H(1F)...N(19): 2.025(19) Å; O1w...N(19): 2.859(4) Å; O1w-H(1F)-N(19): 166(3)°; H(2E)...N(16): 2.18(2) Å; O2w...N(16): 2.870(4) Å; O2w-H(2E)-N(16): 144(3)°; H(2F)...N(20): 2.20(2) Å; O2w...N(20): 2.948(4) Å; O2w-H(2F)-N(20): 152(3)°). Este entramado de enlaces de hidrógeno, más fuerte que en el compuesto (5), da lugar también a una red bidimensional en (6).



**Figura 1.3.23.** Entornos de coordinación de los iones cobre(II) en el compuesto  $[\text{Cu}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (6).

En la Tabla 1.3.4 figuran las principales distancias y ángulos de los enlaces Fe–C–N–Cu, CH–NH<sub>2</sub>–Cu y H<sub>2</sub>O–Cu del compuesto (6).

Por último, las medidas de Mössbauer muestran la existencia de un solo tipo de hierro en este compuesto (*vide infra*). Esto significa que el Fe(1) y el Fe(2), a pesar de ser diferentes estructuralmente, son idénticos desde el punto de vista químico.



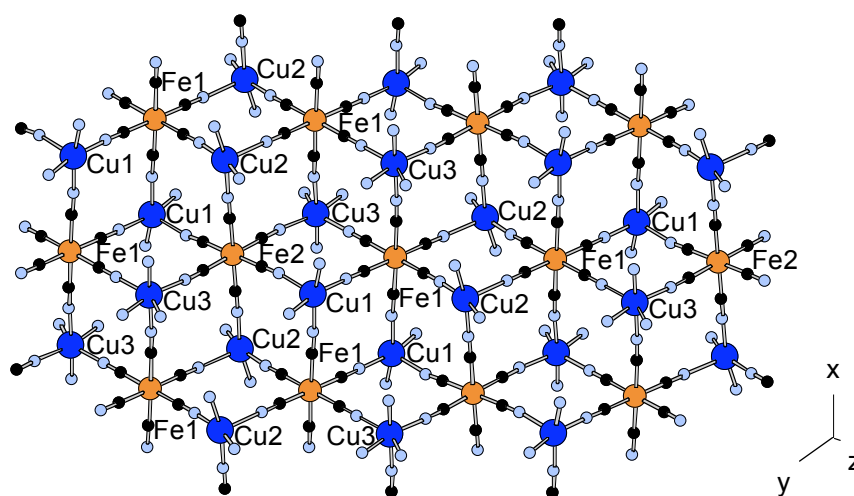
**Tabla 1.3.4.** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados del compuesto  $[\text{Cu}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (**6**) (ax: axial; eq: ecuatorial).

	Fe–C	C≡N	N–Cu	Fe–C–N	C–N–Cu
Fe–C≡N–Cu					
C(H)–N(H <sub>2</sub> )–Cu			N–Cu		
O(H <sub>2</sub> )–Cu			O–Cu		
Fe1–C42–N18–Cu1	1.954(3)	1.140(4)	2.687(3) (ax)	178.1(3)	132.7(2)
Fe2–C45–N21–Cu1	1.948(3)	1.156(4)	2.656(3) (ax)	177.5(2)	129.5(2)
C1–N1–Cu1			2.005(2) (eq)		
C6–N2–Cu1			2.020(2) (eq)		
C7–N3–Cu1			2.018(2) (eq)		
C12–N4–Cu1			1.999(3) (eq)		
Fe1–C37–N13–Cu2	1.943(3)	1.144(4)	2.777(3) (ax)	174.3(3)	125.6(2)
Fe2–C46–N22–Cu2	1.933(3)	1.151(4)	2.649(3) (ax)	176.2(3)	121.8(2)
C13–N5–Cu2			1.996(3) (eq)		
C18–N6–Cu2			2.017(2) (eq)		
C19–N7–Cu2			2.014(3) (eq)		
C24–N8–Cu2			1.994(3) (eq)		
C25–N9–Cu3			2.007(3) (eq)		
C30–N10–Cu3			2.023(2) (eq)		
C31–N11–Cu3			2.023(2) (eq)		
C36–N12–Cu3			2.026(3) (eq)		
O1w–Cu3			2.500(3) (ax)		
O2w–Cu3			2.474(3) (ax)		

El compuesto  $[\text{Cu}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**8**) (Figura 1.3.7) cristaliza en el grupo espacial  $P\bar{1}$ , centrosimétrico. Presenta una estructura laminar tipo  $\text{CdI}_2$ , esto es, un empaquetamiento hexagonal compacto de átomos de cobre (que ocupan las posiciones del haluro en el  $\text{CdI}_2$ ) con átomos de hierro situados en los huecos octaédricos (en las posiciones del cadmio). Cada capa puede verse además como una sucesión de cubanos que comparten caras y que tienen un vértice vacante (Figura 1.3.24).

Esta estructura 2D es similar a la encontrada anteriormente por Thétiot *et al.* en el compuesto  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tn})]_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot \text{KCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (tn = 1,3-diaminopropano).<sup>45</sup>

En las capas existen dos tipos de hierro, Fe(1) y Fe(2). Éstos presentan entornos de coordinación octaédricos regulares con seis cianuros unidos a su vez a seis átomos de cobre (dos Cu(1), dos Cu(2) y dos Cu(3)), de modo que cada fragmento  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  actúa de un modo  $\mu^6$  (Figura 1.3.26). Los iones Fe(2) ocupan un centro de inversión de la estructura.



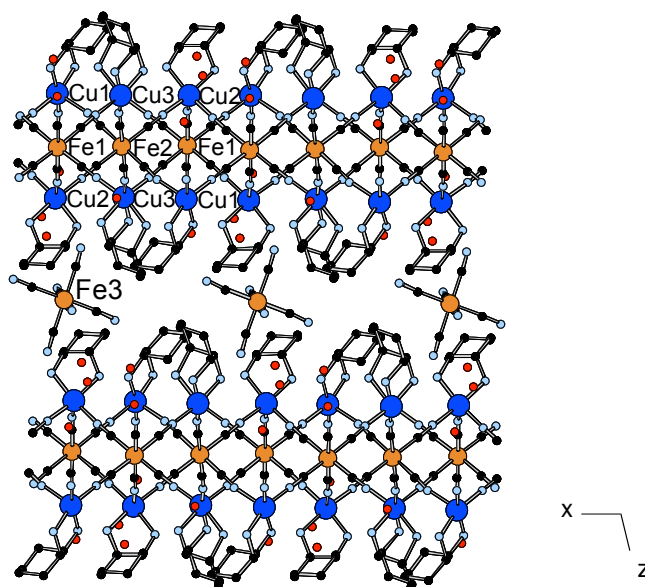
**Figura 1.3.24.** Proyección que muestra una de las capas del compuesto  $[\text{Cu}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**8**). Los centros metálicos describen cubanos con un vértice vacante (los anillos de ciclohexano, los átomos de hidrógeno y las moléculas de agua se han omitido para mayor claridad).

Las capas están cargadas positivamente. Pueden verse como una sucesión de unidades monocatónicas  $\{[\text{Cu}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}^+$ , ya que por cada anión  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  existen dos cationes  $[\text{Cu}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})_2]^{2+}$ . La presencia de aniones  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  aislados entre las capas asegura la electroneutralidad del compuesto. Concretamente, existe un contraión ferricianuro por cada tres unidades  $\{[\text{Cu}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}^+$  de las capas (Figura 1.3.25). Aparece por tanto un tercer tipo de hierro, el Fe(3), que presenta,

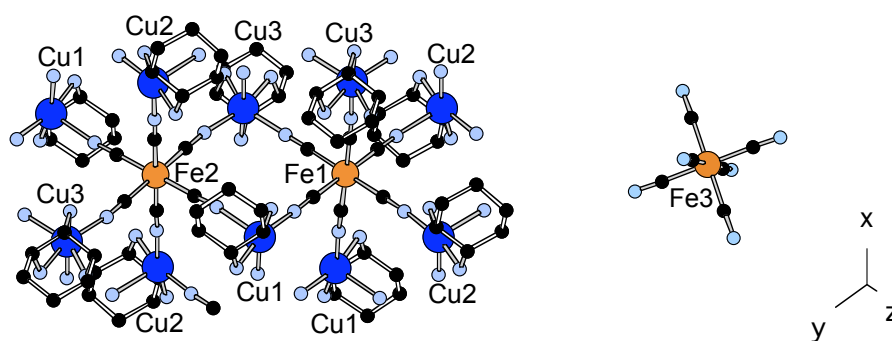
al igual que el Fe(1) y el Fe(2), una esfera de coordinación octaédrica regular (Figura 1.3.26). Los Fe(3) coinciden con centros de inversión de la estructura.

Todos los átomos de hierro de una capa se encuentran en el mismo plano *ab*. Los iones cobre se disponen en planos paralelos a éste, por encima y por debajo de los Fe(1) y los Fe(2), y los anillos de ciclohexano se proyectan hacia el espacio interlaminar, donde se encuentran alineados los Fe(3). La mínima distancia entre Fe(3) es de 12.393 Å en la dirección [1 0 0] y de 12.700 Å en la dirección [0 1 0]. Los ligandos cianuro unidos al Fe(3) no participan en ningún enlace de hidrógeno. La mínima distancia intermetálica entre las capas es de 11.746 Å (Cu(1)⋯Cu(1)). Por último, la mínima distancia Fe(3)⋯Cu es de 6.510 Å (Fe(3)⋯Cu(2)).

Podría decirse que (**8**) es un compuesto con dos componentes: una puramente inorgánica, constituida por iones ferricianuro aislados, y otra de carácter más orgánico formada por las capas bimetálicas y el ligando *cis*-ciclohexano-(1*R*,2*S*)-diamina.

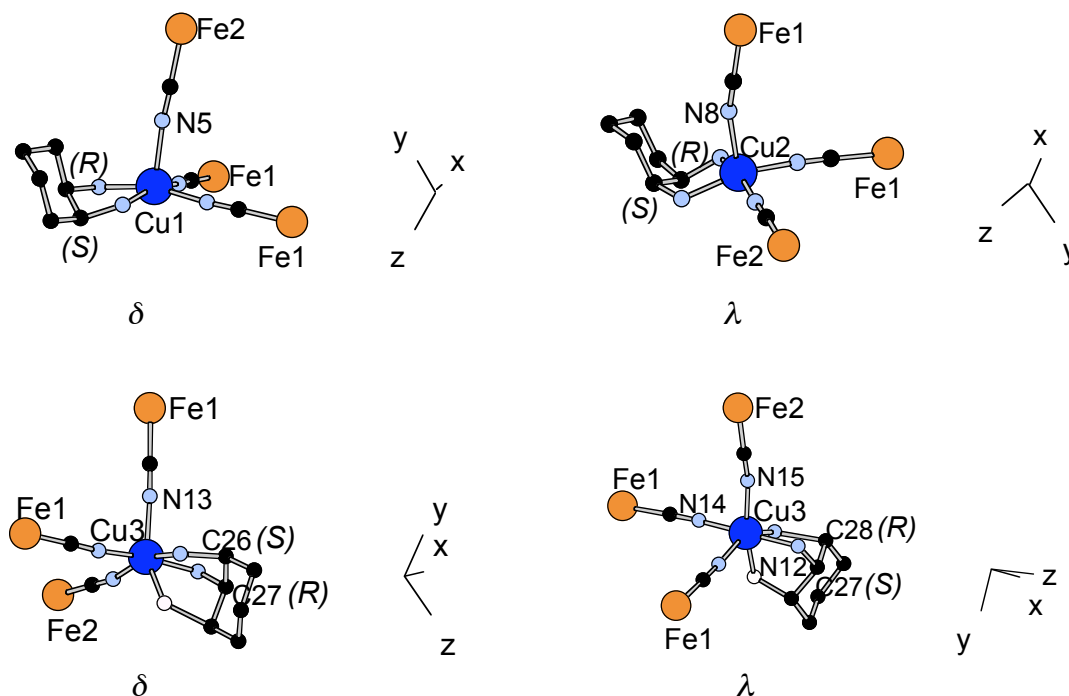


**Figura 1.3.25.** Vista de  $[\text{Cu}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**8**) a lo largo del eje y que muestra el apilamiento de capas bimetálicas y los aniones hexacianoferrato(III) aislados en el espacio interlaminar.



**Figura 1.3.26.** Entornos de coordinación de los átomos de hierro en el compuesto **(8)**.

Los átomos de cobre presentan una geometría de pirámide de base cuadrada, con una diamina y dos cianuros en el plano basal, y un tercer cianuro en la posición apical (Figura 1.3.27). Las distancias Cu–N se encuentran en el intervalo 1.967(2)–2.235(3) Å, y los ángulos Cu–N–C de los enlaces Cu–N≡C se aproximan más a los 180° que los de **(5)** y **(6)** (163.9(2)–177.3(3)°).



**Figura 1.3.27.** Entornos de coordinación de los iones cobre(II) en el compuesto **(8)**. Para el Cu(3) (parte inferior) existen dos posibilidades debido al desorden de la diamina (en blanco, posición no ocupada por un grupo NH<sub>2</sub>).

Todos los anillos de ciclohexano adoptan conformaciones de silla. Por su parte, los anillos quelato del Cu(1) y del Cu(2) presentan las conformaciones  $\delta$  y  $\lambda$ , respectivamente. El ligando diamina del Cu(3) se halla desordenado. Puede ocupar dos posiciones diferentes en la esfera de coordinación del centro metálico, y en cada caso la conformación del anillo quelato resultante es diferente. Cuando los grupos  $\text{NH}_2$  se encuentran unidos a los carbonos C(26) y C(27), resulta una conformación  $\delta$ . Cuando los  $\text{NH}_2$  se unen a los carbonos C(27) y C(28), la conformación es  $\lambda$  (en este caso, la geometría es intermedia entre piramidal de base cuadrada, pc, y bipiramidal trigonal, bpt). El parámetro de Addison  $\tau$  es igual a 0.34,<sup>158</sup> lo que indica una coordinación más cercana a la pc). Puesto que el compuesto (**8**) es aquiral, en la estructura deben existir cantidades iguales de los dos posibles complejos de Cu(3), es decir, cantidades iguales de las conformaciones  $\delta$  y  $\lambda$ .

En la Tabla 1.3.5 aparecen las principales distancias y ángulos de los enlaces Fe–C–N–Cu, y CH–NH<sub>2</sub>–Cu del compuesto (**8**).

**Tabla 1.3.5.** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados del compuesto  $[\text{Cu}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**8**) (ap: apical; bs: basal; a) Conformación  $\delta$  del anillo quelato; b) Conformación  $\lambda$  del anillo quelato y geometría pc; c) Conformación  $\lambda$  del anillo quelato y geometría bpt).

Fe–C≡N–Cu C(H)–N(H <sub>2</sub> )–Cu	Fe–C	C≡N	N–Cu N–Cu	Fe–C–N	C–N–Cu
Fe1–C1–N3–Cu1	1.940(3)	1.135(4)	1.977(2) (bs)	179.8(3)	175.5(2)
Fe1–C3–N4–Cu1	1.933(3)	1.132(4)	1.987(2) (bs)	179.0(3)	176.5(3)
Fe2–C7–N5–Cu1	1.943(3)	1.139(4)	2.209(3) (ap)	177.9(3)	169.0(3)
C14–N1–Cu1			2.012(3) (bs)		
C15–N2–Cu1			2.024(2) (bs)		
Fe1–C4–N8–Cu2	1.941(3)	1.136(4)	2.235(3) (ap)	179.5(3)	163.9(2)
Fe1–C6–N10–Cu2	1.931(3)	1.135(4)	1.971(3) (bs)	177.4(3)	175.6(3)
Fe2–C8–N9–Cu2	1.939(3)	1.134(4)	1.981(2) (bs)	177.8(3)	177.3(3)
C20–N6–Cu2			2.017(2) (bs)		

---

C21–N7–Cu2			2.004(3) (bs)		
Fe1–C2–N13–Cu3	1.933(3)	1.133(4)	2.111(3) (ap <sup>a</sup> /bs <sup>b,c</sup> )	179.9(4)	176.8(3)
Fe1–C5–N14–Cu3	1.930(3)	1.135(4)	1.967(2) (ap <sup>c</sup> /bs <sup>a,b</sup> )	177.3(3)	175.1(3)
Fe2–C9–N15–Cu3	1.930(3)	1.141(4)	2.024(3) (ap <sup>b</sup> /bs <sup>a,c</sup> )	179.0(3)	168.4(3)
C26–N11–Cu3			2.021(4) (bs <sup>a</sup> )		
C27–N12–Cu3			2.007(3) (ap <sup>c</sup> /bs <sup>a,b</sup> )		
C28–N11'–Cu3			2.031(7) (bs <sup>b,c</sup> )		

---

Aunque se obtuvieron cristales de los productos  $[Cu(trans-(1S,2S)-chxn)]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$  (**9**) y  $[Cu(trans-(1R,2R)-chxn)]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$  (**10**) (Figura 1.3.7), la calidad de los mismos fue insuficiente para medir las estructuras. Únicamente se pudieron determinar las dimensiones de la celda unidad de (**9**):  $a = 12.98 \text{ \AA}$ ;  $b = 7.21 \text{ \AA}$ ;  $c = 16.69 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ;  $\beta = 99.63^\circ$ ;  $\gamma = 90^\circ$ . De esto se deduce que el compuesto cristaliza en el sistema cristalino monoclinico. (**10**), su imagen especular, debe ser isoestructural. Desafortunadamente, no se obtuvo suficiente cantidad de cristales para realizar RX de polvo.

### 3.7. Dicroísmo circular de los compuestos obtenidos

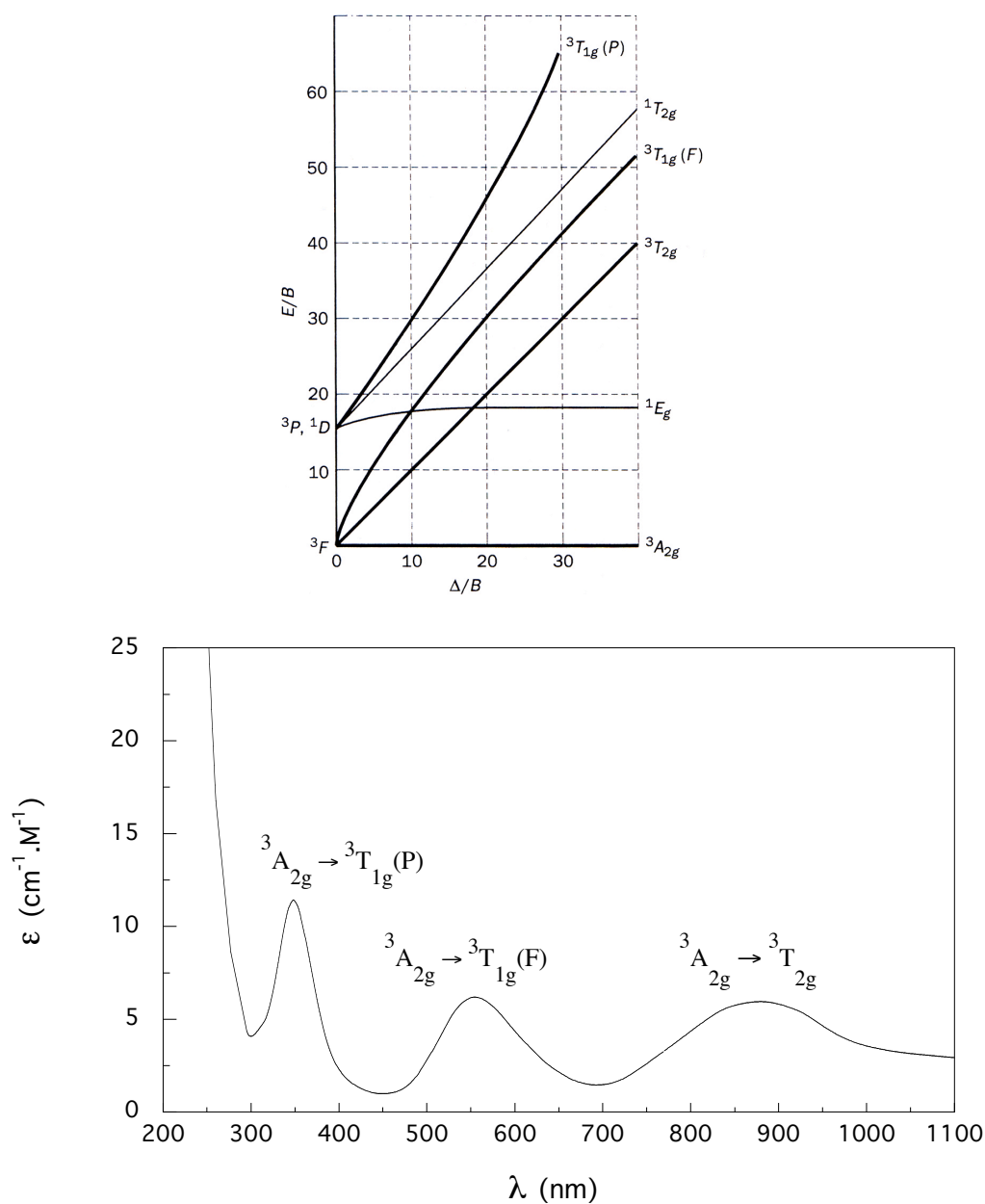
De los compuestos obtenidos en este trabajo, presentan interés desde el punto de vista de las propiedades ópticas aquellos que son quirales, esto es, los que contienen los ligandos asimétricos *trans*-ciclohexano-(1*S*,2*S*)- y *trans*-ciclohexano-(1*R*,2*R*)-diamina. Las transiciones electrónicas entre niveles energéticos de las diaminas, al ser éstas quirales, deben presentar una actividad óptica muy intensa. Sin embargo, en la región espectral en la que normalmente se mide el dicroísmo circular (800–200 nm) sólo es posible observar la cola de la banda de absorción menos energética, en torno a los 230 nm. En esta región absorben los cromóforos Ni<sup>II</sup>N<sub>6</sub> y Cu<sup>II</sup>N<sub>6</sub>, de modo que la mayor parte de las bandas dicroicas que se observan en los compuestos obtenidos corresponden a transiciones electrónicas d–d. La actividad óptica de estas transiciones es debida a los efectos conformacional y vecinal (*vide* Anexo 1). Los carbonos asimétricos *S,S* y *R,R* de los ligandos pueden transmitir asimetría a los cromóforos Ni<sup>II</sup>N<sub>6</sub> y Cu<sup>II</sup>N<sub>6</sub> a través de los enlaces C–N–M y a través del espacio. Además, como se vio en la caracterización estructural, las diaminas forman anillos quelato pentagonales no planos al coordinar al níquel y al cobre. Dos conformaciones de estos anillos,  $\delta$  y  $\lambda$ , son posibles. En este caso la asimetría vecinal y la conformacional son insolubles, y la primera determina la segunda. La conformación  $\delta$  es inherente a la *trans*-ciclohexano-(1*S*,2*S*)-diamina y la  $\lambda$  a la *trans*-ciclohexano-(1*R*,2*R*)-diamina.<sup>109</sup> Es de esperar que la contribución conformacional a la actividad óptica de las transiciones d–d sea mayor que la vecinal, aunque es la suma de ambas la que se manifiesta en los espectros de DC.

### 3.8. Absorción electrónica y dicroísmo circular de los compuestos del tipo Ni<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>

De los compuestos del tipo Ni<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub> obtenidos, el [Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**3**) y el [Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**4**) son particularmente interesantes desde el punto de vista de las propiedades ópticas debido a su quiralidad. Como se vio en la caracterización estructural, los iones níquel(II) en estos productos presentan entornos de coordinación octaédricos con dos ligandos cianuro en *trans* y dos ligandos diamino en el plano ecuatorial. Para comprender mejor el dicroísmo circular del cromóforo Ni<sup>II</sup>N<sub>6</sub> en (**3**) y (**4**) se tomaron como referencia los precursores [Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y [Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, en los cuales la simetría del centro metálico es la misma.

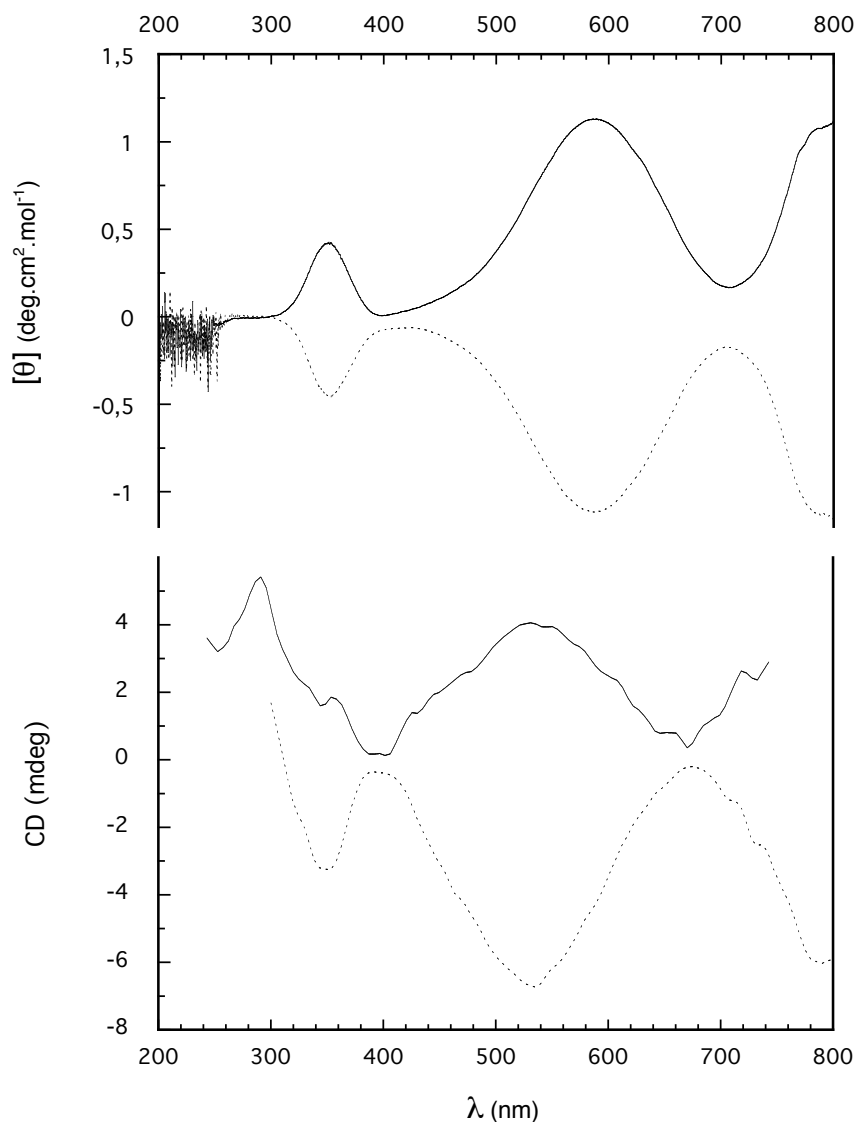
Los espectros de absorción de [Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y [Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> son idénticos. Presentan las tres bandas d-d características de un ion de configuración electrónica d<sup>8</sup> como el Ni(II) en un campo octaédrico débil (Figura 1.3.28). Dichas bandas aparecen a 880 (<sup>3</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>2g</sub>), 555 (<sup>3</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(F)) y 348 (<sup>3</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(P)) nm, energías algo menores que en el complejo trisdiamino [Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> descrito en la bibliografía,<sup>110</sup> lo que está de acuerdo con la sustitución de una ciclohexanodiamina por ligandos de campo más débil como son dos moléculas de agua. A partir de los datos experimentales pueden calcularse los siguientes parámetros del campo cristalino para los precursores bisdiamino: Δ = 11360 cm<sup>-1</sup> y B = 840 cm<sup>-1</sup> (Δ / B = 13.5). Por debajo de los 300 nm comienza a observarse una banda intensa del ligando.





**Figura 1.3.28.** Parte del diagrama de Tanabe-Sugano para los complejos octaédricos del ion Ni(II) ( $d^8$ ) (parte superior), y espectro de absorción del compuesto  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  (parte inferior).

Las curvas de dicroísmo circular de  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  y  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  son especulares, como cabe esperar para los compuestos enantioméricos. Presentan tres bandas que se corresponden con las tres transiciones d-d observadas en las medidas de absorción (Figura 1.3.29). El grado de dicroísmo no es el



**Figura 1.3.29.** Dicroísmo circular de  $[\text{Ni}(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  y  $[\text{Ni}(\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  (parte superior), y de **(3)** y **(4)** (parte inferior). Los compuestos *S,S* (línea discontinua) presentan efectos Cotton negativos en todos los casos, mientras que los *R,R* (línea continua) muestran siempre efectos Cotton positivos.

mismo en los tres casos, lo que puede explicarse a partir de las reglas de selección del dipolo magnético.<sup>110</sup> La banda menos energética ( $\lambda_{\text{max}} > 800$  nm), debida a la transición  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ , está permitida y sería la más intensa de las tres. La intermedia ( $\lambda_{\text{max}} = 588$  nm;  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ ) no está permitida en un entorno octaédrico puro, pero sí en un entorno algo menos simétrico (la simetría de este complejo bisquelato es en realidad

$C_2$ )<sup>111</sup>, de ahí que sea también bastante intensa. La banda más energética ( $\lambda_{\max} = 353$  nm;  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ ) está magnéticamente prohibida y exhibe un dicroísmo muy débil.

Al igual que ocurría con los precursores, los compuestos  $[Ni(trans-(1S,2S)-chxn)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O$  (**3**) y  $[Ni(trans-(1R,2R)-chxn)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O$  (**4**) exhiben efectos Cotton contrarios (Figura 1.3.29). Presentan también tres bandas dicroicas en el visible. Las menos energéticas, con  $\lambda_{\max} > 800$  nm y  $\lambda_{\max} = 535$  nm, son atribuibles a las mismas transiciones d-d que en los precursores ( ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$  y  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ , respectivamente). La sustitución de dos moléculas de agua por dos cianuros conlleva un aumento del campo de los ligandos, lo que explica el desplazamiento de las bandas hacia energías mayores. La señal más energética de las tres, cuyo comportamiento se desvía algo del encontrado en el precursor, podría estar formada por la superposición de la banda d-d  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  y una banda de transferencia de carga (TC) ópticamente activa.

En la Tabla 1.3.6 figura la  $\lambda_{\max}$  de las bandas de absorción y de DC de los compuestos descritos en este apartado.

**Tabla 1.3.6.**  $\lambda_{\max}$  de absorción y de DC para los productos descritos [a) Las absorbancias de (**3**) y (**4**) se midieron simultáneamente al DC; b) Banda muy intensa de TC del  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ; c) No observadas].

Compuesto	Color	Espectro electrónico <sup>a</sup> $\lambda_{\max}$ (nm)	Dicroísmo circular $\lambda_{\max}$ (nm)
$[Ni(\delta\delta-trans-(1S,2S)-chxn)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$ / $[Ni(\lambda\lambda-trans-(1R,2R)-chxn)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$	azul	880	> 800
		555	588
		348	353 / 351
		> 800	> 800
$[Ni(\delta\delta-trans-(1S,2S)-chxn)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O$ ( <b>3</b> ) / $[Ni(\lambda\lambda-trans-(1R,2R)-chxn)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O$ ( <b>4</b> )	marrón	<i>c</i>	535
		406 <sup>b</sup>	
		<i>c</i>	350 / 354

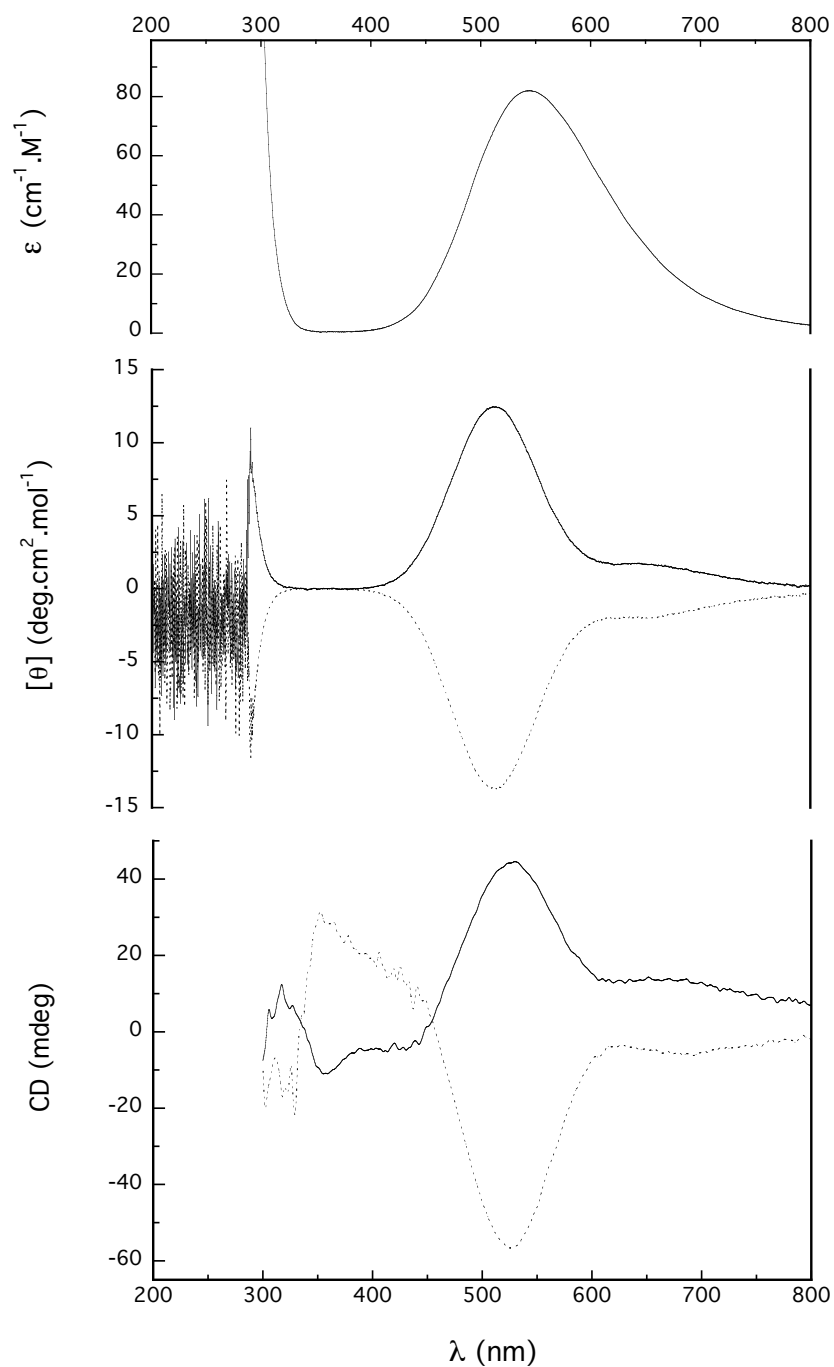
### 3.9. Absorción electrónica y dicroísmo circular de los compuestos del tipo $\text{Cu}_3\text{Fe}_2$

De los compuestos del tipo  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2$  obtenidos, los pares enantioméricos  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (**6**) /  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (**7**) y  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**9**) /  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**10**) son quirales y presentan actividad óptica. Ésta puede discutirse principalmente en términos de la estructura electrónica del Cu(II). Como se vio en la caracterización estructural, los iones cobre en (**6**) y (**7**) presentan entornos de coordinación octaédricos elongados (4 + 2) debido a la distorsión Jahn-Teller, con dos diaminas en el plano ecuatorial y dos cianuros o dos moléculas de agua débilmente unidos en las posiciones axiales. En los precursores  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  la geometría en torno al cobre debe ser la misma que en el complejo racémico  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2]$  obtenido por Pariya *et al.*, esto es, octaédrica distorsionada (4 + 2) también.<sup>97</sup> Así pues, estos compuestos podrían servir de referencia para comprender el dicroísmo circular del cromóforo  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_6$  o  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4\text{O}_2$  en (**6**) y (**7**). Por otra parte, no se conoce la estructura de los compuestos (**9**) y (**10**), por lo que tampoco se conoce la geometría de los iones cobre en los mismos. No obstante, es de esperar que ésta sea del mismo tipo que la encontrada en el compuesto (**8**)  $[\text{Cu}(\textit{cis}\text{-}(1R,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (índice de coordinación 5; bipiramidal trigonal o piramidal de base cuadrada). Asumiendo este hecho, las propiedades ópticas de (**9**) y (**10**) se podrían comparar con las de dos complejos de índice de coordinación 5 que contuvieran  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})]^{2+}$  y  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})]^{2+}$ .

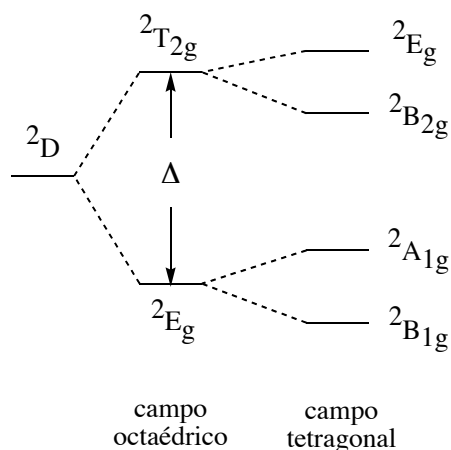
Los precursores  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  dan lugar al mismo espectro de absorción. Éste presenta una banda asimétrica con  $\lambda_{\text{max}} = 544 \text{ nm}$  atribuible a la transición entre los niveles electrónicos  ${}^2\text{E}_g$  y  ${}^2\text{T}_{2g}$  del Cu(II), ion con la configuración electrónica  $d^9$ , en un campo octaédrico (Figura

1.3.30). El aspecto de esta señal es muy similar al de otros complejos de cobre(II) con entornos de coordinación octaédricos distorsionados, como el  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2]$  o el  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-chxn})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ .<sup>97</sup> El valor del parámetro  $\Delta$  del campo cristalino es de aproximadamente  $18000\text{ cm}^{-1}$ . Por debajo de los 336 nm comienza a observarse una señal muy intensa resultado de la superposición de bandas de transferencia de carga y de transiciones internas del ligando.

Los espectros de dicroísmo circular de estos productos muestran tres señales (Figura 1.3.30). La menos energética aparece prácticamente como un hombro de la banda central, considerablemente más intensa y con  $\lambda_{\text{max}} = 527\text{ nm}$ . Como consecuencia del efecto Jahn-Teller, la simetría del campo cristalino en los complejos distorsionados tetragonalmente no es exactamente  $O_h$ , sino  $D_{4h}$ . En un campo de ligandos  $D_{4h}$  el nivel electrónico  ${}^2E_g$  se desdobra en dos componentes y el  ${}^2T_{2g}$  en otros dos componentes (Figura 1.3.31). Así, mientras que en un complejo octaédrico sólo es posible una transición electrónica, en un complejo octaédrico elongado ( $4 + 2$ ) pueden tener lugar dos transiciones,  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$  y  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ , cerca de la frecuencia esperada para el complejo octaédrico, y otra transición,  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ , a menor energía.<sup>112</sup> De hecho, la anchura y asimetría de la banda d-d en el espectro de absorción es consecuencia de la superposición de las dos bandas más energéticas. Estas bandas son ópticamente activas y sí se observan claramente separadas en el espectro de dicroísmo circular. La banda menos energética corresponde a la transición  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ , y la central a la transición  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ . La primera, débilmente dicroica, debe de estar magnéticamente prohibida. Por último, la banda más energética de las tres, cuya cola se extiende hasta los 333 nm, coincide con la banda más energética del espectro electrónico y es atribuible a la transferencia de carga y a transiciones electrónicas del ligando.



**Figura 1.3.30.** Espectro de absorción (parte superior) y dicroísmo circular (centro) de  $[\text{Cu}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Parte inferior: dicroísmo circular de  $[\text{Cu}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (**6**) y  $[\text{Cu}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (**7**). Los compuestos enantiopuros *S,S* (línea discontinua) y *R,R* (línea continua) dan lugar a efectos Cotton opuestos.



**Figura 1.3.31.** Niveles electrónicos de más baja energía para un ion  $d^9$  en un campo octaédrico y en un campo tetragonal (octaédrico elongado según el eje  $z$ ).

Las curvas de DC de los productos **(6)** y **(7)** constan de cuatro señales (Figura 1.3.30). Las dos menos energéticas coinciden con las bandas  $d-d$  que se observan en  $[\text{Cu}(\textit{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\textit{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , y por tanto son atribuibles a las transiciones  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$  y  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$  del cobre(II) en un campo de ligandos tetragonal. La tercera señal, sin embargo, no posee equivalente en el espectro de los precursores. Presenta un máximo a 352 nm y un hombro a frecuencias menores. En el espectro de absorción de **(6)** y **(7)** destaca una banda muy intensa que se extiende hasta los 480 nm, con  $\lambda_{\text{max}} = 432$  nm y un hombro a más bajas energías que acaba solapándose con la banda más energética también presente en los precursores. El origen de la señal dicroica asimétrica de **(6)** y **(7)** podría estar en una transferencia de carga en la que participara el  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , puesto que esta transición no se observa en los complejos  $[\text{Cu}(\textit{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\textit{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Finalmente, por debajo de los 334 nm comienza a observarse una cuarta señal dicroica que coincide con la banda de absorción más energética de los precursores. El que los espectros de DC de **(6)** y **(7)** sean especulares confirma que los productos son enantiómeros.

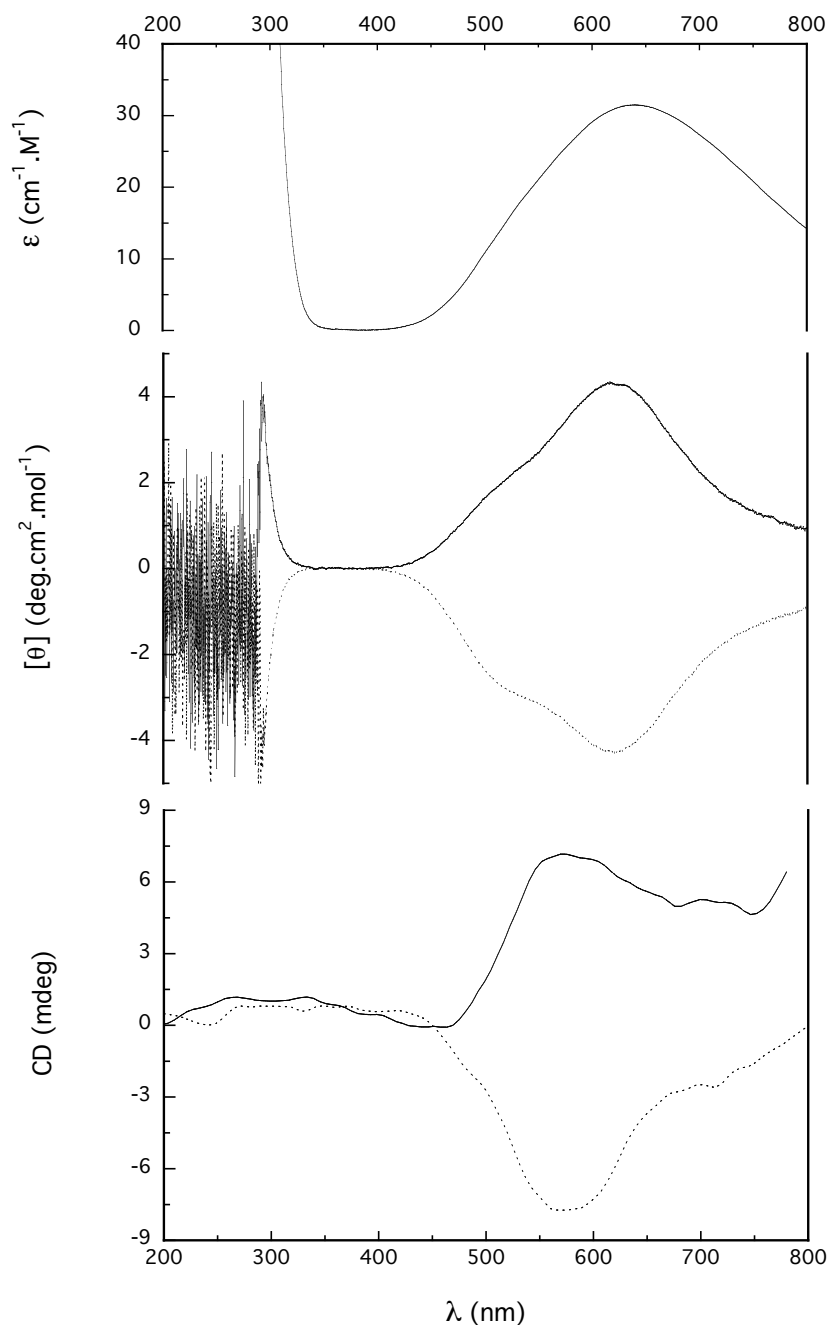
Las disoluciones de las especies  $[\text{Cu}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})]^{2+}$  y  $[\text{Cu}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})]^{2+}$  presentan espectros de absorción iguales. En la región del visible se observa una banda asimétrica ancha con  $\lambda_{\text{max}} = 637 \text{ nm}$  (Figura 1.3.32). Los espectros electrónicos de los complejos de cobre(II) con geometría bipiramidal trigonal presentan típicamente una señal con un hombro a mayor frecuencia, mientras que los complejos tetragonales exhiben una banda ancha principal con un hombro a energías más bajas. El compuesto  $[\text{Cu}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})(\text{pmdt})](\text{ClO}_4)_2$  (pmdt: *N,N,N',N'',N''*-pentametildietilentriamina), por ejemplo, posee un cromóforo  $\text{CuN}_5$  intermedio entre la bipirámide trigonal distorsionada y la pirámide de base cuadrada distorsionada, y sus espectros de absorción y DC en disolución presentan una banda con hombros a ambos lados.<sup>113</sup> Éste podría ser también el caso de las disoluciones de  $[\text{Cu}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})]^{2+}$  y  $[\text{Cu}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})]^{2+}$ , que poseerían un cromóforo  $\text{CuN}_2\text{O}_3$ . Como ocurría en los complejos  $[\text{Cu}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , por debajo de los 344 nm se observa una señal muy intensa resultado de la transferencia de carga y de transiciones electrónicas del ligando.

Las curvas de DC de estas disoluciones muestran dos bandas que se corresponden con las observadas en el espectro de absorción (Figura 1.3.32). La menos energética, con  $\lambda_{\text{max}} = 623 \text{ nm}$ , posee claramente hombros a mayor y menor frecuencia que reforzarían la hipótesis anterior. Cabe tener en cuenta, sin embargo, que en las disoluciones coexisten diversas especies de cobre(II) y que todas ellas podrían contribuir a los espectros de absorción y DC que observamos.

Los compuestos  $[\text{Cu}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**9**) y  $[\text{Cu}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**10**), por su parte, exhiben espectros DC consistentes prácticamente en una banda única de  $\lambda_{\text{max}} = 572 \text{ nm}$  con un hombro a menores frecuencias (Figura 1.3.32). Estas características apuntan hacia una geometría tetragonal del cobre(II), que podría ser piramidal de base cuadrada. A mayores energías, por debajo de los 451 nm, se observan lo que podrían ser bandas dicróicas de transferencia de carga



como la que aparecía en (6) y (7). La causa de su baja intensidad quizás sea la preparación de las pastillas de KBr con menos producto (aunque igual concentración) que en el caso de (6) y (7).



**Figura 1.3.32.** Espectro de absorción (parte superior) y dicroísmo circular (centro) de disoluciones con  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})]^{2+}$  y  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})]^{2+}$ . En la parte inferior, dicroísmo circular de (9) y (10). Los compuestos enantiopuros *S,S* (línea discontinua) y *R,R* (línea continua) dan lugar a efectos Cotton contrarios.

Si se comparan las curvas de dicroísmo circular de las disoluciones de  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})]^{2+}$  y  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})]^{2+}$  con las de  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , y las de (9) y (10) con las de (6) y (7), las bandas asociadas a las transiciones d–d son considerablemente más débiles en los productos en los que el cobre(II) está coordinado por una sola diamina. Independientemente de la simetría de los cromóforos, las contribuciones conformacionales de los anillos quelato (y vecinales de los carbonos asimétricos, aunque menos importantes) a la intensidad de las bandas d–d son aditivas. Esto explica en gran medida que los compuestos con dos ligandos ciclohexano-1,2-diamina presenten señales más dicroicas que los que sólo poseen uno.

En la Tabla 1.3.7 figura la  $\lambda_{\text{max}}$  de las bandas de absorción y de DC de los compuestos comentados en este apartado.

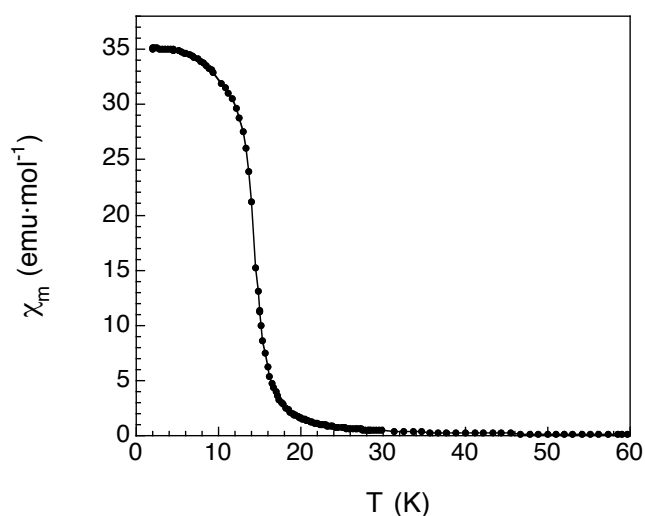
**Tabla 1.3.7.**  $\lambda_{\text{max}}$  de absorción y de DC para los productos descritos [a) Las absorbancias de (6), (7), (9) y (10) se midieron simultáneamente al DC; b) Bandas con un hombro a más baja energía; c) Bandas con un hombro a más alta energía; d) Intervalo de la banda; X:  $\text{NO}_3$  o  $\text{H}_2\text{O}$ ].

Compuesto	Color	Espectro electrónico <sup>a</sup> $\lambda_{\text{max}}$ (nm)	Dicroísmo circular $\lambda_{\text{max}}$ (nm)
$[\text{Cu}(\delta\delta\text{-}\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ / $[\text{Cu}(\lambda\lambda\text{-}\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	morado	544 < 336	513 / 512 <sup>b</sup> < 333
$[\text{Cu}(\delta\delta\text{-}\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (6) / $[\text{Cu}(\lambda\lambda\text{-}\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (7)	marrón	597 432 <sup>c</sup> < 370	527 / 526 <sup>b</sup> 355 / 352 <sup>b</sup> < 334
$[\text{Cu}(\delta\text{-}\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})\text{X}_3]$ / $[\text{Cu}(\lambda\text{-}\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})\text{X}_3]$ ( $\text{CuN}_2\text{O}_3$ )	azul	637 < 344	623 / 619 <sup>b,c</sup> < 339
$[\text{Cu}(\delta\text{-}\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (9) / $[\text{Cu}(\lambda\text{-}\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (10)	verde	597 448 319 < 275	572 / 574 <sup>b</sup> 366–451 <sup>d</sup> 214–366 <sup>d</sup>

### 3.10. Caracterización magnética de los compuestos del tipo $\text{Ni}_3\text{Fe}_2$ (1), (3) y (4)

Los compuestos enantiopuros  $[\text{Ni}(\text{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3) y  $[\text{Ni}(\text{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (4) presentan el mismo comportamiento magnético que el racémico  $[\text{Ni}(\text{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})(\text{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1). Por tanto, las propiedades de (1) que se describirán a continuación son extensivas a los compuestos (3) y (4), y viceversa.

Se midió la susceptibilidad magnética de una muestra policristalina de (1) entre 2 y 300 K en un campo de 1000 G.  $\chi_m$  muestra una subida abrupta por debajo de 18 K y tiende a la saturación por debajo de 10 K, alcanzando un valor de  $35.1 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$  a 2 K (Figura 1.3.33).



**Figura 1.3.33.** Variación térmica de la susceptibilidad magnética de  $[\text{Ni}(\text{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})(\text{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) a 1000 G.

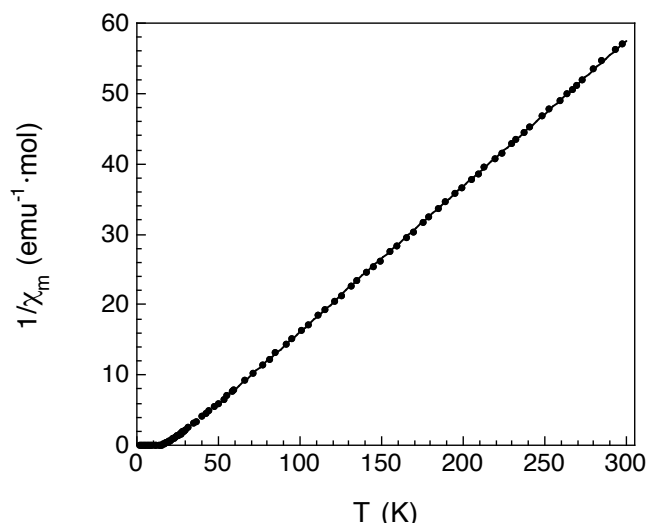
En la Figura anterior se representa la variación de la magnetización del compuesto (dividida por el campo aplicado,  $H = 1000 \text{ G}$ ) en función de la temperatura. A altas temperaturas, en la región paramagnética, los momentos magnéticos están correlacionados,

pero sólo a corto alcance. La magnetización es, por lo tanto, pequeña. Al disminuir la temperatura, disminuye la energía térmica y aumenta entonces la longitud de correlación entre los momentos magnéticos. Al estar estos momentos magnéticos acoplados ferromagnéticamente, el aumento de la longitud de correlación se traduce en un aumento de la magnetización. Cuando todos los momentos magnéticos del sólido están correlacionados (longitud de correlación infinita), se produce la transición magnética hacia un estado ordenado (ferromagnético, en este caso). Esta transición tiene lugar a una temperatura dada que se denomina temperatura de Curie ( $T_c$ ). En nuestro caso corresponde a la temperatura donde la magnetización muestra la máxima pendiente (alrededor de 16 K). Por debajo de esta temperatura (en el estado ordenado) se forman dominios magnéticos, esto es, regiones del sólido con todos los momentos orientados en la misma dirección. Al disminuir más la temperatura, los dominios cuyos momentos están orientados paralelamente al campo magnético aplicado aumentan a expensas de aquéllos que tienen otras orientaciones, de manera que a muy bajas temperaturas sólo existe un monodominio. En este momento la magnetización satura.

En la región paramagnética,  $\chi$  obedece la Ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{o} \quad \frac{1}{\chi} = \frac{1}{C}T - \frac{\theta}{C} \quad [2] \quad ,$$

donde  $T$  es la temperatura,  $C$  la constante de Curie y  $\theta$  la constante de Weiss, que es una medida de las interacciones entre los momentos magnéticos del compuesto (Figura 1.3.34). El ajuste de la inversa de la susceptibilidad molar  $\chi_m$  a la ecuación [2] en el intervalo 50–300 K permite determinar las constantes experimentales  $C = 4.8 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $\theta = 21.7 \text{ K}$ .



**Figura 1.3.34.** Dependencia térmica de la susceptibilidad molar recíproca del compuesto  $[\text{Ni}(\text{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})(\text{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**). La línea recta representa el ajuste a la Ley de Curie-Weiss en el intervalo 50–300 K.

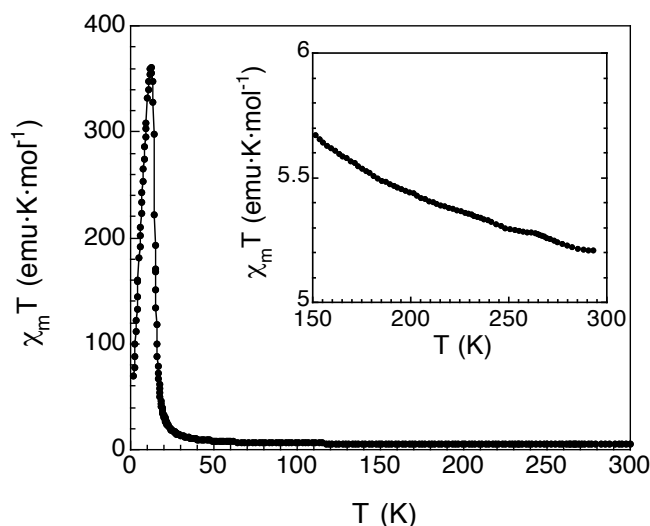
Paralelamente, puede calcularse un valor teórico de  $C$  para un sistema de espines independientes sumando las contribuciones individuales de los distintos centros magnéticos  $i$ , que vienen dadas por la expresión:

$$C = \frac{N\beta^2}{3k} \sum_i g_i^2 S_i(S_i + 1) = \sum_i \frac{g_i^2}{8} S_i(S_i + 1) \quad [3] \quad ,$$

donde  $N$  es el número de Avogadro,  $\beta$  el magnetón de Bohr y  $k$  la constante de Boltzmann (de manera que la relación  $N\beta^2/3k$  es igual a  $1/8$ ).  $S_i$  y  $g_i$  son, respectivamente, los espines electrónicos y los factores de Landé de los centros  $i$ . En el compuesto (**1**), formado por tres  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S = 1$ ;  $g = 2.15$ )<sup>146</sup> y dos  $\text{Fe}^{3+}$  de bajo espín ( $S = 1/2$ ;  $g = 2.7$ )<sup>147,148</sup>, la constante de Curie determinada experimentalmente a partir de la Ley de Curie-Weiss está de acuerdo con la esperada ( $4.8 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). El valor experimental de la constante de Weiss, por su parte, confirma la existencia de interacciones ferromagnéticas, ya que  $\theta > 0$ . El  $\text{Ni}^{2+}$  posee dos electrones desapareados en orbitales de tipo  $e_g$ , mientras que el  $\text{Fe}^{3+}$  de bajo espín posee un electrón desapareado en un orbital  $t_{2g}$ . Los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  son ortogonales. De

acuerdo con las reglas de Goodenough-Kanamori,<sup>88</sup> cabe esperar un acoplamiento ferromagnético entre el Ni<sup>2+</sup> y el Fe<sup>3+</sup> (Tabla 1.2.1). Como se vio en la caracterización estructural, los ángulos Ni–N–C(Fe) en **(1)** se alejan considerablemente de la linealidad (122.7(3)–148.3(3)°) y los orbitales magnéticos no son exactamente ortogonales. La concordancia con las reglas de Goodenough-Kanamori pone de manifiesto, por tanto, que el acoplamiento ferromagnético entre Ni(II) y Fe(III) a través de un puente cianuro está favorecido en un amplio intervalo de ángulos de enlace.

En la Figura 1.3.35 se muestra la variación térmica del producto de la susceptibilidad molar por la temperatura.

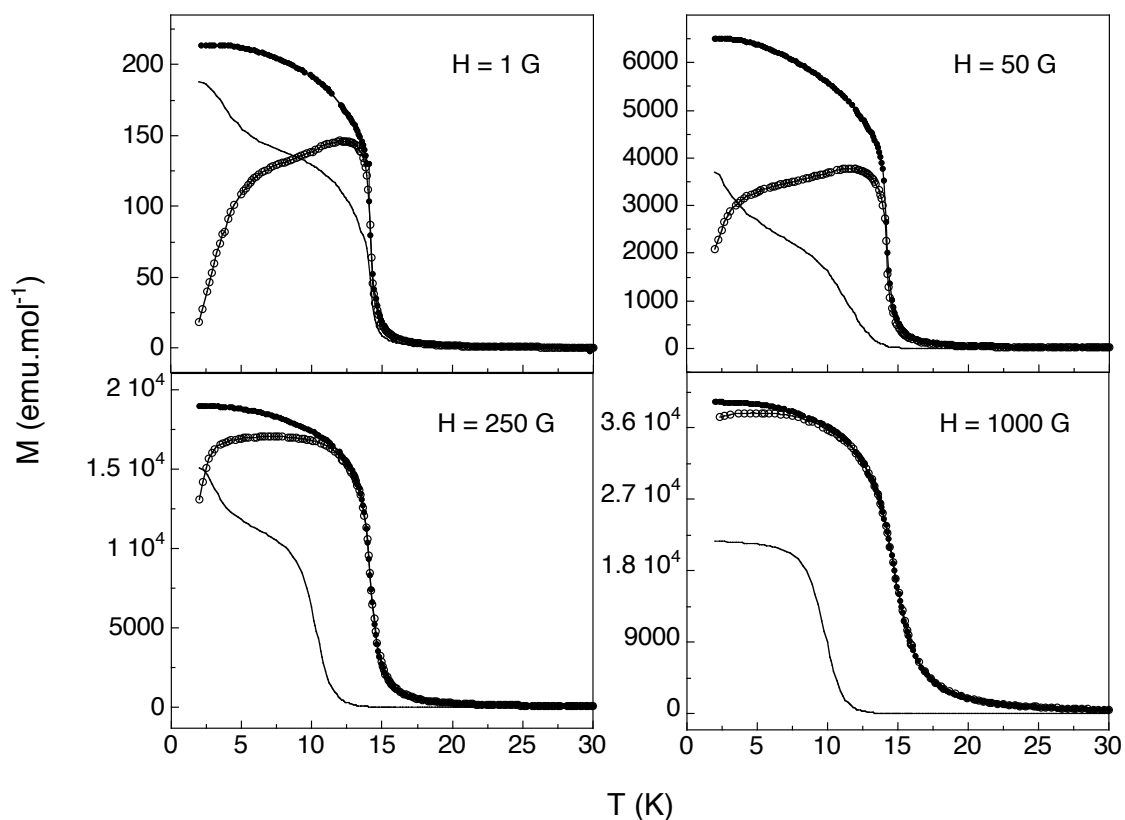


**Figura 1.3.35.** Dependencia del producto  $\chi_m T$  con la temperatura para el compuesto  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**). La ampliación muestra la zona de altas temperaturas.

De acuerdo con la ecuación [2], el valor de este producto a altas temperaturas se corresponde con la constante de Curie. Este valor no se mantiene constante en la región “paramagnética” o “desordenada”, sino que comienza a aumentar ligeramente ya por debajo de 300 K, lo que confirma la interacción ferromagnética Ni-Fe. Finalmente,  $\chi_m T$

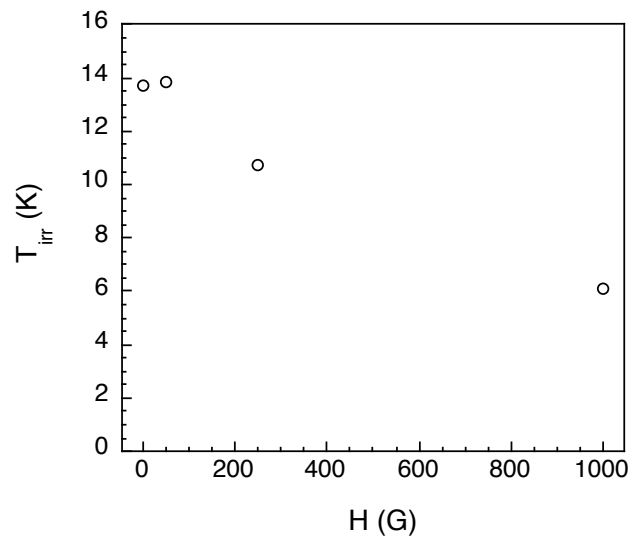
diverge por debajo de 20 K, alcanza un valor máximo de  $361.0 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  en la fase ordenada, y disminuye necesariamente al tender  $T$  a cero.

Para estudiar en detalle la región de la transición magnética, se realizaron medidas de magnetización entre 2 y 30 K a los campos  $H = 1, 50, 250$  y  $1000 \text{ G}$  con la muestra enfriada a campo cero (*zero field cooled*, ZFC) y en presencia de campo (*field cooled*, FC) (Figura 1.3.36). Para ello se anuló el campo remanente a 300 K. A continuación se enfrió la muestra en ausencia de campo. Una vez a 2 K, se aplicó el campo  $H$  y se midió la magnetización ( $M_{\text{ZFC}}$ ) calentando hasta 30 K. La muestra se mantuvo a esta temperatura durante 20 minutos, transcurridos los cuales se aplicó el mismo campo  $H$  y se midió la magnetización ( $M_{\text{FC}}$ ) enfriando hasta 2 K.



**Figura 1.3.36.** Dependencia de la magnetizaciones FC ( $M_{\text{FC}}$ , círculos oscuros), ZFC ( $M_{\text{ZFC}}$ , círculos claros) y remanente ( $M_{\text{rem}}$ , línea continua) con la temperatura a varios campos magnéticos DC (1, 50, 250 y  $1000 \text{ G}$ ) para el compuesto (1).

Por debajo de 16 K,  $M_{FC}$  aumenta de manera abrupta al disminuir la temperatura y satura al continuar enfriando, de acuerdo con el comportamiento observado de  $\chi_m$  frente a  $T$  (Figura 1.3.33). Del máximo en la primera derivada de  $M_{FC}$  respecto a  $T$  a los diferentes campos puede determinarse una temperatura de ordenamiento  $T_c = 14.3 \pm 0.3$  K. En la fase ordenada la curva de  $M_{ZFC}$  depende mucho del campo aplicado. A campos muy pequeños (1 G) presenta un pico redondeado con máximo a 12.4 K, un hombro a más baja temperatura y un descenso acusado a partir de 6 K. Al pasar de 1 a 50 G y de 50 a 250 G, el pico se ensancha y el hombro se desplaza hacia temperaturas menores. Finalmente, las dos características desaparecen a 1000 G. El punto en el que las curvas de ZFC y FC dejan de coincidir, denominado temperatura de irreversibilidad ( $T_{irr}$ ), se desplaza asimismo hacia temperaturas menores al aumentar el campo (Figura 1.3.37).



**Figura 1.3.37.** Variación de la temperatura de irreversibilidad  $T_{irr}$  con el campo de las medidas ZFC y FC.

Aunque la irreversibilidad termomagnética (o, lo que es lo mismo, histéresis magnética entre  $M_{ZFC}$  y  $M_{FC}$ :  $M_{ZFC} \neq M_{FC}$ ) por debajo de una  $T_{irr}$  es una de las señales distintivas de los vidrios de espín y de los superparamagnetos, otros muchos sistemas magnéticos la presentan. Cualquier fase ordenada con un momento magnético neto podría ser irreversible



debido a la formación de dominios magnéticos, siempre que éstos presentaran cierta inercia al movimiento y a la reorientación (*i.e.* siempre que el sistema tuviera una histéresis magnética).<sup>114-117</sup> Durante una medida de magnetización FC, las paredes de dominio se mueven progresivamente en presencia del campo y la magnetización neta aumenta a medida que crecen los dominios con los momentos paralelos a aquél, como ocurre en una medida convencional de  $M$  o  $\chi$  frente a  $T$ . En un proceso de ZFC, sin embargo, no existe un campo que establezca una orientación preferencial y se forman dominios cuyos momentos, distribuidos aleatoriamente, se anulan. No hay magnetización neta. Cuando a continuación se aplica un campo, su energía puede no ser suficiente para mover completamente las paredes de dominio, ya que el sistema se encuentra congelado a 2 K. Consecuentemente,  $M_{ZFC}$  es menor que  $M_{FC}$ . A medida que se calienta, la energía térmica contribuye al desbloqueo de las paredes de dominio y  $M_{ZFC}$  aumenta hasta que, al aproximarse la región paramagnética, desaparece el orden magnético. Cuanto mayor es el campo aplicado, mejor se mueven las paredes de dominio, menor es la diferencia entre  $M_{ZFC}$  y  $M_{FC}$ , y menor la  $T_{irr}$ .

Es interesante hacer notar que la medida de FC a 1 G descarta la existencia de metamagnetismo con un campo crítico muy pequeño, ya que incluso a este campo el sistema muestra las características de un ordenamiento ferromagnético.

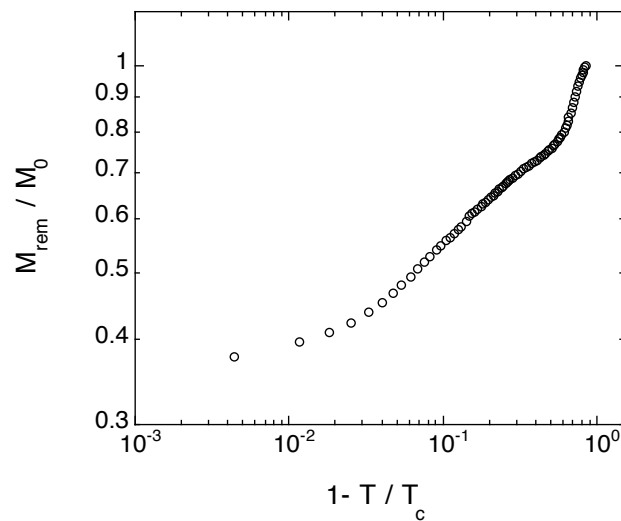
La irreversibilidad entre  $M_{ZFC}$  y  $M_{FC}$  es indicativa de la existencia de una histéresis magnética (de magnetización remanente o espontánea y coercividad, por tanto) en el sistema. Tras cada medida de  $M_{FC}$  se suprimió el campo y se midió la magnetización remanente  $M_{rem}$  de 2 a 30 K (Figura 1.3.36). En ausencia de campo los momentos carecen de una orientación preferencial, se forman dominios y la magnetización disminuye, lo que explica que a 2 K  $M_{rem}$  sea menor que  $M_{FC}$ . En contra de lo que cabría esperar, la magnetización a 2 K disminuye comparativamente mucho más al suprimir el campo de 1000 G que el de 1 G. Este hecho podría ser consecuencia de la relajación de la

magnetización con el tiempo (fenómeno denominado “envejecimiento” o “aging”), ya que llevar un campo a cero requiere tanto más tiempo cuanto mayor es el campo. Al calentar,  $M_{\text{rem}}$  disminuye como consecuencia del envejecimiento y del aumento de la energía térmica, que favorece la orientación aleatoria de los dominios magnéticos. Tras los procesos de FC a 1, 50 y 250 G,  $M_{\text{rem}}$  cae a medida que  $M_{\text{ZFC}}$  aumenta de forma acusada, disminuye gradualmente en la región del hombro y el máximo en  $M_{\text{ZFC}}$ , tiende a cero de manera abrupta a partir de  $T_{\text{irr}}$  y finalmente se anula al alcanzar la región paramagnética. Existen, pues, dos fenómenos de relajación. Tras el FC a 1000 G, sin embargo, la magnetización se encuentra saturada y  $M_{\text{rem}}$  se mantiene prácticamente constante hasta  $T_{\text{irr}}$ . Por debajo de esta temperatura cae de manera abrupta y se anula. En este caso se observa solamente un fenómeno de relajación. Cuanto mayor es el campo aplicado durante el FC, antes se anula  $M_{\text{rem}}$ ; es decir, más rápidamente relaja la magnetización, lo que podría deberse también al proceso de envejecimiento. Del segundo punto de inflexión en la curva de  $M_{\text{rem}}$  frente a  $T$  a 1 G se obtiene una  $T_c = 14.0$  K, temperatura de ordenamiento que está de acuerdo con la calculada anteriormente a partir de las curvas de FC a los diferentes campos.

Con el fin de comprender la naturaleza de la transición a la fase ordenada, se determinó el exponente crítico de la magnetización,  $\beta$ , a partir de los datos de  $M_{\text{rem}} = f(T)$  a 1 G. En la región crítica ( $10^{-2} \leq 1-T/T_c \leq 10^{-1}$ ) la magnetización sigue la ecuación exponencial asintótica:

$$M_{\text{rem}} = M_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta \quad \text{o} \quad \log \frac{M_{\text{rem}}}{M_0} = \beta \log \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad [4] \quad ,$$

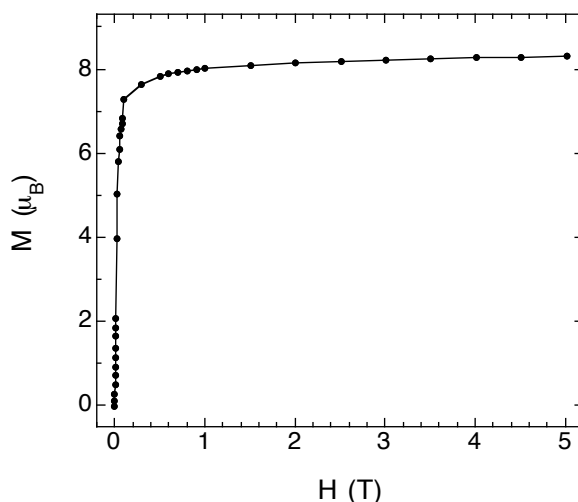
siendo  $M_0$  el valor de  $M_{\text{rem}}$  a 2 K.<sup>114</sup> La Figura 1.3.38 muestra la curva doble logarítmica de  $M_{\text{rem}}/M_0$  frente a la temperatura reducida para temperaturas por debajo de  $T_c$ .



**Figura 1.3.38.** Representación doble logarítmica de  $M_{rem}/M_0$  frente a  $(1-T/T_c)$ , a temperaturas por debajo de  $T_c$ , para el compuesto (1).

En la región crítica se observa un cambio de pendiente, lo que supone un cambio de exponente crítico. Justo por debajo de  $T_c$ , en el intervalo 13.8–13.5 K,  $\beta = 0.10$ , valor que se aproxima al esperado para un sistema 2D tipo Ising ( $\beta = 1/8$ ). Esto significaría que los espines podrían encontrarse únicamente en las orientaciones paralela o antiparalela al campo aplicado. Entre 13.5 y 12.6 K,  $\beta = 0.21$ . Este exponente, aunque muy diferente del anterior, apunta también hacia una fase con orden magnético bidimensional. Es decir, en la región crítica podría tener lugar un cambio de fase dentro del orden 2D. No parece que exista una transición de orden 2D a 3D en dicha región, sin embargo (para un sistema 3D tipo Ising,  $\beta = 0.32$ ).

Para obtener información sobre la histéresis magnética, se estudió la dependencia de la magnetización con el campo en el intervalo 0–5 T a diferentes temperaturas por debajo de  $T_c$ , enfriando la muestra a campo cero antes de cada medida. La primera curva de magnetización a 2 K (Figura 1.3.39) presenta un aumento muy acusado a campos bajos, hasta obtenerse un valor de  $7.26 \mu_B$  a 0.1 T. A partir de 0.5 T  $M$  crece gradualmente, y a 5 T alcanza un valor máximo de  $8.30 \mu_B$ .



**Figura 1.3.39.** Primera curva de magnetización del compuesto **(1)** a 2 K, que confirma la existencia de un orden ferromagnético.

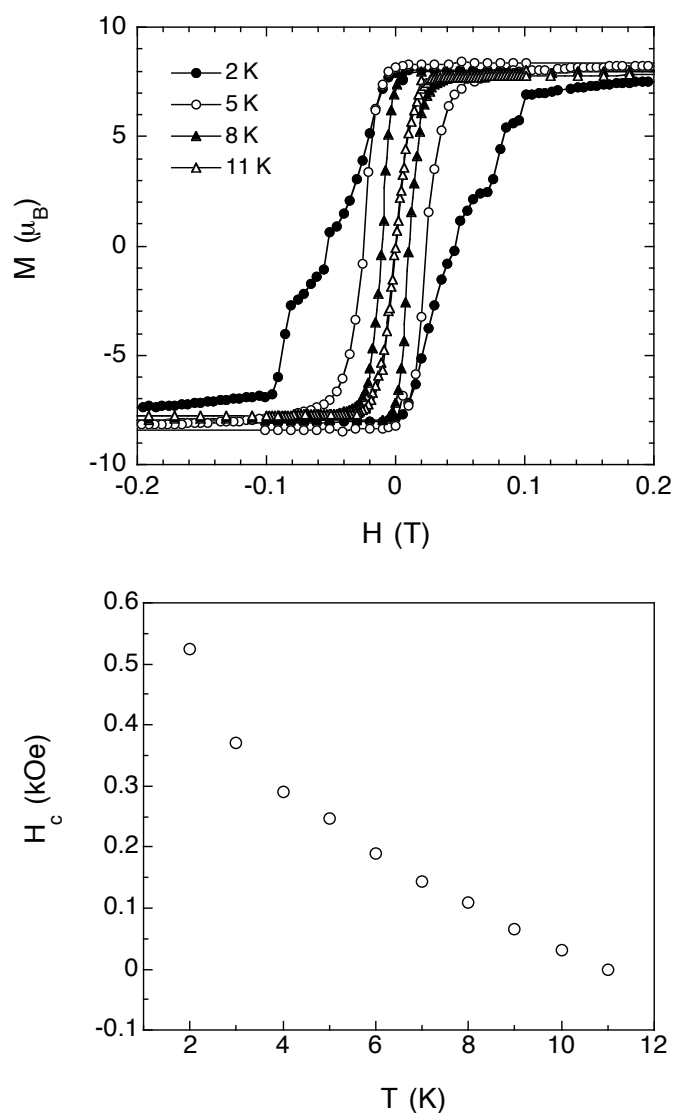
El valor esperado de la magnetización de saturación  $M_{\text{sat}}$  (esto es, la magnetización cuando la totalidad de los momentos se alinean con el campo) puede calcularse a partir de la expresión:

$$M_{\text{sat}} = \sum_i g_i S_i \quad [5].$$

En este compuesto, formado por tres  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S = 1$ ;  $g = 2.15$ ) y dos  $\text{Fe}^{3+}$  de bajo espín ( $S = 1/2$ ;  $g = 2.7$ ) interaccionando ferromagnéticamente,  $M_{\text{sat}}$  por fórmula sería igual a  $9.15 \mu_{\text{B}}$ . A 5 T, por lo tanto, todavía no se ha alcanzado la saturación. Es interesante hacer notar que ninguna de las primeras curvas de magnetización presenta la forma sigmoideal que se observa en algunos vidrios de espín.<sup>117,118</sup>

La reducción progresiva del campo y la aplicación de campos negativos confirman la existencia de una histéresis magnética (Figura 1.3.40). A 2 K, la magnetización remanente  $M_{\text{rem}}$  (magnetización cuando el campo se hace nulo) es de  $7.92 \mu_{\text{B}}$ , un 95% de la magnetización alcanzada a 5 T, y el campo coercitivo  $H_{\text{c}}$  (campo que debe aplicarse para anular la magnetización) es de 524 G. Al aumentar la temperatura,  $H_{\text{c}}$  disminuye. En la

parte inferior de la Figura 1.3.40 se muestra la dependencia de  $H_c$  con la temperatura. A 11 K el campo coercitivo es nulo. Entre 10 y 4 K la coercividad aumenta linealmente a una velocidad de 43.5 G/K, y a temperaturas menores experimenta un incremento mucho mayor.  $M_{\text{rem}}$ , por su parte, se mantiene prácticamente constante hasta 7 K y disminuye rápidamente a temperaturas mayores, anulándose a 11 K. La Tabla 1.3.8 recoge los valores de  $M_{\text{rem}}$  y  $H_c$  a las diferentes temperaturas.



**Figura 1.3.40.** Parte superior: curvas de histéresis del compuesto (1) a 2, 5, 8 y 11 K (círculos oscuros, círculos claros, triángulos oscuros y triángulos claros, respectivamente). Parte inferior: variación de  $H_c$  con la temperatura en el intervalo 2–11 K.

**Tabla 1.3.8.** Magnetización remanente ( $M_{\text{rem}}$ ) y campo coercitivo ( $H_c$ ) de **(1)** a temperaturas entre 2 y 11 K.

$T$ (K)	$M_{\text{rem}}$ ( $\mu_B$ )	$H_c$ (G)
2	7.92	524
3	8.05	371
4	8.02	291
5	8.14	246
6	7.79	189
7	8.03	143
8	7.15	108
9	4.53	66
10	1.81	32
11	0	0

La existencia de una magnetización remanente y un campo coercitivo considerables a bajas temperaturas, así como la necesidad de aplicar campos muy altos para alcanzar la saturación, confirman la dureza de este sistema, es decir, una inercia grande al movimiento de las paredes de dominio. Cuanto mayor es la energía térmica del sistema, menor es esta inercia y menor es la coercividad. Sin embargo,  $H_c$  no disminuye de manera regular con la temperatura. Existe una desviación del comportamiento exponencial a partir de 4 K, lo que sugiere que el mecanismo de la histéresis por encima y por debajo de esta temperatura es diferente.<sup>119</sup>

La anisotropía magnetocristalina es, sin duda, una de las causas del comportamiento histérico de este compuesto. Las medidas realizadas sobre monocristal (*vide infra*) demuestran que existe una marcada anisotropía axial. El eje de fácil imanación es perpendicular a las capas bimetálicas, lo que significa que prácticamente todos los momentos del sistema se encuentran alineados en esta dirección, y que las componentes de los momentos según los ejes paralelos a las capas (los ejes duros) son muy pequeñas. Al

existir esta clara orientación preferencial de los momentos, las paredes de dominio de mueven con dificultad y el campo coercitivo es grande.

La anisotropía parece ser asimismo la causa de los saltos o escalones que aparecen en la curva de histéresis a 2 K (*vide infra*).<sup>60</sup> Éstos también se observan, aunque progresivamente suavizados, a 3 y 4 K.

Además de las medidas anteriores, realizadas con campos continuos o estáticos (campos *dc*), se llevaron a cabo medidas de susceptibilidad magnética en presencia de campo alterno (campo *ac*), en las cuales la muestra es sometida a un campo magnético oscilante a una frecuencia dada. Al poseer éste una componente real y otra imaginaria, la susceptibilidad *ac* ( $\chi_{ac}$ ) consta asimismo de una parte real o “en fase” ( $\chi'$ ) y una parte imaginaria o “fuera de fase” ( $\chi''$ ):

$$\chi_{ac} = \chi' + i\chi'' \quad [6] \quad .$$

Es posible medir ambas separadamente. En la región paramagnética, donde el tiempo de relajación de los espines es órdenes de magnitud menor que la inversa de la frecuencia del campo *ac*, éstos siguen al campo y se reorientan con la frecuencia del mismo. Existe una susceptibilidad en fase  $\chi'$ , equivalente a la susceptibilidad en un campo continuo,  $\chi_{dc}$ . Al alcanzar la temperatura a la cual tiene lugar una transición de fase ( $T_c$ , en el caso de un material ferromagnético),  $\chi'$  aumenta, del mismo modo que aumentaría la magnetización en una variación térmica *dc*. Pero, además, el momento magnético inducido, grande, relaja lentamente y no es capaz de reorientarse simultáneamente con el campo *ac*. Este desfase da lugar a una susceptibilidad fuera de fase no nula. La temperatura crítica en una medida *ac* se define generalmente como el punto en el que  $\chi''$  se hace distinta de cero, momento que suele estar próximo al máximo en la curva de  $\chi'$ . Tanto  $\chi'$  como  $\chi''$  pueden presentar uno o varios picos en la fase ordenada.

En los materiales ferromagnéticos,  $\chi''$  refleja la disipación o pérdida de energía magnética en el sistema (o, lo que es lo mismo, la absorción de energía del campo *ac* por parte de la

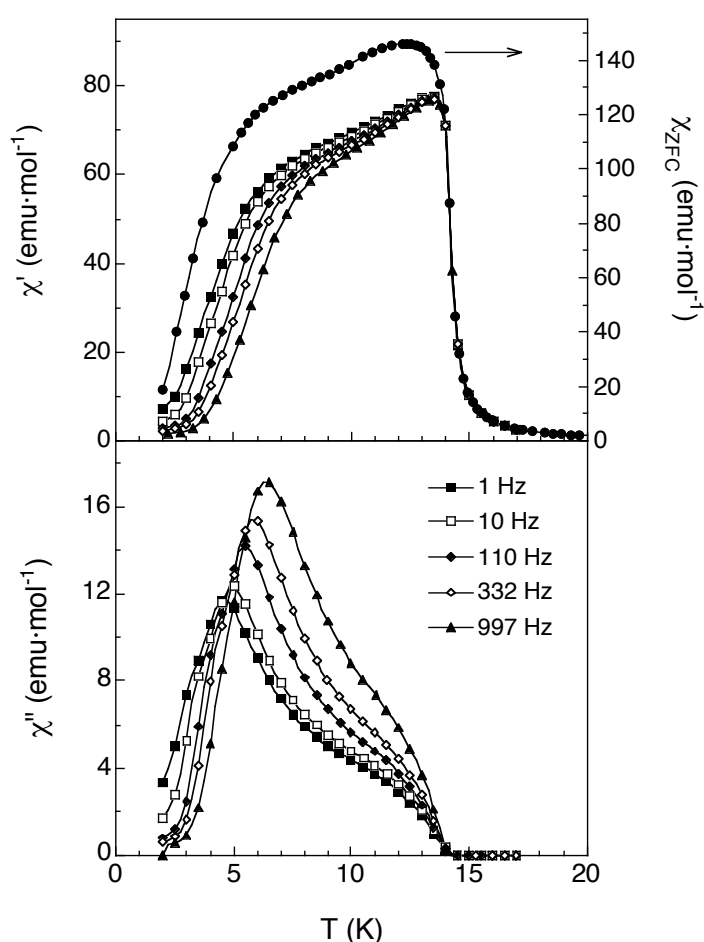
muestra) durante el movimiento de las paredes de dominio (*domain wall movement*, DWM) y la rotación de la magnetización en los dominios (*domain magnetization rotation*, DMR) inducidos por el campo  $ac$ . La existencia de una estructura de dominios y de una histéresis magnética (que determina el DMW y la DMR) también afecta a  $\chi'$ . Por lo tanto, el comportamiento de las dos componentes de la susceptibilidad  $ac$  por debajo de la temperatura crítica está influido por la formación de dominios y por la dinámica de los mismos.

Las susceptometrías  $ac$  permite medir  $\chi'$  y  $\chi''$  en diferentes campos  $ac$ , con y sin la aplicación simultánea de campos  $dc$ , y en función de la frecuencia, lo que la convierte en una técnica especialmente útil a la hora de caracterizar sistemas magnéticos complejos. Por ejemplo, la dependencia de  $\chi_{ac}$  con la frecuencia es diferente en un material ferromagnético y en un vidrio de espín, ya que en el primero está asociada a un anclaje de los dominios magnéticos, como se ha visto, y en el segundo a la dinámica de los espines. Esto permite distinguir claramente los dos fenómenos, algo que no siempre es posible a partir de las medidas  $dc$ .<sup>120-122</sup>

Así, se midió la variación térmica de  $\chi'$  y  $\chi''$  en un campo  $ac$  de 3.95 G de amplitud y frecuencia variable, enfriando la muestra a campo cero antes de cada medida (Figura 1.3.41). La componente en fase  $\chi'$  presenta un máximo justo por debajo de la temperatura de Curie (lo que se conoce como “máximo de Hopkinson”), y a continuación disminuye en dos etapas al enfriar. En el campo  $ac$  de frecuencia 1 Hz,  $\chi'$  decrece suavemente entre 13 y 8 K, presentando un punto de inflexión a la  $T_i = 9.5$  K. Seguidamente, por debajo de 6 K, cae de forma abrupta. Este comportamiento, como muestra la figura, es semejante al observado en la medida de magnetización ZFC aplicando un campo  $dc$  muy pequeño (1 G).  $\chi''$  aparece a la  $T_c = 14.0$  K, valor que concuerda con el determinado a partir de las medidas  $dc$ . Al enfriar,  $\chi''$  aumenta en dos etapas, describiendo un hombro y un máximo que coincide con la caída abrupta de  $\chi'$ . En el campo  $ac$  de 1 Hz, el primero se sitúa entre



13 y 8 K aproximadamente, y el máximo se alcanza a la  $T_{\max} = 4.59$  K. Por debajo de esta temperatura, la señal cae abruptamente. Al aumentar la frecuencia, la intensidad de  $\chi'$  disminuye, la de  $\chi''$  aumenta, y las dos señales se desplazan hacia temperaturas mayores. Los momentos requieren más energía térmica para seguir a un campo  $ac$  oscilante a 997 Hz que a 1 Hz. Por lo tanto, el anclaje de los dominios se produce antes a altas frecuencias. En la Tabla 1.3.9 aparecen los valores de  $T_{\max}$  a las diferentes frecuencias.



**Figura 1.3.41.** Parte superior: dependencia térmica de la susceptibilidad a 1 G de la muestra enfriada a campo cero ( $\chi_{ZFC}$ , círculos oscuros), y de la susceptibilidad en fase ( $\chi'$ ) medida con un campo  $ac$  de 3.95 G y frecuencia 1, 10, 110, 332 y 997 Hz (cuadrados oscuros y claros, rombos oscuros y claros y triángulos oscuros, respectivamente), para el compuesto  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**). Parte inferior: variación térmica de la susceptibilidad fuera de fase ( $\chi''$ ) medida con un campo  $ac$  de 3.95 G oscilando a las mismas frecuencias.

**Tabla 1.3.9.** Temperatura del máximo ( $T_{\max}$ ) de la susceptibilidad fuera de fase en las experiencias realizadas con un campo  $ac$  de 3.95 G y frecuencia  $\nu$ .

$\nu$ (Hz)	$T_{\max}$ (K)
1	4.59
10	5.00
110	5.50
332	5.81
997	6.37

A partir del máximo de  $\chi''$  puede analizarse cuantitativamente la dependencia de la susceptibilidad  $ac$  con la frecuencia. La variación relativa de  $T_{\max}$  por orden de magnitud de frecuencia viene dada por la expresión:

$$\alpha = \frac{\Delta T_{\max}}{T_{\max} \Delta(\log \omega)} \quad [7] \quad ,$$

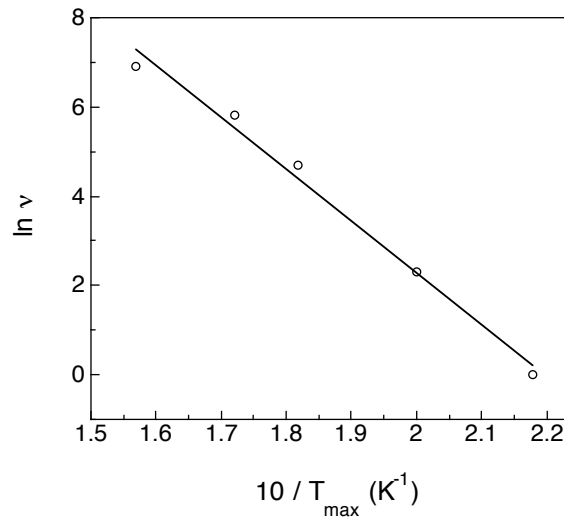
donde  $\omega$  es la frecuencia angular ( $\omega = 2\pi\nu$ ).<sup>114,122,123</sup> Los valores de  $\alpha$  para diversos vidrios de espín y superparamagnetos se encuentran tabulados. A partir del máximo incremento  $\Delta T_{\max}$  del compuesto **(1)** se obtiene  $\alpha = 0.09$ , valor mucho mayor que los de los vidrios de espín canónicos ( $\sim 10^{-3} - 10^{-2}$ ), aunque similar a los encontrados en algunos sistemas tipo vidrio de espín.<sup>124</sup>

Para descartar el comportamiento de vidrio de espín se recurrió también al ajuste de los datos experimentales a la Ley de Arrhenius:

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{o} \quad \ln \nu = \ln \nu_0 - \frac{E_a}{kT} \quad [8] \quad ,$$

que describe procesos en los que la dependencia del tiempo (o de la frecuencia) es consecuencia de la existencia de una barrera energética, con una energía de activación  $E_a$ , que puede ser superada térmicamente. La reorientación con el campo  $ac$  del espín de un superparamagneto o de los dominios de un sistema ordenado ferromagnéticamente son

algunos de estos procesos.<sup>114,121,122,124</sup> En el compuesto **(1)**, el ajuste de  $\ln \nu$  vs  $1/T_{\max}$  a la ecuación [8] (Figura 1.3.42) permite calcular los parámetros  $E_a/k = 116$  K y  $\nu_0 = 1.3 \times 10^{11}$  Hz. Estos valores son satisfactorios, y muestran que el bloqueo de los dominios (su relajación lenta) en la fase ordenada es debido efectivamente a la existencia de una barrera energética, la cual parece estar impuesta en gran medida por la anisotropía del compuesto.



**Figura 1.3.42.** Dependencia del logaritmo de la frecuencia del campo  $ac$  con la inversa de la temperatura del máximo de  $\chi''$ ,  $T_{\max}$ . La línea recta representa el ajuste a la Ley de Arrhenius.

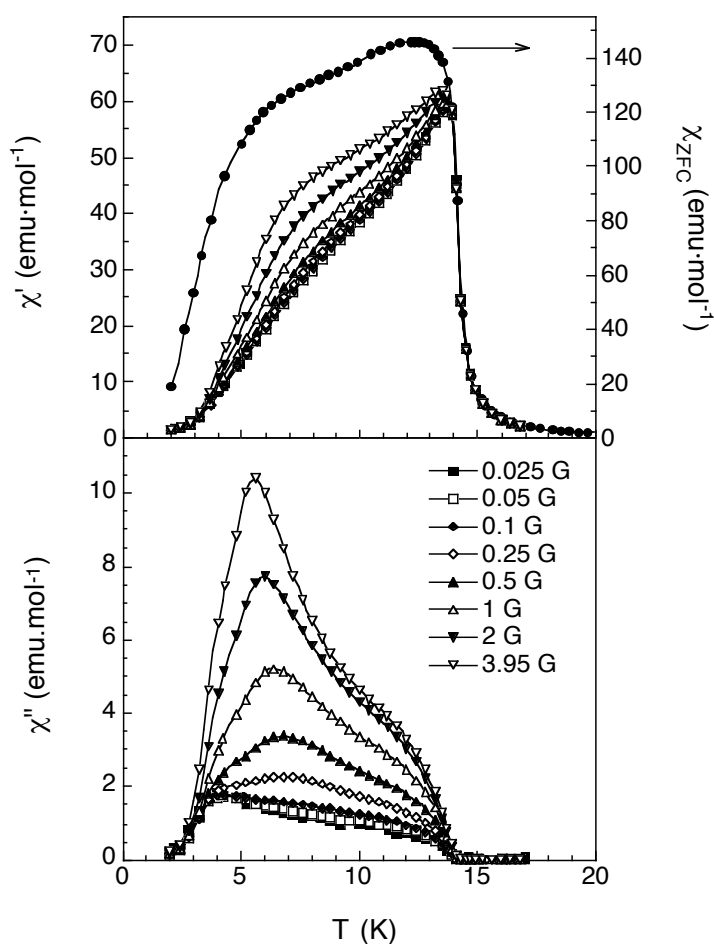
En los vidrios de espín, la variación de la señal  $ac$  con la frecuencia es mucho más sutil que en los ferromagnetos o los superparamagnetos. Típicamente, la dependencia de  $\nu$  se ajusta a la Ley de Vogel-Fulcher:

$$\nu = \nu_0 \exp\left[-\frac{E_a}{k(T - T_0)}\right] \quad \text{o} \quad \ln \nu = \ln \nu_0 - \frac{E_a}{k(T - T_0)} \quad [9] \quad .$$

$T_0$  es un factor empírico relacionado con las interacciones entre los grupos de espines ordenados (*clusters*) de un vidrio de espín.<sup>114,122,124</sup> En el compuesto **(1)**, tomando valores de  $T_0$  justo por debajo de  $T_{\max}$  de la medida realizada a 1 Hz (ya que  $T_0$  tiende a  $T$ ,  $T_{\max}$

en este caso, a medida que  $\nu$  tiende a cero), los datos experimentales no se ajustan a la ecuación [9]. Esto nos permite descartar el comportamiento de vidrio de espín.

A continuación se estudió la dependencia de la susceptibilidad  $ac$  con la amplitud del campo  $ac$ . Para ello se enfrió la muestra a campo cero y se midieron  $\chi'$  y  $\chi''$  entre 2 y 17 K, en un campo de 110 Hz de frecuencia y amplitud variable (Figura 1.3.43).

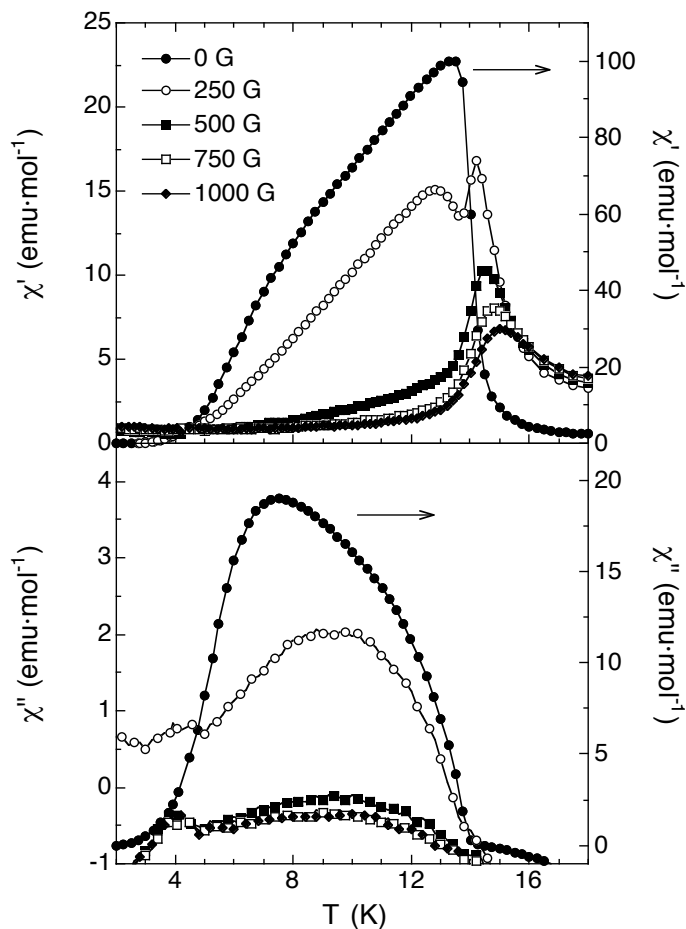


**Figura 1.3.43.** Parte superior: dependencia térmica de la susceptibilidad a 1 G de la muestra enfriada a campo cero ( $\chi_{ZFC}$ , círculos oscuros), y de la susceptibilidad en fase ( $\chi'$ ) medida con un campo  $ac$  de 110 Hz y amplitud 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2 y 3.95 G (cuadrados oscuros y claros, rombos oscuros y claros, triángulos hacia arriba oscuros y claros, y triángulos hacia abajo oscuros y claros, respectivamente), para el compuesto **(1)**. Parte inferior: variación térmica de la susceptibilidad fuera de fase ( $\chi''$ ) medida con un campo  $ac$  de las mismas amplitudes y frecuencia 110 Hz.

De nuevo la componente en fase presenta un máximo de Hopkinson y una disminución en dos etapas. A campos bajos (de entre 0.025 y 0.5 G),  $\chi'$  cae de forma acusada entre 13 y 10 K aproximadamente. A continuación describe un ligero hombro, y por debajo de 7 K vuelve a disminuir rápidamente. A campos mayores (a partir de 1 G) el hombro se acentúa, de modo que  $\chi'$  decrece lentamente entre 13 y 8 K, el punto de inflexión  $T_i$  se hace más evidente, y por debajo de 6 K la señal tiende abruptamente a cero. El comportamiento de  $\chi'$  a 3.95 G, como muestra la figura, se asemeja al de la susceptibilidad ZFC con un campo *dc* muy pequeño (1 G).

La señal fuera de fase aparece a la  $T_c = 14.0$  K. A campos muy bajos (de entre 0.025 y 0.1 G) la respuesta de los dominios es prácticamente nula. A partir de 0.25 G, sin embargo, al enfriar se observan un hombro, un máximo y una caída abrupta por debajo de  $T_{max}$ , como ocurría en las medidas en función de la frecuencia. Al aumentar la intensidad del campo *ac*,  $T_{max}$  se desplaza hacia temperaturas menores. Mientras que un campo de 3.95 G es capaz de provocar el movimiento oscilatorio de los dominios (activar o excitar el DWM y la DMR) por encima de 5.60 K, uno de 0.25 G sólo lo hace por encima de 6.80 K. Debido también a que la irreversibilidad de los dominios es menor a campos altos, la intensidad de  $\chi'$  aumenta de 0.025 G a 3.95 G.<sup>121,122</sup> El aumento de la intensidad de  $\chi'$  y  $\chi''$  con la amplitud del campo *ac* es, de hecho, una característica de los materiales ferromagnéticos.<sup>117</sup> Conviene hacer notar, sin embargo, que existe una región a muy bajas temperaturas en la que  $\chi'$  y  $\chi''$  son independientes del campo, fenómeno que presentan algunos vidrios de espín reentrantes.<sup>130</sup>

Finalmente, se realizaron medidas de  $\chi'$  y  $\chi''$  en un campo *ac* de 1 G y 332 Hz de frecuencia, aplicando simultáneamente un campo continuo (*dc*) de amplitud variable (Figura 1.3.44).

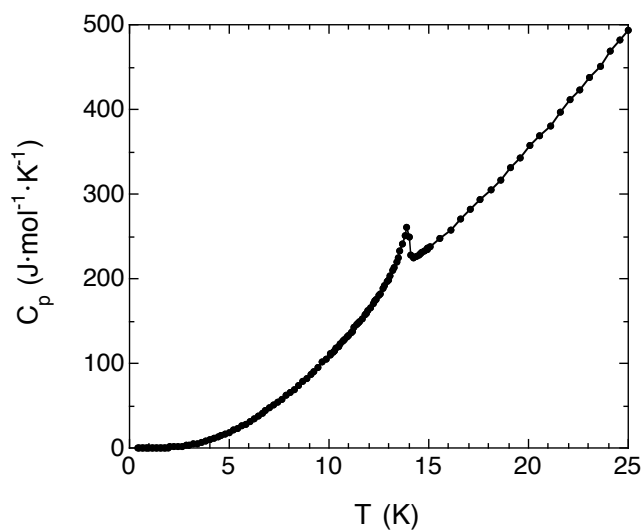


**Figura 1.3.44.** Parte superior: variación térmica de la susceptibilidad en fase  $\chi'$  medida con un campo  $ac$  de 1 G y 332 Hz, en ausencia de campo  $dc$  (círculos oscuros) y con campos  $dc$  de 250, 500, 750 y 1000 G (círculos claros, cuadrados oscuros y claros, y rombos, respectivamente), para una muestra policristalina de  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**3**). Parte inferior: dependencia de la susceptibilidad fuera de fase ( $\chi''$ ) con la temperatura, medida en las condiciones anteriores.

Hasta ahora, en ausencia de un campo  $dc$ , los dominios magnéticos se encontraban orientados aleatoriamente y tendían a seguir al campo oscilante. La intensidad de  $\chi'$  aumentaba en la medida en que los momentos respondían mejor a dicho campo (al disminuir la frecuencia o al aumentar la amplitud del mismo). La aplicación simultánea de un campo  $dc$ , sin embargo, hace que los dominios tiendan a orientarse paralelamente a él. Únicamente responden al campo  $ac$  los momentos que no se orientan con el campo continuo, de intensidad mucho mayor. Consecuentemente, la señal  $ac$  disminuye. En el

caso límite en que el campo  $dc$  es tal que existe un dominio único orientado paralelamente a él, la señal  $ac$  desaparece. En nuestro caso, efectivamente, la intensidad de las componentes real e imaginaria disminuye de manera significativa al aplicar un campo  $dc$  de 250 G, si se compara con la señal observada en ausencia de campo  $dc$ . Además, el máximo de  $\chi'$  (máximo de Hopkinson) se desplaza hacia más baja temperatura, y aparece un segundo pico a  $T > T_c$ . A  $H_{dc} \geq 500$  G no se detecta respuesta de  $\chi'$  en la fase ordenada, lo que significa que a un campo entre 250 y 500 G se alcanza la saturación, esto es, el dominio único. A medida que aumenta el campo  $dc$ , el máximo de la región paramagnética se suaviza y se desplaza hacia temperaturas mayores. Este tipo de pico suele atribuirse a las fluctuaciones críticas (efectos de las interacciones de corto alcance) que preceden a las transiciones ferro y ferrimagnéticas.<sup>122,123,125,139</sup> Se realizó un estudio más detallado de la dependencia de la susceptibilidad  $ac$  con el campo continuo empleando un monocristal de **(1)** (*vide infra*).

Por último, se llevaron a cabo medidas de calor específico del compuesto **(1)**. De manera simplificada, el calor específico de un material magnético consta de una contribución fonónica, debida a las vibraciones de los átomos en la estructura, y una contribución magnética que resulta especialmente interesante en los sistemas que presentan magnetismo cooperativo. La absorción de entropía que acompaña a una transición magnética de largo alcance a una temperatura crítica, como es el paso de un estado paramagnético a un estado ordenado ferromagnéticamente, da lugar a un pico lambda característico a dicha temperatura, que se suma a la contribución vibracional de la red. La medida realizada en una muestra policristalina de **(1)**, entre 0.4 y 25 K y a campo cero, muestra, en efecto, una anomalía de tipo lambda a la  $T_c = 13.9$  K que confirma la transición de fase ferromagnética sugerida por las experiencias  $dc$  y  $ac$  previas (Figura 1.3.45). La ausencia de discontinuidades por debajo de  $T_c$  indica que no existen otras transiciones de fase detectables a campo nulo.

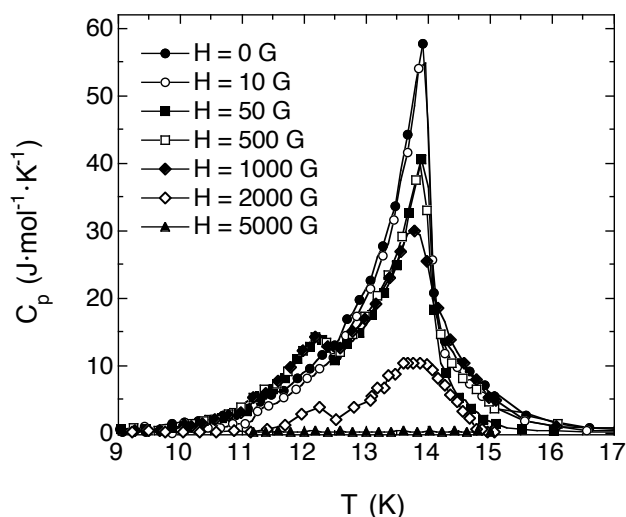


**Figura 1.3.45.** Dependencia con la temperatura del calor específico de  $[\text{Ni}(\text{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})(\text{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) a campo nulo.

Asimismo, se realizaron medidas de calor específico en presencia de un campo de intensidad variable (Figura 1.3.46). A 10 G se observa el mismo comportamiento que a campo nulo, es decir, un único pico de igual intensidad a la temperatura de ordenamiento. Sin embargo, a campos entre 50 y 2000 G aparece una débil discontinuidad justo por debajo de  $T_c$ . Al extraer la contribución de la red (que se asimila a un polinomio de tercer grado a bajas temperaturas)<sup>126</sup> de los datos del calor específico global, se advierte claramente un nuevo máximo a  $T = 12.2$  K. Mientras que el pico inicial disminuye de intensidad y el máximo se ensancha y se desplaza hacia menor temperatura entre 10 y 1000 G, el inducido por el campo se mantiene constante hasta 1000 G. A 2000 G las dos señales decrecen considerablemente, y a 5000 G se suprimen por completo. El segundo pico, de mucha menor intensidad que el pico de la transición de fase ferromagnética, no parece atribuible a un cambio de dimensionalidad. Podría deberse a la aparición, en torno a 12 K, de una fase magnética distinta dentro del orden bidimensional, algo a lo que ya apuntaba el cambio del exponente crítico de la magnetización,  $\beta$ , en la región crítica (*vide supra*). Existen algunos precedentes de este fenómeno, que ha sido atribuido igualmente a la



aparición de una fase magnética inducida por el campo, en compuestos antiferro y metamagnéticos.<sup>127,128</sup>



**Figura 1.3.46.** Comparación de las curvas de calor específico en función de la temperatura a campos de 0, 10, 50, 500, 1000, 2000 y 5000 G (círculos oscuros y claros, cuadrados oscuros y claros, rombos oscuros y claros, y triángulos, respectivamente), tras restar la contribución de la red.

En resumen, se ha llevado a cabo un estudio magnético de los compuestos *trans* empleando muestras policristalinas orientadas al azar. Las medidas *dc*, *ac* y el calor específico indican que estos compuestos experimentan una transición de fase ferromagnética a la  $T_c = 14.0$  K. Dan lugar a una histéresis magnética con un campo coercitivo que aumenta significativamente entre 4 y 2 K, y que pone de manifiesto una dinámica lenta de dominios y un fuerte bloqueo de los mismos en ese intervalo de temperaturas. La irreversibilidad termomagnética ( $M_{ZFC} \neq M_{FC}$ ) observada a cada campo  $H$  depende de la relación entre dicho campo y el campo coercitivo.<sup>115-117,121,122</sup> Para  $H \ll H_c$  (en nuestro caso, entre 1 y 50 G),  $M_{ZFC}$  (así como  $M_{rem}$  y  $\chi'$ ) está determinada por  $H_c$  entre 10 y 2 K, de modo que disminuye lentamente en la región del aumento lineal de  $H_c$ , y abruptamente cuando éste aumenta exponencialmente (cuando se produce el bloqueo

más fuerte de los dominios). Para  $H \gg H_c$  (en nuestro caso, a 1000 G),  $M_{ZFC}$  (y  $M_{rem}$ ) está determinada por  $H$ . Este campo es suficientemente grande, incluso a 2 K, para desbloquear los dominios y saturar el sistema, por lo que  $M_{ZFC} \approx M_{FC}$ . A campos intermedios (250 G),  $M_{ZFC}$  (y  $M_{rem}$ ) depende de  $H_c$  sólo entre 4 y 2 K, cuando  $H < H_c$ . Puesto que el campo coercitivo está determinado en gran medida por la anisotropía del compuesto, la irreversibilidad termomagnética es una consecuencia de la anisotropía, que se opone al movimiento de las paredes de dominio, y que en estos compuestos parece depender del campo y de la temperatura. En el siguiente apartado se presenta el estudio magnético realizado para confirmar la anisotropía magnetocristalina, llevado a cabo con monocristales orientados de **(1)**.

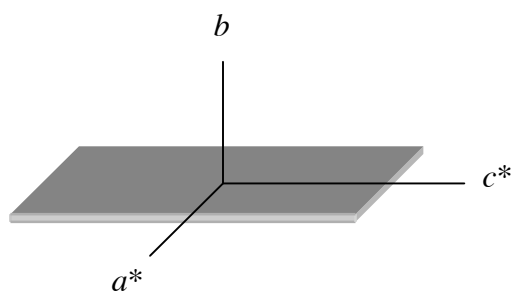
Las medidas *ac* refuerzan la hipótesis de que la irreversibilidad de estos materiales ferromagnéticos es consecuencia de una estructura de dominios con una dinámica lenta, y de la dependencia del campo coercitivo con la temperatura. Como se ha visto, la disminución de  $\chi'$  (medida siempre a  $H_{ac} \ll H_c$ ) está relacionada con el campo coercitivo. También lo está el máximo de  $\chi''$ , que coincide con la caída abrupta de  $\chi'$  por debajo de 4 K. La dependencia de  $\chi_{ac}$  con la frecuencia y con la intensidad del campo *ac* se ajusta a lo esperado en un material ferromagnético. La dinámica lenta de la magnetización en la fase ordenada es debida a la existencia de una barrera energética para el movimiento de los dominios impuesta, al menos en parte, por la anisotropía.

Otros sistemas, como los vidrios de espín, se caracterizan por exhibir irreversibilidad termomagnética y un comportamiento *ac* complejo. De hecho, a menudo no es posible distinguir los efectos de la histéresis en una fase ferromagnética del comportamiento de vidrio de espín. Aunque se ha descartado que los compuestos *trans* sean vidrios de espín clásicos, existe la posibilidad de un comportamiento parecido, como el de vidrio de espín reentrante (aparición, al disminuir la temperatura, de una fase de vidrio de espín a partir de una fase magnética más ordenada),<sup>129-131</sup> a bajos campos y bajas temperaturas. Además, podría existir una fase 2D diferente de la ferromagnética de tipo Ising en la región crítica.

### 3.11. Caracterización magnética de monocristales orientados del compuesto (1)

Previamente a la caracterización magnética, se indexó un monocristal del derivado racémico  $[\text{Ni}(\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) mediante difracción de rayos X. Se empleó una plaqueta rectangular (Figura 1.3.3), y se determinó que la cara principal de la misma se correspondía con el plano (0, 1, 0) o  $ac$  de la estructura, esto es, el que contiene a los átomos de hierro y a los Ni(2) (Figura 1.3.9). Aunque el compuesto cristaliza en el sistema triclinico, puede considerarse que el eje cristalográfico  $b$  es perpendicular a la cara principal del cristal. Debido al escaso grosor de los monocristales, no fue posible indexar las dos caras menores. De modo que, aunque la cara principal de la plaqueta contiene los ejes  $a$  y  $c$ , la posición exacta de los mismos en el cristal se desconoce.

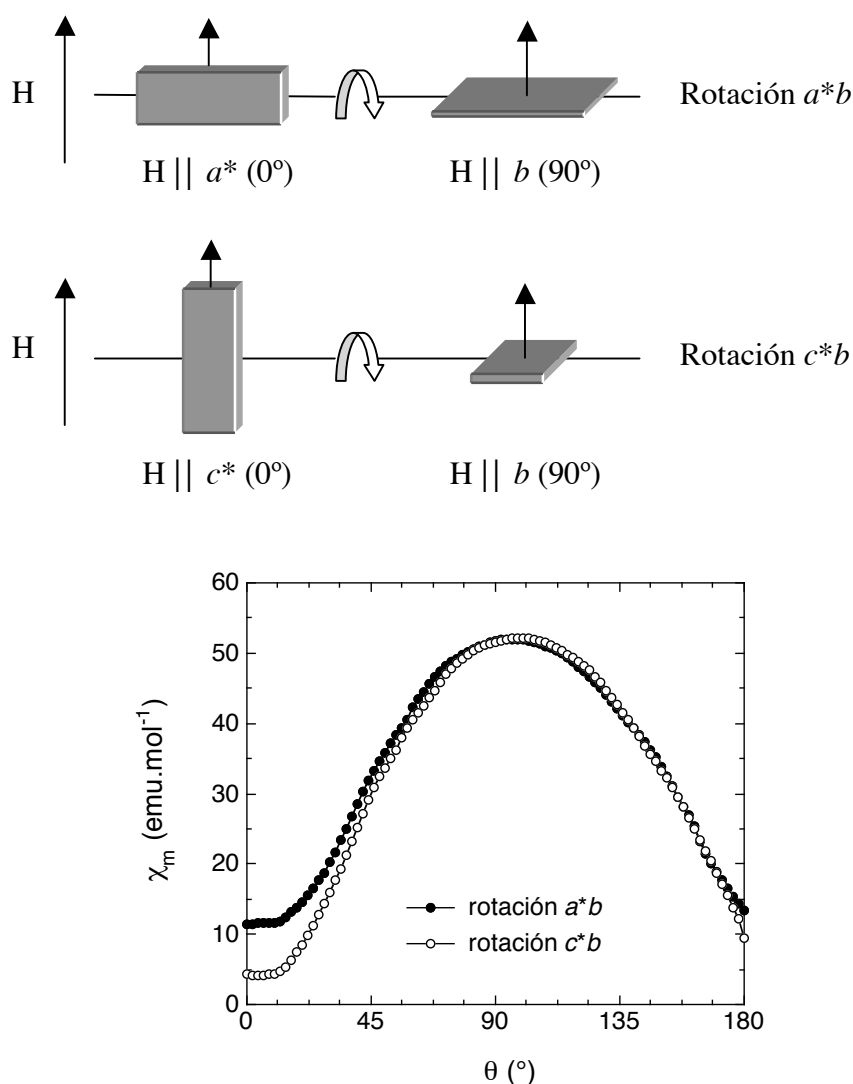
Para la realización de las medidas magnéticas, se dispusieron varios monocristales (plaquetas rectangulares) igualmente orientados en un rotor que disponía de goniómetro. Los ejes  $a$  y  $c$  se definieron arbitrariamente como muestra la Figura 1.3.47. Nos referiremos a ellos como  $a^*$  y  $c^*$  porque no se corresponden necesariamente con los ejes  $a$  y  $c$  cristalográficos.



**Figura 1.3.47.** Indexación de un monocristal del compuesto  $[\text{Ni}(\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**). La cara principal coincide con el plano estructural  $ac$ , y el eje  $b$  es perpendicular a la misma. Arbitrariamente se ha definido el eje  $a^*$  como perpendicular a la cara intermedia, y el  $c^*$  como perpendicular a la cara menor.

En primer lugar, se estudió la dependencia angular de la susceptibilidad en los planos  $a^*b$  y  $bc^*$  (Figura 1.3.48). Se anuló el campo remanente antes de las experiencias, que se llevaron a cabo en un campo de 1000 G y a una temperatura de 5 K. En las dos rotaciones se observa que  $\chi_m$  alcanza un valor máximo cuando los monocristales se han girado  $90^\circ$  ( $H \parallel b$ ), y valores mínimos a  $0$  y  $180^\circ$  ( $H \parallel a^*$  y  $c^*$ ), aproximadamente. De esto se deduce que en el compuesto existe un eje preferencial para la alineación de los momentos (un “eje de fácil imanación” o sencillamente “eje fácil”),  $b$ , y que  $a^*$  y  $c^*$  son ejes no preferenciales o “duros”. Además, la susceptibilidad menor se observa cuando el campo es paralelo a  $c^*$ , por lo que la orientación de los momentos en esa dirección está aún más desfavorecida que en el eje  $a^*$ . En la fase ordenada los momentos se sitúan mayoritariamente de forma perpendicular a las capas, y en menor medida paralelos a las mismas, o bien se disponen según  $b$  con una pequeña componente en el plano  $ac$  (esto es, con algo de *canting*). De acuerdo con estos resultados, y teniendo en cuenta el orden ferromagnético 2D del compuesto, cabe esperar que los dominios se muevan fácilmente en el plano  $ac$ , permitiendo la alineación de los momentos en  $b$  y las interacciones fuertes en las capas.

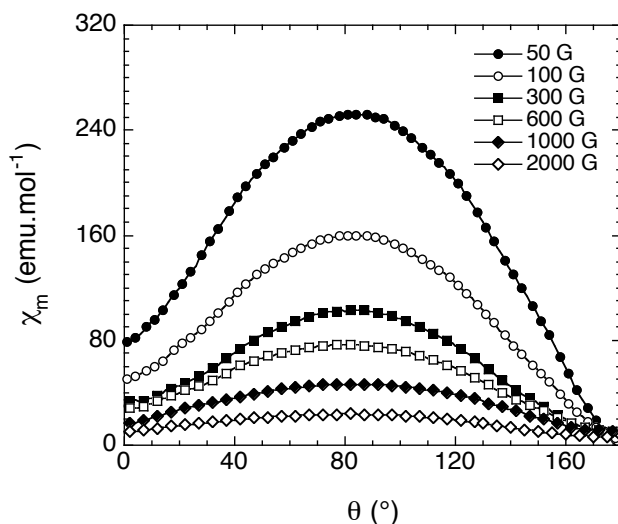
Estas medidas evidencian la fuerte anisotropía uniaxial que ya se avanzó en la caracterización magnética de una muestra no orientada del compuesto. Una fase ferromagnética 2D de tipo Ising como la que se postuló a partir del exponente crítico  $\beta$  en las proximidades de  $T_c$ , en la que los momentos se dispondrían paralela o antiparalelamente a la dirección del campo aplicado, estaría de acuerdo con estos resultados, *i.e.* con la existencia de un eje preferencial para la disposición de los momentos.



**Figura 1.3.48.** Parte superior: esquema de las rotaciones  $a^*b$  y  $c^*b$  de los monocristales de  $[\text{Ni}(\text{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})(\text{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**). Parte inferior: dependencia angular de la susceptibilidad molar en un campo de 1000 G, en los planos  $a^*b$  (círculos oscuros) y  $bc^*$  (círculos claros), a 5 K.

En algunos compuestos ferromagnéticos presentes en la bibliografía, las medidas magnéticas en monocristal han permitido observar fenómenos de reorientación de espín inducidos por el campo, esto es, la transformación repentina de un eje duro en un eje fácil a un campo crítico.<sup>132-136</sup> Un modo de poner de manifiesto este campo crítico consiste en llevar a cabo rotaciones similares a las anteriores en presencia de un campo de amplitud variable.<sup>132,134,135</sup> Así, con la finalidad de investigar una posible reorientación de espín en

los compuestos *trans*, se midió la dependencia angular de la susceptibilidad en el plano  $a^*b$  a 5 K y con campos entre 50 y 2000 G (Figura 1.3.49).

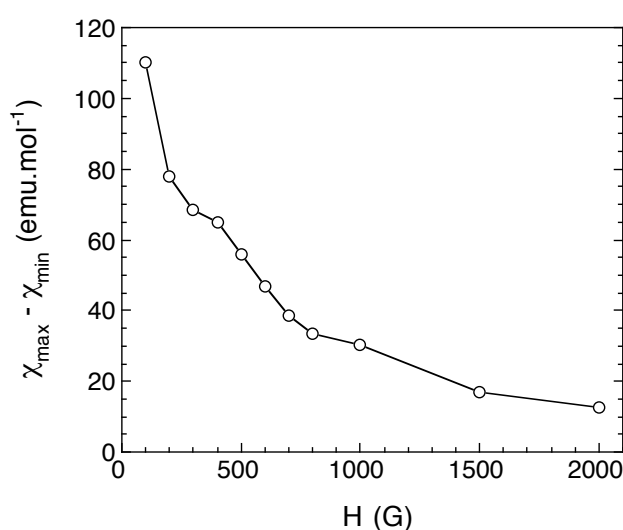


**Figura 1.3.49.** Dependencia angular de la susceptibilidad molar en el plano  $a^*b$ , a 5 K y con campos de 50, 100, 300, 600, 1000 y 2000 G (círculos oscuros y claros, cuadrados oscuros y claros, y rombos oscuros y claros, respectivamente), para el compuesto  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**).

Con independencia del campo aplicado, la magnetización es siempre máxima a los  $90^\circ$  y mínima a  $0$  y  $180^\circ$ . Es decir,  $b$  es siempre el eje de fácil imanación y  $a^*$  un eje duro. No se observan máximos secundarios en ningún caso, lo que permite descartar que exista una transición de fase magnética que conlleve una reorientación de espín del eje  $b$  al eje  $a^*$  (ni seguramente al  $c^*$ , más duro que  $a^*$ ) a un campo entre 50 y 2000 G, a temperaturas en torno a 5 K.

Por otra parte, la susceptibilidad disminuye al aumentar el campo, de acuerdo con lo esperado. La diferencia entre  $\chi_m$  cuando  $H$  es paralelo a  $b$  ( $\chi_{\text{max}}$ ) y  $\chi_m$  cuando  $H$  es paralelo a  $a^*$  ( $\chi_{\text{min}}$ ), que sería una medida cualitativa de la anisotropía magnética en el plano  $a^*b$ , disminuye también al aumentar el campo (Figura 1.3.50). Si los momentos se ordenan más fácilmente en la dirección de  $b$ , cabe esperar una saturación rápida de la

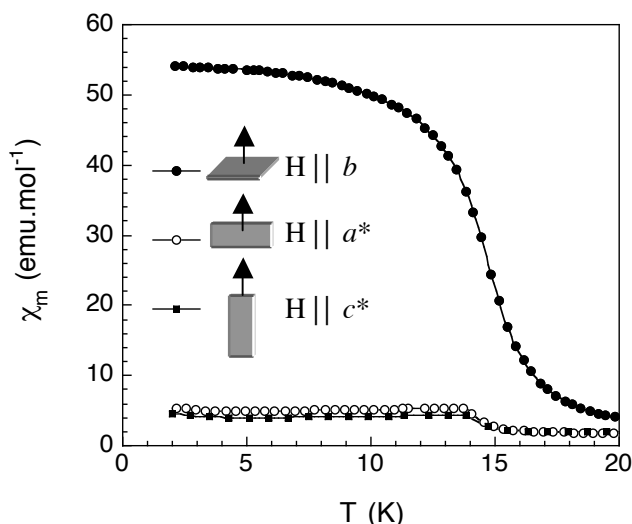
magnetización en esa dirección. Y si se mueven con mayor dificultad en la dirección del eje  $a^*$ , cabe esperar que el aumento del campo favorezca progresivamente el movimiento y la alineación de los momentos en esa dirección. Aunque  $b$  sea siempre el eje fácil,  $a^*$  es cada vez menos duro, y en consecuencia la anisotropía disminuye con  $H$ . En el caso límite en que  $H$  fuera igual al campo de anisotropía entre  $b$  y  $a^*$ , no existiría una dirección preferencial y  $\chi_{\max} - \chi_{\min}$  sería igual a cero.



**Figura 1.3.50.** Variación de la diferencia entre  $\chi_{\max}$  ( $\chi_m$  cuando  $H \parallel b$ ) y  $\chi_{\min}$  ( $\chi_m$  cuando  $H \parallel a^*$ ) a cada campo en función de  $H$ , a una temperatura de 5 K.

A continuación se midió la dependencia térmica de la susceptibilidad en la dirección de cada uno de los ejes, entre 2 y 20 K, aplicando un campo de 1000 G (Figura 1.3.51). En los tres casos se observa un aumento acusado de  $\chi_m$  con un punto de inflexión a la  $T_c = 14$  K, temperatura que, como se vio en el estudio magnético de la muestra no orientada, caracteriza la transición de los compuestos *trans* a la fase ferromagnética. Además, la susceptibilidad inducida por el campo es mucho más importante a lo largo del eje  $b$  que a lo largo de  $a^*$  y  $c^*$ , y algo mayor en  $a^*$  que en  $c^*$ . Esto es, los momentos se ordenan más fácilmente según  $b$  que según  $a^*$  y  $c^*$ , y mejor en  $a^*$  que en  $c^*$ . El eje fácil coincide con la dirección perpendicular a las capas del compuesto y los ejes duros son

paralelos a las mismas, siendo el eje  $c^*$  algo más duro que  $a^*$ . Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos a partir de las rotaciones en los planos  $a^*b$  y  $bc^*$  a 1000 G. A este campo,  $b$  es el eje preferencial y  $a^*$  y  $c^*$  los ejes duros en todo el intervalo de temperaturas de la fase ordenada.

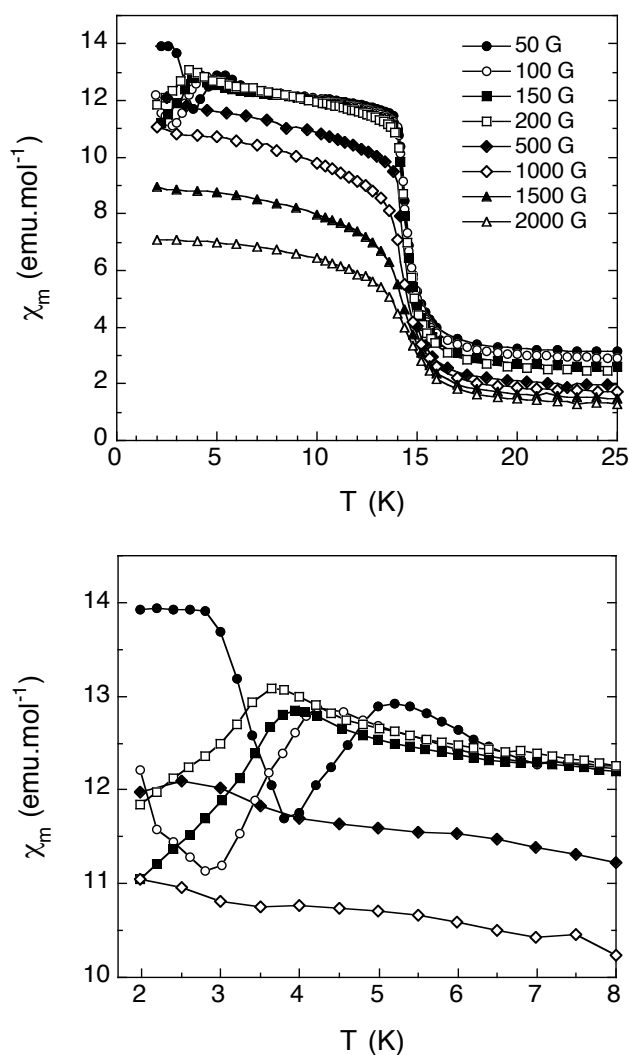


**Figura 1.3.51.** Variación térmica de la susceptibilidad de  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) en la dirección de los ejes  $b$  (círculos oscuros),  $a^*$  (círculos claros) y  $c^*$  (cuadrados), en un campo de 1000 G.

Asimismo, se midió la variación térmica de la susceptibilidad según el eje  $a^*$  a campos entre 50 y 2000 G (Figura 1.3.52). Curiosamente, las experiencias a bajos campos revelan la existencia de una anomalía en la región entre 7 y 2 K. A 50 G la anomalía aparece como un pico con máximo a 5.2 K, un mínimo a 3.8 K, y un nuevo aumento por debajo de esta temperatura previo a la saturación. Estas características se desplazan hacia bajas temperaturas al aumentar al campo. De modo que a 100 G se observan claramente el máximo y el mínimo, pero no la saturación, y entre 150 y 500 G únicamente se aprecia el máximo, cada vez más suavizado. A 1000 y 1500 G se reconoce un ligero aumento de la susceptibilidad por debajo de 4 K (que, de hecho, está presente en las curvas de  $\chi_m$  en función de la temperatura de la Figura 1.3.51). Este tipo de discontinuidades, a  $T$  menores

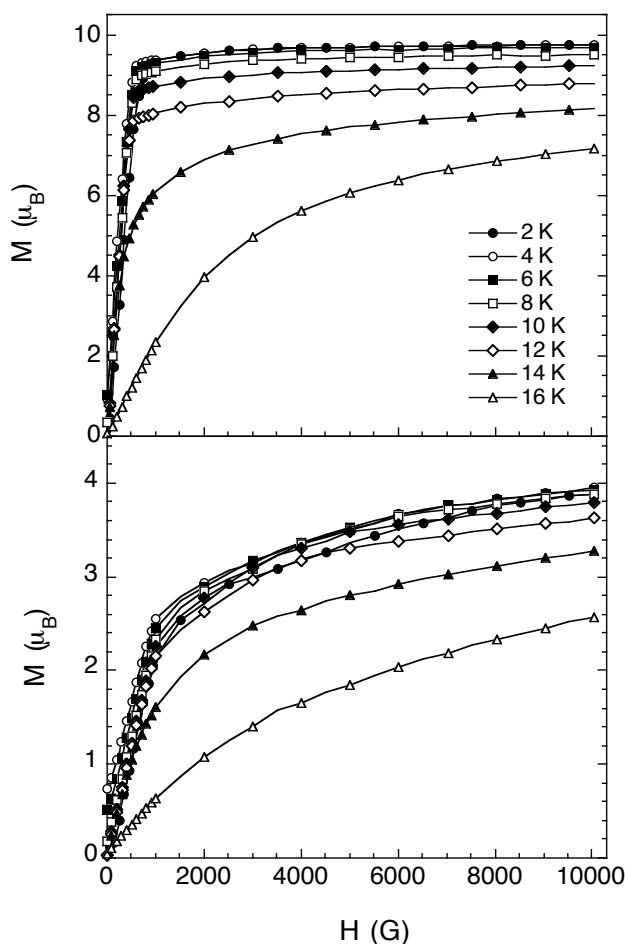


que la temperatura crítica y a campos bajos, se han observado con anterioridad en cristales orientados de compuestos ferromagnéticos que experimentan transiciones de fase con reorientación de espín.<sup>132,134,136</sup> Sin embargo, las rotaciones a 5 K en el plano  $a^*b$  a varios campos (*vide supra*) no han permitido demostrar una reorientación de espín en el compuesto **(1)**.



**Figura 1.3.52.** Parte superior: variación térmica de la susceptibilidad de  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) en la dirección de  $a^*$  a 50, 100, 150, 200, 500, 1000, 1500 y 2000 G (círculos oscuros y claros, cuadrados oscuros y claros, rombos oscuros y claros, y triángulos oscuros y claros, respectivamente). Parte inferior: detalle de la zona de bajas temperaturas donde aparece la anomalía magnética.

A continuación se llevaron a cabo medidas de magnetización en función del campo en el intervalo 0–1 T a diferentes temperaturas y en la dirección de los tres ejes. En la Figura 1.3.53 se muestran los resultados obtenidos en las direcciones  $b$  y  $a^*$ .



**Figura 1.3.53.** Parte superior: primera curva de magnetización de  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) en la dirección del eje  $b$  a 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 y 16 K (círculos oscuros y claros, cuadrados oscuros y claros, rombos oscuros y claros, y triángulos oscuros y claros, respectivamente). Parte inferior: primera curva de magnetización en la dirección del eje  $a^*$  a las mismas temperaturas.

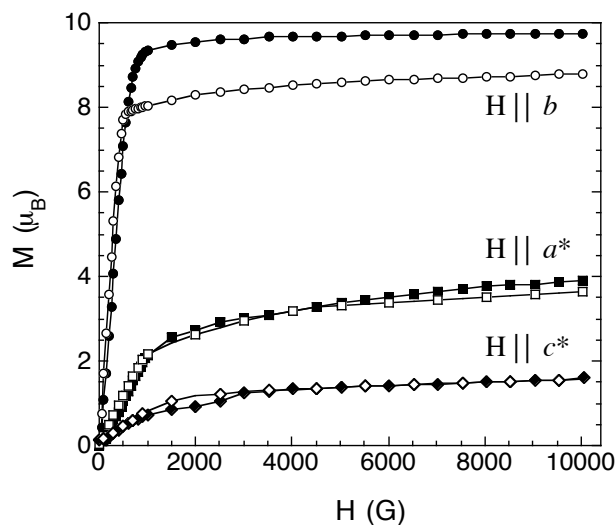
Entre 2 y 12 K, la magnetización según el eje fácil crece abruptamente hasta los 500 G. Por encima de este campo, aumenta ligeramente y alcanza rápido un valor constante en las medidas a 2–8 K. A 2 K, el valor de la magnetización a 1 T es igual a  $9.75 \mu_B$ . En el

apartado anterior se calculó un  $M_{\text{sat}}$  por fórmula de  $9.15 \mu_{\text{B}}$ . El valor obtenido aquí es incluso superior al calculado. Esto, sumado a la observación de una saturación muy clara, demuestra que el compuesto es un ferromagneto puro en el que todos los espines se llegan a disponer paralelamente, y descarta por completo una competición de interacciones o un *canting*. A 14 K el sistema está mucho menos ordenado, debido a que la energía térmica es mayor, y se encuentra lejos de la saturación al campo máximo del experimento. A 16 K, por encima de  $T_{\text{c}}$ , el comportamiento es paramagnético. Se observa muy claramente la transición de un sistema paramagnético a ferromagnético al disminuir la temperatura.

Cuando el campo magnético se aplica en la dirección de  $a^*$ , uno de los ejes duros, se obtiene una respuesta bastante más débil que en  $b$ . El aumento de la magnetización a campos bajos es menos acusado, y en ningún caso se alcanza la saturación a 1 T. A este campo,  $M = 3.89 \mu_{\text{B}}$  a 2 K. Las medidas realizadas según el eje  $c^*$  muestran un comportamiento similar a las realizadas según  $a^*$ , pero  $M$  es aproximadamente la mitad de intensa y la pendiente inicial menos acusada. Tampoco se llegan a alcanzar valores constantes a 1 T. A este campo,  $M = 1.60 \mu_{\text{B}}$  a 2 K.

En la Figura 1.3.54 se comparan las primeras curvas de magnetización a 2 y 12 K obtenidas con  $H \parallel a^*, b$  y  $c^*$ . En ningún caso (ni a éstas ni a ninguna otra temperatura) se observa un cruce o una convergencia de las curvas de  $M$  en las diferentes direcciones, característica que sí presentan a campos bajos los sistemas con reorientación de espín.<sup>132,134,135</sup>

Como se vio en medidas anteriores, la anisotropía magnética en el plano  $a^*b$  disminuye al aumentar el campo. La saturación en el eje fácil se alcanza en un intervalo de campos muy pequeño, y, mientras la magnetización en  $b$  se mantiene constante, en  $a$  aumenta progresivamente. La disminución de la anisotropía con  $H$  en el plano  $bc^*$  es más gradual. En el plano  $ac$  (en las capas del compuesto), aumenta al aumentar el campo. Esto es así con independencia de la temperatura.

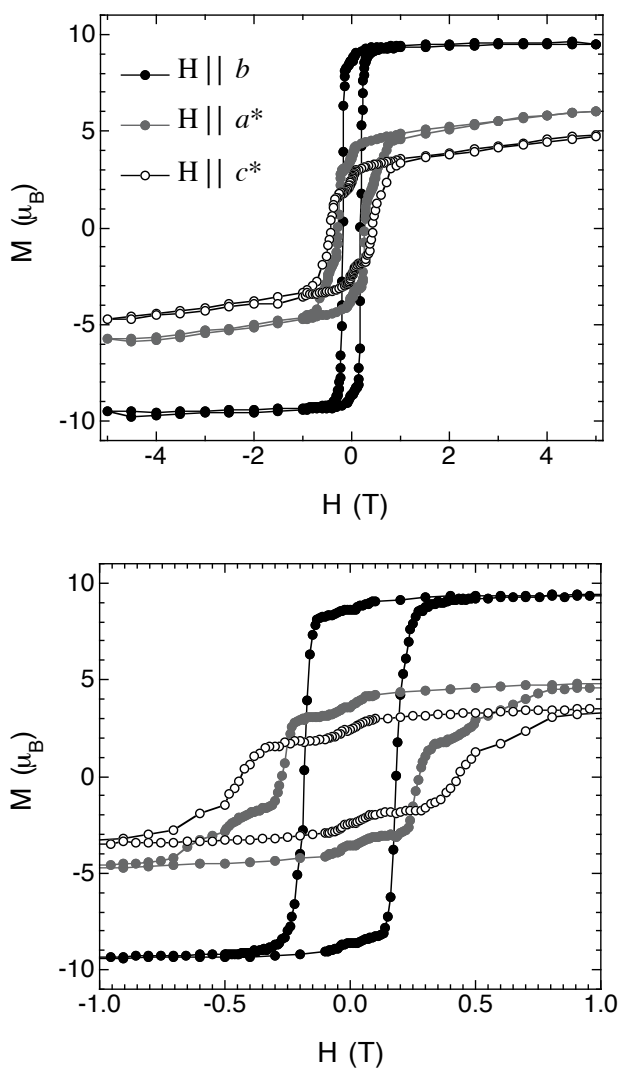


**Figura 1.3.54.** Primera curva de magnetización de  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) a 2 y 12 K (símbolos oscuros y claros, respectivamente) cuando  $H$  se aplica paralelamente a  $b$  (círculos),  $a^*$  (cuadrados) y  $c^*$  (rombos).

Se midieron también los ciclos de histéresis a 2 K, entre +5 y  $-5$  T, de los cristales orientados (Figura 1.3.55). Tras la primera curva de magnetización, el valor de  $M$  a 5 T es igual a  $9.63 \mu_B$  en la dirección de  $b$ ,  $6.05 \mu_B$  en la de  $a^*$ , y  $4.77 \mu_B$  en la de  $c^*$ . Los valores de  $M$  según los ejes duros son considerablemente mayores que los que se alcanzaban a 1 T en el estudio realizado a ésta y otras temperaturas (Figura 1.3.53). Sin embargo, tampoco a 5 T se alcanza la saturación en estas direcciones. Las curvas no se cruzan ni convergen a  $H \leq 5$  T. Por tanto, se descarta definitivamente la reorientación de espín a campos hasta 5 T y a cualquier  $T \leq 14$  K.

La magnetización remanente sigue el orden  $H \parallel b$  ( $8.62 \mu_B$ )  $>$   $a^*$  ( $3.54 \mu_B$ )  $>$   $c^*$  ( $2.41 \mu_B$ ), de acuerdo con lo esperado por las primeras curvas de magnetización. El campo coercitivo, por el contrario, sigue el orden  $H \parallel c^*$  ( $0.43$  T)  $>$   $a^*$  ( $0.27$  T)  $>$   $b$  ( $0.18$  T). Esto indica que la reorientación de los momentos (entre la situación paralela y antiparalela al campo) es energéticamente más favorable en la dirección perpendicular a las capas que en las capas, y que en el eje  $c^*$  es menos favorable que en  $a^*$ . Los altos valores de  $H_c$ , si se comparan con

el campo coercitivo de la muestra policristalina no orientada, hacen ver en qué medida los parámetros de la histéresis dependen de las características de la muestra.



**Figura 1.3.55.** Parte superior: curvas de histéresis entre +5 y -5 T con  $H \parallel b$  (negro),  $a^*$  (gris) y  $c^*$  (blanco), del compuesto  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) a 2 K. Parte inferior: ampliación de la zona entre +1 y -1 T.

La forma de la curva de histéresis de la muestra no orientada (Figura 1.3.40) era una consecuencia de la anisotropía observada aquí, es decir, era la resultante de las curvas con  $H \parallel b$ ,  $a^*$  y  $c^*$ .<sup>60</sup> Pero en estas medidas sobre monocristal, curiosamente, se advierten también escalones. La posición de los mismos depende de la orientación. Cuando  $H \parallel b$ ,

aparecen entre 0–700 G y 3000–5000 G. Cuando  $H \parallel a^*$ , entre 0–2000 G y 3000–6000 G. Y cuando  $H \parallel c^*$ , entre 0–3000 G y 6000–7000 G. Existen precedentes de compuestos ferromagnéticos en cuyos ciclos de histéresis se han observado escalones, que han sido atribuidos tanto a la anisotropía (local y estructural) como a una competición de interacciones antiferro y ferromagnéticas que da lugar a un comportamiento de vidrio de espín.<sup>137,138</sup>

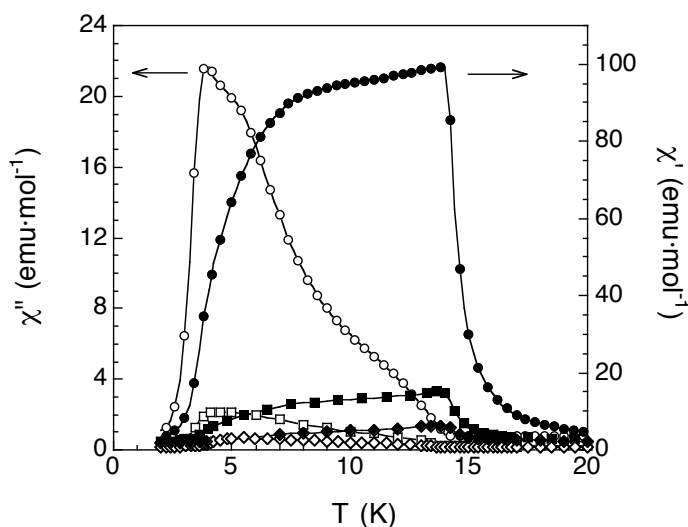
Se llevaron a cabo medidas de susceptibilidad  $ac$  con un campo de 3.95 G de amplitud y 110 Hz de frecuencia aplicado a lo largo de los tres ejes (Figura 1.3.56). De nuevo se pone de manifiesto la anisotropía uniaxial del compuesto. La intensidad de las componentes real e imaginaria es mayor cuando el campo se aplica paralelamente a  $b$  que paralelamente a las capas del compuesto, y algo más intensa en  $a^*$  que en  $c^*$ . Cuando  $H$  es paralelo al eje fácil, tanto el DWM como la DMR contribuyen a la respuesta  $ac$ . Cuando se aplica a lo largo de los ejes duros, sin embargo, la señal se debe fundamentalmente a la rotación de los momentos magnéticos, ya que las paredes de dominio apenas se desplazan.<sup>133,135</sup> En nuestro caso, la intensidad mucho mayor en el eje  $b$  significa que, en el plano donde las interacciones de canje son fuertes (plano  $ac$ ), las paredes de dominio son muy anchas y se mueven muy fácilmente. En la dirección  $b$  las interacciones magnéticas, de existir, deben ser débiles de tipo dipolar. En esa dirección las paredes de dominio son muy estrechas y apenas se mueven cuando se aplica un campo paralelo a las capas (en  $a^*$  o en  $c^*$ ).<sup>†</sup>

Las componentes fuera de fase se hacen distintas de cero a la  $T_c = 14.0$  K, valor que coincide con el determinado en medidas anteriores. La forma de las curvas es igual a la que se observaba en las mismas condiciones en la muestra no orientada (Figura 1.3.41).  $\chi'$  exhibe un máximo y un hombro, y  $\chi''$  un hombro y un máximo a más bajas temperaturas.

---

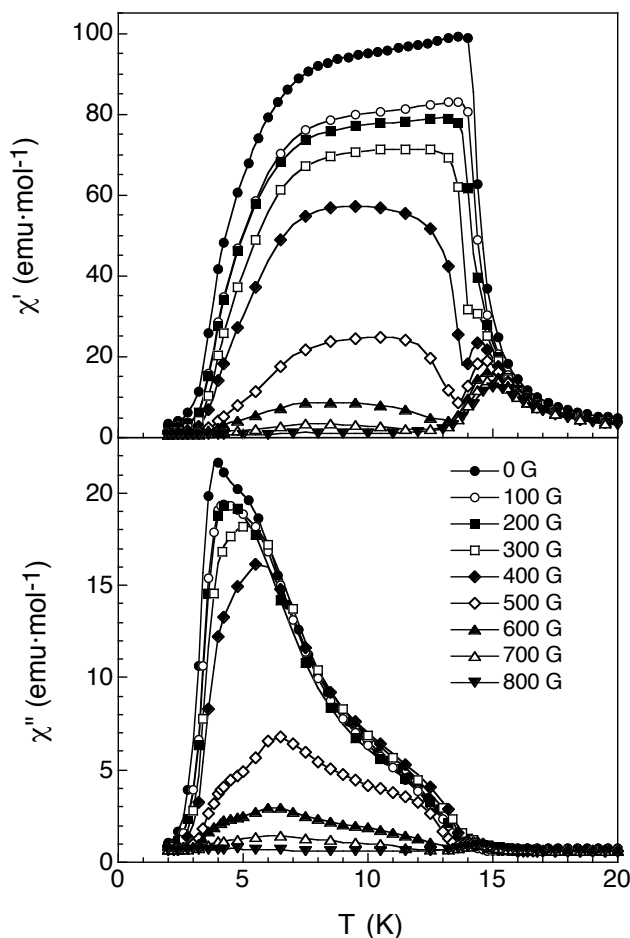
<sup>†</sup> Cabe recordar que la amplitud de las paredes de dominio es proporcional a la fuerza de la interacción de canje.<sup>114</sup>

$T_{\max} = 4.01$  K cuando  $H \parallel b$ ,  $4.48$  K cuando  $H \parallel a^*$ , y  $5.50$  K cuando  $H \parallel c^*$ . Este desplazamiento hacia mayores temperaturas confirma que el máximo en  $\chi''$  (así como el hombro en  $\chi'$ ) está asociado a la dinámica de los dominios. Éstos se mueven con mayor dificultad (relajan más lentamente) en la dirección perpendicular al plano  $ac$ . Asimismo, se constata que la barrera energética para el DWM y la DMR es mayor cuando el campo es paralelo a  $c^*$  que cuando es paralelo a  $a^*$ , y mayor en la dirección  $a^*$  que en la  $b$ . Esto confirma las conclusiones extraídas de los valores del campo coercitivo en las tres direcciones (*vide supra*). En el mismo sentido, dado que los dominios se bloquean antes en la dirección perpendicular a las capas,  $\chi'$  y  $\chi''$  se anulan a mayores temperaturas cuando  $H \parallel c^*$  que cuando  $H \parallel a^*$ , y antes cuando  $H \parallel a^*$  que cuando  $H \parallel b$ .



**Figura 1.3.56.** Variación térmica de  $\chi'$  (símbolos oscuros) y  $\chi''$  (símbolos claros) medidas con un campo  $ac$  de  $3.95$  G y  $110$  Hz aplicado paralelamente a los ejes  $b$  (círculos),  $a^*$  (cuadrados) y  $c^*$  (rombos) del compuesto (**1**).

A continuación se realizaron medidas  $ac$  en las tres orientaciones con un campo de  $3.95$  G de amplitud y  $110$  Hz de frecuencia, aplicando simultáneamente un campo continuo de intensidad variable en la dirección del campo  $ac$ . En la Figura 1.3.57 se muestran los resultados obtenidos en la dirección del eje fácil.



**Figura 1.3.57.** Parte superior: variación térmica de la susceptibilidad en fase  $\chi'$  de (1) medida con un campo  $ac$  de 3.95 G y 110 Hz paralelo el eje  $b$ , en ausencia de campo  $dc$  (círculos oscuros) y con campos  $dc$  de 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 y 800 G (círculos claros, cuadrados oscuros y claros, rombos oscuros y claros, triángulos hacia arriba oscuros y claros, y triángulos hacia abajo oscuros, respectivamente) aplicados en la misma dirección. Parte inferior: dependencia de la susceptibilidad fuera de fase ( $\chi''$ ) con la temperatura en las condiciones anteriores.

En general, las componentes real e imaginaria disminuyen con la amplitud del campo continuo, de acuerdo con lo esperado. La disminución más acusada tiene lugar entre 400 y 500 G, coincidiendo con el cambio de pendiente de las curvas de  $M$  frente a  $H$  en la dirección de  $b$  (Figura 1.3.53), dado que  $\chi' = dM/dH$ . El máximo de Hopkinson se desplaza hacia menores temperaturas al aumentar  $H_{dc}$  y resulta indistinguible del hombro a



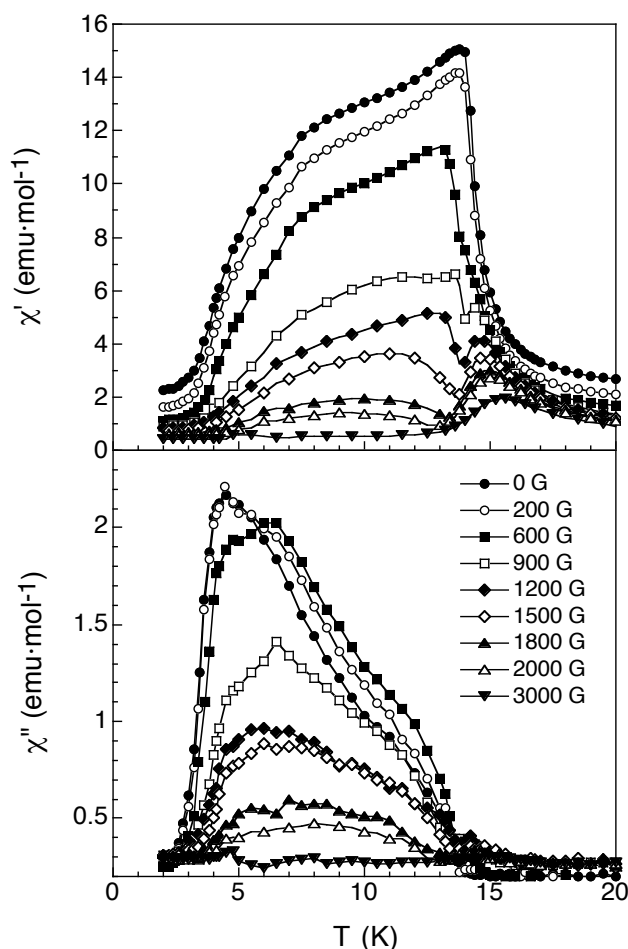
300 G, campo al que comienza a apreciarse una señal a  $T > T_c$ . Al aumentar el campo, el máximo en  $\chi''$  se ensancha y se desplaza hacia más altas temperaturas. La señal en  $\chi'$  y  $\chi''$  por debajo de la temperatura crítica desaparece con  $700 \text{ G} < H \leq 800 \text{ G}$ . A este campo, la magnetización satura en la dirección del eje  $b$  y deja de responder al campo  $ac$ .

El pico de la región paramagnética se observa también en las curvas de la señal fuera de fase. Disminuye y se desplaza hacia mayores temperaturas al aumentar el campo, y permanece cuando ya no se observa respuesta en la fase ordenada, al igual que ocurría en las medidas de la muestra no orientada (Figura 1.3.44) y en otros compuestos de la bibliografía.<sup>122,123,125,139</sup>

En la dirección  $a^*$  la susceptibilidad es mucho menos intensa, como cabe esperar para un eje duro, y el ruido en las medidas es mayor (Figura 1.3.58). Las curvas presentan en general la misma forma y el mismo comportamiento al aumentar el campo que en la Figura 1.3.57, pero la saturación en esta dirección se alcanza a un campo  $2000 \text{ G} < H \leq 3000 \text{ G}$  debido a que  $a^*$  es un eje duro.

En el eje  $c^*$  la susceptibilidad es menos de la mitad de intensa que en  $a^*$  y el ruido en las medidas es mayor. Pero la forma de las curvas y su dependencia del campo es la misma que se observaba en general en las medidas con  $H \parallel b$  y  $a^*$ . La señal en la fase ordenada desaparece a un campo  $3000 \text{ G} < H \leq 4000 \text{ G}$ , superior al de  $a^*$ , de acuerdo con lo esperado por ser  $c^*$  el eje más duro.

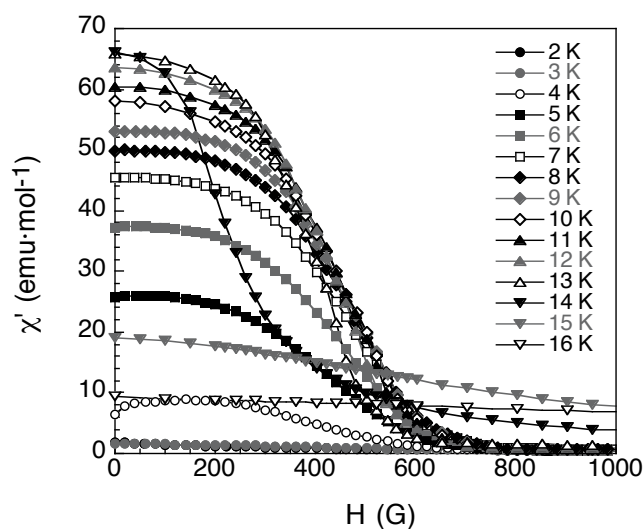
En las medidas  $ac$  de la muestra no orientada en presencia de un campo continuo (Figura 1.3.44) la señal se anulaba a  $250 \text{ G} < H \leq 500 \text{ G}$ . Debe tenerse en cuenta que las medidas  $ac$  dependen de las características de la muestra, y que aquéllas se llevaron a cabo con un campo  $ac$  de menor amplitud y mayor frecuencia, frente al que, como ya se vio, cabe esperar una respuesta más débil de los momentos.



**Figura 1.3.58.** Parte superior: variación térmica de la susceptibilidad en fase  $\chi'$  de **(1)** medida con un campo  $ac$  de 3.95 G y 110 Hz paralelo el eje  $a^*$ , en ausencia de campo  $dc$  (círculos oscuros) y con campos  $dc$  de 200, 600, 900, 1200, 1500, 1800, 2000 y 3000 G (círculos claros, cuadrados oscuros y claros, rombos oscuros y claros, triángulos hacia arriba oscuros y claros, y triángulos hacia abajo oscuros, respectivamente) aplicados en la misma dirección. Parte inferior: dependencia de la susceptibilidad fuera de fase ( $\chi''$ ) con la temperatura en las condiciones anteriores.

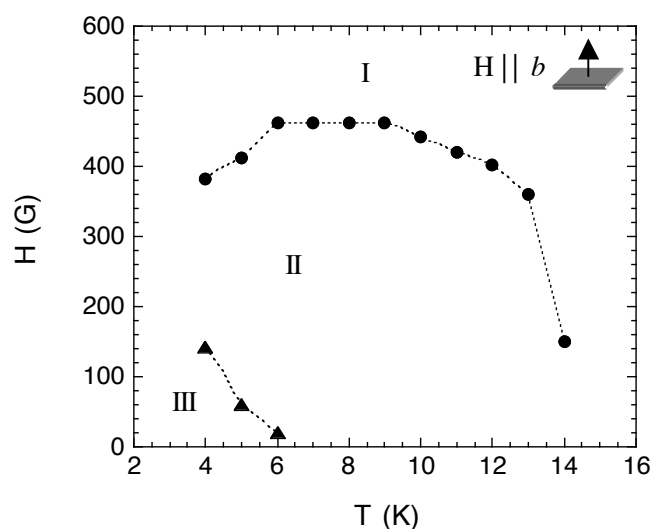
Por último, se llevaron a cabo medidas de susceptibilidad  $ac$  en función del campo  $dc$  paralelo a  $b$  y  $a^*$  a temperaturas entre 2 y 16 K, con la finalidad de obtener los diagramas de fases magnéticas en estas dos direcciones. En la Figura 1.3.59 se muestra la dependencia de  $\chi'$  con  $H_{dc} \parallel b$  a las diferentes temperaturas. Estas curvas podrían haberse obtenido, alternativamente, a partir de las variaciones térmicas a diferentes campos  $dc$  de la

Figura 1.3.57, fijando la temperatura, o derivando las primeras curvas de magnetización de la Figura 1.3.53 en función del campo, ya que  $\chi' = dM/dH$ . En cualquier caso, entre 7 y 13 K  $\chi'$  presenta el comportamiento habitual: se mantiene constante en la región de bajos campos, cae de forma acusada cuando se produce el cambio de pendiente en la curva de  $M = f(H)$ , disminuye más lentamente al aproximarse  $M$  a un valor constante, y se anula cuando  $M$  satura. Entre 4 y 6 K, curiosamente, se observa al principio un máximo que se desplaza hacia campos menores al aumentar  $T$ . A 2 y 3 K la señal es muy débil y existe mucho ruido, lo que impide apreciar este aumento inicial de  $\chi'$ . A 14 K la curva se desplaza hacia campos menores y experimenta antes la caída abrupta. A 15 y 16 K, por encima de  $T_c$ , se observan los efectos del orden de corto alcance (las fluctuaciones críticas que daban lugar a un pico a  $T > T_c$  en las variaciones térmicas de  $\chi'$  y  $\chi''$  con un campo  $dc$ ). Son, lógicamente, poco intensos, y menos intensos cuanto más lejos de la temperatura crítica, porque la longitud de correlación en el cristal disminuye.



**Figura 1.3.59.** Dependencia de la susceptibilidad en fase ( $\chi'$ ) con el campo  $dc$  paralelo a  $b$ , medida con un campo  $ac$  de 3.95 G y 110 Hz aplicado en la misma dirección, a  $T = 2\text{--}16$  K (círculos negros, grises y blancos, cuadrados negros, grises y blancos, rombos negros, grises y blancos, triángulos hacia arriba negros, grises y blancos, y triángulos hacia abajo negros, grises y blancos, respectivamente), para el compuesto  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**).

El punto de máxima pendiente de  $\chi'$  en estas curvas (mínimo en la primera derivada de  $\chi'$  respecto a  $H$ ) se denomina “campo de saturación” ( $H_{\text{sat}}$ ). En un diagrama de fases magnéticas, este campo define el límite entre el dominio paramagnético o “paramagnético saturado”, en el que los espines se encuentran desordenados o totalmente alineados con el campo, y el dominio ordenado a la temperatura de la experiencia.<sup>133,135,139</sup> En el compuesto (1), los valores determinados de  $H_{\text{sat}}$  entre 4 y 14 K separan las fases I y II (Figura 1.3.60). I es la fase paramagnética, y II es la fase ferromagnética (bidimensional de tipo Ising, probablemente) en la que la mayoría de los momentos se disponen de forma perpendicular a las capas, o en la que, alternativamente, los momentos se orientan según el eje  $b$  con algo de *canting*.

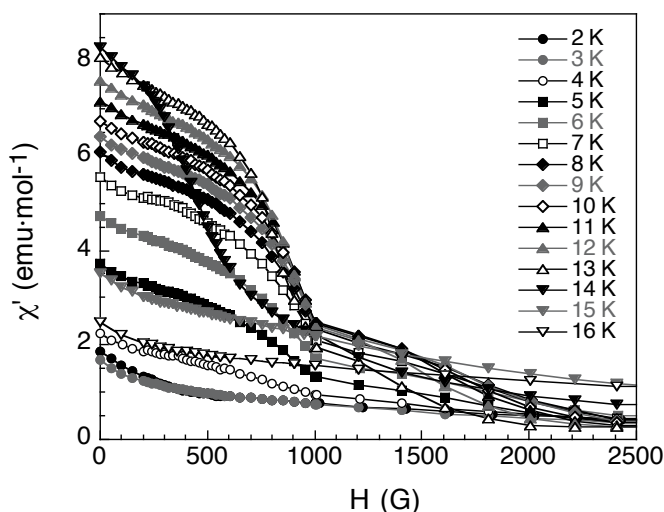


**Figura 1.3.60.** Diagrama de fases magnéticas del compuesto (1) en la dirección del eje fácil  $b$ .  $H_{\text{sat}}$  (círculos) define el límite entre las fases I y II, y  $H_{\text{cri}}$  (triángulos) separa las fases II y III. La línea de puntos hace únicamente de guía.

El “campo crítico” ( $H_{\text{cri}}$ ) al que se observa el máximo en  $\chi'$  determina la transición entre los dominios II y III. La naturaleza de la fase III se desconoce. Es posible que implique un aumento de la longitud de correlación transversal. Como ya se comentó, los compuestos bidimensionales con puentes cianuro suelen ser metamagnetos con campos críticos

pequeños. Las interacciones magnéticas entre las capas dependen, entre otros factores, de la separación entre las mismas. En los compuestos *trans*, la distancia interplanar impuesta por los ligandos es grande y cabe esperar que las interacciones dipolares (a través del espacio) entre las capas, en caso de existir, sean débilmente ferromagnéticas.<sup>18,68</sup> Es posible que estas interacciones sean apreciables en la fase III, a bajos campos y bajas temperaturas. Otra posibilidad sería que las fases II y III difiriesen en el grado de *canting*, o que en una existiese *canting* y en la otra no.<sup>132,133</sup>

En la Figura 1.3.61 se muestra la dependencia de  $\chi'$  con  $H_{dc} \parallel a^*$  entre 2 y 16 K.

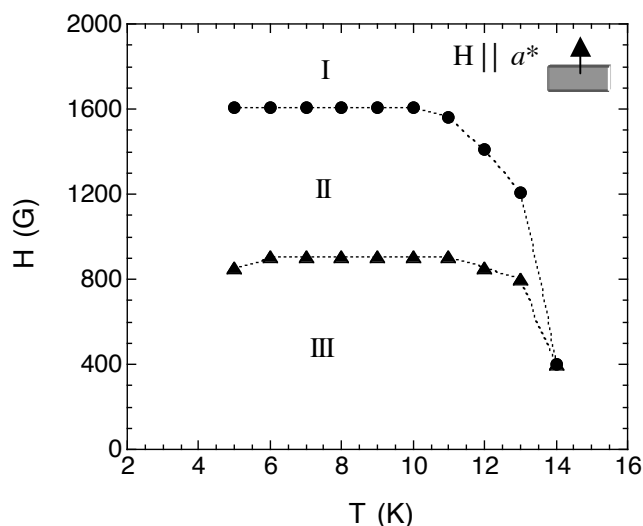


**Figura 1.3.61.** Dependencia de la susceptibilidad en fase ( $\chi'$ ) con el campo *dc* paralelo a  $a^*$ , medida con un campo *ac* de 3.95 G y 110 Hz aplicado en la misma dirección, a  $T = 2\text{--}16$  K (círculos negros, grises y blancos, cuadrados negros, grises y blancos, rombos negros, grises y blancos, triángulos hacia arriba negros, grises y blancos, y triángulos hacia abajo negros, grises y blancos, respectivamente), para el compuesto (1).

El comportamiento es muy distinto al observado con el campo paralelo al eje fácil. En la dirección  $a^*$  existen hasta tres procesos de relajación entre 5 y 13 K. El primero tiene lugar por debajo de 200 G, e implica una disminución cuantitativamente poco importante de  $\chi'$ . El segundo tiene lugar entre 500 y 1000 G aproximadamente, y es la caída más acusada de

$\chi'$ , semejante a la observada en el eje  $b$ . Finalmente, por encima de 1000 G aparece un escalón más suavizado tras el cual la susceptibilidad tiende a cero. Entre 2 y 4 K la señal es muy débil y contiene mucho ruido, y no es posible observar claramente estos fenómenos. A 14 K la curva se desplaza hacia campos menores y experimenta únicamente dos procesos de relajación. A 15 y 16 K, por encima de  $T_c$ , el comportamiento debido a las interacciones de corto alcance es similar al observado con  $H_{dc} \parallel b$ .

Para obtener el diagrama de fases en la dirección del eje  $a^*$  (Figura 1.3.62) se determinó el campo de saturación  $H_{sat}$  a cada temperatura a partir del punto de inflexión de la relajación a campos altos en las curvas anteriores. Estos puntos marcan el límite entre los dominios I y II. El campo crítico  $H_{cri}$  a cada temperatura se determinó a partir del punto de máxima pendiente de la caída más abrupta de  $\chi'$ . A 14 K,  $H_{cri} = H_{sat}$ . El campo crítico separa las fases II y III. Es posible que la relajación rápida observada por debajo de 200 G se deba a la existencia de un cuarto dominio magnético a muy bajos campos. Son inciertas, además, las fronteras entre dominios por debajo de 5 K.



**Figura 1.3.62.** Diagrama de fases magnéticas del compuesto (1) en la dirección del eje duro  $a^*$ .  $H_{sat}$  (círculos) define el límite entre las fases I y II, y  $H_{cri}$  (triángulos) separa las fases II y III. La línea de puntos hace únicamente de guía.

I es la fase paramagnética o paramagnética saturada (el monodominio en el que todos los espines se orientan paralelamente a  $a^*$ ). Las características de II y III se desconocen, pero una de ellas debe ser una fase bidimensional ferromagnética en la que una parte de los momentos se halla paralela al eje  $a^*$ , o en la que una componente de los momentos apunta en esta dirección. La existencia de una fase con reorientación de espín del eje  $b$  al eje  $a^*$  quedó descartada con las medidas *dc*.

En el eje  $c^*$ , las curvas de  $\chi' = f(H_{dc})$  entre 2 y 16 K muestran un comportamiento similar al observado en el eje  $a^*$ . Existe, en general, una relajación rápida por debajo de 200 G, una disminución acusada de  $\chi'$  entre 1000 y 2000 G, y un tercer proceso de relajación por encima de 2000 G tras el cual la susceptibilidad prácticamente se hace cero. Pero, al ser  $c^*$  un eje muy duro, los valores de  $\chi'$  son muy pequeños y el ruido es muy importante, especialmente entre 2 y 7 K. Esto supone un error enorme en la determinación de  $H_{sat}$  y  $H_{cri}$ . En principio el diagrama de fases en esta dirección sería similar al determinado en el eje  $a^*$ , pero los límites entre fases se desplazarían hacia campos mayores.

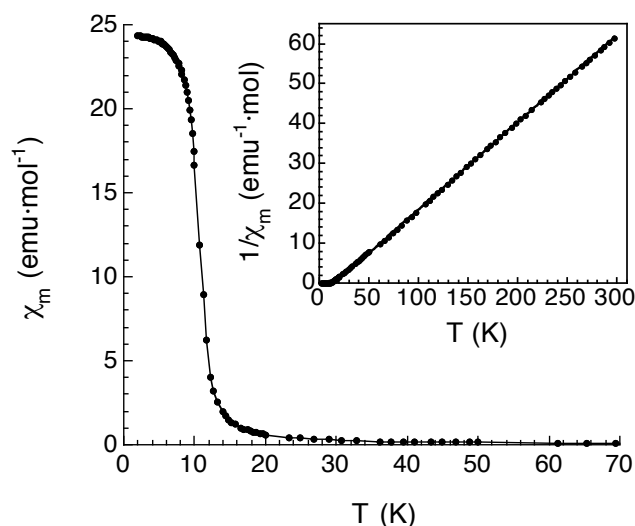
En resumen, se ha completado el estudio magnético de los compuestos *trans* realizando medidas *dc* y *ac* en monocristales orientados respecto al campo o campos aplicados. Se ha visto que estos compuestos presentan una fuerte anisotropía uniaxial. El eje perpendicular a las capas es la dirección de fácil imanación con independencia del campo (al menos hasta 5 T) y de la temperatura. Se ha descartado la reorientación de espín. No obstante, en la fase ordenada (a  $T \leq T_c$ ) se observa una variación en la anisotropía magnética de la muestra al variar  $H$  y  $T$ , como consecuencia de las diferentes posibles orientaciones de los momentos en los dominios. Los diagramas de fases magnéticas en las direcciones del eje fácil  $b$  y del eje duro  $a^*$  revelan la existencia de varias fases magnéticas en función del campo y de la temperatura. En las medidas de magnetización en función del campo a una temperatura dada (ciclos de histéresis), la fase paramagnética saturada (I) se

alcanza tras varias transiciones de fase. Este hecho podría dar lugar a los escalones (las relajaciones rápidas) observados en los ciclos de histéresis. En las medidas de magnetización en función de la temperatura (variaciones térmicas *dc* y *ac*), se alcanzan fases diferentes en función del campo de la experiencia, y en ocasiones el proceso transcurre con varias transiciones de fase. Un cambio de la anisotropía magnética puede producir un bloqueo o anclaje de las paredes de dominio.<sup>136</sup> Esto explicaría la dinámica lenta de dominios y la dependencia del campo coercitivo con la temperatura. En cualquier caso, sería interesante obtener diagramas de fases más detallados, definiendo los límites entre dominios a bajas temperaturas y reduciendo el error de los puntos, y realizar medidas de difracción de neutrones para conocer la estructura magnética de todas las fases en las direcciones principales del cristal. Por el momento se puede afirmar que el comportamiento magnético peculiar observado, tanto en las muestras orientadas como en las no orientadas, es una consecuencia de la anisotropía local (del Fe<sup>3+</sup> de bajo espín fundamentalmente, y, en menor grado, de los Ni<sup>2+</sup>, ambos con una geometría octaédrica) y magnetocristalina (relativa a la disposición de los momentos en la estructura), de la dependencia de esta última con el campo y la temperatura, y del carácter bidimensional de los compuestos *trans*.



### 3.12. Caracterización magnética del compuesto del tipo $\text{Ni}_3\text{Fe}_2$ (2)

Se midió la susceptibilidad magnética de una muestra policristalina del compuesto (2),  $[\text{Ni}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , en un campo de 1000 G (Figura 1.3.63).



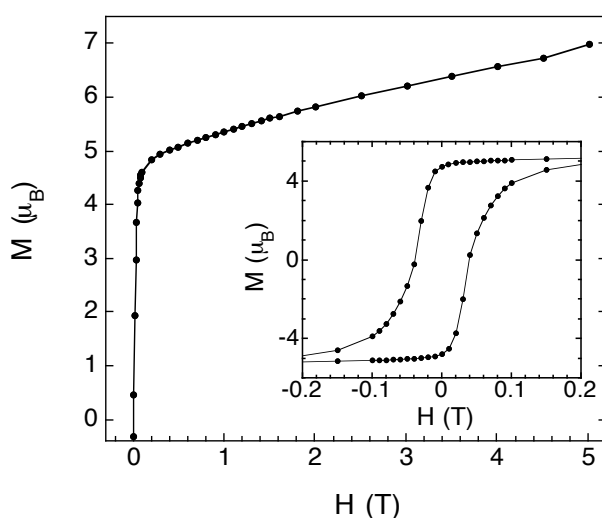
**Figura 1.3.63.** Variación térmica de la susceptibilidad molar de  $[\text{Ni}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2) a 1000 G. El detalle muestra la dependencia de la susceptibilidad molar recíproca con la temperatura. La línea recta corresponde al ajuste a la Ley de Curie-Weiss por encima de 50 K.

$\chi_m$  se mantiene prácticamente constante entre 300 y 40 K, experimenta un aumento abrupto por debajo de 15 K y tiende a saturar a menores temperaturas, con un valor de  $24.3 \text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 2 K. Este comportamiento, semejante al observado en los compuestos *trans*, sugiere la existencia de un orden ferromagnético de largo alcance. El ajuste de la susceptibilidad molar recíproca a la Ley de Curie-Weiss (ecuación [2]) en el intervalo 50–300 K (Figura 1.3.63) permite calcular las constantes  $C = 4.6 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $\theta = 15.6 \text{ K}$ . El valor positivo de la constante de Weiss indica que las interacciones de canje dominantes entre los iones  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  vecinos son, en efecto, ferromagnéticas. Como se vio en los compuestos *trans*, los orbitales magnéticos del  $\text{Ni}^{2+}$  ( $e_g$ ) y el  $\text{Fe}^{3+}$  ( $t_{2g}$ ) son ortogonales, circunstancia que conduce a un solapamiento nulo de los mismos y a un

acoplamiento de tipo ferromagnético. El comportamiento observado está, por tanto, de acuerdo con el esperado.

A temperatura ambiente, el producto  $\chi_m T$  es de  $4.8 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , en concordancia con los valores hallados en otros compuestos del tipo  $\text{Ni}_3\text{Fe}_2$ <sup>149,150</sup> y con el calculado a partir de la ecuación [3] para un sistema de tres  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S = 1$ ;  $g = 2.15$ ) y dos  $\text{Fe}^{3+}$  de bajo espín ( $S = 1/2$ ;  $g = 2.7$ ), y prácticamente igual a la constante de Curie determinada a partir del ajuste a la Ley de Curie-Weiss.  $\chi_m T$  se mantiene constante entre 300 y 40 K. Por debajo de 20 K aumenta rápidamente, alcanza un valor máximo de  $186.6 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , y disminuye al seguir enfriando.

Se estudió también la dependencia de la magnetización isoterma con el campo entre 0 y 5 T (Figura 1.3.64).



**Figura 1.3.64.** Primera curva de magnetización del compuesto (2) a 2 K. Detalle: ampliación del ciclo de histéresis entre +0.2 y -0.2 T a la misma temperatura.

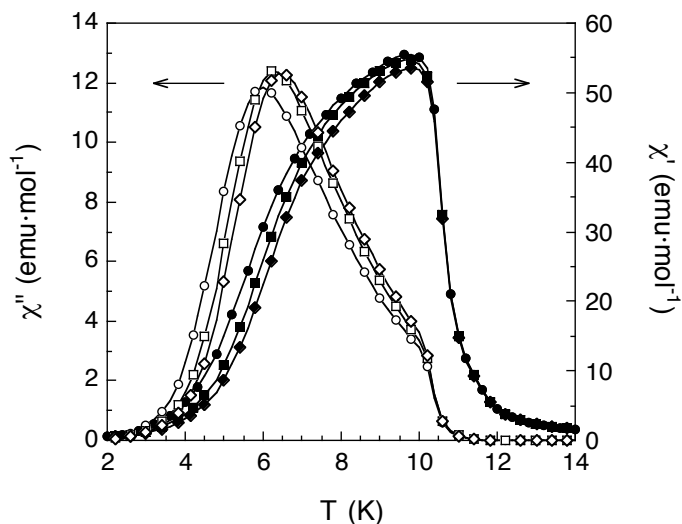
A 2 K,  $M$  aumenta rápidamente y alcanza un valor de  $4.60 \mu_B$  a 0.1 T. A continuación crece de forma gradual, sin llegar a saturar al campo máximo del experimento. A 5 T,  $M = 7.0 \mu_B$ , valor que está lejos del esperado para la magnetización de saturación por fórmula

(ecuación [5];  $M_{\text{sat}} = 9.15 \mu_{\text{B}}$ ). La existencia de impurezas que pudieran disminuir la magnetización se descartó con las medidas de análisis elemental. Asimismo, puede descartarse que el compuesto sea ferrimagnético. En ese caso el valor esperado para la magnetización de saturación sería  $M_{\text{sat}} = 3.75 \mu_{\text{B}}$ , mientras que el valor experimental de  $M$  a 5 T es significativamente mayor ( $7.0 \mu_{\text{B}}$ ). Además, el valor positivo de la constante de Weiss calculada anteriormente confirma que el compuesto es ferro y no ferrimagnético. Por tanto, la diferencia considerable entre el valor alcanzado por  $M$  a 5 T y el valor esperado de  $M_{\text{sat}}$  puede atribuirse a la anisotropía magnética del  $\text{Fe}^{3+}$  de bajo espín, fundamentalmente, y a la del  $\text{Ni}^{2+}$ , en menor medida, así como a la baja cristalinidad del compuesto, algo que quedó patente en el difractograma de RX de polvo de la Figura 1.3.19.

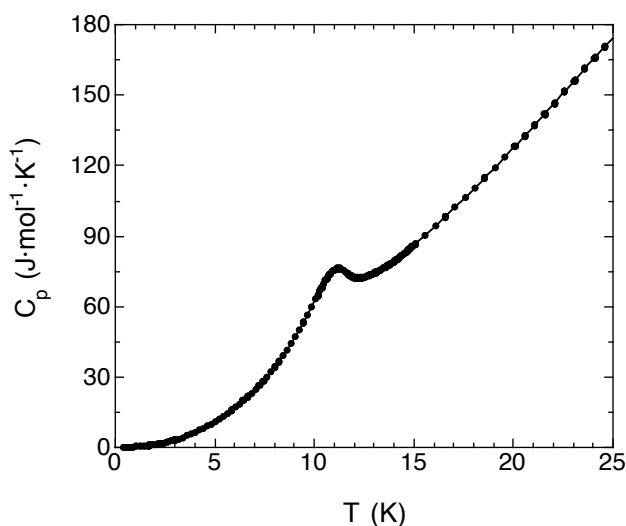
Asimismo, se midió el ciclo de histéresis a 2 K entre +5 y -5 T (Figura 1.3.64). La magnetización remanente  $M_{\text{rem}}$  es igual a  $4.74 \mu_{\text{B}}$  y el campo coercitivo  $H_{\text{c}}$  es de 398 G. Estos parámetros indican que el compuesto *cis* es un ferromagneto más blando que los compuestos *trans*.

Se caracterizó la fase ordenada mediante medidas *ac* llevadas a cabo con un campo de 3.95 G de amplitud y frecuencia variable (Figura 1.3.65). La componente en fase de la susceptibilidad,  $\chi'$ , aumenta rápidamente por debajo de 12 K, alcanza un máximo a 9.8 K y decrece por debajo de esta temperatura describiendo un hombro. A la  $T_{\text{c}} = 11.0$  K la componente fuera de fase  $\chi''$  se hace distinta de cero, lo que confirma la transición de la fase paramagnética a la fase ordenada ferromagnéticamente. La señal presenta un hombro en torno a 10 K y un máximo dependiente de la frecuencia.  $T_{\text{max}}$  pasa de 6.0 K a 10 Hz a 6.5 K cuando el campo *ac* oscila a 332 Hz. En general, tanto  $\chi'$  como  $\chi''$  se desplazan hacia mayores temperaturas al aumentar la frecuencia. Al mismo tiempo, disminuye la intensidad de  $\chi'$  y aumenta la de  $\chi''$ . Estas características se observaron también en las medidas *ac* de los compuestos *trans* (Figura 1.3.41). La similitud sugiere que el

comportamiento *ac* peculiar del compuesto *cis* está relacionado con una dinámica lenta de los dominios en la fase ordenada, consecuencia de la existencia de una barrera energética para el DWM y la DMR.



**Figura 1.3.65.** Dependencia térmica de la susceptibilidad molar *ac* del compuesto  $[\text{Ni}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2) ( $\chi'$ , símbolos oscuros;  $\chi''$ , símbolos claros) medida con un campo de 3.95 G y frecuencia 10, 110 y 332 Hz (círculos, cuadrados y rombos, respectivamente).



**Figura 1.3.66.** Dependencia con la temperatura del calor específico de  $[\text{Ni}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2) a campo cero.

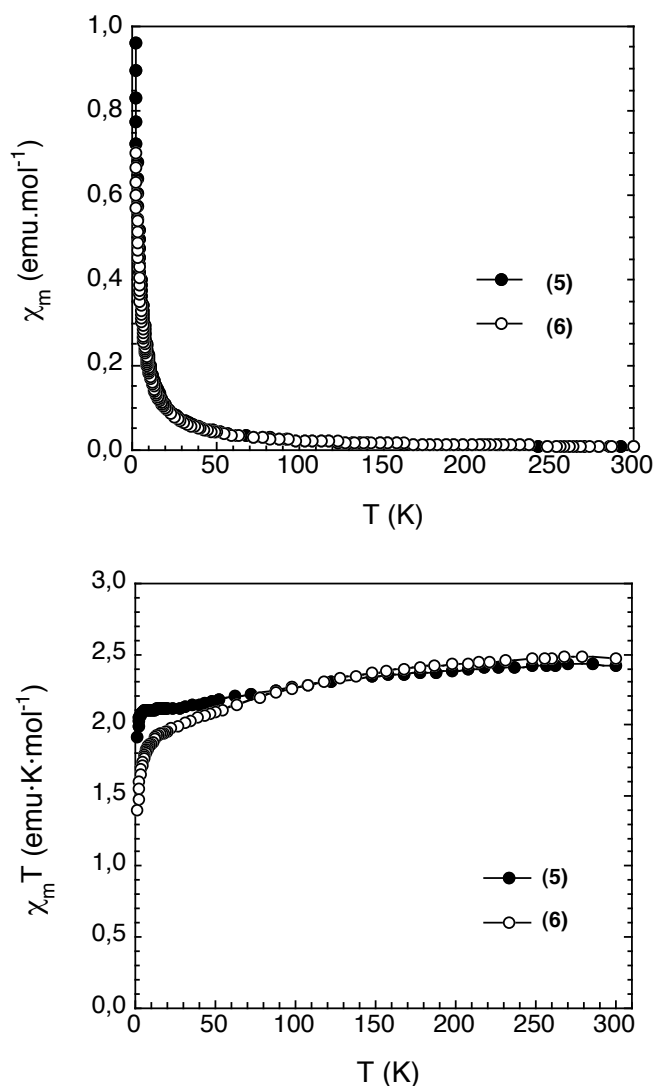
Finalmente, se llevaron a cabo medidas de calor específico a campo nulo (Figura 1.3.66). La aparición de una discontinuidad de tipo lambda con máximo a la  $T_c = 10.9$  K confirma la existencia de un orden magnético de largo alcance. La mayor anchura del pico, si se compara con el observado en el compuesto (1), es consistente con la baja cristalinidad del compuesto (2).

### 3.13. Caracterización magnética de los compuestos del tipo $\text{Cu}_3\text{Fe}_2$ (5), (6) y (7)

El compuesto  $[\text{Cu}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (5) y los enantiómeros  $[\text{Cu}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (6) y  $[\text{Cu}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (7) presentan comportamientos magnéticos muy similares. Para evitar repeticiones innecesarias, se describirán las propiedades del primero y se comentarán las particularidades de los productos *trans* cuando las haya.

Se midió la susceptibilidad magnética de una muestra policristalina del compuesto *cis* (5) entre 2 y 300 K en presencia de un campo de 1000 G (Figura 1.3.67).  $\chi_m$  aumenta progresivamente al disminuir la temperatura, hasta alcanzar un máximo de  $0.96 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$  a 2 K. Este valor, pequeño, sugiere un comportamiento paramagnético. En efecto, la dependencia térmica del producto de la susceptibilidad por la temperatura (Figura 1.3.67) descarta la existencia de interacciones ferromagnéticas entre centros metálicos vecinos. A temperatura ambiente,  $\chi_m T = 2.42 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , valor prácticamente igual al esperado ( $\chi_m T \sim 2.47 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) para un sistema compuesto por tres  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ;  $g = 2.15$ )<sup>41,45,47,148,151</sup> y dos  $\text{Fe}^{3+}$  de bajo espín ( $S = 1/2$ ;  $g = 2.5$ )<sup>147</sup> aislados. La curva disminuye ligeramente al enfriar debido al acoplamiento espín-órbita de los iones  $\text{Fe}^{3+}$ .<sup>141</sup> Por debajo de 7 K exhibe una caída mayor, aunque poco importante, atribuible a débiles interacciones intermoleculares antiferromagnéticas.

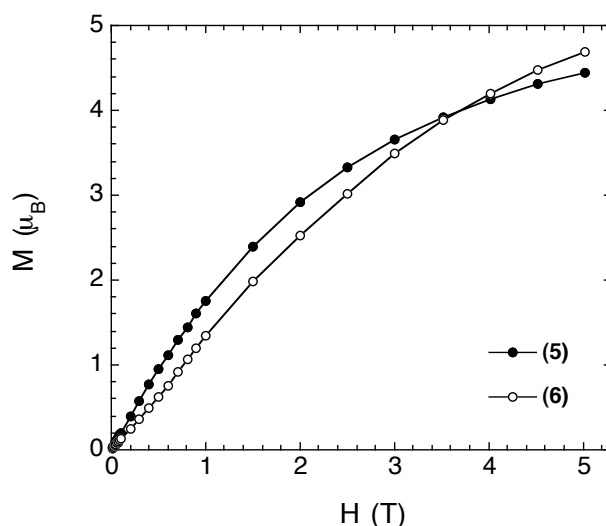
El comportamiento de los enantiómeros *trans* es, asimismo, *quasi* paramagnético. En el compuesto **(6)**,  $\chi_m = 0.70 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 2 K (Figura 1.3.67). Por su parte,  $\chi_m T = 2.48 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  a temperatura ambiente, de acuerdo con lo esperado. En torno a 10 K experimenta una caída algo mayor que **(5)**, lo que podría deberse a que la mínima distancia intermetálica entre las cadenas es menor en **(6)** que en **(5)** (5.951 frente a 7.462 Å), hecho que conduciría a interacciones magnéticas más fuertes entre las cadenas.



**Figura 1.3.67.** Parte superior: variación térmica de la susceptibilidad molar de los compuestos  $[\text{Cu}(\textit{cis}\text{-}(1R,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  **(5)** (círculos oscuros) y  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  **(6)** (círculos claros) a 1000 G. Parte inferior: variación térmica del producto  $\chi_m T$  en las mismas condiciones.

Cabría esperar que la interacción magnética  $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  fuese ferromagnética, ya que el  $\text{Cu}^{2+}$  posee un electrón desapareado en un orbital  $e_g$  y el  $\text{Fe}^{3+}$  de bajo espín posee un electrón desapareado en un orbital  $t_{2g}$ . La ortogonalidad estricta de estos orbitales daría lugar a un solapamiento orbital nulo y a una disposición paralela de los espines electrónicos (Tabla 1.2.1). Experimentalmente, sin embargo, se observa que la interacción es prácticamente nula. Como se vio en la caracterización estructural de estos compuestos, los iones  $\text{Cu}^{2+}$  de las cadenas presentan entornos de coordinación octaédricos elongados (4 + 2) debido al efecto Jahn-Teller. Las posiciones axiales están ocupadas por los cianuros puente, y los correspondientes enlaces Cu–N son muy débiles (distancias Cu–N: 2.676(3)–2.818(3) Å en **(5)** y 2.649(3)–2.777(3) Å en **(6)**). Esto hace que las distancias Cu...Fe en las cadenas sean muy largas y que el orbital magnético del  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d_{x^2-y^2}$ ) no esté orientado en la dirección de los puentes CN (dirección  $z$ ).

Por último, se estudió la dependencia de la magnetización con el campo a 2 K (Figura 1.3.68).

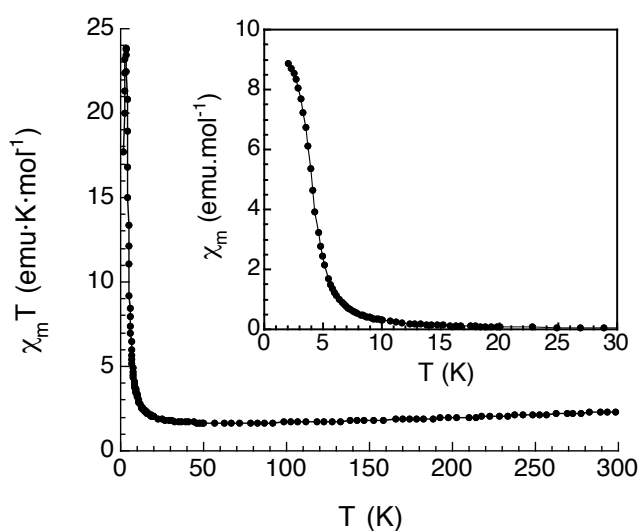


**Figura 1.3.68.** Curvas de magnetización isoterma de  $[\text{Cu}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  **(5)** (círculos oscuros) y  $[\text{Cu}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  **(6)** (círculos claros) a 2 K.

$M$  presenta un comportamiento lineal en el intervalo 0–0.5 T, tiende a la saturación al aumentar  $H$ , y aumenta de forma gradual incluso a bajos campos. Este comportamiento es similar al de los sistemas paramagnéticos. El valor alcanzado a 5 T ( $M = 4.45 \mu_B$ ) tiende a la magnetización de saturación por fórmula calculada para un sistema de tres  $\text{Cu}^{2+}$  y dos  $\text{Fe}^{3+}$  de bajo espín prácticamente aislados (ecuación [5];  $M_{\text{sat}} = 5.72 \mu_B$ ). En el compuesto (6),  $M = 4.69 \mu_B$  a 5 T.

### 3.14. Caracterización magnética del compuesto del tipo $\text{Cu}_3\text{Fe}_2$ (8)

Se midió la susceptibilidad magnética entre 2 y 300 K de una muestra policristalina del compuesto (8),  $[\text{Cu}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , en un campo de 1000 G.  $\chi_m$  se mantiene prácticamente constante entre 300 y 15 K, y experimenta una subida abrupta por debajo de 6 K (Figura 1.3.69). A partir del mínimo en la primera derivada de la susceptibilidad respecto a  $T$  puede determinarse una  $T_c = 3.9$  K. No se observa un valor constante de  $\chi_m$  a más bajas temperaturas, pero sí una tendencia a la saturación. Este comportamiento hace pensar en un orden ferromagnético de largo alcance.



**Figura 1.3.69.** Variación térmica del producto  $\chi_m T$  para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (8). Detalle: dependencia de  $\chi_m$  con la temperatura.



El valor del producto  $\chi_m T$  a temperatura ambiente (Figura 1.3.69) es de  $2.32 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , en concordancia con el esperado para un sistema de tres  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ;  $g = 2.15$ ) y dos  $\text{Fe}^{3+}$  de bajo espín ( $S = 1/2$ ;  $g = 2.35$ ) aislados (ecuación [3]);  $\chi_m T = 2.33 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Al enfriar se observa una caída continua atribuible al acoplamiento espín-órbita de los iones  $\text{Fe}^{3+}$ . Por debajo de  $10 \text{ K}$   $\chi_m T$  aumenta rápidamente, de acuerdo con la interacción ferromagnética  $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ , alcanza un valor máximo de  $23.83 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , y disminuye a medida que  $T$  tiende a cero.

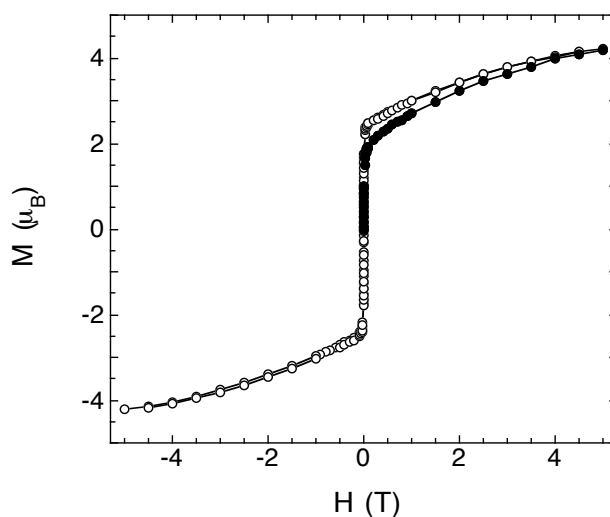
Como se vio en los compuestos (5)–(7), la ortogonalidad estricta de los orbitales magnéticos del  $\text{Cu}^{2+}$  ( $e_g$ ) y del  $\text{Fe}^{3+}$  de bajo espín ( $t_{2g}$ ) predice un acoplamiento ferromagnético entre los iones. En (5) se daba el efecto Jahn-Teller y no existían interacciones magnéticas a través de los cianuros puente. Sin embargo en (8), con un solo ligando diamino por fórmula, las distancias  $\text{Cu-N}$  de los  $\text{Cu-N}\equiv\text{C}(\text{Fe})$  son mucho menores ( $1.967(2)\text{--}2.235(3) \text{ \AA}$ ) y, por tanto, las distancias intermetálicas  $\text{Cu}\cdots\text{Fe}$  también lo son. El plano que contiene el orbital magnético del  $\text{Cu}$  sí se dirige hacia la región de los puentes cianuro en este compuesto. Consecuentemente, se observa un acoplamiento apreciable que es de naturaleza ferromagnética, de acuerdo con las reglas de Goodenough-Kanamori, aun cuando los ángulos  $\text{Cu-N-C}$  de los enlaces  $\text{Cu-N}\equiv\text{C}(\text{Fe})$  se desvían algo de la linealidad ( $163.9(2)\text{--}177.3(3)^\circ$ ).

A continuación se midió la dependencia de la magnetización con el campo a  $2 \text{ K}$  (Figura 1.3.70). La primera curva de magnetización aumenta de forma acusada a bajos campos y alcanza un valor de  $1.76 \mu_B$  a  $0.04 \text{ T}$ . Seguidamente crece de forma gradual hasta el campo máximo del experimento ( $5 \text{ T}$ ), cuando  $M = 4.19 \mu_B$ . El compuesto no presenta campo coercitivo ni remanencia. Es, por tanto, un imán muy blando.

Este comportamiento no es típico de un material ferromagnético, ya que en un sistema magnético blando de tres  $\text{Cu}^{2+}$  y dos  $\text{Fe}^{3+}$  de bajo espín cabe esperar una magnetización de saturación  $M_{\text{sat}}$  de  $5.57 \mu_B$  (ecuación [5]), valor que debería alcanzar a bajos campos (por

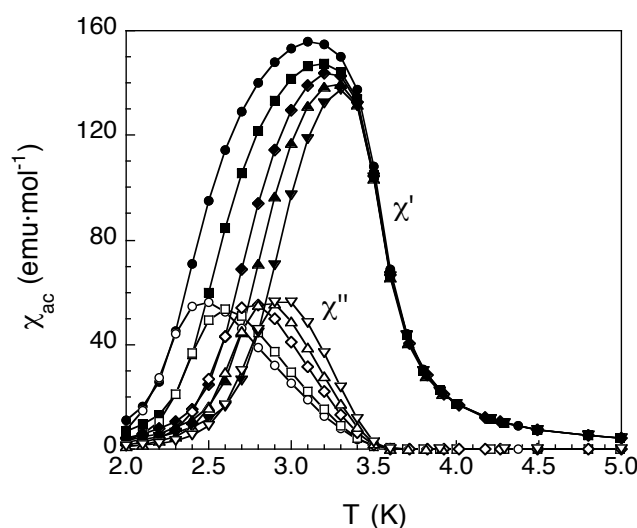
debajo de 1 T). Por el contrario, la curva de  $M$  frente a  $H$  muestra un aumento apreciable hasta  $1.76 \mu_B$  seguido de un aumento no lineal. Este comportamiento se asemeja más al esperado para un sistema ferrimagnético.

Por otra parte, en la caracterización estructural se vio que este compuesto está formado por capas catiónicas entre las que se sitúan aniones  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  aislados. Concretamente, existe uno de estos contraiones ferricianuro por cada tres unidades  $\{[\text{Cu}(\textit{cis}\text{-}(1R,2S)\text{-chxn})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}^+$  de las capas, resultando una estequiometría  $\text{Cu}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Fe}(\text{aislado})_{0.5}$ . Así, el sistema consta probablemente de capas ferromagnéticas del tipo  $\text{Cu}_3\text{Fe}_{1.5}$  y de la componente paramagnética  $\text{Fe}(\text{aislado})_{0.5}$ . Esta última explicaría el aumento no lineal de  $M$  entre 0.04 y 5 T. Teniendo en cuenta la contribución paramagnética ( $0.59 \mu_B$ ), cabría esperar una magnetización de saturación  $M_{\text{sat}}$  de  $4.98 \mu_B$ . La diferencia entre este valor y el alcanzado experimentalmente a 5 T ( $4.19 \mu_B$ ) podría atribuirse a la anisotropía magnética del  $\text{Fe}^{3+}$  de bajo espín, principalmente, y a la del  $\text{Ni}^{2+}$ , en menor medida.



**Figura 1.3.70.** Primera curva de magnetización (círculos oscuros) y ciclo de histéresis (círculos claros) del compuesto  $[\text{Cu}(\textit{cis}\text{-}(1R,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**8**) a 2 K.

El orden de largo alcance se confirmó mediante medidas de susceptibilidad  $ac$  en función de la temperatura (Figura 1.3.71). La componente en fase  $\chi'$  es bastante simétrica. Aumenta de forma abrupta por debajo de 4 K hasta alcanzar un máximo, tras el cual tiende rápidamente a cero. La señal es muy sensible a la frecuencia. Al aumentar ésta, se desplaza hacia mayores temperaturas y disminuye de intensidad.



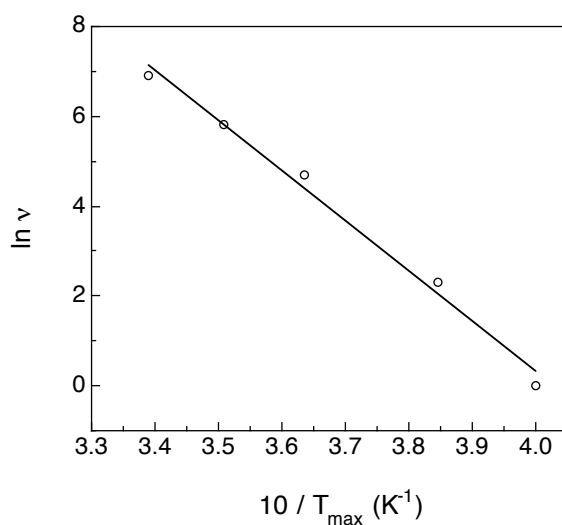
**Figura 1.3.71.** Dependencia térmica de la susceptibilidad molar  $ac$  del compuesto  $[\text{Cu}(\text{cis-}(1R,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**8**) ( $\chi'$ , símbolos oscuros;  $\chi''$ , símbolos claros) medida con un campo de 3.90 G y frecuencia 1, 10, 110, 332 y 997 Hz (círculos, cuadrados, rombos, triángulos hacia arriba y triángulos hacia abajo, respectivamente).

La componente fuera de fase  $\chi''$  aparece a la  $T_c = 3.6$  K. Se hace máxima en el punto de máxima pendiente de  $\chi'$  cuando ésta decrece, y tiende a cero a más bajas temperaturas. La intensidad de la señal es independiente de  $\nu$ , pero  $T_{\text{max}}$  se desplaza hacia valores más altos de  $T$  al aumentar la frecuencia. Como cabe esperar, la energía térmica necesaria para la reorientación de los momentos con el campo  $ac$  es mayor cuanto más rápido oscila el campo. En la Tabla 1.3.10 figuran los valores de  $T_{\text{max}}$  a las distintas frecuencias.

**Tabla 1.3.10.** Temperatura del máximo ( $T_{\max}$ ) de la susceptibilidad fuera de fase en las experiencias realizadas con un campo *ac* de 3.90 G y frecuencia  $\nu$ .

$\nu$ (Hz)	$T_{\max}$ (K)
1	2.50
10	2.60
110	2.75
332	2.85
997	2.95

El ajuste de  $\ln \nu$  vs  $1/T_{\max}$  a la Ley de Arrhenius (ecuación [8]) es satisfactorio (Figura 1.3.72). La energía de activación  $E_a$  para la reorientación de los momentos es de 112 K, y  $\nu_0 = 3.8 \times 10^{19}$  Hz.

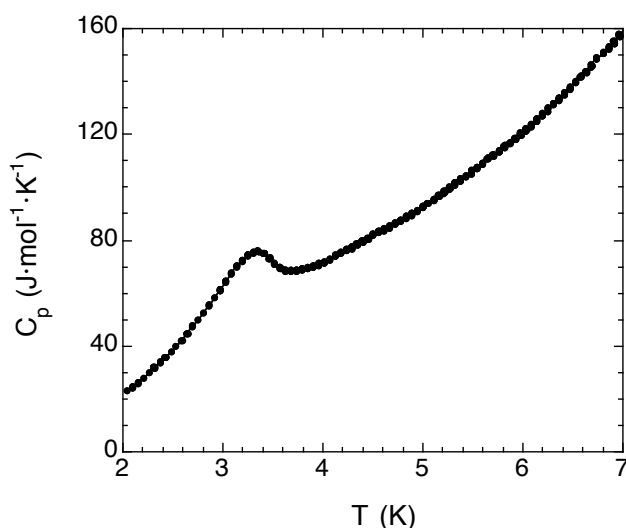


**Figura 1.3.72.** Dependencia del logaritmo de la frecuencia del campo *ac* con la inversa del máximo de  $\chi''$ ,  $T_{\max}$ . La línea recta representa el ajuste a la Ley de Arrhenius.

La dependencia de la señal *ac* con la frecuencia parece ser una constante en los compuestos bidimensionales con puentes cianuro basados en el ligando ciclohexano-1,2-diamina. La forma de la señal, sin embargo, cambia de unos productos a otros. Mientras

que en los sistemas de Ni(II) y Fe(III) [(1)–(4)]  $\chi'$  y  $\chi''$  presentaban un pico y un hombro (esto es, resultaban de la superposición de dos procesos diferentes), en (8) las señales son bastante simétricas. Este hecho podría estar relacionado con la ausencia de histéresis en el compuesto. Cabe recordar que el comportamiento  $ac$  en (1)–(4) estaba ligado a la dependencia del campo coercitivo con la temperatura.

Finalmente, se estudió la dependencia calor específico con la temperatura (Figura 1.3.73). Se detecta una clara anomalía con máximo a la  $T_c = 3.4$  K, que confirma la transición magnética observada en las medidas  $dc$  y  $ac$  anteriores.



**Figura 1.3.73.** Curva del calor específico de  $[\text{Cu}(\text{cis}\text{-}(1R,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (8) en función de la temperatura a campo nulo.

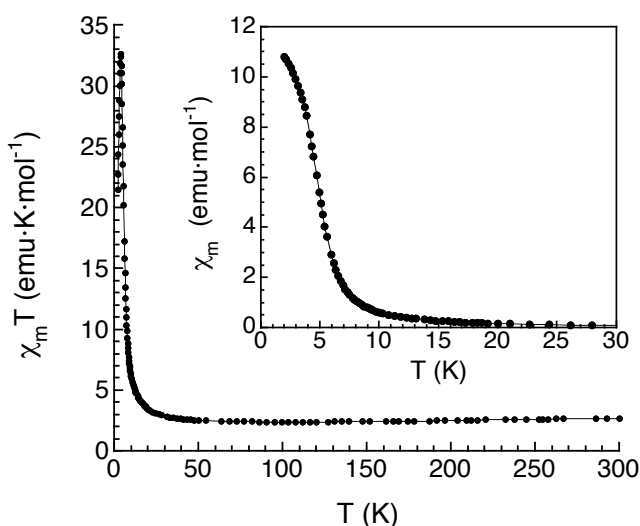
El comportamiento magnético de este compuesto se ha interpretado como un ferromagnetismo 2D (de los momentos en las capas) al que se sumaría el paramagnetismo de los iones  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  aislados. Es decir, como un sistema de capas ferromagnéticas con capas paramagnéticas entre las mismas. La temperatura de ordenamiento del compuesto, muy baja, está de acuerdo con el orden 2D. Sin embargo, las medidas realizadas no permiten descartar que haya algunas interacciones antiferromagnéticas en las capas y que

el ordenamiento sea en realidad ferrimagnético. La caída progresiva en la variación térmica de  $\chi_m T$  al enfriar podría atribuirse a este hecho, así como el momento alcanzado en la magnetización isoterma, menor del esperado para un sistema ferromagnético. Sería necesario realizar difracción de neutrones para confirmar las interacciones entre los diferentes centros metálicos y el tipo de ordenamiento del compuesto.

### 3.15. Caracterización magnética de los compuestos del tipo $\text{Cu}_3\text{Fe}_2$ (9) y (10)

El comportamiento magnético de los enantiómeros  $[\text{Cu}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (9) y  $[\text{Cu}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (10) es idéntico. La descripción que se hará a continuación es válida para los dos compuestos.

En la Figura 1.3.74 se muestra la dependencia térmica de la susceptibilidad molar de una muestra policristalina de (9) a 1000 G.



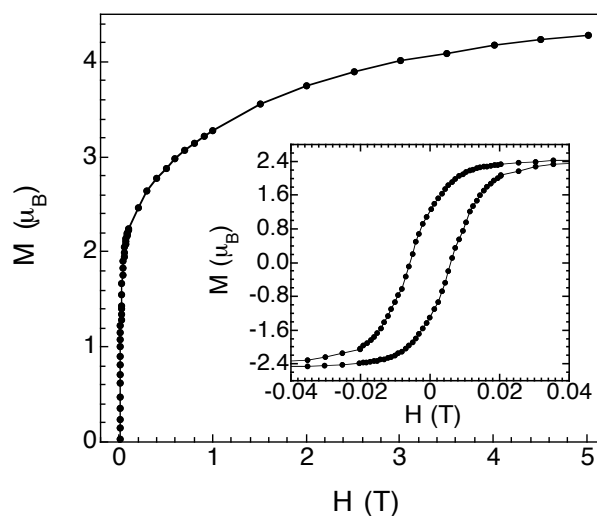
**Figura 1.3.74.** Variación térmica del producto  $\chi_m T$  para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (9) (considerando  $n = 6$ ). Detalle: dependencia de  $\chi_m$  con la temperatura.

El comportamiento es muy similar al del compuesto *cis* (**8**), y apunta a la existencia de un orden ferromagnético de largo alcance. El punto de inflexión en  $\chi_m$  aparece a una  $T_c$  algo mayor en este caso (4.4 K). La curva de  $\chi_m T$  (Figura 1.3.74) en función de la temperatura es también muy similar a la de (**8**), pero la caída originada por el acoplamiento espín-órbita de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  de bajo espín es ahora algo menor.

Como se vio en los anteriores compuestos de Cu(II) y Fe(III), una consideración simple de los orbitales implicados en el canje magnético explica las interacciones ferromagnéticas observadas. En los productos *trans* (**6**) y (**7**), con dos ligandos diamino por fórmula, las distancias intermetálicas  $\text{Cu}\cdots\text{Fe}$  eran muy grandes y no existían interacciones magnéticas a través de los cianuros puente. En (**9**) y (**10**), con un solo ligando diamino por fórmula, las distancias Cu–N de los  $\text{Cu}-\text{N}\equiv\text{C}(\text{Fe})$  deben ser mucho menores. Consecuentemente, también deben serlo las distancias intermetálicas  $\text{Cu}\cdots\text{Fe}$ . Ello debe favorecer el canje a través de los enlaces  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Ésta es la explicación que se dio a las diferencias en el magnetismo de los compuestos *cis* (**8**) (con un ligando diamino por fórmula) y (**5**) (con dos ligandos diamino por fórmula). La situación con los compuestos *trans* debe ser análoga.

A continuación se estudió la dependencia de la magnetización con el campo a 2 K (Figura 1.3.75). La forma de la primera curva de magnetización es muy similar a la del compuesto *cis* (**8**): aumenta muy rápidamente a bajos campos y tiende después, de forma gradual, a un valor de saturación. El aumento no lineal de  $M$  entre 0.1 y 5 T podría deberse a la existencia de una subred paramagnética también en estas muestras.

A diferencia del compuesto *cis* (**8**), (**9**) exhibe una histéresis caracterizada por un campo coercitivo  $H_c = 60$  G y una magnetización remanente igual al 30% de la magnetización alcanzada a 5 T (Figura 1.3.75). Estos valores indican que el compuesto es un imán blando.



**Figura 1.3.75.** Primera curva de magnetización del compuesto  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**9**) a 2 K (considerando  $n = 6$ ). Detalle: ampliación del ciclo de histéresis entre +0.04 y -0.04 T a la misma temperatura.

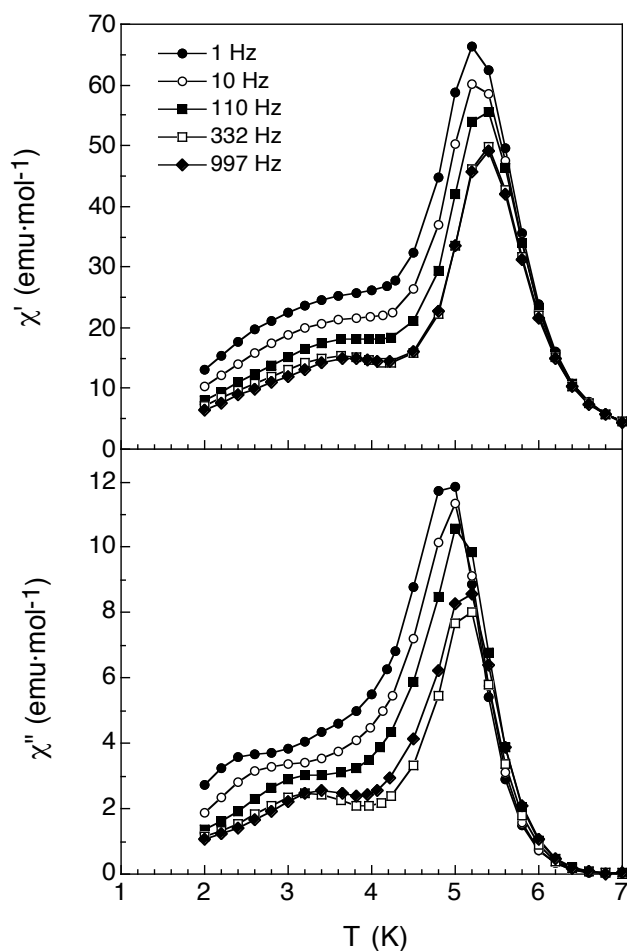
Se midió también la dependencia de  $\chi'$  y  $\chi''$  con la temperatura en un campo de 3.90 G de amplitud y frecuencia variable (Figura 1.3.76). La componente real  $\chi'$  aumenta abruptamente por debajo de 6 K, alcanza un máximo y cae en dos etapas al seguir enfriando, describiendo un hombro. La intensidad de la señal disminuye al aumentar la frecuencia, y a  $\nu \geq 332$  Hz es posible distinguir claramente dos máximos. La posición de éstos es independiente de la frecuencia.

La forma de la componente imaginaria  $\chi''$  es también resultado de la superposición de dos procesos. La señal se hace distinta de cero a la  $T_c = 6.6$  K. A temperaturas menores exhibe un pico con máximo a la  $T_{\text{max}}$  y un hombro. La intensidad disminuye con la frecuencia, a diferencia de lo observado en todos los compuestos anteriores. A  $\nu \geq 332$  Hz, como ocurría en  $\chi'$ , se distingue claramente el máximo de cada uno de los procesos. Éstos se desplazan hacia mayores temperaturas al aumentar  $\nu$ . La dependencia de  $T_{\text{max}}$  con la frecuencia no se ajusta a la Ley de Arrhenius.

En la discusión de las medidas *ac* del compuesto *cis* (**8**) se postuló que la simetría de las señales podía estar relacionada con la ausencia de campo coercitivo, y se comparó esa



situación con los sistemas de Ni(II)-Fe(III), que presentan campo coercitivo y señales *ac* asimétricas. La existencia de un pequeño ciclo de histéresis en el compuesto (**9**) y la observación de un pico y un hombro en la susceptibilidad *ac* refuerza esta hipótesis.

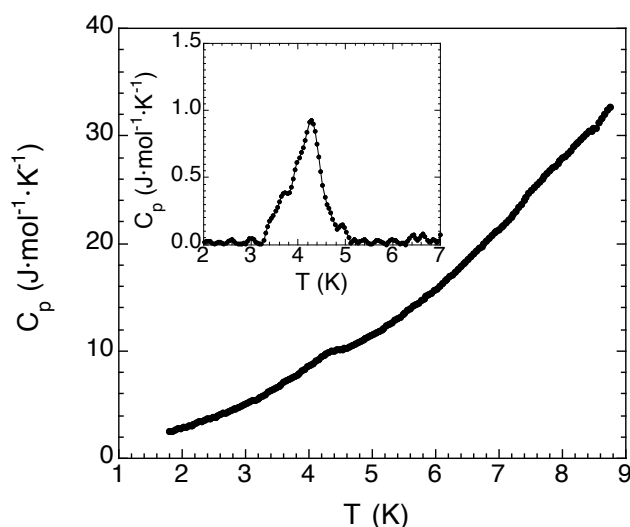


**Figura 1.3.76.** Parte superior: dependencia térmica de la susceptibilidad en fase ( $\chi'$ ) medida con un campo *ac* de 3.90 G y frecuencia 1, 10, 110, 332 y 997 Hz (círculos oscuros y claros, cuadrados oscuros y claros, y rombos, respectivamente), para el compuesto (**9**) (considerando  $n = 6$ ). Parte inferior: variación térmica de la susceptibilidad fuera de fase ( $\chi''$ ) medida con un campo *ac* de 3.90 G oscilando a las mismas frecuencias.

Para caracterizar definitivamente la transición de fase magnética, se midió el calor específico de la muestra en el intervalo 2–9 K (Figura 1.3.77). A pesar de la baja intensidad de la señal, se aprecia una discontinuidad en torno a 4–5 K. Tras extraer la

contribución de la red empleando un polinomio de tercer grado, aparece un pico muy claro con máximo a la  $T_c = 4.3$  K. Esta temperatura está de acuerdo con la calculada en la curva de  $\chi = f(T)$ , pero difiere bastante, curiosamente, de la determinada a partir de  $\chi'' = f(T)$ . Es posible que la aparición de  $\chi''$  a 6.6 K se deba al paso del estado paramagnético a un estado ordenado 2D que implique una variación de entropía pequeña (no detectable en el calor específico). Una transición posterior de orden 2D a 3D acompañada de un cambio entrópico mayor daría lugar a la anomalía detectada en el calor específico. Éste sería el proceso observado en la susceptibilidad *ac* a más bajas temperaturas.

Por supuesto, conocer la estructura cristalina de (9) y (10) ayudaría a comprender mejor el magnetismo de estos compuestos.



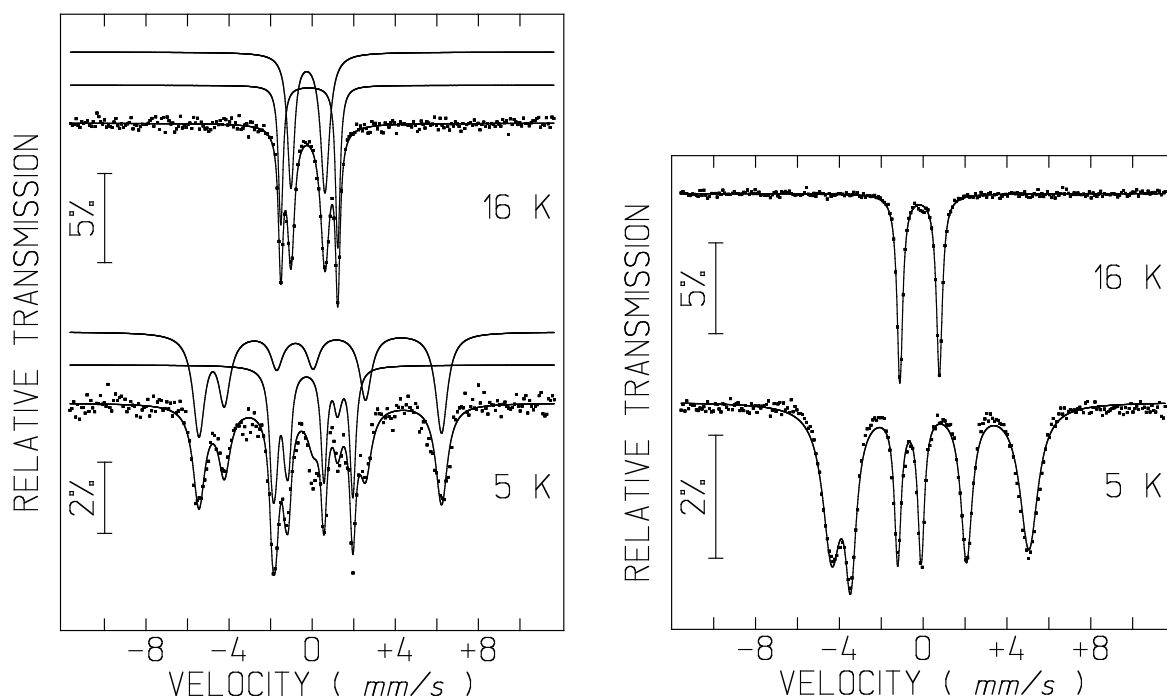
**Figura 1.3.77.** Dependencia con la temperatura del calor específico de (9) a campo nulo. Detalle: señal después de restar la contribución de la red.

### 3.16. Espectroscopia Mössbauer de los compuestos del tipo $\text{Ni}_3\text{Fe}_2$

La espectroscopia Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  proporciona información sobre la densidad electrónica en torno a los núcleos de hierro de un compuesto que contiene dicho metal. Permite conocer, por tanto, el estado de oxidación, el estado de espín y el entorno químico

de los átomos de hierro del sistema. La técnica es también muy sensible a la existencia de un campo magnético. De modo que, si el compuesto se ordena magnéticamente a una temperatura crítica  $T_c$ , el espectro Mössbauer a  $T \leq T_c$  informa sobre el ordenamiento y sobre el campo interno en los diferentes núcleos de hierro.

Se midieron los espectros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  de los compuestos  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) y  $[\text{Ni}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**) a temperaturas por encima y por debajo de la  $T_c$  (Figura 1.3.78). Los espectros de los enantiómeros  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**3**) y  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**) serían equivalentes a los del racémico (**1**). Cabe recordar que los compuestos *trans* se ordenan a la  $T_c = 14.0$  K y el compuesto *cis* a la  $T_c = 11.0$  K.



**Figura 1.3.78.** Espectros Mössbauer de  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) (izquierda) y  $[\text{Ni}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**) (derecha) a 16 y 5 K. Las líneas superpuestas a los puntos experimentales son las funciones calculadas, que en el compuesto (**1**) corresponden a la suma de las contribuciones de los dos hierros cristalográficos. Las contribuciones individuales en este caso se muestran por encima de la curvas anteriores, para mayor claridad.

Los espectros de **(1)** entre 295 y 16 K presentan dos dobletes cuadrupolares, de acuerdo con lo esperado para los dos hierros cristalográficamente independientes del compuesto: el Fe(1), perteneciente a los  $\mu^4$ -[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, y el Fe(2) de los  $\mu^2$ -[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> (*vide supra*). Los espectros de **(2)**, en cambio, muestran un solo doblete entre 295 y 13 K. Esto sugiere la existencia de un solo tipo de hierro en el compuesto, hecho que se comentó ampliamente en el apartado de caracterización estructural. Los datos experimentales se ajustaron a funciones lorentzianas mediante un método de mínimos cuadrados no lineal.<sup>142</sup> En la Tabla 1.3.11 se dan los valores estimados del desplazamiento isomérico (*IS*) relativo al  $\alpha$ -Fe a 295 K, el desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ), la anchura de línea ( $\Gamma$ ) y el área relativa (*I*) para los dos compuestos a varias  $T > T_c$ . Los desplazamientos isoméricos estimados son típicos del anión ferricianuro (Fe<sup>3+</sup> de bajo espín).<sup>143,144</sup>

**Tabla 1.3.11.** Parámetros estimados de los espectros Mössbauer de [Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**1**) y [Ni(*cis*-(1*R*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**2**) en la región paramagnética.

Compuesto	<i>T</i> (K)	<i>IS</i> (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	<i>I</i> (%)
<i>trans</i> ( <b>1</b> )	295	-0.12	2.48	0.27	41
		-0.18	1.30	0.25	59
	165	-0.06	2.65	0.26	40
		-0.13	1.46	0.30	60
	101	-0.05	2.69	0.24	41
		-0.11	1.52	0.30	59
	16	-0.03	2.74	0.25	39
		-0.09	1.64	0.40	61
<i>cis</i> ( <b>2</b> )	295	-0.15	1.54	0.33	100
	50	-0.06	1.88	0.33	100
	13	-0.05	1.91	0.40	100

Las medidas realizadas por debajo de la temperatura crítica (Figura 1.3.78) exhiben multipletes magnéticos que indican una ralentización drástica de la relajación de los momentos magnéticos nucleares de los  $^{57}\text{Fe}$  debida a la aparición del orden magnético cooperativo. El espectro del compuesto **(2)** presenta los seis picos correspondientes a las seis transiciones permitidas entre los niveles energéticos resultantes del desdoblamiento magnético (Zeeman) de un núcleo de  $^{57}\text{Fe}$ . Este patrón confirma la existencia de un solo tipo de hierro en el compuesto. Los picos no se ajustan a un sextuplete magnético simple, sin embargo. Tuvo que resolverse el hamiltoniano con las interacciones cuadrupolares eléctricas y magnéticas combinadas para determinar la posición y la intensidad relativa de las señales de los  $\text{Fe}^{3+}$  ordenados magnéticamente.<sup>145</sup> Los parámetros de la Tabla 1.3.12 condujeron a un ajuste satisfactorio de los datos experimentales ( $\Delta'$ , interacción cuadrupolar;  $B_{hf}$ , campo magnético hiperfino;  $\eta$ , parámetro de asimetría;  $\theta$  y  $\phi$ , ángulos polar y azimutal del  $B_{hf}$  relativos a los ejes principales del gradiente de campo eléctrico).

**Tabla 1.3.12.** Parámetros estimados de los espectros Mössbauer de  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **(1)** y  $[\text{Ni}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **(2)** a 5 K.

Compuesto	$IS$ (mm/s)	$\Delta'$ (mm/s)	$\eta$	$B_{hf}$ (T)	$\theta$ (°)	$\phi$ (°)	$I$ (%)
<i>trans</i> <b>(1)</b>	-0.02	-2.59	0.5	5.1(1)	90	55	40
	-0.11	-1.35	-0.8	36(1)	90	179	60
<i>cis</i> <b>(2)</b>	-0.05	-2.14	-0.3	28(1)	84	31	100

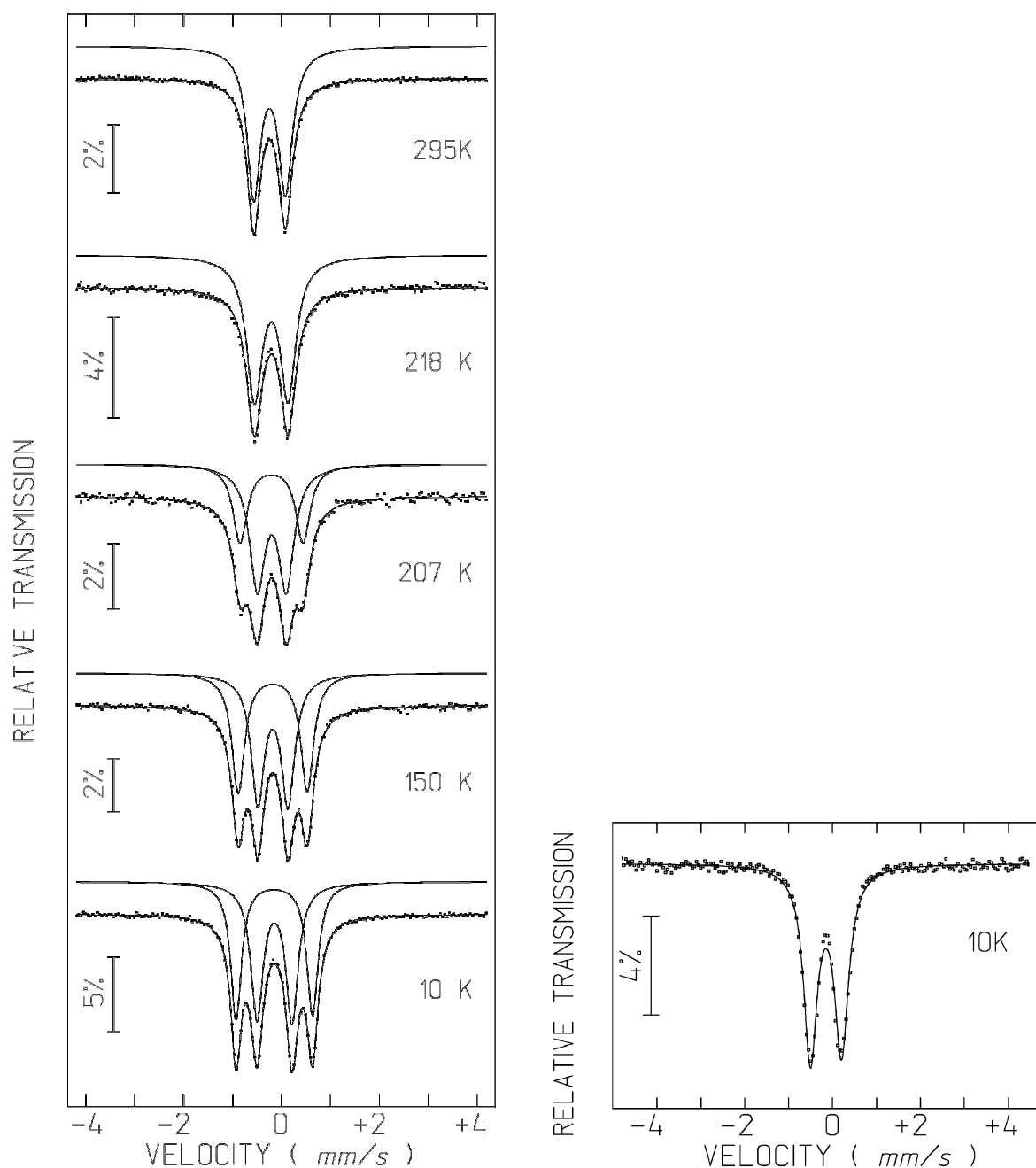
El espectro de **(1)** a 5 K es más complejo que el del compuesto *cis*. Teniendo en cuenta los dos dobletes observados en la región paramagnética, cabe esperar al menos dos multipletes por debajo de la temperatura de ordenamiento. Los picos de mayor y menor velocidad sugieren un multiplete similar al de **(2)**. Las líneas restantes se extienden en un intervalo de velocidades mucho más estrecho respecto al centro del espectro, por lo que el segundo

multiplete debe tener un campo magnético hiperfino  $B_{hf}$  mucho menor que el primero. Los parámetros calculados (Tabla 1.3.12) confirman este hecho.

En este compuesto, el doblete y el multiplete con áreas relativas  $I$  similares poseen aproximadamente el mismo  $IS$  (Tablas 1.3.11 y 1.3.12), lo que demuestra que los análisis realizados de los espectros por encima y por debajo de la  $T_c$  son consistentes. Además, la componente con  $I \approx 40\%$  presenta las interacciones cuadrupolares mayores. Los desdoblamientos cuadrupolares grandes, por encima de 2 mm/s, se han asociado con anterioridad a aniones  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  con dos cianuros puente en *trans* y cuatro cianuros terminales.<sup>143</sup> Es de esperar, por tanto, que dicha señal corresponda al Fe con dos cianuros puente (el Fe(2) de los  $\mu^2$ - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ), y que la componente con  $I \approx 60\%$  corresponda al otro Fe cristalográfico (el Fe(1) de los  $\mu^4$ - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ). De hecho, por debajo de la temperatura crítica, el multiplete con  $I \approx 40\%$  tiene el menor  $B_{hf}$ . Esto está de acuerdo con el hecho que el Fe(2) posee un menor número de iones  $\text{Ni}^{2+}$  vecinos que el Fe(1), y, por tanto, experimenta menos interacciones de canje magnético. El que la relación de intensidades del Fe(1) y el Fe(2) se aleje de lo esperado (60:40 en lugar de 50:50) podría deberse a efectos de textura (existencia de una orientación preferencial para los cristales) o a una relajación más rápida de la componente de menor intensidad.

### 3.17. Espectroscopia Mössbauer de los compuestos del tipo $\text{Cu}_3\text{Fe}_2$

Se midió el Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  de los compuestos  $[\text{Cu}(\textit{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**5**) y  $[\text{Cu}(\textit{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (**6**) a varias temperaturas entre 295 y 10 K (Figura 1.3.79). Los espectros de  $[\text{Cu}(\textit{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (**7**) serían equivalentes a los de su enantiómero (**6**). Cabe recordar que ninguno de estos compuestos se ordena magnéticamente.



**Figura 1.3.79.** Espectros Mössbauer de  $[\text{Cu}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**5**) a 295, 218, 207, 150 y 10 K (izquierda), y de  $[\text{Cu}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (**6**) a 10 K (derecha). Las líneas superpuestas a los puntos experimentales son las funciones calculadas, que en el compuesto (**5**) corresponden a la suma de las contribuciones de dos hierros inequivalentes. Las contribuciones individuales en este caso se muestran por encima de las curvas anteriores, para mayor claridad.

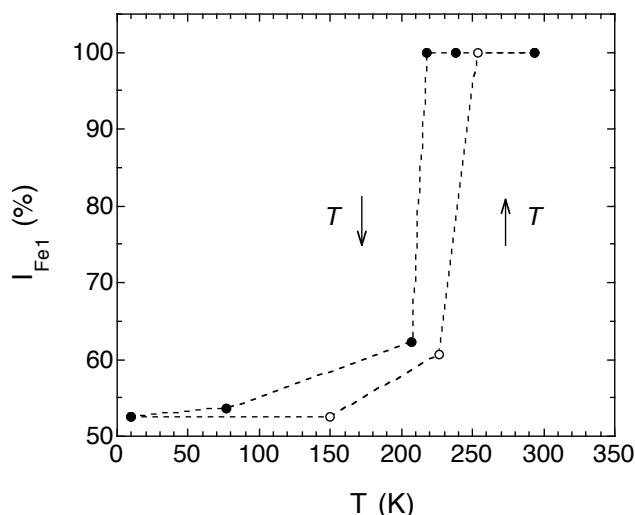
El espectro de **(5)** a temperatura ambiente consta de un doblete cuadrupolar, de acuerdo con lo esperado para un solo hierro cristalográfico (*vide supra*). Al enfriar, sin embargo, se forman progresivamente dos dobletes que sugieren la aparición de dos hierros inequivalentes. En la Tabla 1.3.13 se dan los parámetros  $IS$ ,  $\Delta$ ,  $\Gamma$ , e  $I$  estimados con el ajuste de los espectros a funciones lorentzianas. De nuevo (como ocurría en los compuestos **(1)** y **(2)** de Ni-Fe) los desplazamientos isoméricos calculados son típicos del anión ferricianuro ( $\text{Fe}^{3+}$  de bajo espín). La relación de intensidades de los dos dobletes se aproxima a 50:50 al disminuir la temperatura. Curiosamente, la transición entre el estado de altas temperaturas (el que presenta una única señal) y el de bajas temperaturas (el que presenta los dos dobletes de prácticamente igual intensidad) transcurre con histéresis: se da entre 218 y 207 K cuando se enfría, y entre 227 y 254 K cuando se calienta (Figura 1.3.80).

**Tabla 1.3.13.** Parámetros estimados de los espectros Mössbauer de **(5)** y **(6)** entre 295 y 10 K ( $\uparrow$ : temperatura alcanzada calentando;  $\downarrow$ : temperatura alcanzada enfriando).

Compuesto	$T$ (K)	$IS$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$I$ (%)
<i>cis</i> <b>(5)</b>	294	-0.13	0.65	0.33	100
	254 ( $\uparrow$ )	-0.11	0.66	0.37	100
	238 ( $\downarrow$ )	-0.10	0.67	0.37	100
	227 ( $\uparrow$ )	-0.10	0.57	0.35	60.6
		-0.10	1.24	0.32	39.4
	218 ( $\downarrow$ )	-0.09	0.69	0.39	100
	207 ( $\downarrow$ )	-0.08	0.59	0.39	62.3
		-0.09	1.29	0.36	37.6
	150 ( $\uparrow$ )	-0.06	0.62	0.32	52.6
		-0.07	1.41	0.32	47.4
	77 ( $\downarrow$ )	-0.04	0.69	0.31	53.6
		-0.05	1.52	0.28	46.4
	10 ( $\downarrow$ )	-0.03	0.72	0.31	52.6
		-0.03	1.56	0.27	47.4



(S,S) (6)	295	-0.11	0.51	0.31	100
	10	-0.04	0.71	0.37	100



**Figura 1.3.80.** Variación con la temperatura del área relativa del doblete original ( $I_{\text{Fe1}}$ ) de los espectros Mössbauer de  $[\text{Cu}(\text{cis}-(1R,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (5). La transición entre los estados de alta y baja temperatura transcurre con histéresis (símbolos oscuros para los puntos obtenidos enfriando la muestra, y símbolos claros para los obtenidos calentando). La línea discontinua es una guía).

Como puede verse, el desplazamiento isomérico  $IS$  de los dos dobletes es el mismo a cada temperatura. Los desdoblamientos cuadrupolares  $\Delta$  sí son diferentes. Esto hace pensar que la aparición de los dos hierros inequivalentes al disminuir la temperatura se debe a una transición estructural muy sutil. Cabe recordar que en el compuesto (1), donde había dos hierros cristalográficamente independientes, los correspondientes dobletes presentaban valores de  $IS$  muy distintos (Tabla 1.3.11).

Con la finalidad de caracterizar la transición del compuesto (5), se llevaron a cabo medidas de RX de monocristal a baja temperatura (180 K). No se observó, sin embargo, ninguna diferencia respecto a la estructura determinada a temperatura ambiente. Es posible que las condiciones experimentales del Mössbauer (variación de la temperatura a 5 K/min,

acumulación de un espectro después de que la muestra se encuentre de una a dos horas a la temperatura de la medida, y acumulación durante 24–48 h) permitan la interconversión entre la estructura observada a temperatura ambiente y una estructura metaestable existente a bajas temperaturas, y que las condiciones experimentales habituales en RX, mucho más rápidas, no favorezcan la transición a la estructura metaestable.

El espectro de **(6)** es menos complejo que el de **(5)**. Consta de un único doblete cuadrupolar, independientemente de la temperatura de adquisición. Teniendo en cuenta los dos hierros cristalográficamente independientes del compuesto (*vide supra*), éstos deben ser químicamente equivalentes para dar origen a parámetros hiperfinos muy próximos, indistinguibles en los espectros. De hecho, en la caracterización estructural se vio que tanto el Fe(1) como el Fe(2) forman parte de  $\mu^2$ -[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> con cuatro cianuros terminales y dos cianuros puente en *cis* que coordinan a un Cu(1) y un Cu(2). Esto es, la coordinación local de los dos hierros es prácticamente idéntica. Los valores de *IS* confirman aquí también la existencia de Fe<sup>3+</sup> de bajo espín (Tabla 1.3.13).

Son necesarios al menos 10 mg de hierro en una muestra para medir el Mössbauer de <sup>57</sup>Fe. La dificultad para obtener cristales de los compuestos [Cu(*cis*-(1*R*,2*S*)-chxn)]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O **(8)**, [Cu(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O **(9)** y [Cu(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O **(10)**, así como para obtener los productos puros mediante precipitación, imposibilitó la realización de medidas de Mössbauer. Éstas serían particularmente interesantes en el caso de **(8)**, cuya estructura es conocida (*vide supra*), porque permitirían observar los tres tipos de hierro cristalográficamente independientes (el Fe(1) y el Fe(2) de las capas y el Fe(3) aislado entre las mismas), y, sobre todo, obtener información sobre el campo magnético local en los Fe(3). Como se discutió en la caracterización magnética, es probable que estos iones sean paramagnéticos por debajo de la *T<sub>c</sub>*. El campo magnético hiperfino *B<sub>hf</sub>* informaría sobre el efecto del orden

ferromagnético de las capas sobre los núcleos de Fe(3). El empleo de hierro enriquecido en la síntesis del compuesto podría ser la solución al problema de la gran cantidad de muestra requerida para el Mössbauer.

## 4. Conclusiones y perspectivas

En este capítulo se han presentado la síntesis y la caracterización de diez productos análogos del azul de Prusia del tipo  $\text{Ni}_3\text{Fe}_2$  y  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2$ , obtenidos con los ligandos quelantes *trans*-chxn, *trans*-(1*S*,2*S*)-chxn, *trans*-(1*R*,2*R*)-chxn y *cis*-chxn (chxn = ciclohexano-1,2-diamina). En la Tabla 1.4.1 se enumeran los compuestos y sus principales características estructurales, magnéticas y ópticas.

**Tabla 1.4.1.** Listado de los compuestos obtenidos en este capítulo, con sus principales características estructurales (1D: monodimensional; 2D: bidimensional; *a*: estructura no resuelta hasta la fecha), magnéticas (P: paramagnético; F: ferromagnético; entre paréntesis,  $T_c$ ) y ópticas (Q: quiral; AQ: aquiral).

Compuesto	No	Estructura	Propiedades	
$[\text{Ni}(\textit{trans}\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(1)	2D	F (14.0 K)	AQ
$[\text{Ni}(\textit{cis}\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(2)	<i>a</i>	F (11.0 K)	AQ
$[\text{Ni}(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(3)	2D	F (14.0 K)	Q
$[\text{Ni}(\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(4)	2D	F (14.0 K)	Q
$[\text{Cu}(\textit{cis}\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	(5)	1D	P	AQ
$[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	(6)	1D	P	Q
$[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	(7)	1D	P	Q
$[\text{Cu}(\textit{cis}\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(8)	2D	F (3.6 K)	AQ
$[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	(9)	<i>a</i>	F (4.4 K)	Q
$[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	(10)	<i>a</i>	F (4.4 K)	Q

Siete de estos productos, **(1)**–**(4)** y **(8)**–**(10)**, exhiben orden ferromagnético de largo alcance. Esto confirma que la ortogonalidad (o casi ortogonalidad) entre los orbitales magnéticos del Ni(II) o el Cu(II) ( $e_g$ , de simetría  $\sigma$ ) y del Fe(III) ( $t_{2g}$ , de simetría  $\pi$ ) impone un canje ferromagnético entre los centros metálicos. Además, las estructuras de los compuestos **(1)**, **(3)**, **(4)** y **(8)**, bidimensionales, han permitido confirmar que el ligando voluminoso ciclohexano-1,2-diamina (cualquiera de sus isómeros) da lugar a distancias interlaminares grandes y modula el comportamiento magnético global estabilizando la fase ferromagnética.

En los sistemas de Ni<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup> [**(1)**–**(4)**], las temperaturas de orden son de 11 y 14 K. Estos valores son similares a los encontrados en algunos compuestos bidimensionales de Ni<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>.<sup>18,19</sup> No obstante, la mayoría de cianuros bimetalicos 2D basados en estos iones se ordenan a temperaturas menores (entre 5 y 10 K).<sup>17,18,20–22,24–26</sup> Incluso los sistemas 3D de Ni<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup> documentados se ordenan a más bajas temperaturas (entre 5 y 10 K también).<sup>27–29</sup> Hasta la fecha, las temperaturas de ordenamiento más altas se han observado en el compuesto laminar [Ni(1,1-dmen)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]NCS·H<sub>2</sub>O (1,1-dmen = 1,1-dimetiletlen diamina), metamagnético ( $T_N = 18.3$  K),<sup>18</sup> y en el *cluster* pentanuclear [Ni(bpm)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O (bpm = bis(1-pirazolil)metano), ferromagnético ( $T_c = 23$  K).<sup>16</sup>

El estudio magnético detallado de los compuestos *trans* de Ni<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup> [**(1)**, **(3)** y **(4)**], tanto en muestras policristalinas como en monocristales orientados, ha puesto de manifiesto la importancia de la anisotropía magnética en la dinámica lenta de los dominios en la fase ordenada, que parece ser la causa de algunas “anomalías” observadas en las medidas magnéticas *dc* y *ac*.

En cuanto a los sistemas de Cu<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>, el control estequiométrico del entorno de coordinación del cobre ha permitido obtener compuestos con orden magnético. El empleo de los precursores bisdiamino [Cu(L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (L = *cis*-chxn, *trans*-(1*S*,2*S*)-chxn y *trans*-(1*R*,2*R*)-chxn) dio lugar a los compuestos monodimensionales **(5)**–**(7)**. Al situarse siempre los ligandos quelantes L en las posiciones más cercanas del entorno de coordinación del

metal divalente (el plano ecuatorial, en estos compuestos donde el cobre es octaédrico), los ligandos puente cianuro ocupan necesariamente las posiciones más alejadas (axiales, en este caso). Como el ion Cu(II) experimenta el efecto Jahn-Teller, las distancias axiales son extremadamente grandes (y, por tanto, las distancias Cu...Fe a través de los puentes cianuro son muy largas). Además, el plano que contiene el orbital magnético del Cu ( $d_{x^2-y^2}$ ) no se dirige hacia la región de los puentes cianuro. Consecuentemente, no se da canje magnético, observándose un comportamiento prácticamente paramagnético. La distorsión Jahn-Teller es un fenómeno habitual en este tipo de sistemas con Cu(II).<sup>40,41,43,46,47,49-52</sup> A raíz de esto, se emplearon los precursores diamino  $[\text{Cu}(\text{L})]^{2+}$  en lugar de los bisdiamino  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$  para obtener los compuestos **(8)**–**(10)**. En éstos, el ligando quelante ocupa únicamente dos de las posiciones más cercanas al cobre (basales, en el caso de **(8)**, donde el cobre es pentacoordinado). Las otras dos posiciones basales, vacantes, pueden ser ocupadas por los ligandos puente cianuro. Consecuentemente, las distancias intermetálicas Cu...Fe son menores que en **(5)**–**(7)**, y el plano que contiene el orbital magnético del Cu está orientado en la dirección de dos de los puentes cianuro. Esto, y el hecho de que la conectividad y la dimensionalidad aumentan al emplear esta estrategia sintética, hace que los compuestos **(8)**–**(10)** se ordenen ferromagnéticamente, de acuerdo con las reglas de Goodenough-Kanamori

**(8)** es el primer imán de  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$  caracterizado estructuralmente del que hay constancia. Kou *et al.* informaron del compuesto  $[\text{Cu}(\text{en})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (en = etilendiamina), que se ordena metamagnéticamente en torno a 8.6 K, pero su estructura es desconocida.<sup>38</sup> Hasta la fecha, éste, y los compuestos **(8)**–**(10)** sintetizados aquí, son los únicos compuestos de  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$  de este tipo que exhiben orden magnético. Sus temperaturas de orden son algo inferiores a las que presentan la mayoría de sistemas de  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ . Esto se debe, en gran parte, a que el espín del cobre es menor que el del níquel ( $S_{\text{Cu}(\text{II})} = 1/2$ ;  $S_{\text{Ni}(\text{II})} = 1$ ) y a que el cobre presenta menos vías de canje (sólo posee un orbital magnético,  $d_{x^2-y^2}$ ) que el níquel (que posee dos orbitales magnéticos,  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ ).

Por otra parte, el compuesto (**5**) parece experimentar una transición estructural a bajas temperaturas, detectada con las medidas de Mössbauer.

Es interesante hacer notar que en todas las síntesis de este trabajo se partió del anión ferricianuro  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  y se obtuvieron compuestos con Fe(III). En ningún caso el Fe(III) pasó a Fe(II), como demuestran las medidas de RX, Mössbauer, magnetismo e IR ( $2118\text{--}2135\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , frente a  $2044\text{--}2098\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;<sup>41,156</sup> *vide* Parte Experimental). La reducción espontánea del Fe(III) es un hecho bastante frecuente en la obtención de estos análogos del azul de Prusia,<sup>37,41,43,45,47,152–155</sup> y hace que los compuestos resultantes no presenten orden magnético al ser el Fe(II) de bajo espín (con la configuración electrónica  $d^6: t_{2g}^6$ ) un ion diamagnético.

Entre las perspectivas de este trabajo se halla la obtención y la caracterización de derivados del azul de Prusia con otros pares de iones metálicos, especialmente de  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$ , para los que se esperan interacciones ferromagnéticas en virtud de la ortogonalidad de los orbitales magnéticos, y temperaturas de orden elevadas debido al alto número de electrones desapareados ( $S_{\text{Ni}(\text{II})} = 1$ ;  $S_{\text{Cr}(\text{III})} = 3/2$ ) y a que la combinación de los orbitales magnéticos está energéticamente favorecida. Además, un compuesto de  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$  análogo a los de  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$  sintetizados en este trabajo [(**1**)–(**4**)] sería mucho menos anisótropo que éstos, dado que el Cr(III) es isótropo y que la anisotropía del Ni(II) es poco importante (mucho menor que la del Fe(III)). Las medidas magnéticas del compuesto de  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$  proporcionarían, por tanto, una “prueba negativa” del papel fundamental que juega la anisotropía en el magnetismo de nuestros sistemas de  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ . Desafortunadamente, los intentos de síntesis han sido infructuosos hasta el momento, debido a la poca estabilidad del anión cromicianuro  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  en disolución.

Además, la utilización de ligandos quelantes parecidos a la ciclohexano-1,2-diamina, que dieran lugar también a compuestos bidimensionales, proporcionaría más información sobre cómo afecta el carácter 2D de estos sistemas a sus propiedades magnéticas.

Por otra parte, se ha ilustrado la capacidad de la química molecular para obtener sistemas que combinen diversas propiedades (sistemas multifuncionales). Así, el empleo de los ligandos quirales *trans*-ciclohexano-(1*S*,2*S*)- y *trans*-ciclohexano-(1*R*,2*R*)-diamina ha dado lugar a los compuestos paramagnéticos quirales **(6)** y **(7)**, y a los imanes quirales **(3)**, **(4)**, **(9)** y **(10)**. La quiralidad de los productos se ha confirmado mediante RX y dicroísmo circular. Los imanes quirales obtenidos son especialmente interesantes. En un futuro, la realización de medidas de difracción de neutrones podría aportar información sobre la influencia de la quiralidad en las propiedades magnéticas (una posible influencia de la anisotropía estructural en la anisotropía magnetocristalina). Además, estos compuestos parecen buenos candidatos para la observación de dicroísmo magnetoquiral de absorción, ya que presentan bandas de absorción dicroica asociadas tanto al ligando diamino como a los centros metálicos, y un campo magnético interno (inducido por el orden ferromagnético) que se sumaría al campo magnético aplicado.

Otras perspectivas de este trabajo son la síntesis de monocristales de calidad cristalográfica de los productos **(2)** y **(9)** (y / o **(10)**), para determinar su estructura y relacionarla con las propiedades magnéticas; llevar a cabo un estudio en profundidad, que incluya medidas magnéticas en monocristal, Mössbauer, EPR y difracción de neutrones, del compuesto “híbrido” **(8)**; y, finalmente, entender el comportamiento peculiar de **(5)**, puesto de manifiesto por las medidas de Mössbauer.



## 5. Parte Experimental

### 5.1. Caracterización

Los **espectros de FT-IR** se midieron en pastillas de KBr y a temperatura ambiente, con un aparato Nicolet Avatar 320.

Las **medidas de UV-vis** de los sólidos poliméricos [compuestos **(3)**, **(4)**, **(6)**, **(7)**, **(9)** y **(10)**] se realizaron simultáneamente a las **medidas de dicroísmo circular** (DC), en un espectropolarímetro Jasco J-810. Para ello, se prepararon pastillas de KBr. El DC de los precursores se realizó en disolución. Los espectros UV-vis de los precursores se midieron también en disolución, con un instrumento Shimadzu UV-2401 PC. Todas las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

Para medir el DC y el UV-vis de **(3)** y **(4)** se prepararon pastillas de 2 mg de los productos en 125 mg de KBr (concentración del 1.6 %). Las medidas de DC y UV-vis de los precursores  $[\text{Ni}(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  y  $[\text{Ni}(\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  se llevaron a cabo en disoluciones 0.15 M preparadas a partir de  $[\text{Ni}(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  o  $[\text{Ni}(\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en proporción 2:1, empleando acetonitrilo-agua 2:1 como disolvente.

Asimismo, se prepararon pastillas de 2 mg de los productos **(6)** y **(7)** en 125 mg de KBr y de 1 mg de los compuestos **(9)** y **(10)** en 62.5 mg de KBr (concentración del 1.6 %) para medir el DC y el UV-vis de los mismos. Las medidas de los precursores  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1R,2R)\text{-chxn})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  se llevaron a cabo en disoluciones acuosas 8 mM. A partir de estos complejos bisdiamino y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en proporción 1:1 se obtuvieron disoluciones acuosas 16 mM en  $[\text{Cu}(\textit{trans}\text{-}(1S,2S)\text{-chxn})]^{2+}$  y

[Cu(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)]<sup>2+</sup>, de las que se midieron también los espectros electrónico y DC.

Los **espectros de masas electrospray** (ESI-MS) se adquirieron con un detector Waters Micromass ZQ, a temperatura ambiente.

Las **medidas de RX** de los compuestos **(1)**, **(5)**, **(6)** y **(8)** se realizaron con un difractor Nonius KappaCCD. Las de **(3)** y **(4)**, con un instrumento Stoe Image Plate Diffraction System. Los datos cristalográficos pueden encontrarse en el Anexo 2.

Las **medidas magnéticas** se llevaron a cabo en un magnetómetro de tipo SQUID (*superconducting quantum interference device*) Quantum Design MPMS-XL-5. Los datos obtenidos se corrigieron con la señal del portamuestras medido previamente en las mismas condiciones. Las contribuciones diamagnéticas de los compuestos se calcularon con las constantes de Pascal.

Los **experimentos de calor específico** se realizaron con un sistema de medida de propiedades físicas (*physical properties measurement system* o PPMS) Quantum Design PPMS-9.

Por último, los **espectros Mössbauer** de <sup>57</sup>Fe se midieron con un espectrómetro Wissel MA260 de aceleración constante, provisto de una fuente de <sup>57</sup>Co Ritverc 25mCi en una matriz de Rh.

## 5.2. Síntesis

### *Reactivos:*

Ciclohexano-1,2-diamina 90 %, mezcla de *cis*- y *trans*- (Aldrich); (+)-*trans*-ciclohexano-(1*S*,2*S*)-diamina (Fluka); (-)-*trans*-ciclohexano-(1*R*,2*R*)-diamina (Fluka); *cis*-ciclohexano-1,2-diamina (Fluka); Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (Panreac); K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (Fluka); NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Fluka); Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Fluka).

Los precursores [Ni(*cis*-(1*R*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> y [Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> se obtuvieron mediante el método descrito en la bibliografía.<sup>92</sup>

### *General:*

Todas las reacciones se llevaron a cabo en condiciones ambientales.

Las disoluciones de ferricianuro y los productos **(1)**-**(10)** se protegieron de las fuentes intensas de luz en la medida de lo posible.

**[Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (1).** Se obtuvieron cristales de este compuesto mediante un procedimiento similar al descrito en la bibliografía.<sup>30</sup> La difusión lenta en agua de [Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.110 g, 0.28 mmol) y K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (0.092 g, 0.28 mmol), dispuestos en un tubo en forma de H, dio lugar a monocristales en forma de plaquetas marrones. IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 3339, 3288 (N–H), 2930, 2863 (C–H), 2115 (C≡N), 1639, 1598 (N–H). Anal. Calc. para C<sub>48</sub>H<sub>88</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>24</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: C, 43.64; H, 6.71; N, 25.44. Encontrado: C, 43.39; H, 6.65; N, 25.28.

**[Ni(*cis*-(1*R*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (2).** Una disolución de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (0.118 g, 0.36 mmol) en 10 mL de agua se añadió, lentamente, a una disolución de [Ni(*cis*-(1*R*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.193 g, 0.54 mmol) en el mismo volumen de agua. Se filtró el precipitado marrón, se lavó y se dejó secar al aire (0.197 g, 83 %). No fue posible obtener cristales de este compuesto mediante difusión lenta de los precursores. IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 3345, 3294 (N–H), 2935, 2858 (C–H), 2126, 2110 (C≡N), 1644, 1593 (N–H). Anal. Calc. para C<sub>48</sub>H<sub>88</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>24</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: C, 43.64; H, 6.71; N, 25.44. Encontrado: C, 43.51; H, 6.72; N, 25.46.

**[Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O.** Una disolución de *trans*-(1*S*,2*S*)-chxn (1.00 g, 8.76 mmol) en 10 mL de agua se adicionó, gota a gota y con agitación, a una disolución de Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (1.07 g, 2.92 mmol) en otros 10 mL de agua. Inmediatamente se observó la aparición de un precipitado violeta. Se filtró, se lavó con agua y se dejó secar al aire (1.69 g, 93 %). IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 3334, 3278 (N–H), 2934, 2858 (C–H), 1644, 1587 (N–H), 1085 (Cl–O); UV-vis (CH<sub>3</sub>CN)  $\lambda_{\max}$  (nm) ( $\epsilon$  (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)): 542 (8), 339 (14), 209 (2900); ESI-MS (CH<sub>3</sub>CN): 498.6 ([3L+Ni+ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, C<sub>18</sub>H<sub>42</sub>ClN<sub>6</sub>NiO<sub>4</sub><sup>+</sup>), 384.5 ([2L+Ni+ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>ClN<sub>4</sub>NiO<sub>4</sub><sup>+</sup>), 284.5 ([2L+Ni-H]<sup>+</sup>, C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>Ni<sup>+</sup>), 199.9 ([3L+Ni]<sup>2+/z</sup>,

$C_9H_{21}N_3Ni_{0.5}^+$ ). Anal. Calc. para  $C_{18}H_{44}Cl_2N_6NiO_9$ : C, 34.97; H, 7.17; N, 13.59. Encontrado: C, 34.85; H, 8.04; N, 13.80.

**[Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O**. Este precursor se preparó según el procedimiento descrito anteriormente para el [Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, partiendo de *trans*-(1*R*,2*R*)-chxn en lugar de *trans*-(1*S*,2*S*)-chxn (90 %). IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 3329, 3278 (N–H), 2929, 2858 (C–H), 1644, 1593 (N–H), 1091 (Cl–O); ESI-MS (CH<sub>3</sub>CN): 499.0 ([3L+Ni+ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, C<sub>18</sub>H<sub>42</sub>ClN<sub>6</sub>NiO<sub>4</sub><sup>+</sup>), 384.8 ([2L+Ni+ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>ClN<sub>4</sub>NiO<sub>4</sub><sup>+</sup>), 284.5 ([2L+Ni-H]<sup>+</sup>, C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>Ni<sup>+</sup>), 199.8 ([3L+Ni]<sup>2+/z</sup>, C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>Ni<sub>0.5</sub><sup>+</sup>). Anal. Calc. para  $C_{18}H_{44}Cl_2N_6NiO_9$ : C, 34.97; H, 7.17; N, 13.59. Encontrado: C, 35.04; H, 8.15; N, 14.00.

**[Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (3)**. A una disolución de [Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0.100 g, 0.16 mmol) en 40 mL de acetonitrilo–agua 50:50, se le añadieron 0.006 g (0.016 mmol) de Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Seguidamente se adicionó, gota a gota, una disolución de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (0.054 g, 0.16 mmol) en 20 mL de agua. En unos días aparecieron pequeños cristales de color marrón. La obtención de monocristales se llevó a cabo mediante difusión lenta en acetonitrilo–agua de [Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0.100 g, 0.16 mmol) y Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.029 g, 0.08 mmol), por una parte, y K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (0.054 g, 0.16 mmol) en el otro extremo de un tubo en H. IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 3339, 3278 (N–H), 2919, 2848 (C–H), 2120, 2105 (C≡N), 1634, 1588 (N–H); UV-vis (KBr)  $\lambda_{max}$  (nm): 406; Anal. Calc. para C<sub>48</sub>H<sub>88</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>24</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: C, 43.64; H, 6.71; N: 25.44. Encontrado: C, 43.56; H, 6.49; N: 25.26.

**[Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (4)**. El enantiómero (1*R*,2*R*) se preparó de la manera descrita para el [Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (3), partiendo de [Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O en lugar de [Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·

·H<sub>2</sub>O. IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 3334, 3283 (N–H), 2925, 2858 (C–H), 2120, 2105 (C≡N), 1634, 1588 (N–H); UV-vis (KBr)  $\lambda_{\text{max}}$  (nm): 406; Anal. Calc. para C<sub>48</sub>H<sub>88</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>24</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: C, 43.64; H, 6.71; N: 25.44. Encontrado: C, 43.46; H, 6.63; N: 25.34.

**[Cu(*cis*-chxn)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**. Este precursor se obtuvo mediante un método similar al presente en la bibliografía para el compuesto [Cu(*trans*-chxn)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].<sup>97</sup> Se disolvieron 0.483 g (2 mmol) de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O en 10 mL de metanol. A esta disolución se le añadió, gota a gota, otra de *cis*-chxn (0.457 g, 4 mmol) en 10 mL de metanol. Se filtró el precipitado morado, se lavó con metanol y se dejó secar al aire (0.646 g, 78 %). IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 3288, 3237 (N–H), 2935, 2858 (C–H), 1603, 1589 (N–H), 1383 (N–O); ESI-MS (H<sub>2</sub>O): 352.8 ([2L+Cu+NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>CuN<sub>5</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>), 290.0 ([2L+Cu-H]<sup>+</sup>, C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>CuN<sub>4</sub><sup>+</sup>), 238.3 ([L+Cu+NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>CuN<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>), 194.6 ([L+Cu+H<sub>2</sub>O-H]<sup>+</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>CuN<sub>2</sub>O<sup>+</sup>). Anal. Calc. para C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>CuN<sub>6</sub>O<sub>6</sub>: C, 34.65; H, 6.79; N: 20.20. Encontrado: C, 34.60; H, 7.08; N, 20.91.

**[Cu(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O]**. Este producto se preparó mediante el procedimiento antes descrito para el [Cu(*cis*-chxn)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], utilizando *trans*-(1*S*,2*S*)-chxn en lugar de *cis*-chxn (96 %). IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 3268, 3222 (N–H), 2940, 2837 (C–H), 1583 (N–H), 1383 (N–O); UV-vis (H<sub>2</sub>O)  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\epsilon$  (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)): 544 (76), 238 (15000); ESI-MS (H<sub>2</sub>O): 352.8 ([2L+Cu+NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>CuN<sub>5</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>), 290.0 ([2L+Cu-H]<sup>+</sup>, C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>CuN<sub>4</sub><sup>+</sup>), 238.5 ([L+Cu+NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>CuN<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>), 194.7 ([L+Cu+H<sub>2</sub>O-H]<sup>+</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>CuN<sub>2</sub>O<sup>+</sup>). Anal. Calc. para C<sub>12</sub>H<sub>30</sub>CuN<sub>6</sub>O<sub>7</sub>: C, 33.21; H, 6.97; N, 19.37. Encontrado: C, 32.96; H, 6.74; N, 19.12.

**[Cu(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O]**. Este producto se preparó mediante el procedimiento antes descrito para el [Cu(*cis*-chxn)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], utilizando *trans*-(1*R*,2*R*)-chxn en lugar de *cis*-chxn (90 %). IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 3278, 3222 (N–H), 2945, 2853 (C–H),

1578 (N–H), 1388 (N–O); ESI-MS (H<sub>2</sub>O): 352.8 ([2L+Cu+NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>CuN<sub>5</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>), 290.0 ([2L+Cu-H]<sup>+</sup>, C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>CuN<sub>4</sub><sup>+</sup>), 238.4 ([L+Cu+NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>CuN<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>), 194.6 ([L+Cu+H<sub>2</sub>O-H]<sup>+</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>CuN<sub>2</sub>O<sup>+</sup>). Anal. Calc. para C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>CuN<sub>6</sub>O<sub>6</sub>: C, 34.65; H, 6.79; N: 20.20. Encontrado: C, 34.77; H, 7.01; N, 20.42.

**[Cu(*cis*-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O (5).** Una disolución de [Cu(*cis*-chxn)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0.249 g, 0.6 mmol) en 40 mL de agua se añadió, gota a gota, a una disolución de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (0.131 g, 0.4 mmol) en el mismo volumen de agua. El precipitado obtenido, de color marrón claro, se separó mediante filtración, se lavó con agua y se dejó secar (0.226 g, 80%). Mediante difusión lenta en agua de [Cu(*cis*-chxn)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0.125 g, 0.3 mmol) y K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (0.066 g, 0.2 mmol), dispuestos en un tubo en H, se obtuvieron cristales marrones de (5). También se obtuvieron cristales de este compuesto mediante difusión lenta en agua de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (0.072 g, 0.3 mmol) y *cis*-chxn (0.068 g, 0.6 mmol), por una parte, y K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (0.066 g, 0.2 mmol) en el otro extremo de un tubo en H. IR (cm<sup>-1</sup>): ν = 3309, 3263 (N–H), 2930, 2853 (C–H), 2118, 2105 (C≡N), 1578 (N–H). Anal. Calc. para C<sub>48</sub>H<sub>98</sub>Cu<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>24</sub>O<sub>7</sub>: C, 40.44; H, 6.93; N: 23.58. Encontrado: C, 40.27; H, 6.78; N, 24.13.

**[Cu(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·4.5H<sub>2</sub>O (6).** Este compuesto se preparó de la manera descrita para el [Cu(*cis*-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O, partiendo de [Cu(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O en lugar de [Cu(*cis*-chxn)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (84 %). IR (cm<sup>-1</sup>): ν = 3319, 3263 (N–H), 2930, 2853 (C–H), 2100 (C≡N), 1588 (N–H); UV-vis (KBr) λ<sub>max</sub> (nm): 597, 432. Anal. Calc. para C<sub>48</sub>H<sub>93</sub>Cu<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>24</sub>O<sub>4.5</sub>: C, 41.75; H, 6.79; N, 24.35. Encontrado: C, 41.58; H, 6.76; N, 24.50.

**[Cu(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·4.5H<sub>2</sub>O (7).** Este compuesto se preparó de la manera descrita para el [Cu(*cis*-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O, partiendo de [Cu(*trans*-

(1*R*,2*R*)-chxn)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O en lugar de [Cu(*cis*-chxn)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. IR (cm<sup>-1</sup>): ν = 3319, 3257 (N-H), 2930, 2853 (C-H), 2105 (C≡N), 1588 (N-H); UV-vis (KBr) λ<sub>max</sub> (nm): 597, 432. Anal. Calc. para C<sub>48</sub>H<sub>93</sub>Cu<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>24</sub>O<sub>4.5</sub>: C, 41.75; H, 6.79; N, 24.35. Encontrado: C, 41.22; H, 6.78; N, 24.62.

[Cu(*cis*-chxn)]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (8). Se disolvieron 0.072 g (0.3 mmol) de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O y 0.034 g (0.3 mmol) de *cis*-chxn en la mínima cantidad de agua. Mediante difusión lenta de esta disolución y de otra de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (0.066 g, 0.2 mmol) en un tubo en H, se obtuvieron cristales verdes en forma de plaquetas. IR (cm<sup>-1</sup>): ν = 3309, 3145 (N-H), 2925, 2853 (C-H), 2172, 2141, 2105, 2100, 2090 (C≡N), 1588 (N-H).

[Cu(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O (9). Este compuesto se obtuvo de forma análoga al [Cu(*cis*-chxn)]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, mediante difusión lenta en agua de cantidades estequiométricas de los precursores Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, *trans*-(1*S*,2*S*)-chxn y K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. IR (cm<sup>-1</sup>): ν = 3314, 3247 (N-H), 2930, 2853 (C-H), 2167, 2100 (C≡N), 1603 (N-H); UV-vis (KBr) λ<sub>max</sub> (nm): 597, 448, 326.

[Cu(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O (10). Este compuesto se obtuvo de forma análoga al [Cu(*cis*-chxn)]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, mediante difusión lenta en agua de cantidades estequiométricas de los precursores Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, *trans*-(1*R*,2*R*)-chxn y K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. IR (cm<sup>-1</sup>): ν = 3314, 3242 (N-H), 2926, 2853 (C-H), 2167, 2100 (C≡N), 1598 (N-H); UV-vis (KBr) λ<sub>max</sub> (nm): 597, 448, 326.



## 6. Bibliografía

1. Miller, J. S. *MRS Bull.* **2000**, 25, 60.
2. Davidson, D.; Welo, L. A. *J. Phys. Chem.* **1928**, 32, 1191.
3. Ito, A.; Suenaga, M.; Ôno, K. *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 3597.
4. Herren, F.; Fischer, P.; Ludi, A.; Hälg, W. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 956.
5. Gadet, V.; Mallah, T.; Castro, I.; Verdaguer, M.; Veillet, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9213.
6. Mallah, T.; Thiébaud, S.; Verdaguer, M.; Veillet, P. *Science* **1993**, 262, 1554.
7. Entley, W. R.; Girolami, G. S. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5165.
8. Entley, W. R.; Girolami, G. S. *Science*, **1995**, 268, 397.
9. Buschmann, W. E.; Paulson, S. C.; Wynn, C. M.; Girtu, M. A.; Epstein, A. J.; White, H. S.; Miller, J. S. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1386.
10. Ferlay, S.; Mallah, T.; Ouahès, R.; Veillet, P.; Verdaguer, M. *Nature*, **1995**, 378, 701.
11. Dujardin, E.; Ferlay, S.; Phan, X.; Desplances, C.; Moulin, C. C. d.; Saintavit, P.; Baudelet, E.; Dartyge, P.; Verdaguer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11347.
12. Hatlevik, O.; Buschmann, W. E.; Zhang, J.; Manson, J. L.; Miller, J. S. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 914.
13. Holmes, S. M.; Girolami, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5593.
14. Ohkoshi, S.; Mizuno, M.; Hung, G.; Hashimoto, K. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 9365.
15. Garde, R.; Villain, F.; Verdaguer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10531.

16. Van Langenberg, K.; Batten, S. R.; Berry, K. J.; Hockless, D. C. R.; Moubaraki, B.; Murray, K. S. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5006.
17. Ohba, M.; Okawa, H.; Ito, T.; Ohto, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1545.
18. Ohba, M.; Okawa, H.; Fukita, N.; Hashimoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1011.
19. Ohba, M.; Okawa, H. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 313.
20. Colacio, E.; Domínguez-Vera, J. M.; Ghazi, M.; Kivekäs, R.; Lloret, F.; Moreno, J. M.; Stoeckli-Evans, H. *Chem. Commun.* **1999**, 987.
21. Colacio, E.; Domínguez-Vera, J. M.; Ghazi, M.; Kivekäs, R.; Lloret, F.; Moreno, J. M.; Stoeckli-Evans, H. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **1999**, *335*, 283.
22. Colacio, E.; Ghazi, M.; Stoeckli-Evans, H.; Lloret, F.; Moreno, J. M.; Pérez, C. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4876.
23. Colacio, E.; Domínguez-Vera, J. M.; Lloret, F.; Rodríguez, A.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6962.
24. Kou, H-Z.; Gao, S.; Bu, W-M.; Liao, D-Z.; Ma, B-Q.; Jiang, Z-H.; Yan, S-P.; Fan, Y-G.; Wang, G-L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2477.
25. Kou, H-Z.; Bu, W-M.; Gao, S.; Liao, D-Z.; Jiang, Z-H.; Yan, S-P.; Fan, Y-G.; Wang, G-L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2996.
26. Kou, H-Z.; Gao, S.; Ma, B-Q.; Liao, D-Z. *Chem. Commun.* **2000**, 1309.
27. El Fallah, M. S.; Rentschler, E.; Caneschi, A.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2081; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1947.
28. Zhang, S-W.; Fu, D-G.; Sun, W-Y.; Hu, Z.; Yu, K-B.; Tang, W-X. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1142.
29. Saha, M. K.; Morón, M. C.; Palacio, F.; Bernal, I. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1354.

30. Bellouard, F.; Clemente-León, M.; Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Romero, F.; Dunbar, K. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1603.
31. Coronado, E.; Gómez-García, C. J.; Nuez, A.; Romero, F. M.; Rusanov, E.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4615.
32. Coronado, E.; Giménez-Saiz, C.; Martínez-Agudo, J. M.; Nuez, A.; Romero, F. M.; Stoeckli-Evans, H. *Polyhedron* **2003**, *22*, 2435.
33. Coronado, E.; Gómez-García, C. J.; Nuez, A.; Romero, F. M.; Waerenborgh, J. C. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2670.
34. Ferlay, S.; Mallah, T.; Vaissermann, J.; Bartolomé, F.; Veillet, P.; Verdaguer, M. *Chem. Commun.* **1996**, 2481.
35. Marvilliers, A.; Parsons, S.; Rivière, E.; Audière, J-P.; Kurmoo, M.; Mallah, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1287.
36. Kou, H-Z.; Zhou, B. C.; Gao, S.; Liao, D-Z.; Wang, R-J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5604.
37. Parker, R. J.; Hockless, D. C. R.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Spiccia, L. *Chem. Commun.* **1996**, 2789.
38. Kou, H-Z.; Liao, D-Z.; Cheng, P.; Jiang, Z-H.; Yan, S-P.; Wang, G-L. *Transition Met. Chem.* **1996**, *21*, 349.
39. Kou, H-Z.; Liao, D-Z.; Cheng, P.; Jiang, Z-H.; Yan, S-P.; Wang, G-L.; Yao, X-K.; Wang, H-G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1503.
40. Zou, J.; Hu, X.; Duan, C.; Xu, Z.; You, X.; Mak, T. C. W. *Transition Met. Chem.* **1998**, *23*, 477.

41. Colacio, E.; Domínguez-Vera, J. M.; Ghazi, M.; Kivekäs, R.; Moreno, J. M.; Pajunen, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 505.
42. Mondal, N.; Saha, M. K.; Bag, B.; Mitra, S.; Gramlich, V.; Ribas, J.; El Fallah, M. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1601.
43. Luo, J.; Hong, M.; Chen, C.; Wu, M.; Gao, D. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 328, 185.
44. Coronado, E.; Giménez-Saiz, C.; Nuez, A.; Sánchez, V.; Romero, F. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 4289.
45. Thétiot, F.; Triki, S.; Pala, J. S. *New J. Chem.* **2002**, 26, 196.
46. Thétiot, F.; Triki, S.; Pala, J. S.; Gómez-García, C. J.; Golhen, S. *Chem. Commun.* **2002**, 1078.
47. Triki, S.; Sala-Pala, J.; Thétiot, F.; Gómez-García, C. J.; Daran, J-C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 185.
48. Fu, D-G.; Chen, J.; Tan, X-S.; Jiang, L-J.; Zhang, S-W.; Zheng, P-J.; Tang, W-X. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 220.
49. Kou, H-Z.; Gao, S.; Zhang, J.; Wen, G-H.; Su, G.; Zheng, R. K.; Zhang, X. X. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11809.
50. El Fallah, M. S.; Ribas, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 247.
51. El Fallah, M. S.; Ribas, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M. *New J. Chem.* **2003**, 27, 895.
52. Shen, X-P.; Gao, S.; Yin, G.; Yu, K-B.; Xu, Z. *New J. Chem.* **2004**, 28, 996.
53. Re, N.; Gallo, E.; Floriani, C.; Miyasaka, H.; Matsumoto, N. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6004.

54. Miyasaka, H.; Matsumoto, N.; Okawa, H.; Re, N.; Gallo, E.; Floriani, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 981.
55. Miyasaka, H.; Matsumoto, N.; Re, N.; Gallo, E.; Floriani, C. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 670.
56. Miyasaka, H.; Ieda, H.; Matsumoto, N.; Re, N.; Crescenzi, R.; Floriani, C. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 255.
57. Re, N.; Crescenzi, R.; Floriani, C.; Miyasaka, H.; Matsumoto, N. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2717.
58. Miyasaka, H.; Okawa, H.; Miyazaki, A.; Enoki, T. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4878.
59. Miyasaka, H.; Okawa, H.; Miyazaki, A.; Enoki, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3991.
60. Miyasaka, H.; Ieda, H.; Matsumoto, N.; Sugiura, K.; Yamashita, M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3509.
61. Smith, J. A.; Galán-Mascarós, J. R.; Clérac, R.; Dunbar, K. R. *Chem. Commun.* **2000**, 1077.
62. Berlinguette, C. P.; Vaughn, D.; Cañada-Vilalta, C.; Galán-Mascarós, J. R.; Dunbar, K. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1523.
63. Choi, H. J.; Sokol, J. J.; Long, J. R. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1606.
64. Ohba, M.; Usuki, N.; Fukita, N.; Okawa, H. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1795.
65. Inoue, K.; Imai, H.; Ghalsasi, P. S.; Kikuchi, K.; Ohba, M.; Okawa, H.; Yakhmi, J. V. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4242.

- 
66. Imai, H.; Inoue, K.; Kikuchi, K.; Yoshida, Y.; Ito, M.; Sunahara, T.; Onaka, S. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5736; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5618.
67. Inoue, K.; Kikuchi, K.; Ohba, M.; Okawa, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4810.
68. Drillon, M.; Panissod, P. *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, *188*, 93.
69. Rikken, G. L. J. A.; Raupach, E. *Nature* **1997**, *390*, 493.
70. Kleindienst, P.; Wagnière, G. H. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 89.
71. Vallet, M.; Ghosh, R.; Le Floch, A.; Ruchon, T.; Bretenaker, F.; Thépot, J-Y. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 183003.
72. Rikken, G. L. J. A.; Raupach, E. *Phys. Rev. E.* **1998**, *58*, 5081.
73. Rikken, G. L. J. A.; Raupach, E. *Nature* **2000**, *405*, 932.
74. Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Rey, P.; Sessoli, R. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3936.
75. Nakayama, K.; Ishida, T.; Takayama, R.; Hashizume, D.; Yasui, M.; Iwasaki, F.; Nogami, T. *Chem. Lett.* **1998**, *27*, 497.
76. Han, S.; Manson, J. L.; Kim, J.; Miller, J. S. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4182.
77. Armentano, D.; de Munno, G.; Lloret, F.; Pali, A. V.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2007.
78. Gao, E-Q.; Yue, Y-F.; Bai, S-Q.; He, Z.; Yan, C-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1419.
79. Hernández-Molina, M.; Lloret, F.; Ruiz-Pérez, C.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4131.
80. Andrés, R.; Gruselle, M.; Malézieux, B.; Verdager, M.; Vaissermann, J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4637.

81. Andrés, R.; Brissard, M.; Gruselle, M.; Train, C.; Vaissermann, J.; Malézieux, B.; Jamet, J-P.; Verdaguer, M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4633.
82. Malézieux, B.; Andrés, R.; Brissard, M.; Gruselle, M.; Train, C.; Herson, P., Troitskaya, L. L., Sokolov, V. I.; Ovseenko, S. T.; Demeschik, T. V.; Ovanesyan, N. S.; Mamed'yarova, I. A. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637*, 182.
83. Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Martínez-Agudo, J. M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 113.
84. Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Martínez-Ferrero, E.; Almeida, M.; Waerenborgh, J. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2064.
85. Kumagai, H.; Inoue, K. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1694; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1601.
86. Minguet, M.; Luneau, D.; Lhotel, E.; Villar, V.; Paulsen, C.; Amabilino, D. B.; Veciana, J. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 606; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 586.
87. Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Murcia-Martínez, A. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3484.
88. Kahn, O. *Molecular Magnetism*, 190; VCH Publishers, Inc.: New York, **1993**.
89. Gerloch, M.; Constable, E. C. *Transition Metal Chemistry*, 146; VCH: Weinheim, **1994**.
90. Ref. [89], p. 137.
91. Saito, R.; Kidani, Y. *Chem. Lett.* **1976**, 123.
92. Gerard, K. J.; Morgan, J.; Steel, P. J.; House, D. A. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *260*, 27.
93. Sakata, K.; Odamura, T.; Kanbara, Y.; Nibu, T.; Hashimoto, M.; Tsuge, A.; Moriguchi, Y. *Polyhedron* **1998**, *17*, 1463.

94. García-Granda, S.; Díaz, M. R.; Gómez-Beltrán, F. *Acta Crystallogr., Sect.C* **1990**, *46*, 993.
95. García-Granda, S.; Díaz, M. R.; Gómez-Beltrán, F. *Acta Crystallogr., Sect.C* **1991**, *47*, 181.
96. Valero-Capilla, A.; Alcalá-Aranda, R.; Gómez-Beltrán, F. *Cryst. Struct. Commun.* **1980**, *9*, 147.
97. Pariya, C.; Liao, F-L.; Wang, S-L.; Chung, C-S. *Polyhedron* **1998**, *17*, 547.
98. Atkins, P. W. *Fisicoquímica*, 682; Addison-Wesley Iberoamericana, S.A.: Wilmington, Delaware, EUA, **1991**.
99. Kettle, S. F. A. *Physical Inorganic Chemistry: A Coordination Chemistry Approach*, 277; Oxford University Press Inc.: New York, **2002**.
100. Bucci, E. *The Circular Dichroism Site*: <http://www.imb-jena.de/ImgLibDoc/cd/index.htm>
101. Purcell, K.; Kotz, J. C. *Química Inorgánica*, 809; Reverté: Barcelona, **1979**.
102. Snatzke, G. En: Nakanishi, K.; Berova, N.; Woody, R. W., editores. *Circular Dichroism: Principles and Applications*, 31; VCH Publishers Inc.: New York, **1994**.
103. Kuroda, R.; Saito, Y. En: Nakanishi, K.; Berova, N.; Woody, R. W., editores. *Circular Dichroism: Principles and Applications*, 217; VCH Publishers Inc.: New York, **1994**.
104. Bosnich, B.; Harrowfield, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3425.
105. IUPAC. Leigh, G. J., editor. *Nomenclature of Inorganic Chemistry*; Blackwell Scientific Publications: Oxford, **1990**.
106. Ref. [99], p. 432.



107. Ref. [101], p. 800.
108. Reglas de Cahn, Ingold y Prelog (CIP) para la designación de estereoisómeros. Cahn, R. S.; Ingold, C. K; Prelog, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 385.
109. Hendry, P.; Ludi, A. *Adv. Inorg. Chem.* **1990**, 35, 131.
110. Treptow, R. S. *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1229.
111. Ref. [103], p. 233.
112. Sutton, D. *Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de Transición*, 167; Editorial Reverté, S.A.: Barcelona, **1975**.
113. Murakami, T.; Takei, T.; Ishikawa, Y. *Polyhedron* **1996**, 15, 4391.
114. Chernova, N. A.; Song, Y.; Zavalij, P. Y.; Whittingham, M. S. *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 144405.
115. Joy, P. A.; Anil-Kumar, P. S.; Date, S. K. *J. Phys.: Condens. Matter* **1998**, 10, 11049.
116. Anil-Kumar, P. S.; Joy, P. A.; Date, S. K. *Physica B* **1999**, 269, 356.
117. Balanda, M.; Szytula, A.; Guillot, M. *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, 247, 345.
118. Mydosh, J. A. *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, 89; Taylor & Francis: London, **1993**.
119. Andreev, A. V. *J. Alloy Compd.* **2002**, 336, 77.
120. Omerzu, A.; Mertelj, T.; Demsar, J.; Mihailovic, D.; Drobac, D.; Prester, M. En: Palacio, F.; Ressouche, E.; Schweizer, J., editores. *Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism: Structural and Macroscopic Techniques*, 83; Servicio de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza: Zaragoza, **1999**.
121. Levin, E. M.; Pecharsky, V. K.; Gschneidner, K. A. *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 6255.

- 
122. Tsurkan, V.; Hemberger, J.; Klemm, M.; Klimm, S.; Loidl, A.; Horn, S.; Tidecks, R. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 4639.
123. Balanda, M.; Korzeniak, T.; Pelka, R.; Podgajny, R.; Rams, M.; Sieklucka, B.; Wasiutynski, T. *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 1113.
124. Ref. [118], p. 64.
125. Becerra, C. C.; Paduan-Filho, A. *Solid State Comm.* **2003**, *125*, 99.
126. Burriel, R. En: Palacio, F.; Ressouche, E.; Schweizer, J., editores. *Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism: Structural and Macroscopic Techniques*, 377; Servicio de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza: Zaragoza, **1999**.
127. Tateiwa, N.; Kobayashi, T.; Amaya, K.; Li, D.; Shiokawa, Y.; Suzuki, T. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2002**, *71*, 1365.
128. Katori, H. A. *RIKEN Review* **2000**, *27*, 35.
129. Ref. [118], p. 39.
130. Jonason, K.; Mattsson, J.; Nordblad, P. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 6507.
131. Wynn, C. M.; Gîrtu, M. A.; Zhang, J.; Miller, J. S.; Epstein, A. J. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 8508.
132. Larionova, J.; Clérac, R.; Sanchiz, J. Kahn, O.; Golhen, S.; Ouahab, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13088.
133. Larionova, J.; Kahn, O.; Bartolomé, J.; Burriel, R.; Castro, M.; Ksenofontov, V.; Gütlich, P. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3400.
134. Larionova, J.; Kahn, O.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Clérac, R. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3621.

- 
135. Larionova, J.; Kahn, O.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Clérac, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3349.
136. Srinath, S.; Poddar, P.; Srikanth, H.; Sales, B. C.; Mandrus, D. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 227205.
137. Zhang, J. H.; Chen, F.; Li, J.; O'Connor, C. J. *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 5283.
138. Coey, J. M. D.; Ballet, O.; Bakas, T.; Mangin, P. *J. Appl. Phys.* **1990**, *67*, 5258.
139. Becerra, C. C.; Paduan-Filho, A. *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, *267*, 244.
140. Ribas, J. *Química de Coordinación*, 357; Edicions de la Universitat de Barcelona: Barcelona, **2000**.
141. Ref. [140], p. 456.
142. Waerenborgh, J. C.; Figueiredo, M. O.; Cabral, J. M. P.; Pereira, L. C. J. *J. Solid State Chem.* **1994**, *111*, 300.
143. Iijima, S.; Honda, Z.; Koner, S.; Mizutani, F. *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *223*, 16.
144. Bonadio, F.; Senna, M-C.; Ensling, J.; Sieber, A.; Neels, A.; Stoeckli-Evans, H.; Decurtins, S. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 969.
145. Ruebenbauer, K.; Birchall, T. *Hyperf. Interac.* **1979**, *7*, 125.
146. Carlin, R. L. *Magnetochemistry*, 67; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1986**.
147. Ref. [146], p. 64.
148. Bertini, I.; Luchinat, C.; Mani, F.; Scozzafava, A. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1333.
149. Ohba, M.; Maruono, N.; Okawa, H.; Enoki, T.; Latour, J-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11566.
150. Ohba, M.; Fukita, N.; Okawa, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1733.
151. Ref. [146], p. 69.

- 
152. Lu, T.; Xiang, H.; Su, C.; Cheng, P.; Mao, Z.; Ji, L. *New J. Chem.* **2001**, 25, 216.
153. Smith, J. A.; Galán-Mascarós, J. R.; Clérac, R.; Sun, J.-S.; Ouyang, X.; Dunbar, K. R. *Polyhedron* **2001**, 20, 1727.
154. Parker, R. J.; Spiccia, L.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Hockless, D. C. R.; Rae, A. D.; Willis, A. C. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2489.
155. Koo, J-e.; Kim, D-h.; Kim, Y-S.; Do, Y. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2983.
156. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 272; John Wiley & Sons, Inc.: Nueva York, **1986**.
157. Train, C.; Gheorghe, R.; Krstic, V.; Chamoreau, L-M.; Ovanesyan, N. S.; Rikken, G. L. J. A.; Gruselle, M.; Verdaguer, M. *Nat. Mater.* **2008**, 7, 729.
158. Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.

*Anexo I*

## Actividad óptica en los complejos quirales de los metales de transición

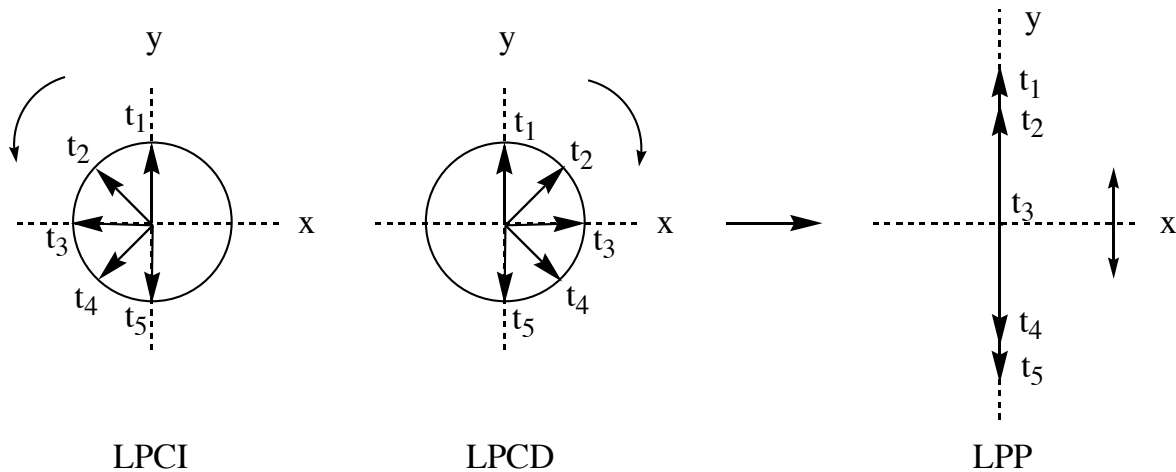
### A.1. Actividad óptica natural y efecto Cotton

La luz, como todas las radiaciones electromagnéticas, tiene una componente eléctrica y una componente magnética ortogonales entre sí. Cuando se trabaja con luz polarizada, generalmente se considera que el plano de polarización es el plano de la componente eléctrica, por lo que la componente magnética puede obviarse.

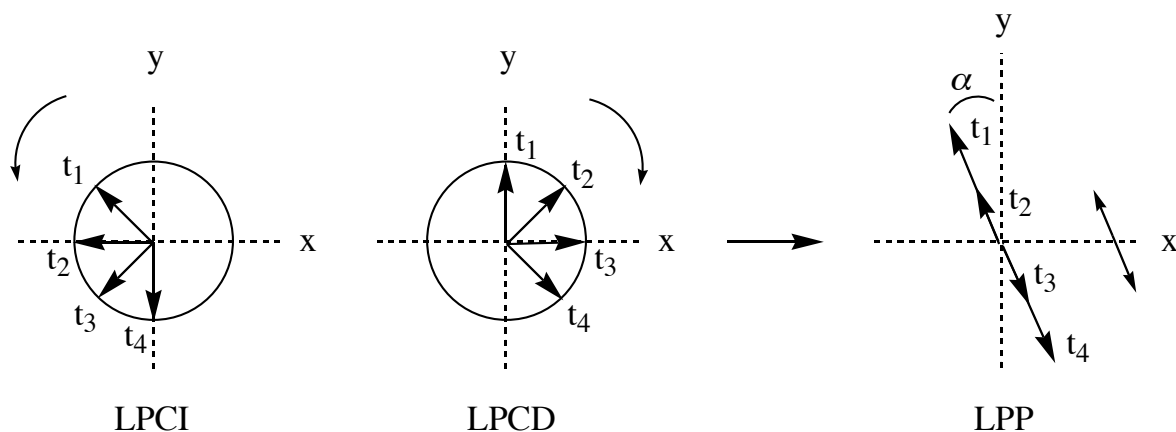
Consideremos luz polarizada circularmente hacia la derecha y luz polarizada circularmente hacia la izquierda, de igual amplitud y velocidad de rotación. Los vectores de los campos eléctricos de dichas ondas girarán en sentidos contrarios describiendo hélices circulares, y la suma vectorial dará lugar a un campo eléctrico oscilante de forma sinusoidal en un plano. La luz polarizada en un plano, por tanto, resulta de la interferencia de dos ondas polarizadas circularmente en sentidos opuestos (Figura A.1).

Por definición, una sustancia que presenta actividad óptica de forma natural es una sustancia quiral que rota el plano de polarización de la luz polarizada plana un ángulo  $\alpha$ . El motivo de ello es que, al atravesar la luz polarizada un medio quiral, las velocidades de propagación de las componentes polarizadas circularmente son diferentes. Es decir, el índice de refracción de la luz polarizada circularmente hacia la derecha ( $n_d$ ) no es igual al de la luz polarizada circularmente hacia la izquierda ( $n_i$ ), lo que se conoce como birrefringencia circular. Si una de las dos componentes se retarda respecto a la otra, la suma de los respectivos vectores de campo eléctrico a la salida pasa a ser un campo eléctrico oscilante en un plano de polarización desviado un ángulo  $\alpha$  respecto al de la luz incidente (Figura A.2). El ángulo de rotación  $\alpha$  es directamente proporcional a la diferencia ( $n_i - n_d$ ) e inversamente proporcional a la longitud de onda de la radiación

incidente,  $\lambda$ . La *dispersión óptica rotatoria* (DOR) es una medida de la variación de  $\alpha$  en función de  $\lambda$ . A longitudes de onda a las cuales la especie quiral es transparente, sin embargo,  $\alpha$  varía poco y la DOR aporta poca información.

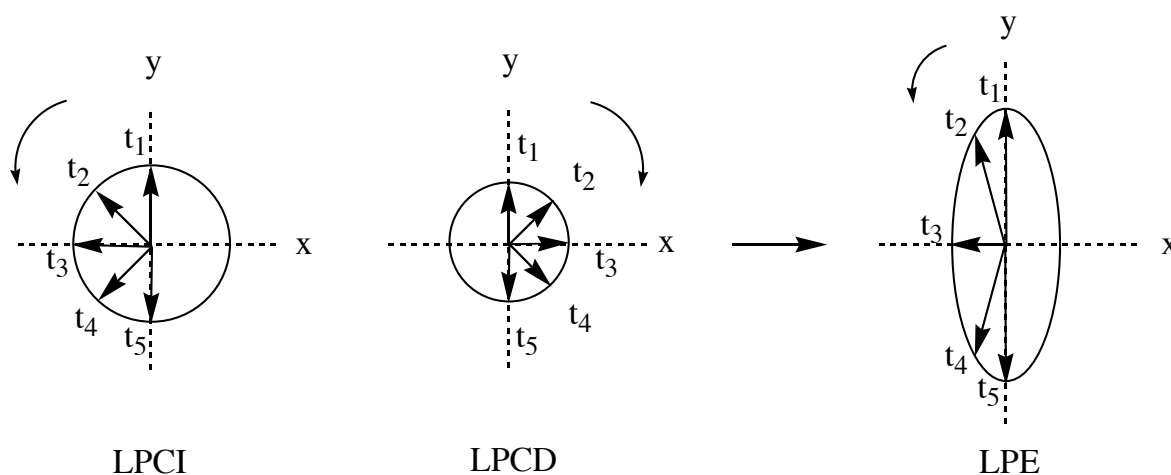


**Figura A.1.** La luz polarizada plana (LPP) es la suma de luz polarizada circularmente hacia la derecha (LPCD) y hacia la izquierda (LPCI). El eje  $z$ , perpendicular al plano del papel, coincide con la dirección de propagación de la radiación. Los vectores eléctricos a los diferentes tiempos  $t$  poseen diferentes valores de  $z$ . El plano  $yz$  es el plano de polarización de la luz polarizada plana.



**Figura A.2.** Al atravesar una muestra quiral transparente, la relación de fases de las componentes polarizadas circularmente cambia como consecuencia de la birrefringencia circular, y el plano de polarización de la luz polarizada plana rota un ángulo  $\alpha$ .

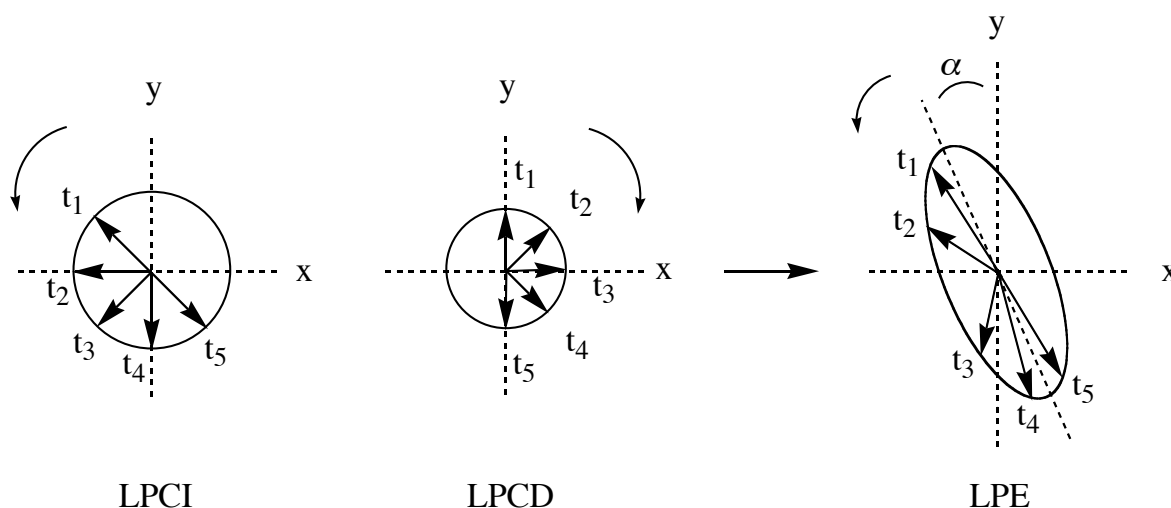
Cuando una muestra ópticamente activa tiene, además, la capacidad de absorber luz, el coeficiente de absorción molar para la luz polarizada circularmente hacia la derecha ( $\epsilon_d$ ) no es igual que para la luz polarizada circularmente hacia la izquierda ( $\epsilon_i$ ), o, lo que es lo mismo, las absorbancias son diferentes, de forma análoga a lo que sucede con los índices de refracción. La diferencia en los coeficientes de absorción ( $\epsilon_i - \epsilon_d$ ) se conoce como *dicroísmo circular natural* (DCN), o sencillamente como *dicroísmo circular* (DC). Al haber absorción por parte de la muestra, la amplitud de los vectores del campo eléctrico de las componentes polarizadas circularmente disminuye, y disminuye más la de la onda que mejor es absorbida por la muestra (la de mayor  $\epsilon$ ). La suma de estos vectores a la salida es un vector que describe una trayectoria elíptica, es decir, luz polarizada elípticamente (Figura A.3).



**Figura A.3.** El DC y la elipticidad son consecuencia de la diferencia en los coeficientes de absorción molar de la luz polarizada circularmente hacia la derecha y hacia la izquierda característica de las sustancias quirales cromóforas (LPE: luz polarizada elípticamente).

Como en realidad la radiación incidente experimental, además de la diferencia de absorciones y de la elipticidad, la birrefringencia circular, los vectores del campo eléctrico de las componentes polarizadas circularmente poseen a la salida amplitudes y fases diferentes, y la suma es luz polarizada elípticamente cuyo eje mayor se encuentra rotado un ángulo  $\alpha$  respecto al plano de polarización de la luz incidente (Figura A.4).<sup>98-102</sup>

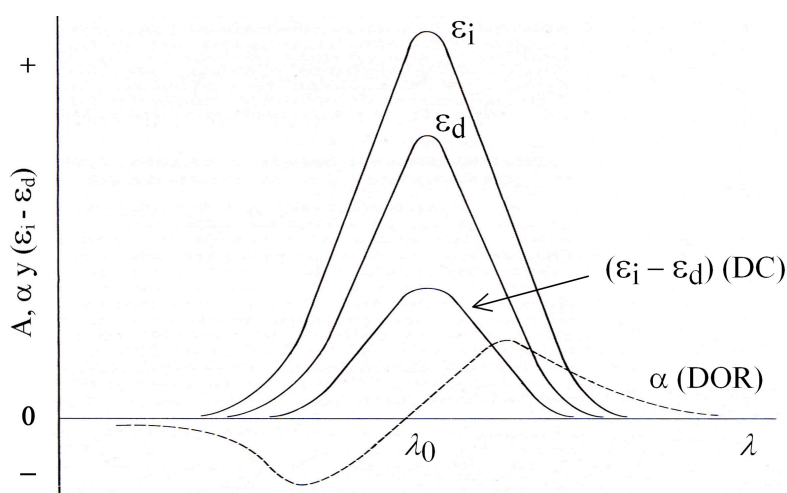




**Figura A.4.** Efecto de una sustancia quiral cromófora sobre la luz polarizada plana.

En la región de una banda de absorción,  $\alpha$  cambia drásticamente y el espectro de DOR tiene la forma de una curva inversa. El DC, por su parte, da lugar a una curva con máximo en la posición del máximo de la banda de absorción (Figura A.5). La presencia en un espectro de DC de varios máximos en la región de una banda de absorción es indicativa de que ésta consta de varias bandas superpuestas. El espectro de DOR se comporta como la derivada del espectro de DC y puede deducirse de éste mediante un procedimiento matemático. En la práctica, sin embargo, las curvas de DOR no aportan información adicional relevante y apenas se emplean.

Resumiendo, si se hace pasar luz polarizada plana a través de un medio quiral en la región de una banda de absorción, si el cromóforo que da lugar a la banda es quiral o se encuentra próximo al centro de la quiralidad, se observa una curva inversa de DOR, DC y un cambio hacia la polarización elíptica de la luz polarizada plana. La suma de los tres efectos se conoce como *efecto Cotton*. En la Figura A.5 se muestra un efecto Cotton positivo. Si fuera negativo, las curvas de DOR y DC tendrían el signo contrario. Las sustancias enantiómeras, que poseen quiralidades opuestas, afectan a la luz polarizada de manera contraria y dan lugar a efectos Cotton especulares.



**Figura A.5.** Curvas idealizadas de DOR y DC.  $\lambda_0$  es la longitud de onda del máximo de absorción de la banda, también denominada  $\lambda_{\max}$ .

El DC es fundamentalmente una diferencia de absorbancias, por lo que para obtener espectros de DC se emplea un instrumento basado en un espectrómetro de absorción que comúnmente se conoce como dicrógrafo. Todos los dicrógrafos comerciales hacen pasar a través del medio luz que cambia periódicamente entre la polarización circular izquierda y derecha, y miden directamente la diferencia de absorciones. Las muestras asimétricas insolubles requieren la preparación de pastillas transparentes y homogéneas, generalmente diluciones en KBr de calidad espectroscópica. Las muestras solubles pueden medirse en disolución siempre que el disolvente empleado no absorba en la región de interés, de modo idéntico a como se realizan las medidas de absorción electrónica.

## A.2. Dicroísmo circular de los complejos de los metales de transición

La actividad óptica que presentan las transiciones electrónicas d-d de los iones de los metales de transición en los complejos quirales puede tener tres orígenes distintos.<sup>103,104</sup> El primero proviene de una distribución disimétrica de los anillos quelato en los complejos, que hace que puedan adoptar las configuraciones  $\Delta$  o  $\Lambda$ .<sup>105-107</sup> Esto se conoce como *efecto configuracional* y es característico de los complejos del tipo  $[M(L)_3]^{n+}$ ,  $[M(L)_2(L')]^{n+}$  y *cis*- $[MX_2(L)_2]^{n+}$ , donde L y L' son ligandos bidentados (diaminas saturadas o dicarboxilatos) y X es un ligando que coordina al ion metálico M a través de un solo átomo. El segundo proviene de una conformación quiral del anillo quelato que forma un ligando bidentado saturado al coordinar a un metal (*efecto conformacional*). El caso más frecuente es el de los quelatos de cinco miembros en los que participan ligandos del tipo etilendiamina. Debido a la no planaridad de los anillos, éstos pueden presentar las conformaciones  $\delta$  o  $\lambda$ .<sup>105-107</sup> El tercero se produce por la presencia de un átomo asimétrico que puede transmitir asimetría, a través del espacio y de los enlaces químicos que los unen, a un cromóforo no quiral separado cierta distancia de él. Éste es el llamado *efecto vecinal*. Por ejemplo, si en un complejo de coordinación existe algún carbono asimétrico (con la configuración R o S),<sup>108</sup> éste puede inducir actividad óptica en el cromóforo metálico.

Generalmente el efecto configuracional es el mayor de los tres y el vecinal el más débil. La actividad óptica asociada a las transiciones electrónicas d-d puede ser consecuencia de uno o varios de estos efectos, cuyas contribuciones son aditivas.

*Anexo II*

## Datos experimentales de RX

### Compuesto [Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (1)

Fórmula química:	C <sub>48</sub> H <sub>88</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>24</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Masa molecular:	1321.25
Dimensiones de la celda unidad:	
a (Å):	9.068(2)
b (Å):	12.639(3)
c (Å):	14.920(3)
α (°):	98.77(4)
β (°):	93.95(3)
γ (°):	109.62(3)
Grupo espacial:	<i>P</i> $\bar{1}$
Sistema cristalino:	triclínico
Volumen (Å <sup>3</sup> ):	1578.6(6)
Z:	1
d <sub>calc</sub> (g·cm <sup>-3</sup> ):	1.390
T (K):	110(2)
Longitud de onda (Å):	0.71069
μ (MoKα) (mm <sup>-1</sup> ):	1.383
Rango de θ (°):	1.74 < θ < 28.30
Número de reflexiones:	10176
Reflexiones independientes:	7157
Datos/ restricciones/ parámetros:	7157 / 0 / 358
Índices R <sub>1</sub> , wR <sub>2w</sub> finales [I > 2σ(I)]:	0.0575, 0.1488
Índices R <sub>1</sub> , wR <sub>2w</sub> (todos los datos):	0.0747, 0.1592

**Compuesto [Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (3)**

Fórmula química:	C <sub>48</sub> H <sub>88</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>24</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Masa molecular:	1321.25
Dimensiones de la celda unidad:	
a (Å):	9.0917(8)
b (Å):	12.6682(12)
c (Å):	14.9606(14)
α (°):	99.107(11)
β (°):	93.897(11)
γ (°):	109.239(11)
Grupo espacial:	<i>P</i> 1
Sistema cristalino:	triclínico
Volumen (Å <sup>3</sup> ):	1593.0(3)
Z:	1
d <sub>calc</sub> (g.cm <sup>-3</sup> ):	1.377
Dimensiones del cristal (mm):	0.25 x 0.07 x 0.07
T (K):	153(2)
Longitud de onda (Å):	0.71073
μ (MoKα) (mm <sup>-1</sup> ):	1.371
Rango de θ (°):	2.00 < θ < 25.92
Número de reflexiones:	12498
Reflexiones independientes:	10383
Datos/ restricciones/ parámetros:	10383 / 3 / 707
Índices R <sub>1</sub> , wR <sub>2w</sub> finales [I > 2σ(I)]:	0.0329, 0.0517
Índices R <sub>1</sub> , wR <sub>2w</sub> (todos los datos):	0.0779, 0.0583

**Compuesto [Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (4)**

Fórmula química:	C <sub>48</sub> H <sub>88</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>24</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Masa molecular:	1321.25
Dimensiones de la celda unidad:	
a (Å):	9.0858(10)
b (Å):	12.6638(15)
c (Å):	14.9822(16)
α (°):	98.900(10)
β (°):	93.950(10)
γ (°):	109.450(10)
Grupo espacial:	<i>P</i> 1
Sistema cristalino:	triclínico
Volumen (Å <sup>3</sup> ):	1592.4(3)
Z:	1
d <sub>calc</sub> (g.cm <sup>-3</sup> ):	1.378
Dimensiones del cristal (mm):	0.25 x 0.25 x 0.15
T (K):	153(2)
Longitud de onda (Å):	0.71073
μ (MoKα) (mm <sup>-1</sup> ):	1.371
Rango de θ (°):	2.01 < θ < 25.87
Número de reflexiones:	9016
Reflexiones independientes:	7878
Datos/ restricciones/ parámetros:	7878 / 3 / 455
Índices R <sub>1</sub> , wR <sub>2w</sub> finales [I > 2σ(I)]:	0.0604, 0.1377
Índices R <sub>1</sub> , wR <sub>2w</sub> (todos los datos):	0.1090, 0.1507

**Compuesto [Cu(*cis*-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O (5)**

Fórmula química:	C <sub>48</sub> H <sub>98</sub> Cu <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>24</sub> O <sub>7</sub>
Masa molecular:	1425.82
Dimensiones de la celda unidad:	
a (Å):	8.4720(2)
b (Å):	13.4430(3)
c (Å):	15.7510(4)
α (°):	106.304(5)
β (°):	103.865(5)
γ (°):	90.586(5)
Grupo espacial:	$P\bar{1}$
Sistema cristalino:	triclínico
Volumen (Å <sup>3</sup> ):	1665.77(7)
Z:	1
d <sub>calc</sub> (g.cm <sup>-3</sup> ):	1.421
T (K):	293(2)
Longitud de onda (Å):	0.71073
μ (MoKα) (mm <sup>-1</sup> ):	1.431
Rango de θ (°):	1.78 < θ < 27.44
Número de reflexiones:	15772
Reflexiones independientes:	7270
Datos/ restricciones/ parámetros:	7270 / 9 / 398
Índices R <sub>1</sub> , wR <sub>2w</sub> finales [I > 2σ(I)]:	0.0465, 0.1436
Índices R <sub>1</sub> , wR <sub>2w</sub> (todos los datos):	0.0592, 0.1503



**Compuesto [Cu(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·4.5H<sub>2</sub>O (6)**

Fórmula química:	C <sub>48</sub> H <sub>93</sub> Cu <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>24</sub> O <sub>4.5</sub>
Masa molecular:	1380.78
Dimensiones de la celda unidad:	
a (Å):	8.44470(10)
b (Å):	12.72030(10)
c (Å):	16.12770(10)
α (°):	105.4881(3)
β (°):	98.5223(3)
γ (°):	96.6158(3)
Grupo espacial:	<i>P</i> 1
Sistema cristalino:	triclínico
Volumen (Å <sup>3</sup> ):	1629.16(3)
Z:	1
d <sub>calc</sub> (g.cm <sup>-3</sup> ):	1.407
Dimensiones del cristal (mm):	0.3 x 0.3 x 0.4
T (K):	293(2)
Longitud de onda (Å):	0.71073
μ (MoKα) (mm <sup>-1</sup> ):	1.458
Rango de θ (°):	1.82 < θ < 27.50
Número de reflexiones:	60473
Reflexiones independientes:	14432
Datos/ restricciones/ parámetros:	14432 / 58 / 844
Índices R <sub>1</sub> , wR <sub>2w</sub> finales [I > 2σ(I)]:	0.0318, 0.0739
Índices R <sub>1</sub> , wR <sub>2w</sub> (todos los datos):	0.0465, 0.0789

**Compuesto [Cu(*cis*-chxn)]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (8)**

Fórmula química:	C <sub>30</sub> H <sub>54</sub> Cu <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>18</sub> O <sub>6</sub>
Masa molecular:	1065.23
Dimensiones de la celda unidad:	
a (Å):	12.3931(8)
b (Å):	12.7006(7)
c (Å):	18.2838(5)
α (°):	102.751(3)
β (°):	96.370(2)
γ (°):	119.062(3)
Grupo espacial:	$P\bar{1}$
Sistema cristalino:	triclínico
Volumen (Å <sup>3</sup> ):	2371.8(2)
Z:	2
d <sub>calc</sub> (g.cm <sup>-3</sup> ):	1.492
Dimensiones del cristal (mm):	0.20 x 0.10 x 0.10
T (K):	293(2)
Longitud de onda (Å):	0.71069
μ (MoKα) (mm <sup>-1</sup> ):	1.977
Rango de θ (°):	2.00 < θ < 27.70
Número de reflexiones:	103797
Reflexiones independientes:	10862
Datos/ restricciones/ parámetros:	10862 / 43 / 623
Índices R <sub>1</sub> , wR <sub>2w</sub> finales [I > 2σ(I)]:	0.0427, 0.1190
Índices R <sub>1</sub> , wR <sub>2w</sub> (todos los datos):	0.0587, 0.1314

*Artículo A*

## Ferromagnetism and Chirality in Two-Dimensional Cyanide-Bridged Bimetallic Compounds

Eugenio Coronado,<sup>\*,1a</sup> Carlos J. Gómez-García,<sup>1a</sup> Alicia Nuez,<sup>1a</sup> Francisco M. Romero,<sup>\*,1a</sup> Eduard Rusanov,<sup>1b</sup> and Helen Stoeckli-Evans<sup>1b</sup>

*Instituto de Ciencia Molecular, Universitat de València, Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain, and Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux, 51, 2000 Neuchâtel, Switzerland*

Received May 16, 2002

The combination of hexacyanoferrate(III) anions,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , with nickel(II) complexes derived from the chiral ligand *trans*-cyclohexane-1,2-diamine (*trans*-chxn) affords the enantiopure layered compounds  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) and  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**). These chiral systems behave as ferromagnets ( $T_c = 13.8$  K) with a relatively high coercive field ( $H_c = 0.17$  T) at 2 K. They also exhibit an unusual magnetic behavior at low temperatures that has been attributed to the dynamics of the magnetic domains in the ordered phase.

The development of synthetic procedures for the assembly of spin carriers in an infinite lattice with high structural dimensionality and connectivity has been exploited during the past decade in the design of molecule-based magnets.<sup>2</sup> A remarkable example in this context is given by a family of compounds derived from the reaction between hexacyanometalate anions,  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$ , and different polyamine nickel(II) complexes.<sup>3</sup> An added value of this molecular approach is that it makes possible the synthesis of materials that combine magnetism with a second physical property that can be also cooperative, like electrical conductivity,<sup>4</sup> or second-order optical nonlinearity.<sup>5</sup>

An important property of molecules in this respect is chirality. In fact, optical activity can arise in a natural way (from chiral compounds) or can be magnetically induced (Faraday effect). The link between these two phenomena was discovered recently by Rikken and Raupach, who observed

a small magnetochiral dichroism (MChD) in a chiral paramagnetic material.<sup>6</sup> Larger effects are expected for materials combining chirality and magnetic order. To date, there is no evidence for the observation of large MChD, even if a few chiral magnetic materials have already been reported.<sup>7</sup>

With these ideas in mind, we focused our attention on nickel(II) complexes based on chiral diamines and their reaction with hexacyanometalate anions. To date, there is only one example of a chiral ferromagnet based on this approach.<sup>8</sup> We have recently reported the reaction of the complex  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})(\text{H}_2\text{O})_2]^{9+}$  (*trans*-chxn = *trans*-cyclohexane-1,2-diamine) with  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  to yield the layered ferromagnet  $[\text{Ni}(\text{trans}\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (containing equal amounts of the two enantiomers randomly distributed over the whole lattice).<sup>10</sup> This prompted us to study the synthesis of the chiral analogues  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) and  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**) by combination of the enantiomerically pure tris-diamine nickel(II) perchlorates with stoichiometric amounts of  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$  and  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .<sup>11</sup>

Compounds **1** and **2** are isostructural and crystallize in the non-centrosymmetric *P1* space group.<sup>12</sup> Both compounds

- (6) Rikken, G. L. J. A.; Raupach, E. *Nature* **1997**, *390*, 493–494.  
 (7) (a) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Rey, P.; Sessoli, R. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3936–3941. (b) Hernández-Molina, M.; Lloret, F.; Ruiz-Pérez, C.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4131–4135. (c) Andrés, R.; Gruselle, M.; Malézieux, B.; Verdager, M.; Vaissermann, J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4637–4646. (d) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Martínez-Agudo, J. M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 113–120. (e) Kumagai, H.; Inoue, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1601–1603. (f) Minguet, M.; Luneau, D.; Lhotel, E.; Villar, V.; Paulsen, C.; Amabilino, D. B.; Veciana, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 586–589.  
 (8) While our work was in progress, a 3D cyanide-bridged Cr–Mn system based on chiral propane-1,2-diamine was reported: Inoue, K.; Imai, H.; Ghalsasi, P. S.; Kikuchi, K.; Ohba, M.; Okawa, H.; Yakhmi, J. V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4242–4245.  
 (9) Gerard, K. J.; Morgan, J.; Steel, P. J. House, D. A. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *260*, 27–34.  
 (10) Bellouard, F.; Clemente-León, M.; Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Romero, F. M.; Dunbar, K. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1603.

\* Authors to whom correspondence should be addressed. E-mail: Eugenio.Coronado@uv.es (E.C.); Fco.Manuel.Romero@uv.es (F.M.R.).

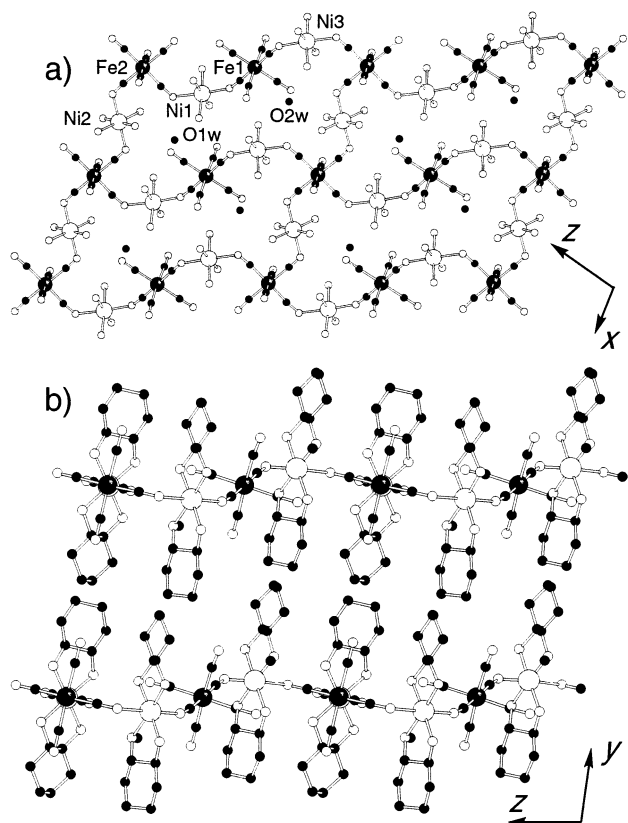
(1) (a) Universitat de València. (b) Université de Neuchâtel.

(2) Coronado, E.; Delhaès, P.; Gatteschi, D.; Miller, J. S., Eds. *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*; NATO ASI Series E321; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1996.

(3) Ohba, M.; Okawa, H. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 313 and references therein.

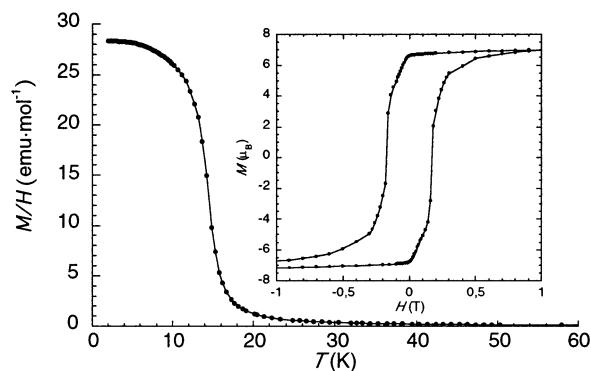
(4) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Laukhin, V. *Nature* **2000**, *408*, 447–449.

(5) Benard, S.; Yu, P.; Audiere, J. P.; Rivière, E.; Clément, R.; Guilhem, J.; Tchertanov, L.; Nakatani, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9444–9454.



**Figure 1.** (a) Projection of the crystal structure of **1** onto the *ac* plane (cyclohexane rings have been omitted for clarity) showing the numbering scheme for significant atoms. (b) View along the *a* axis showing the arrangement of the layers in the *y* direction. Selected bond distances and angles: Ni1–NC(Fe1), 2.090(9) Å; Ni1–NC(Fe2), 2.166(9) Å; Ni2–NC(Fe2), 2.145(9) Å; Ni2–NC(Fe2), 2.138(9) Å; Ni3–NC(Fe1), 2.105(8) Å; Ni3–NC(Fe2), 2.194(9) Å; Ni1–N–C(Fe1), 150.3(8)°; Ni1–N–C(Fe2), 128.6(9)°; Ni2–N–C(Fe2), 121.2(8)°; Ni2–N–C(Fe2), 125.0(8)°; Ni3–N–C(Fe1), 146.6(8)°; Ni3–N–C(Fe2), 128.0(9)°.

have a two-dimensional (2D) structure with (12, 4) topology. A projection of the crystal structure of **1** (Figure 1a) onto the *ac* plane shows a planar rhomboidal grid of iron atoms (Fe2) belonging to  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  anions that bind to four adjacent *trans*-[Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>] moieties in a  $\eta^4$ -mode. One of these nickel ions (Ni2) is located roughly at the center of the short sides of the grid. The long sides of



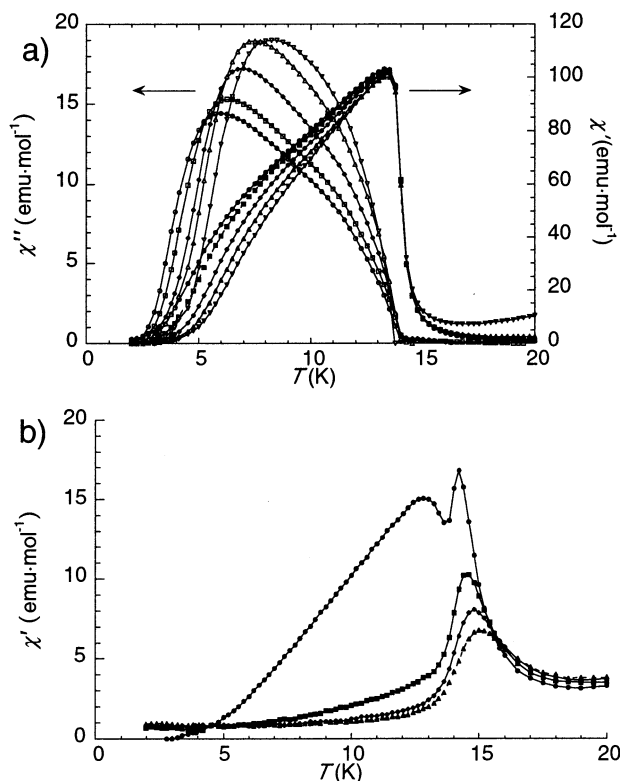
**Figure 2.** Thermal variation of the *M/H* ratio of **1** in a field of 1000 G. Inset: Hysteresis plot measured at *T* = 2 K.

the grid are occupied by a Ni1–NC–Fe1–CN–Ni3 trimer, with a central iron atom sitting exactly along the grid and corresponding to a  $\eta^2$ - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  unit that is hydrogen-bonded to two water molecules. It is worth mentioning the extremely bent Ni–N–C angles (with values ranging between 150.3° and 121.2°) as compared to similar compounds.<sup>3,13</sup> The overall structure can be described as layers of dodecanuclear cyclic units in which alternating *trans*-[Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>] cations and  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  anions are linked by CN<sup>−</sup> bridges.<sup>13</sup> A view parallel to the layers (Figure 1b) shows that all iron atoms and Ni2 lie in the same *ac* plane, while Ni1 and Ni3 are located at 0.800(3) Å above and 0.921(2) Å below this plane, respectively. The bulky cyclohexane rings are also arranged at both sides of the layer, giving rise to a large interplane distance of 12.639 Å. Only one enantiomeric form is present in the structure, and all chelate rings adopt the same  $\lambda$  conformation.

Magnetic susceptibility ( $\chi_m$ ) measurements were performed between 2 and 300 K on polycrystalline samples of **1** and **2**. Both enantiomers exhibit identical magnetic behavior. At 300 K, the product of molar magnetic susceptibility with temperature ( $\chi T$ ) of the *S,S* isomer **1** equals 4.69 emu·K·mol<sup>−1</sup>, in good agreement with the expected value for isolated spins. In the 50–300 K range, the reciprocal susceptibility follows a Curie–Weiss law with  $\theta = 24.4$  K, indicating the presence of ferromagnetic interactions between adjacent Fe(III) and Ni(II) ions. Below 15 K, the magnetization (*M*) increases abruptly (Figure 2) and saturates to a value *M/H* = 28.3 emu·mol<sup>−1</sup>. This behavior points to the existence of a long-range ferromagnetic ordering. Specific heat measurements unambiguously confirmed the magnetic ordering by the presence of a  $\lambda$  peak at *T*<sub>c</sub> = 13.8 K. The ordered phase was characterized by ac susceptibility measurements between 2 and 20 K (Figure 3). The in-phase component increases sharply below 15 K and exhibits a frequency-independent maximum around *T*<sub>c</sub>. Below *T*<sub>c</sub>, an out-of-phase signal appears. This signal shows a frequency-dependent broad

- (11) Single crystals of compounds **1** and **2** were grown by slow diffusion of the precursors in a water/acetonitrile mixture. Anal. Calcd for C<sub>48</sub>H<sub>88</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>24</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (**1**): C, 43.64; H, 6.71; N, 25.44. Found: C, 43.56; H, 6.49; N, 25.26. IR (KBr, cm<sup>−1</sup>):  $\nu = 3339, 3277$  (N–H); 2919, 2847 (C–H); 2105 (C≡N). Anal. Calcd for C<sub>48</sub>H<sub>88</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>24</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (**2**): C, 43.64; H, 6.71; N, 25.44. Found: C, 43.46; H, 6.63; N, 25.34. IR (KBr, cm<sup>−1</sup>):  $\nu = 3334, 3283$  (N–H); 2924, 2858 (C–H); 2105 (C≡N).
- (12) Crystallographic data for **1**: C<sub>48</sub>H<sub>88</sub>Fe<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>N<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, *M* = 1321.25, *P*1, *a* = 9.0917(8) Å, *b* = 12.6682(12) Å, *c* = 14.9606(14) Å,  $\alpha = 99.107(11)^\circ$ ,  $\beta = 93.897(11)^\circ$ ,  $\gamma = 109.239(11)^\circ$ , *V* = 1593.0(3) Å<sup>3</sup>, *Z* = 1,  $\rho_{\text{calcd}} = 1.377$  Mg m<sup>−3</sup>.  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073$  Å, *T* = 153(2) K, *R*1 (*I* > 2 $\sigma$ (*I*)) = 0.0329, *wR*2 = 0.0583 (all data) with *R*1 =  $\sum||F_o| - |F_c||/\sum|F_o|$  and *wR*2 =  $(\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2/\sum w(F_o^2)^2)^{0.5}$ . The absolute structure parameter was −0.02(2). Crystallographic data for **2**: C<sub>48</sub>H<sub>88</sub>Fe<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>N<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, *M* = 1321.25, *P*1, *a* = 9.0858(10) Å, *b* = 12.6638(15) Å, *c* = 14.9822(16) Å,  $\alpha = 98.900(10)^\circ$ ,  $\beta = 93.950(10)^\circ$ ,  $\gamma = 109.45(10)^\circ$ , *V* = 1592.4(3) Å<sup>3</sup>, *Z* = 1,  $\rho_{\text{calcd}} = 1.378$  Mg m<sup>−3</sup>.  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073$  Å, *T* = 153(2) K,  $\mu = 1.371$  mm<sup>−1</sup>, *R*1 (*I* > 2 $\sigma$ (*I*)) = 0.0604, *wR*2 = 0.1507 (all data) with *R*1 =  $\sum||F_o| - |F_c||/\sum|F_o|$  and *wR*2 =  $(\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2/\sum w(F_o^2)^2)^{0.5}$ . The absolute crystal structure was determined by the Flack method (Flack number = 0.00(4)).

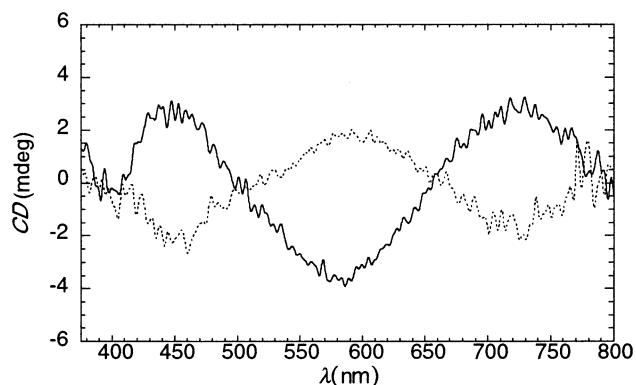
- (13) Closely related structures with (12, 3) topology in which the  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  anions binds to three adjacent nickel centers, either in *fac* or *mer* arrangements, have been reported in similar 2D bimetallic systems: Kou, H.-Z.; Gao, S.; Bu, W.-M.; Liao, D.-Z.; Ma, B.-Q.; Jiang, Z.-H.; Yan, S.-P.; Fan, Y.-G.; Wang G.-L. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1999**, 2477–2480. Kou, H.-Z.; Bu, W.-M.; Gao, S.; Liao, D.-Z.; Jiang, Z.-H.; Yan, S.-P.; Fan, Y.-G.; Wang, G.-L. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **2000**, 2996–3000.



**Figure 3.** (a) Thermal variation of the ac susceptibility of **1** ( $\chi'$ , filled symbols;  $\chi''$ , empty symbols) at frequencies of 1, 10, 110, 332, and 997 Hz (circles, squares, rhombuses, triangles (up), and triangles (down), respectively). (b) Thermal variation of  $\chi'$  (332 Hz) for **1** at fields of 250, 500, 750, and 1000 G (circles, squares, rhombuses, triangles (up), and triangles (down), respectively).

maximum in the 5–10 K range that has to be attributed to the dynamics of the magnetic domains in the ordered phase. The frequency dependence of this maximum follows an Arrhenius law with an activation energy of 156 K. This peculiar behavior has been observed in both isomers **1** and **2** and indicates that the movement of the domain walls is strongly hindered in the ferromagnetic phase. In fact, the broad feature in the ac susceptibility curve vanishes under the presence of an applied continuous low field (Figure 3b). The hysteresis curve performed at 2 K is typical of hard magnets and shows the presence of steps at low field values. The first magnetization curve (Figure 2 inset) shows rapid saturation to reach a value of  $7.7 \mu_B$  at 5 T. This value is very close to the one expected ( $\geq 8 \mu_B$ ) for a ferromagnetic alignment of the interacting spins ( $S_{\text{Ni}} = 1$ ,  $S_{\text{Fe}} = 1/2$ ;  $S = 4$  per  $\text{Ni}_3\text{Fe}_2$  formula).

An interesting point deserves special attention from the magnetic point of view. While most of these bimetallic systems are metamagnetic, compounds **1** and **2** are hard ferromagnets. The main factor that determines the ferro- or metamagnetic nature of the ordered phase is the interlayer separation. A well-known fact in 2D systems is that large interlayer distances favor a ferromagnetic ordering driven by dipolar interactions.<sup>14</sup> Probably, the presence of the bulky



**Figure 4.** Circular dichroism spectra of **1** (*S,S* isomer, continuous line) and **2** (*R,R* isomer, dashed line) in KBr pellets.

cyclohexyl groups separating the layers at large distances is responsible for the ferromagnetic character of the compounds.

Circular dichroism measurements (Figure 4) were used to confirm the enantiomeric nature of these optically active compounds. Compound **1** (*S,S* isomer) exhibits positive Cotton effects at  $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$  and  $\lambda_{\text{max}} = 725 \text{ nm}$  and a negative dichroic signal centered at  $\lambda = 585 \text{ nm}$ , while compound **2** (*R,R* isomer) shows Cotton effects of the opposite sign at the same wavelengths. The signals observed in the visible region of the CD spectra can easily be assigned to d–d transitions, while the corresponding absorption spectra are dominated by a charge-transfer band located around 400 nm.

In summary, the present report illustrates the power of molecular chemistry in the design of systems combining different properties that can be easily modulated. The use of the chiral ligand *trans*-chxn in the synthesis of 2D bimetallic cyanide-bridged magnetic networks introduces optical activity as a new physical property in the magnetic system. It also modulates their magnetic behavior by increasing the interlayer distance and stabilizing the ferromagnetic phase. This is also at the heart of the dynamic behavior observed in the ferromagnetic phase, connected with the movement of the domain walls that are anchored at low temperatures. A thorough investigation of this chiral magnet, including neutron diffraction and MChD measurements, is in progress.

**Acknowledgment.** We thank Prof. Pérez-Payá for providing access to CD facilities. This work was supported by the European Union (TMR ERB 4061 PL97-0197) and the Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCT) (Project MAT-2001-3507-C02-01). A.N. wishes to thank the Generalitat Valenciana for a Ph.D. fellowship. F.M.R. acknowledges a research contract from MCT (Programa “Ramón y Cajal”).

**Supporting Information Available:** Crystallographic data for compounds **1** and **2** in CIF format. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

(14) Drillon, M.; Panissod, P. *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, *188*, 93–99.

*Artículo B*



PERGAMON

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Polyhedron 22 (2003) 2435–2440



POLYHEDRON

www.elsevier.com/locate/poly

# Design of chiral magnets: cyanide-bridged bimetallic assemblies based on cyclohexane-1,2-diamine

E. Coronado\*, C. Giménez-Saiz, J.M. Martínez-Agudo, A. Nuez, F.M. Romero, H. Stoeckli-Evans

*Instituto de Ciencia Molecular, Universitat de València, Dr. Moliner 50, Burjassot 46100, Spain*

Received 25 October 2002; accepted 6 February 2003

## Abstract

Four magnetic compounds based on chiral ligands *trans*-(1*S*,2*S*)-chxn and *trans*-(1*R*,2*R*)-chxn (chxn: cyclohexane-1,2-diamine), [Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**1**), [Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**2**), [Cu(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·4.5H<sub>2</sub>O (**3**) and [Cu(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·4.5H<sub>2</sub>O (**4**), are reported. The four compounds are chiral, as confirmed by X-ray analyses and circular dichroism measurements. From the magnetic point of view, **1** and **2** behave as ferromagnets, whereas **3** and **4** show a paramagnetic behavior.

© 2003 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

*Keywords:* Chiral ligands; Cyanide complexes; Molecular magnets

## 1. Introduction

Lately many efforts are being devoted to the preparation of molecule-based magnets with high Curie temperatures. Among the many existing strategies to attain this, the synthesis of the so-called Prussian-blue analogues is one of the most successful and, therefore, widespread. Particularly, the assembly of polyaminoalkane metal complexes and hexacyanometalates has given rise to a large family of compounds showing different connectivities, dimensionalities and magnetic properties [1], partially determined by the nature and size of the polyamine ligand. Since the ligand can also be chosen in order to introduce a second physical property in the system, this is a rather straightforward approach for obtaining multifunctional materials. The use of a chiral ligand, for instance, makes it possible to prepare one-network chiral ferri- [2] and ferromagnets [3]. Since the discovery of a small magnetochiral dichroism (MChD) in a chiral paramagnetic material by Rikken and Raupach [4] in 1997, compounds combining chirality

and magnetic ordering are a common target for observing larger magnetochiral effects.

In this respect, our work with the two chiral forms of the cyclohexane-1,2-diamine (chxn) ligand, *trans*-cyclohexane-(1*S*,2*S*)-diamine and *trans*-cyclohexane-(1*R*,2*R*)-diamine, has taken us to the synthesis of four chiral cyanide-bridged bimetallic species of M<sup>II</sup>/M<sup>III</sup> 3/2 type. Compounds **1** and **2** (M<sup>II</sup> = Ni<sup>II</sup>; M<sup>III</sup> = Fe<sup>III</sup>) behave as ferromagnets, whereas compounds **3** and **4** (M<sup>II</sup> = Cu<sup>II</sup>; M<sup>III</sup> = Fe<sup>III</sup>) show no magnetic ordering. Their chiral nature has been confirmed by circular dichroism (CD) measurements of the two enantiomeric pairs.

## 2. Experimental

### 2.1. Synthesis

#### 2.1.1. [Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O

A solution of *trans*-cyclohexane-(1*S*,2*S*)-diamine (1 g, 8.77 mmol) in water (10 ml) was added dropwise to a stirred solution of [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (1.07 g, 2.92 mmol) in the same amount of water. A violet precipitate of [Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O appeared im-

\* Corresponding author. Tel./fax: +34-96-3864-415.

E-mail address: eugenio.coronado@uv.es (E. Coronado).



mediately. It was filtered-off, washed with water and air-dried. Anal. Calc. for  $C_{18}H_{44}Cl_2N_6NiO_9$ : C, 34.97; H, 7.17; N, 13.59. Found: C, 34.85; H, 8.04; N, 13.80%.

### 2.1.2. $[Ni(trans-(1S,2S)-chxn)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O$ (**1**)

To a solution of  $[Ni(trans-(1S,2S)-chxn)_3](ClO_4)_2 \cdot H_2O$  (100 mg, 0.17 mmol) in a water–acetonitrile mixture (1/1, 40 ml) were added 0.1 equiv. of  $[Ni(H_2O)_6](ClO_4)_2$  with continuous stirring, followed by the dropwise addition of an aqueous (20 ml) solution of  $K_3[Fe(CN)_6]$  (56 mg, 0.17 mmol). The resulting solution was kept away from light. Dark brown crystals formed after a few days. Single crystals were grown by slow diffusion of the precursors in the water–acetonitrile mixture. Anal. Calc. for  $C_{48}H_{88}Fe_2N_{24}Ni_3O_2$ : C, 43.64; H, 6.71; N, 25.44. Found: C, 43.56; H, 6.49; N, 25.26% [3].

### 2.1.3. $[Ni(trans-(1R,2R)-chxn)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O$ (**2**)

Prepared starting from *trans*-cyclohexane-(1*R*,2*R*)-diamine as described above for **1**. Anal. Calc. for  $C_{48}H_{88}Fe_2N_{24}Ni_3O_2$ : C, 43.64; H, 6.71; N, 25.44. Found: C, 43.46; H, 6.63; N, 25.34% [3].

### 2.1.4. $[Cu(trans-(1S,2S)-chxn)_2(H_2O)](NO_3)_2$

A solution of *trans*-cyclohexane-(1*S*,2*S*)-diamine (228 mg, 2 mmol) in methanol (5 ml) was added dropwise to a stirred solution of  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (242 mg, 1 mmol) in the same amount of methanol. A violet precipitate appeared immediately. It was filtered-off, washed with methanol and air-dried. Anal. Calc. for  $C_{12}H_{30}N_6CuO_7$ : C, 33.21; H, 6.97; N, 19.37. Found: C, 32.96; H, 6.74; N, 19.12%.

### 2.1.5. $[Cu(trans-(1S,2S)-chxn)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 4H_2O$ (**3**)

This compound was obtained by slow diffusion of  $[Cu(trans-(1S,2S)-chxn)_2(H_2O)](NO_3)_2$  (125 mg, 0.3 mmol) and  $K_3[Fe(CN)_6]$  (66 mg, 0.2 mmol) in water. After a few days, dark brown crystals formed. Anal. Calc. for  $C_{48}H_{93}Fe_2N_{24}Cu_3O_{4.5}$ : C, 41.75; H, 6.79; N, 24.35. Found: C, 41.58; H, 6.76; N, 24.50%.

### 2.1.6. $[Cu(trans-(1R,2R)-chxn)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 4H_2O$ (**4**)

Prepared starting from *trans*-cyclohexane-(1*R*,2*R*)-diamine as described above for **3**. Anal. Calc. for  $C_{48}H_{93}Fe_2N_{24}Cu_3O_{4.5}$ : C, 41.75; H, 6.79; N, 24.35. Found: C, 41.22; H, 6.78; N, 24.62%.

## 2.2. X-ray measurements

X-ray diffraction data of compound **1** were collected on a Stoe Image Plate Diffraction System [5] by the  $\phi$ -

scan method ( $3.27^\circ < 2\theta < 52.1^\circ$ ),  $\lambda(Mo K\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $T = 153(2) \text{ K}$ . Of 12 498 measured reflections, 10 383 were independent ( $R_{int} = 0.0616$ ) and used to refine 707 parameters (three restraints). The structure was solved by Patterson and Fourier methods using the software SHELXS-97 [6] and refined by full-matrix least-squares procedures on  $F^2$  (SHELXL-97) [7]. Hydrogen atoms were included in calculated positions and treated as riding atoms using SHELXL default parameters. The water H atoms could not be located. The non-H atoms were refined anisotropically. Max./min. residual peaks in the final difference map were  $0.409/-0.382 \text{ e \AA}^{-3}$ . The absolute structure parameter was  $-0.02(2)$ .

X-ray diffraction data of compound **2** were collected on a Stoe Image Plate Diffraction System [5] by the  $\phi$ -scan method ( $3.27^\circ < 2\theta < 52.1^\circ$ ),  $\lambda(Mo K\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $T = 153(2) \text{ K}$ . Of 9016 measured reflections, 7878 were independent ( $R_{int} = 0.1191$ ) and used to refine 455 parameters (three restraints). An empirical absorption correction was applied using DIFABS routine in PLATON [8] ( $\mu = 1.371 \text{ mm}^{-1}$ , min./max. transmission: 0.269 and 0.720). The structure was solved by Patterson and Fourier methods using the software SHELXS-97 [6] and refined by full-matrix least-squares procedures on  $F^2$  (SHELXL-97) [7]. Hydrogen atoms were included in calculated positions and treated as riding atoms using SHELXL default parameters. The water H atoms could not be located. The carbon atoms were refined isotropically due to a number of them being non-positive definitive on anisotropic refinement. For three  $NH_2$  nitrogen atoms (N6, N8 and N12) their anisotropic displacement parameters were made equal to that of atom N1. The remainder of the non-H atoms was refined anisotropically. The crystal was a twin with approximately 20% overlap of reflections. For structure solution and refinement, the major component of the twin was obtained using the TWIN integration method [5]. Max./min. residual peaks in the final difference map were  $0.582/-0.737 \text{ e \AA}^{-3}$ . The absolute crystal structure was determined by Flack's method [9] (Flack number = 0.00(4)).

X-ray diffraction data of compound **3** were collected with a Nonius KappaCCD diffractometer using a graphite monochromated  $Mo K\alpha$  radiation source ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). DENZO and SCALEPACK [10] programs were used for cell refinements and data reduction. The structure was solved by direct methods using SIR-97 [11] program with the WinGX [12] graphical user interface. The structure refinement was carried out with SHELX-97 [6,7]. A multiscan absorption correction based on equivalent reflections was applied to the data using the program SORTAV [13] ( $T_{max}/T_{min} = 0.660/0.575$ ). H atoms on O and N atoms were found in different maps and were refined positionally with geometric restraints ( $O-H = 0.82 \text{ \AA}$ ,  $N-H = 0.89 \text{ \AA}$  and  $H \cdots H = 1.35 \text{ \AA}$ ) and with  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(N,O)$ . The

remaining H atoms were placed in calculated positions and refined with a riding model, with C–H = 0.97 Å and  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ . The occupancy of three water molecules were refined, adopting values close to 0.5 and, in the next refinement, they were fixed to these values and refined isotropically. All other non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Seven low-angle reflections were omitted from the final cycles of refinement because their observed intensities were much lower than the calculated values as a result of being partially obscured by the beam stop.

Crystallographic data of **1**, **2** and **3** are summarized in Table 1.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Structural analysis

Compounds **1** and **2** are isostructural. Although similar two-dimensional bimetallic compounds with (12,3) topology are known [14], **1** presents a novel (12,4) topology made up of alternating *trans*-[Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> cations and [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> anions (Fig. 1(a)) [3]. Iron atoms (Fe2) belonging to [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> anions bind to four adjacent *trans*-[Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>] moieties in a η<sup>4</sup>-mode. Two of these nickel ions (Ni2) are placed roughly at the center of the short sides

of the grid. The other nickel units (Ni1 and Ni3), and so iron atoms (Fe1) belonging to η<sup>2</sup>-[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> anions, are located at the long sides. Two water molecules hydrogen-bond to these latter anions and occupy the free space within the rhomboidal grids. A projection of the crystal structure onto the *bc*-plane (Fig. 1(b)) shows bulky cyclohexane rings arranging at both sides of the layer, leading to a large interplane distance of 12.639 Å.

A view of compound **3** along *a*-axis (Fig. 2) shows the existence of Cu1–NC–Fe1–CN–Cu2 zig-zag chains composed of alternating *trans*-[Cu(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> cations and [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> anions. The axial positions of copper atoms (Cu1 and Cu2) are occupied by CN-groups, with very long Cu–N distances compared to those of equatorial bisdiamine ligands (Cu1–N(ax): 2.656(3) and 2.687(3) Å; Cu1–N(eq): 1.999(3)–2.020(2) Å; Cu2–N(ax): 2.649(3) and 2.777(3) Å; Cu2–N(eq): 1.994(3)–2.017(2) Å). Cu–N–C angles deviate considerably from linearity, with values ranging between 132.0° and 122.2°. This is a common feature of copper-containing compounds [15]. Isolated from the chain, axially distorted octahedral *trans*-[Cu(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> cations compensate the charge of the polymer (Cu3–N: 2.007(3)–2.026(3) Å; Cu3–O1: 2.500(3) Å; Cu3–O2: 2.474(3) Å). Two water molecules (O3 and O4) hydrogen-bond to both terminal and bridging CN-groups of the Fe1 unit and to an NH<sub>2</sub>-group of the Cu2 moiety. The remaining water molecules (O1 and O2) hydrogen-bond to terminal CN-groups of adjacent chains, giving rise to a two-dimensional structure.

Table 1  
Summary of crystallographic data for **1**, **2** and **3**

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Chemical formula	C <sub>48</sub> H <sub>88</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>24</sub> ·Ni <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>88</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>24</sub> ·Ni <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>93</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>24</sub> ·Cu <sub>3</sub> O <sub>4.5</sub>
Formula weight	1321.25	1321.25	1380.78
<i>T</i> (K)	153(2)	153(2)	293(2)
Space group	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1
<i>Z</i>	1	1	1
Unit cell dimensions			
<i>a</i> (Å)	9.0917(8)	9.0858(10)	8.44470(10)
<i>b</i> (Å)	12.6682(12)	12.6638(15)	12.72030(10)
<i>c</i> (Å)	14.9606(14)	14.9822(16)	16.12770(10)
α (°)	99.107(11)	98.900(10)	105.4881(3)
β (°)	93.897(11)	93.950(10)	98.5223(3)
γ (°)	109.239(11)	109.450(10)	96.6158(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1593.0(3)	1592.4(3)	1629.16(3)
ρ <sub>calc</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1.377	1.378	1.407
μ (Mo Kα) (mm <sup>-1</sup> )	1.371	1.371	1.458
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
<i>R</i> ( <i>F</i> <sub>o</sub> ) <sup>a</sup>	0.0329, 0.0517	0.0604, 0.1377	0.0318, 0.0739
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sub>o</sub> ) <sup>b</sup> , <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )			
All data	0.0779, 0.0583	0.1090, 0.1507	0.0465, 0.0789

<sup>a</sup>  $R(F_o) = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum|F_o|$ .

<sup>b</sup>  $R_w(F_o) = \sum(w|F_o|^2 - |F_c|^2 / \sum w|F_o|^4)^{1/2}$ .

#### 3.2. Magnetic properties

Both enantiomers **1** and **2** show the same magnetic behavior as the racemic mixture [3,16]. The magnetic susceptibility, measured on polycrystalline samples between 2 and 300 K, follows a Curie–Weiss law above 50 K with a Weiss constant  $\theta$  of 24.4 K pointing to the presence of ferromagnetic interactions between neighboring Fe(III) and Ni(II) ions. Below 15 K,  $\chi_m$  increases sharply and saturates to a value of 28.3 emu mol<sup>-1</sup> (Fig. 3), which suggests the onset of a long-range ferromagnetic ordering. This behavior is confirmed by specific heat measurements (Fig. 3, inset). A lambda peak appears at the critical temperature  $T_c = 13.8$  K. At 2 K, the compounds exhibit a magnetic hysteresis with a coercive field of 0.17 T and a remnant magnetization of 6.6 μ<sub>B</sub>. This behavior is typical of hard magnets. When the temperature is increased, the coercive field decreases (Fig. 4). The first magnetization curve saturates rapidly to a value of 7.7 μ<sub>B</sub> at 5 T. This value is very close to 8 μ<sub>B</sub>, which is the expected for a ferromagnetic alignment of interacting spins in Ni<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub> unit ( $S_{\text{Ni}} = 1$ ,  $S_{\text{Fe}} = 1/2$ ).

Compounds **3** and **4** also show identical magnetic behavior. Magnetic susceptibility was measured on

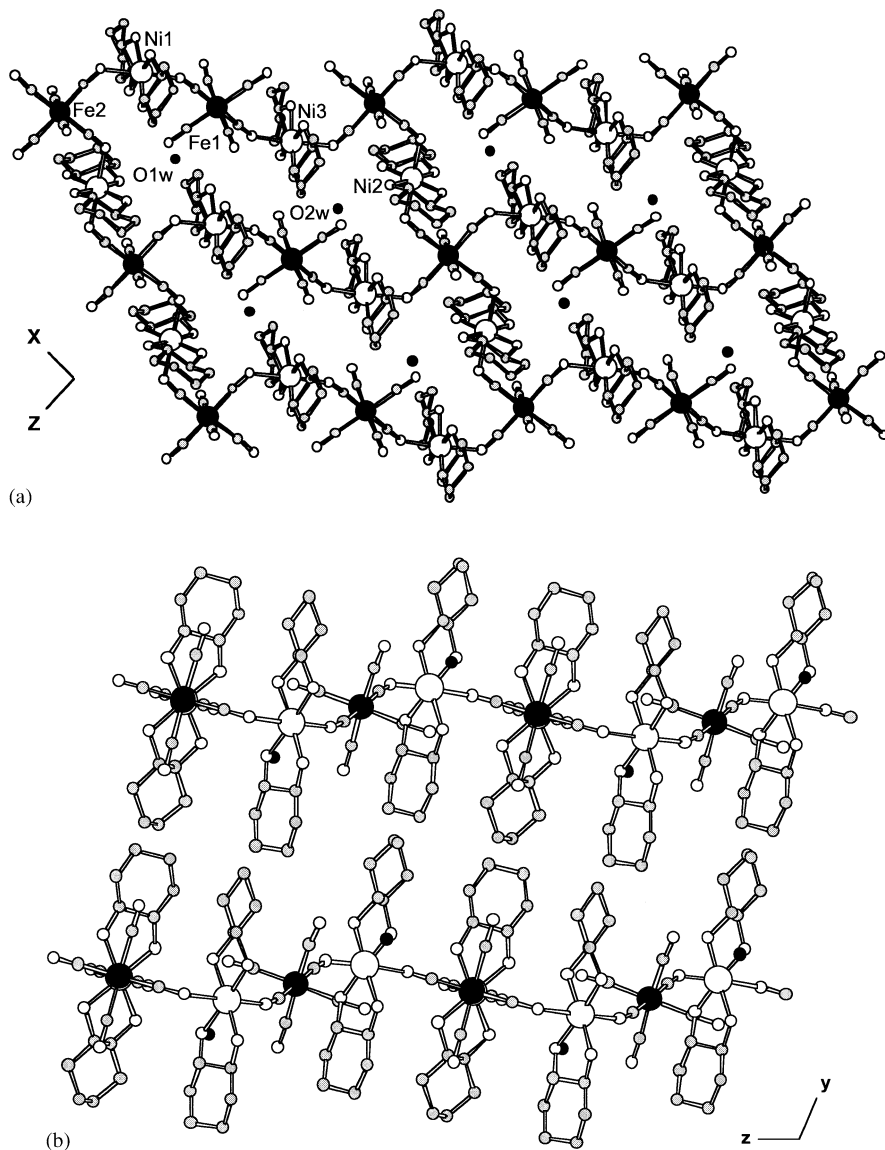


Fig. 1. (a) View of the crystal structure of **1** in *ac*-plane showing the numbering scheme for significant atoms. (b) View of the crystal structure along *a*-axis.

polycrystalline samples between 2 and 300 K. The thermal variation of the  $\chi_m T$  product for **3** is shown in Fig. 5. At 300 K,  $\chi_m T$  equals  $2.48 \text{ emu K mol}^{-1}$ . This value is somewhat higher than that expected for uncorrelated spins ( $S_{\text{Cu}} = 1$ ,  $S_{\text{Fe}} = 1/2$ ;  $0.375 \text{ emu K mol}^{-1}$  per  $S = 1/2$ , considering  $g = 2$ ) due to spin-orbit coupling effects causing the  $g$  value of Fe(III) ions to be greater than 2. Moreover, the orbital contribution to the magnetic moment is responsible for the smooth decrease in  $\chi_m T$  on cooling. At about 10 K,  $\chi_m T$  presents a decrease which may be attributed to weak magnetic interactions between adjacent metal centers and/or to zero-field splitting of Fe(III). The isothermal magnetization curve performed at 2 K shows a paramagnetic behavior. It reaches a value of  $4.69 \mu_B$  at 5 T, which is

very close to the one expected ( $\geq 5 \mu_B$ ) for the sum of the constituent spins.

### 3.3. Circular dichroism measurements

CD spectra were recorded in order to confirm the chirality and the enantiomeric nature of compounds **1** and **2**, on one hand, and **3** and **4**, on the other hand (Fig. 6). Compound **1** (*S,S* isomer) exhibits maximum positive Cotton effects at 450 and 725 nm, whereas a maximum negative effect is observed at 585 nm. Compound **2** (*R,R* isomer) presents Cotton effects of the opposite sign at the same wavelengths [3]. Compound **3** (*S,S* isomer), in turn, shows positive maxima at 530 and 690 nm and a negative maximum at 350 nm.

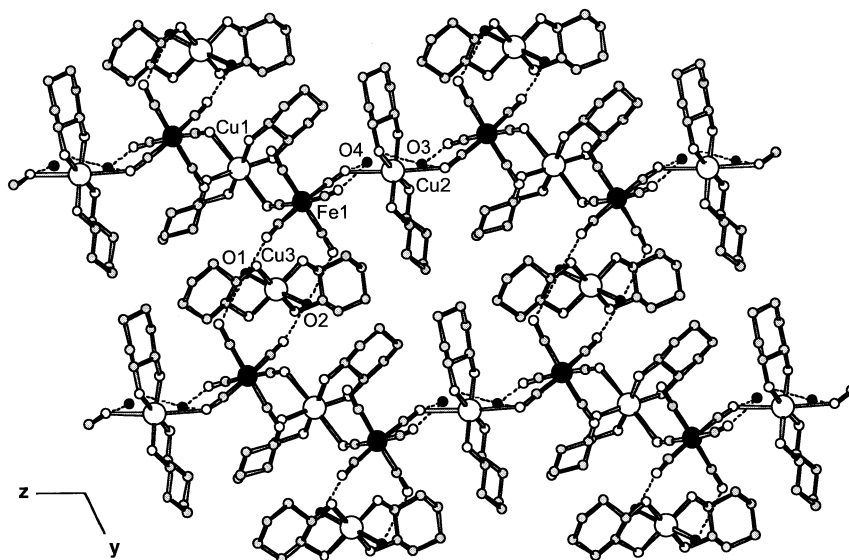


Fig. 2. Projection of the crystal structure of **3** onto *bc*-plane showing the numbering scheme for significant atoms. Dotted lines convey hydrogen bonds.

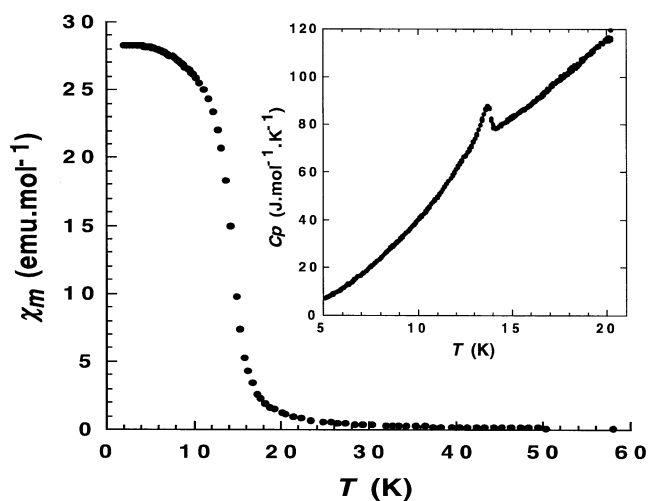


Fig. 3. Thermal variation of  $\chi_m$  for **1** under a field of 1000 G. Inset: specific heat plot.

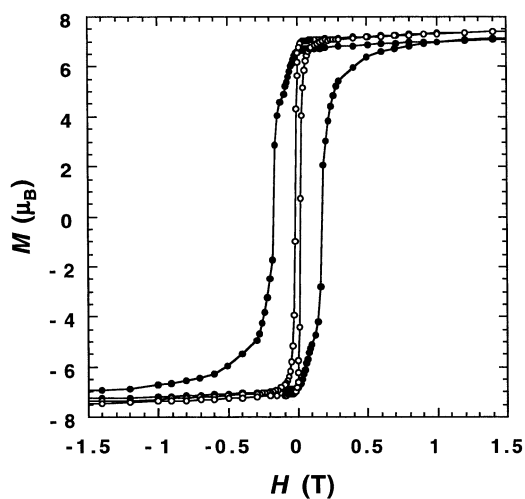


Fig. 4. Hysteresis curve of **1** performed at 2 K (solid circles) and 5 K (empty circles).

Compound **4** (*R,R* isomer), as expected, exhibits Cotton effects of the opposite sign at the same wavelengths. The signals observed in the visible region of CD spectra can be attributed to d–d transitions, while dichroic signals at lower wavelengths can be assigned to charge-transfer transitions.

#### 4. Conclusions

Two approaches to the synthesis of chiral magnets exist. They require the use of chiral precursors, which can be either chiral complexes [17] or chiral ligands. Here, we have reported the results obtained by using the

bulky ligand *trans*-chxn as a piece to build multifunctional systems that combine chirality and cooperative magnetism. Following this strategy in the synthesis of two-dimensional cyanide-bridged bimetallic assemblies both ensures the chirality of the final coordination polymers and favors their ferromagnetic ordering. This has been confirmed to be so in Ni<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> synthesized compounds. However, Cu<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> compounds have turned out to be paramagnetic. The Jahn-Teller effect causes axial distances of octahedral Cu(II) cations to be extremely long, avoiding magnetic interaction between metal centers. Further investigation of these and alike systems, including neutron diffraction and MChD measurements, is in progress.

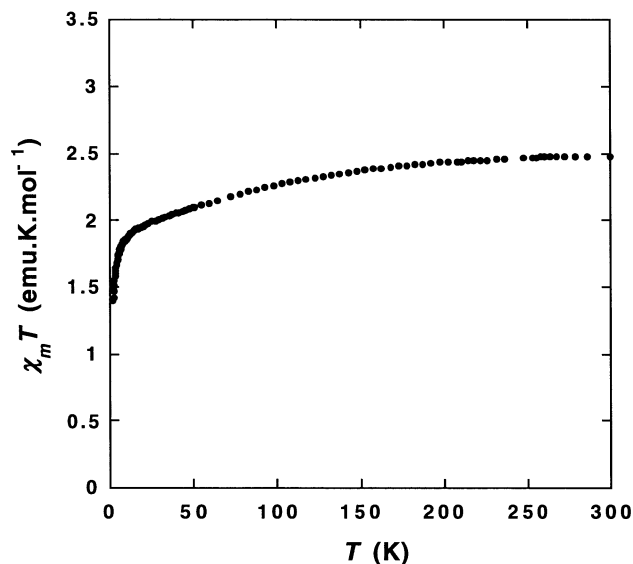


Fig. 5. Thermal variation of  $\chi_m T$  for **3** under a field of 1000 G.

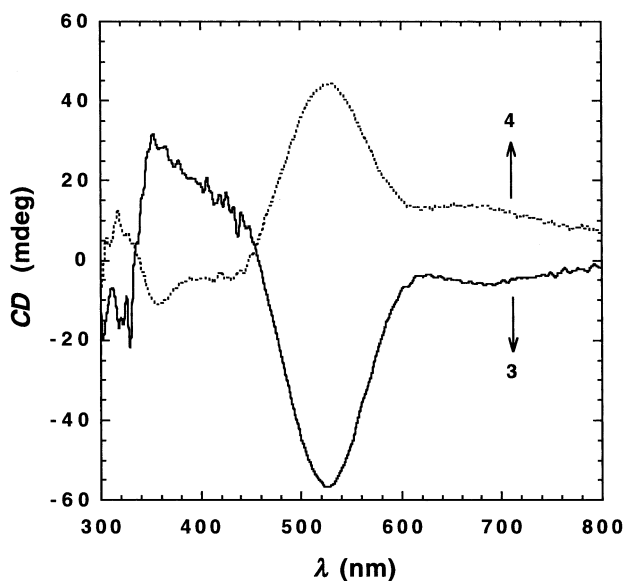


Fig. 6. CD spectra of **3** (*S,S* isomer, continuous line) and **4** (*R,R* isomer, dashed line) in KBr pellets.

## 5. Supplementary material

Crystallographic data for the structural analysis have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC Nos. 179498, 179499 and 201531 for **1**, **2** and **3**, respectively. Copies of this information may be obtained free of charge from The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK (fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

## Acknowledgements

This work has been supported by the European Union (TMR ERB 4061 PL 97-0197) and the Ministerio de Ciencia y Tecnología (MAT2001-3507-C02-01).

## References

- [1] M. Ohba, H. Okawa, *Coord. Chem. Rev.* 198 (2000) 313 (and references therein).
- [2] K. Inoue, H. Imai, P.S. Ghalsasi, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Okawa, J.V. Yakhmi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 40 (2001) 4242.
- [3] E. Coronado, C.J. Gómez-García, A. Nuez, F.M. Romero, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 4615.
- [4] G.L.J.A. Rikken, E. Raupach, *Nature* 390 (1997) 493.
- [5] Stoe & Cie, IPDS Software, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, 2000.
- [6] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* 46 (1990) 467.
- [7] G. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, Göttingen, 1999.
- [8] A.L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A* 46 (1990) C34.
- [9] H.D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A* 39 (1983) 876.
- [10] Z. Otwinowski, W. Minor, DENZO-SCALEPACK: processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode, methods in enzymology, in: C.W. Carter, Jr., R.M. Sweet (Eds.), *Macromolecular Crystallography: Part A*, vol. 276, Academic Press, New York, 1997.
- [11] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 115.
- [12] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 837.
- [13] R.H. Blessing, *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 421.
- [14] (a) H.-Z. Kou, S. Gao, W.-M. Bu, D.-Z. Liao, B.-Q. Ma, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, Y.-G. Fan, G.-L. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 2477.;  
(b) H.-Z. Kou, W.-M. Bu, S. Gao, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, Y.-G. Fan, G.-L. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 2996.
- [15] (a) H.-Z. Kou, D.-Z. Liao, P. Cheng, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, G.-L. Wang, X.-K. Yao, H.-G. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 1503.;  
(b) E. Colacio, J.M. Domínguez-Vera, M. Ghazi, R. Kivekäs, J.M. Moreno, A. Pajunen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 505.;  
(c) N. Mondal, M.K. Saha, B. Bag, S. Mitra, V. Gramlich, J. Ribas, M.S. El Fallah, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 1601.;  
(d) I. Escorihuela, L.R. Falvello, M. Tomás, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 636;  
(e) M.S. El Fallah, J. Ribas, X. Solans, M. Font-Bardia, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2001) 247.;  
(f) H.-Z. Kou, S. Gao, J. Zhang, G.-H. Wen, G. Su, R.K. Zheng, X.X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 11809.
- [16] F. Bellouard, M. Clemente-León, E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García, F.M. Romero, K.R. Dunbar, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 1603.
- [17] (a) A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 3936;  
(b) M. Hernández-Molina, F. Lloret, C. Ruiz-Pérez, M. Julve, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4131;  
(c) R. Andrés, M. Gruselle, B. Malézieux, M. Verdaguer, J. Vaissermann, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 4637;  
(d) E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García, J.M. Martínez-Agudo, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 113;  
(e) H. Kumagai, K. Inoue, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 111 (1999) 1694;  
(f) H. Kumagai, K. Inoue, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 38 (1999) 1601.

*Artículo C*

## Stoichiometric Control of the Magnetic Properties in Copper(II) Cyano-Bridged Bimetallic Complexes

Eugenio Coronado,<sup>[a]</sup> Carlos Giménez-Saiz,<sup>[a]</sup> Alicia Nuez,<sup>[a]</sup> Víctor Sánchez,<sup>[a]</sup> and Francisco M. Romero\*<sup>[a]</sup>

**Keywords:** Magnetic properties / Heterometallic complexes / N ligands / Copper / Iron

Control of the Cu<sup>2+</sup> ion coordination environment affords a 1D, magnetically diluted compound, [Cu(*cis*-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O (**1**) and the 2D ferromagnetic material [Cu(*cis*-chxn)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (**2**) with a critical temperature, *T*<sub>c</sub>, of 3.5 K.

(© Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, Germany, 2003)

### Introduction

The search for bimetallic cyanide systems based on Prussian blue has given rise to a rich and well-documented family of molecule-based magnets. Most of these systems are obtained from the assembly of unsaturated cations of the [M<sup>II</sup>(L)<sub>*n*</sub>]<sup>2+</sup> type (where M = Ni<sup>[1–9]</sup> or Cu<sup>[1,9–18]</sup> L = polydentate ligand) and hexacyanometallate anions: [M<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>4–</sup> or [M<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>3–</sup> (where M<sup>II</sup> = Fe<sup>II</sup>; M<sup>III</sup> = Fe<sup>III</sup>, Mn<sup>III</sup>, Co<sup>III</sup>, or Cr<sup>III</sup>). The choice of the polydentate ligand, the metal ion and its number of free coordination sites in the cationic unit endow us with potential control over the dimensionality and magnetic properties of these systems. Ni<sup>2+</sup> ions invariably present six-coordination, whereas d<sup>9</sup> Cu<sup>2+</sup> ions are stereochemically more versatile and can be either tetra-, penta- or hexacoordinate. Therefore, the use of [Cu(L)<sub>*n*</sub>]<sup>2+</sup> building blocks should enable the preparation of new compounds with novel structures and perhaps improved magnetic properties. However, not very many examples of these have been reported to date. Only two of such copper-containing compounds, [Cu(EtOH)<sub>2</sub>][Cu(en)<sub>2</sub>][Cr(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (en = 1,2-diaminoethane)<sup>[15]</sup> and [Cu(tn)<sub>3</sub>][Cr(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (tn = 1,3-diaminopropane),<sup>[18]</sup> have been structurally characterised and exhibit spontaneous magnetisation, with critical temperatures, *T*<sub>c</sub>, of 57 K and 9.5 K, respectively. To the best of our knowledge, no Cu<sup>II</sup>–Fe<sup>III</sup> cyanide-bridged compounds showing magnetic ordering have been reported so far, as most of the Cu<sup>II</sup>–Fe bimetallic systems are indeed formed by diamagnetic hexacyanoferrate(II) units. By stoichiometric control of the copper-coordination environment, allowing either axial or equatorial coordination of the hexacyanometallate

anions, the compounds [Cu(*cis*-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O (**1**) and [Cu(*cis*-chxn)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (**2**) (where *cis*-chxn = *cis*-cyclohexane-1,2-diamine), respectively, were obtained. Herein we report their syntheses, structural characterizations and magnetic properties.

### Results and Discussion

Compound **1** crystallises in the centrosymmetric *P* $\bar{1}$  space group. A view of the crystal structure along the *a* axis (see Figure 1) shows the existence of Cu(1)–NC–Fe(1)–CN–Cu(2) zigzag chains running along the [011] direction and composed of alternating *trans*-[Cu(*cis*-chxn)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> cations and [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3–</sup> anions. The latter exhibit an octahedral environment and bind axially to the copper ions in a  $\mu^2$ -mode. The Cu(1) and Cu(2) atoms of the cationic unit show centrosymmetric, elongated, octahedral geometries due to Jahn–Teller effects, with long axial Cu–N distances as compared to those of equatorial ligands [Cu(1)–N(ax): 2.818(3) Å; Cu(1)–N(eq): 1.995(3) Å and 2.027(2) Å; Cu(2)–N(ax): 2.676(3) Å; Cu(2)–N(eq): 1.996(3) Å and 2.017(2) Å]. Cu–N–C angles within the chain deviate greatly from linearity, with values ranging between 120.8° and 109.4°. Similar values have been reported for other copper-containing compounds.<sup>[4,12–14,17,18]</sup> Isolated from the chain, square planar [Cu(*cis*-chxn)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> cations compensate the charge of the polymer. The shortest Cu(3)–N[Fe(1)] distances is 3.123(3) Å. Seven water molecules of crystallisation are present in the structure per formula unit. Four of them [O(1) and O(2)] are hydrogen-bonded to each other and to terminal cyanide groups belonging to adjacent chains, leading to a two-dimensional network.

The thermal variation of the  $\chi_m T$  product for **1** is shown in Figure 2. At room temperature  $\chi_m T$  equals 2.42 emu·K·mol<sup>–1</sup>. This value differs from the spin-only value

<sup>[a]</sup> Institut de Ciència Molecular, Universitat de València, Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain  
Fax: (internat.) + 34-963544859  
E-mail: fmmr@uv.es

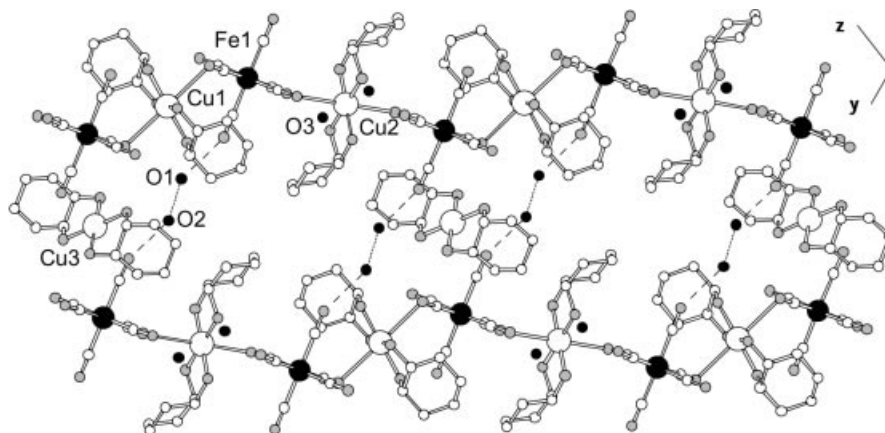


Figure 1. View of the crystal molecular structure of **1** along the *a* axis; dashed and dotted lines refer to hydrogen bonds

of  $1.875 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  calculated for uncorrelated spins, owing to the orbital contribution in low-spin  $\text{Fe}^{\text{III}}$  complexes. Spin-orbit coupling accounts for the smooth decrease in  $\chi_m T$  observed on cooling. Below 4 K,  $\chi_m T$  decreases on lowering the temperature, indicating the existence of weak intermolecular magnetic interactions.

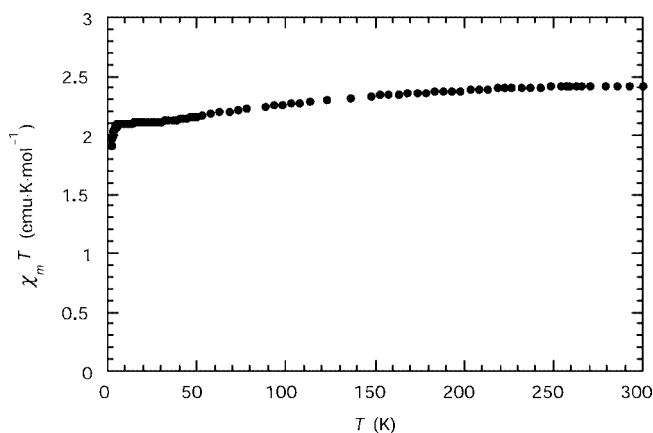


Figure 2. Temperature dependence of the  $\chi T$  product for **1**

Compound **2** also crystallises in the  $P\bar{1}$  space group. It presents a structure similar to that reported previously for compound  $[\text{Cu}(\text{tn})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{KCl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ <sup>[18]</sup> (see Figure 3). The binding of  $[\text{Cu}(\text{cis-chxn})]^{2+}$  cations and  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  anions yields a two-dimensional  $[\text{Cu}(\text{cis-chxn})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  monocationic assembly made up of defective cubane units. The structure can also be viewed as a hexagonal close packing of copper ions, in which the iron atoms occupy the octahedral sites ( $\text{CdCl}_2$ -type layered structure). Thus, every  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  moiety links to six copper atoms in a  $\mu^6$ -mode, whereas each copper ion presents a square-based pyramidal geometry and links to three iron units. Two cyanide ligands and a bidentate *cis*-chxn ligand bind to the equatorial positions of the square-based pyramids and the apical sites are occupied by the third bridging  $\text{CN}^-$  anion (see Table 1). One *cis*-chxn ligand is disordered over two positions in the coordination sphere of the Cu(3) metal centre.  $\text{Cu}-\text{N}-\text{C}$

angles are close to linear; the values range between  $163.9^\circ$  and  $177.3^\circ$ . Fe(2) ions occupy an inversion centre in the structure. A view along the *b* axis (see Figure 3) shows all iron atoms lying in the same *ab* plane and all copper atoms, as well as bulky cyclohexane rings, lying on both sides of this central plane. A very long interlayer  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  separation of 12.290 Å results. It should be noted that the presence of isolated  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  anions between the layers ensures electroneutrality and yields an overall two-component material.

The value of the  $\chi_m T$  product of **2** at room temperature ( $2.32 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) is slightly higher than the spin-only value and accounts for the orbital contribution of the low-spin iron(III) ions. A continuous decrease of  $\chi_m T$  is observed on cooling (see Figure 4), as expected from the spin-orbit coupling of the iron sites. Below 15 K,  $\chi_m T$  increases sharply, pointing to the onset of long-range ferromagnetic order. The first magnetisation curve performed at 2 K reaches a value of  $4.69 \mu_B$  at 5 T, close to the one expected for complete saturation. AC susceptibility measurements performed between 2 and 5 K show the appearance of an out-of-phase signal below the critical temperature,  $T_c = 3.5 \text{ K}$  (Figure 4, inset). The frequency dependence of this signal appears to be a common feature in bimetallic magnets based on chxn ligands.<sup>[7,8]</sup> Finally, the magnetic order was confirmed by specific-heat measurements. The typical metamagnetic behaviour reported for several bimetallic cyanide systems was not observed in our case, a result that is attributed to the large interplanar distance induced by the presence of the bulky chxn ligands.<sup>[1,8]</sup>

## Conclusion

Simple molecular orbital considerations predict the observation of ferromagnetic interactions between hexacyanoferrate(III) anions ( $t_{2g}^5$  electronic configuration) and copper(II) ions ( $t_{2g}^6 e_g^3$ ) in octahedral geometry. Surprisingly, this type of interaction has rarely been observed in such bimetallic systems and there is no previously reported example of a  $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}$  cyano-bridged magnet, despite the fact that several two-dimensional structures have been de-



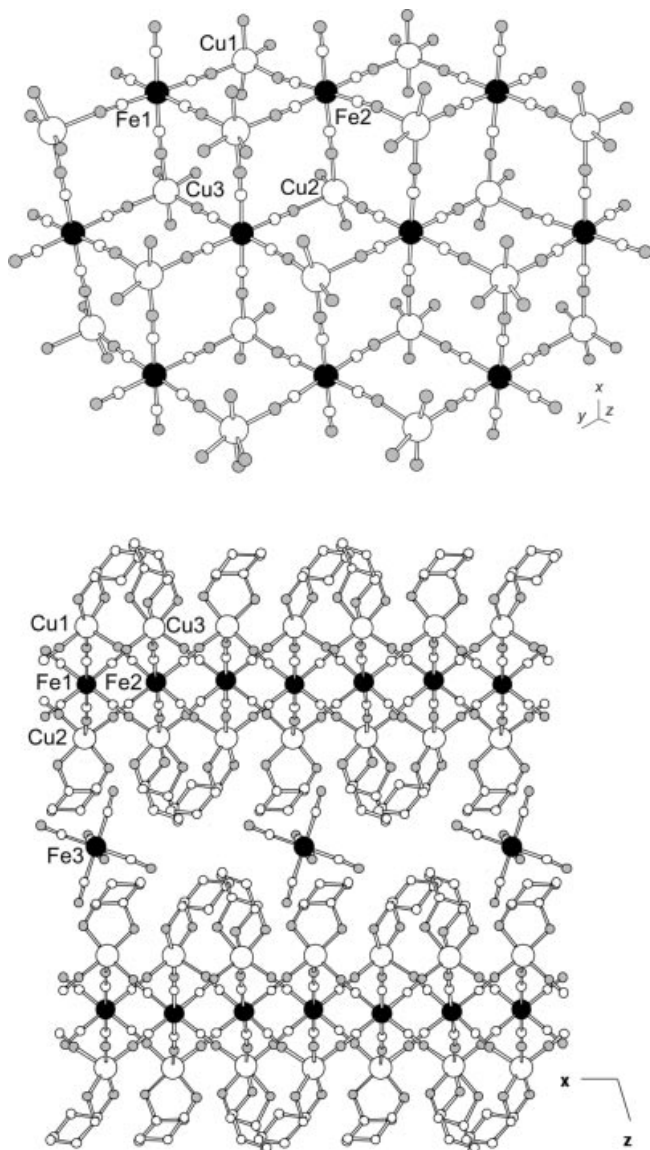


Figure 3. Crystal structure of **2**: (top) projection of the 2D monoclinic network showing the defective cubane units (cyclohexane rings have been omitted for clarity); (bottom) view along the *b* axis of the interlayer arrangement and the isolated hexacyanoferrate(III) anions

scribed. It can be anticipated that the use of  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$  precursors (where L = diamine) in the synthesis of  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2$  bimetallic complexes compels axial coordination of the cyanide ligands. In fact, the soft, stronger diamine ligands are expected to occupy the equatorial positions of the  $\text{Cu}^{2+}$  coordination sphere. Due to the Jahn–Teller effect, long intrachain  $\text{Cu}\cdots\text{N}(\text{Fe})$  distances result and a magnetic behaviour of quasi-isolated spins is observed. As shown here, compound **1**, obtained from the  $[\text{Cu}(\text{cis-chxn})_2]^{2+}$  precursor (either prepared in situ or isolated), follows exactly the same behaviour. These occurrences are overcome by the use of  $[\text{Cu}(\text{cis-chxn})]^{2+}$  building blocks, enabling cyanide-bridging ligands to bind to the equatorial positions in the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  coordination environment. Shorter  $\text{Cu}\cdots\text{N}(\text{Fe})$  distances and higher dimensionality are achieved in this coordination

Table 1. Cu–N distances (Å) for compound **2**

Bond	Distance (Å)
Cu(1)–N(1)	2.012(3)
Cu(1)–N(2)	2.024(2)
Cu(1)–N(3)	1.977(2)
Cu(1)–N(4)	1.987(2)
Cu(1)–N(5)	2.209(3)
Cu(2)–N(6)	2.017(2)
Cu(2)–N(7)	2.004(3)
Cu(2)–N(8)	2.235(3)
Cu(2)–N(9)	1.981(2)
Cu(2)–N(10)	1.971(3)
Cu(3)–N(11)	2.021(4)
Cu(3)–N(11')	2.031(7)
Cu(3)–N(12)	2.007(3)
Cu(3)–N(13)	2.111(3)
Cu(3)–N(14)	1.967(2)
Cu(3)–N(15)	2.024(3)

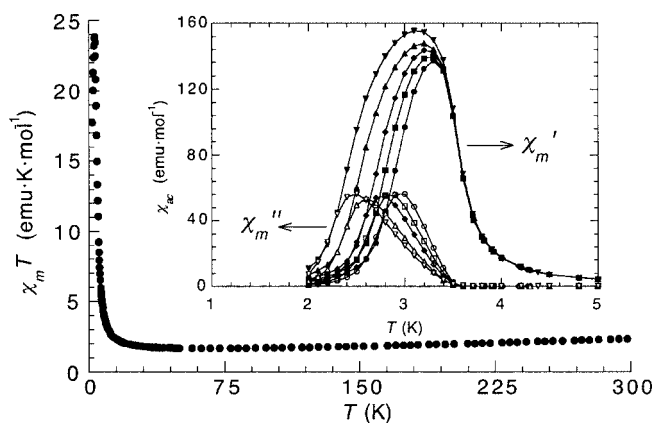


Figure 4. Temperature dependence of the *dc*  $\chi_m T$  product for **2**; inset: real (filled symbols) and imaginary (open symbols) components of the *ac* magnetic susceptibility for **2** at frequencies of 997 (circles), 332 (squares), 110 (rhombuses), 10 (up triangles) and 1 Hz (down triangles)

mode. It is also interesting to compare the quasi-linear  $\text{Cu}\cdots\text{Fe}$  bridges of **2** with the extremely bent angles observed in **1**. This is expected to enhance the ferromagnetic components of the magnetic interactions for the former compound. All these features allow the observation of long-range magnetic ordering, despite the poor energy match between the orbitals of the different metal centres. Indeed, compound **2** is the only  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{–Fe}^{\text{III}}$  cyano-bridged ferromagnet reported to date. In addition, it exhibits a two-component structure comprising ferromagnetic layers and paramagnetic ferricyanide anions located in between. Experiments in progress (Mössbauer and single-crystal EPR) may provide information about the magnetic environment of the different sites present in the structure.

## Experimental Section

**General Remarks:** Compounds  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Panreac),  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (Fluka) and *cis-chxn* (Fluka) were of reagent grade and used without further purification.

**[Cu(*cis*-chxn)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]:** This precursor was prepared by a method similar to that reported previously for the *trans*-chxn analogue.<sup>[19]</sup> A solution of *cis*-chxn (228 mg, 2 mmol) in methanol (5 mL) was added dropwise to a stirred solution of Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (242 mg, 1 mmol) in the same amount of methanol. The violet precipitate was filtered off, washed with methanol and air-dried. C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>CuN<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (415.94): calcd. C 34.65, H 6.79, N 20.2; found C 34.60, H 7.08, N 20.91. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3288, 3237, 2935, 2858, 1603 cm<sup>-1</sup>.

**[Cu(*cis*-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O (1):** Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (72 mg, 0.3 mmol) and *cis*-chxn (68 mg, 0.6 mmol) were dissolved in the minimum amount of water. Slow diffusion of this solution and an aqueous solution of K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (66 mg, 0.2 mmol) produced brown crystals of the title compound. Complex **1** was also obtained by slow diffusion of [Cu(*cis*-chxn)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (125 mg, 0.3 mmol) and K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (66 mg, 0.2 mmol) in water. C<sub>48</sub>H<sub>98</sub>Cu<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>24</sub>O<sub>7</sub> (1425.80): calcd. C 40.44, H 6.93, N 23.58; found C 40.27, H 6.78, N 24.13. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3309 cm<sup>-1</sup>, 3242 (N–H), 2930, 2853 (C–H), 2118, 2105 (C≡N).

**[Cu(*cis*-chxn)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (2):** This compound was obtained by slow diffusion of Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (72 mg, 0.3 mmol), *cis*-chxn (34 mg, 0.3 mmol) and K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (66 mg, 0.2 mmol) in water as described above for **1**. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3309 cm<sup>-1</sup>, 3145 (N–H), 2925, 2853 (C–H), 2172, 2141, 2105, 2100, 2090 (C≡N).

**Magnetic Measurements:** Variable-temperature susceptibility measurements were carried out on polycrystalline samples in the 2–300 K temperature range at magnetic fields of 1 T (**1**) and 0.1 T (**2**) using a magnetometer (Quantum Design MPMS-XL-5) equipped with a SQUID sensor. Diamagnetic contributions were corrected with Pascal's constants. Isothermal magnetization measurements at 2 K were carried out up to 5 T by using the same equipment.

**X-ray Crystallographic Study:** X-ray diffraction data of **1** and **2** were collected at room temperature with a Nonius–KappaCCD diffractometer using a graphite monochromated Mo-*K*<sub>α</sub> radiation source ( $\lambda$  = 0.71073 Å). Denzo and Scalepack<sup>[20]</sup> programs were used for cell refinements and data reduction. The structures were

solved by direct methods using the SIR97<sup>[21]</sup> program with the WinGX<sup>[22]</sup> graphical user interface. The structure refinements were carried out with SHELX-97.<sup>[23]</sup> All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Multiscan absorption corrections, based on equivalent reflections, were applied to the data using the program SORTAV.<sup>[24]</sup> Crystallographic data are summarized in Table 2.

For **1**, three independent H<sub>2</sub>O solvent molecules were found in the asymmetric unit and were well behaved. The sample, however, showed the presence of further disordered water molecules. Calculations with PLATON<sup>[25]</sup> indicated a solvent-accessible void centred around the inversion point (*1/2, 1/2, 1/2*) with an area of 73 Å<sup>3</sup>. There was some indication of electron density at this site. The presumed solvent was heavily disordered and no realistic atomic model could be satisfactorily refined. Therefore, the SQUEEZE procedure of Spek and van der Sluis<sup>[26]</sup> was used to accommodate this extra density. A total of 20 electrons per unit cell were recovered and they fit quite well with one water molecule. This extra H<sub>2</sub>O molecule was added to the final formula of **1**. H atoms of water molecules were found in difference maps and refined positionally with geometric restraints (O–H = 0.82 Å, N–H = 0.90 Å and H...H = 1.35 Å) and with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{O})$ . The remaining H atoms were placed in calculated positions and refined with a riding model, with C–H = 0.97 Å, N–H = 0.90 Å and  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C}, \text{N})$ .

In compound **2**, one of the three independent cyclohexanediamine ligands [coordinating to Cu(3)] shows a positional disorder over two sets of sites having refined occupancies of 0.668 and 0.332. This disorder only affects three atoms of the ligand: N(11), C(28) and C(29). H atoms on O(1 W), O(2 W), O(3 W) and N atoms were found in difference maps and refined positionally with geometric restraints as described previously. The H atoms on atoms O(4 W), O(5 W) and O(6 W) could not be found clearly in difference maps.

For both compounds, six low-angle reflections were omitted from the final cycles of refinement because the observed intensities were much lower than the calculated values, as a result of being partially obscured by the beam stop.

CCDC-213881 and -213882 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of

Table 2. Crystal data and structure refinement for **1–2**

Compound	<b>1</b>	<b>2</b>
Empirical formula	C <sub>48</sub> H <sub>100</sub> Cu <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>24</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> Cu <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>18</sub> O <sub>6</sub>
Molecular mass	1443.84	1065.23
<i>a</i> (Å)	8.4720(2)	12.3931(8)
<i>b</i> (Å)	13.4430(3)	12.7006(7)
<i>c</i> (Å)	15.7510(4)	18.2838(5)
$\alpha$ (°)	106.304(5)	102.751(3)
$\beta$ (°)	103.865(5)	96.370(2)
$\gamma$ (°)	90.586(5)	119.062(3)
Z	1	2
<i>d</i> (mg·m <sup>-3</sup> )	1.439	1.492
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Crystal dimensions (mm)	0.40 × 0.30 × 0.20	0.20 × 0.10 × 0.10
<i>T</i> (K)	293(2)	293(2)
$\Theta$ range	1.78 < $\Theta$ < 27.44	2 < $\Theta$ < 27.70
Reflections collected	15772	103797
Independent reflections	7270	10862
Data/restraints/parameters	7270/10/398	10862/43/623
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0465, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1445	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0427, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1190
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0592, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1512	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0587, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1314

charge at [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) [or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; Fax: (internat.) + 44-1223-336-033; E-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)].

## Acknowledgments

This work was supported by the Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCT) (Project n° MAT2001-3507-C02-01). AN thanks the Generalitat Valenciana for a PhD fellowship. CGS and FMR acknowledge research contracts from MCT (Programa "Ramón y Cajal").

- [1] M. Ohba, H. Okawa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 313, and references cited therein.
- [2] H.-Z. Kou, W.-M. Bu, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, Y.-G. Fan, G.-L. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 4161.
- [3] E. Colacio, J. M. Domínguez-Vera, M. Ghazi, R. Kivekäs, F. Lloret, J. M. Moreno, H. Stoeckli-Evans, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, *335*, 283.
- [4] H.-Z. Kou, S. Gao, W.-M. Bu, D.-Z. Liao, B.-Q. Ma, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, Y.-G. Fan, G.-L. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2477.
- [5] E. Colacio, J. M. Domínguez-Vera, M. Ghazi, R. Kivekäs, F. Lloret, J. M. Moreno, H. Stoeckli-Evans, *Chem. Commun.* **1999**, 987.
- [6] H.-Z. Kou, W.-M. Bu, S. Gao, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, Y.-G. Fan, G.-L. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2996.
- [7] F. Bellouard, M. Clemente-León, E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, F. M. Romero, K. R. Dunbar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1603.
- [8] E. Coronado, C. J. Gómez-García, A. Nuez, F. M. Romero, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4615.
- [9] E. Coronado, C. J. Giménez-Saiz, J. M. Martínez-Agudo, A. Nuez, F. M. Romero, H. Stoeckli-Evans, *Polyhedron* **2003**, *22*, 2435–2440.
- [10] H.-Z. Kou, d.-Z. Liao, P. Cheng, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, G.-L. Wang, X.-K. Yao, H.-G. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1503.
- [11] D.-G. Fu, J. Chen, X.-S. Tan, L.-J. Jiang, S.-W. Zhang, P.-J. Zheng, W.-X. Tang, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 220.
- [12] E. Colacio, J. M. Domínguez-Vera, M. Ghazi, R. Kivekäs, J. M. Moreno, A. Pajunen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 505.
- [13] N. Mondal, M. K. Saha, B. Bag, S. Mitra, V. Gramlich, J. Ribas, M. S. El Fallah, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1601.
- [14] M. S. El Fallah, J. Ribas, X. Solans, M. Font-Bardia, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 247.
- [15] H.-Z. Kou, S. Gao, J. Zhang, G.-H. Wen, G. Su, R. K. Zheng, X. X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11809.
- [16] F. Thétiot, S. Triki, J. S. Pala, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 196.
- [17] J. Luo, M. Hong, C. Chen, M. Wu, D. Gao, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *328*, 185.
- [18] F. Thétiot, S. Triki, J. S. Pala, C. J. Gómez-García, S. Golhen, *Chem. Commun.* **2002**, 1078.
- [19] C. Pariya, F.-L. Liao, S.-L. Wang, C.-S. Chung, *Polyhedron* **1998**, *17*, 547.
- [20] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307.
- [21] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115.
- [22] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.
- [23] G. M. Sheldrick, *SHELX-97, an integrated system for solving and refining crystal structures from diffraction data*, University of Göttingen (Germany), **1997**.
- [24] R. H. Blessing, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 421.
- [25] A. L. Spek, *PLATON*. University of Utrecht, The Netherlands, **2001**.
- [26] P. Van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 194.

Received September 10, 2003

*Artículo D*

## Synthesis, Chirality, and Magnetic Properties of Bimetallic Cyanide-Bridged Two-Dimensional Ferromagnets

Eugenio Coronado,<sup>\*,†</sup> Carlos J. Gómez-García,<sup>†</sup> Alicia Nuez,<sup>†</sup> Francisco M. Romero,<sup>\*,†</sup> and João C. Waerenborgh<sup>‡</sup>

*Instituto de Ciencia Molecular, Universitat de València, P.O. Box 22085, 46071 València, Spain, and Departamento de Química, Instituto Tecnológico e Nuclear, P-2686-953 Sacavém, Portugal*

*Received January 13, 2006. Revised Manuscript Received March 20, 2006*

The assembly of hexacyanoferrate(III) anions and nickel(II) bis-diamino complexes of the chiral ligand *trans*-cyclohexane-1,2-diamine (*trans*-chxn) yields cyanide-bridged two-dimensional ferromagnets of the general formula  $[\text{Ni}(\text{trans}\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Their crystal structure is built from cyanide-bridged bimetallic planes separated by the bulky chxn ligands, giving rise to a large interlayer distance ( $d = 11.7$  Å). These materials order ferromagnetically at the Curie temperature  $T_C = 14$  K. AC susceptibility measurements evidence an unusual magnetic behavior below  $T_C$ , with a marked frequency dependence. A thorough magnetic analysis demonstrates that this complex behavior is due to the pinning of the domain walls which results from the coexistence of the layered structure and the strong magnetic anisotropy. An activation energy for domain wall movement  $E_a = 116$  K has been determined. Ferromagnetic materials of this kind that incorporate structural chirality have been obtained by using the enantiopure ligands *trans*-(1*S*,2*S*)-chxn and *trans*-(1*R*,2*R*)-chxn, as evidenced by circular dichroism spectroscopy. The ligand *cis*-cyclohexane-1,2-diamine affords also a two-dimensional compound of formula  $[\text{Ni}(\text{cis}\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . This material orders ferromagnetically at  $T_C = 11$  K and also exhibits slow relaxation behavior.

### Introduction

Prussian blue (PB), the first synthetic coordination compound reported in the scientific literature, and its analogues are currently under active investigation for their electronic applications (electrochromic displays, photoresponsive electrodes, batteries, electrocatalysis, biosensing, etc.).<sup>1,2</sup> In molecular magnetism, the renaissance of the PB family was driven by the observation of high magnetic ordering temperatures in these materials.<sup>3–6</sup> Archetypal room-temperature molecular magnets belong to this family.<sup>7,8</sup> Further, the coexistence of magnetic order and electron-transfer properties in PB derivatives makes them very attractive for the design of magnets that are sensitive to electrical perturbations induced by temperature,<sup>9</sup> light irradiation,<sup>10–12</sup> or applied

pressure.<sup>13,14</sup> PB-like compounds are bimetallic cyanides that can be obtained by reaction of hexacyanometalate anions  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{y-}$  with metal aquo complexes  $[\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_n]^{x+}$ . Under these conditions, the six cyanide anions behave as bridging bidentate ligands and a cubic perovskite-like structure results.<sup>15</sup> The stoichiometry of the resulting compounds  $\text{M}'_y\text{-}[\text{M}(\text{CN})_6]_x$  is given by the metal oxidation states and by the presence of alkali metal cations in the interstices of the three-dimensional (3D) structure. When the stoichiometric ratio  $y/x > 1$ , a certain number of  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{y-}$  vacancies appear.

Parallel to the magnetic study of PB-like phases, a new family of cyanide-bridged magnetic molecular compounds has been developed by reaction of hexacyanometalate anions with metal precursors of the type  $[\text{M}'(\text{L})_n(\text{H}_2\text{O})_m]$  (L = diamine ligand).<sup>16–23</sup> Because L is a stronger ligand, this

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: fmr@uv.es. Phone: +34 963544405. Fax: +34 963543273.

† Universitat de València.

‡ Instituto Tecnológico e Nuclear.

- (1) Itaya, K.; Uchida, I.; Neff, V. D. *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 162.
- (2) de Tacconi, N. R.; Rajeshwar, K.; Lezna, R. O. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3046.
- (3) Gadet, V.; Mallah, T.; Castro, I.; Verdager, M.; Veillet, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9213.
- (4) Mallah, T.; Thiébaud, S.; Verdager, M.; Veillet, P. *Science* **1993**, *262*, 1554.
- (5) Entley, W. R.; Girolami, G. S. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5165.
- (6) Entley, W. R.; Girolami, G. S. *Science* **1995**, *268*, 397.
- (7) Ferlay, S.; Mallah, T.; Ouahès, R.; Veillet, P.; Verdager, M. *Nature* **1995**, *378*, 701.
- (8) Garde, R.; Villain, F.; Verdager, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10531.
- (9) Shimamoto, N.; Ohkoshi, S.; Sato, O.; Hashimoto, K. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 678.
- (10) Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *Science* **1996**, *272*, 704.
- (11) Sato, O.; Einaga, Y.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4405.
- (12) Bleuzen, A.; Lomenech, C.; Escax, V.; Villain, F.; Varret, F.; Cartier dit Moulin, C.; Verdager, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6648.
- (13) Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Reiman, S.; Güttlich, P.; Bleuzen, A.; Escax, V.; Verdager, M. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 024415.
- (14) Coronado, E.; Giménez-López, M. C.; Levchenko, G.; Romero, F. M.; García-Baonza, V.; Milner, A.; Paz-Pasternak, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4580.
- (15) Ludi, A.; Güdel, H. U. *Structure and Bonding*; Springer-Verlag: Berlin, 1973; pp 1–21.
- (16) Ohba, M.; Maruono, N.; Okawa, H.; Enoki, T.; Latour, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11566.
- (17) Miyasaka, H.; Matsumoto, N.; Okawa, H.; Re, N.; Gallo, E.; Floriani, C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1446.
- (18) Miyasaka, H.; Matsumoto, N.; Okawa, H.; Re, N.; Gallo, E.; Floriani, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 981.
- (19) Ohba, M.; Okawa, H.; Fukita, N.; Hashimoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1011.
- (20) Ohba, M.; Usuki, N.; Fukita, N.; Okawa, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1795.

synthetic approach limits the number of sites available for hexacyanometalate N-coordination. This leads generally to coordination polymers with lower magnetic connectivity and dimensionality that can be interesting vacancy-free objects for low-dimensional magnetism.<sup>24</sup> As compared to PBs, there is a possibility of fine-tuning the magnetic properties of the bimetallic assembly via structural modification of the chelating ligand. A high number of two-dimensional (2D)<sup>17–19,25–36</sup> and one-dimensional<sup>16,36–41</sup> structures of formula  $[M'(L)_n]_y[M(CN)_6]_x$  ( $n = 1, 2$ ) have been obtained. In these compounds, the ligand can also play a functional role by introducing a molecular property in the magnetic system, such as chirality. Coexistence of chirality and magnetic order has been achieved in some cases<sup>42–47</sup> and may lead to interesting cross-effects, such as magnetochiral dichroism.<sup>48</sup> With respect to other methods based on the chiral configuration of the metal center, this ligand-induced approach has the main advantage of avoiding racemization. In a preliminary work, we have reported on the coexistence of ferro-

magnetic order and structural chirality in the enantiopure layered compounds  $[\text{Ni}(\text{L})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ , where L is the chiral ligand *trans*-cyclohexane-1,2-diamine (*trans*-chxn).<sup>49</sup> The analysis of the magnetic properties of this system, either in its enantiopure or racemic forms, revealed an unusual magnetic behavior in the ferromagnetically ordered region.<sup>50</sup> The aim of the present work is to clarify the low-dimensional origin of these peculiar magnetic properties by a thorough magnetic study of the racemic system  $[\text{Ni}(\textit{trans}\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  and its comparison with the achiral 2D compound  $[\text{Ni}(\textit{cis}\text{-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ .

## Experimental Section

**Synthesis. General Remarks and Chemicals.** The reagents  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka);  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$  (Fluka);  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (Fluka); cyclohexane-1,2-diamine, 90% mixture of *cis* and *trans* (Aldrich); *trans*-(1*S*,2*S*)-chxn (Fluka); and *trans*-(1*R*,2*R*)-chxn (Fluka) were used without further purification. All the reactions were performed under ambient conditions. All products were kept away from light. The perchlorate salt must be handled with caution because it is potentially explosive.

**$[\text{Ni}(\textit{cis}\text{-}(1*R*,2*S*)\text{-chxn})_2]\text{Cl}_2$  and  $[\text{Ni}(\textit{trans}\text{-}(1*R*,2*R*)\text{-chxn})(\textit{trans}\text{-}(1*S*,2*S*)\text{-chxn})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ .** These precursors were obtained according to the optimized Saito and Kidani method,<sup>51</sup> developed by Gerard et al.<sup>52</sup> A solution of chxn (5 mL, 37.7 mmol) in methanol (32 mL) was added dropwise to a round-bottom flask containing  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (5.2 g, 21.9 mmol) in methanol (88 mL). The green solution gradually turned blue. The reaction mixture was heated at 35 °C for 20 min after which the precipitated yellow solid  $[\text{Ni}(\textit{cis}\text{-}(1*R*,2*S*)\text{-chxn})_2]\text{Cl}_2$  was filtered off. It was washed with methanol ( $2 \times 5$  mL) and air-dried (yield: 1.4 g). ESI-MS:  $[\text{2L} + \text{Ni} + \text{Cl}]^+$  calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{ClN}_4\text{Ni}^+$ , 321.13; found, 320.63;  $[\text{2L} + \text{Ni} - \text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{Ni}^+$ , 285.16; found, 284.85. Anal. Calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ni}$ : C, 40.26; H, 7.88; N, 15.65. Found: C, 40.02; H, 8.61; N, 15.73. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3170, 3068$  (N—H), 2929, 2858 (C—H), 1603, 1588 (N—H).

The blue filtrate was acidified with 6 M HCl (7 mL). The resulting green solution of pH 5–6 was brought to pH 6–7 with 15% NaOH (8 mL) during which the color changed to greenish blue and a violet precipitate started to appear. After prolonged cooling the solid was collected by filtration and air-dried (yield: 4 g). ESI-MS:  $[\text{2L} + \text{Ni} + \text{Cl}]^+$  calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{ClN}_4\text{Ni}^+$ , 321.13; found, 320.82;  $[\text{2L} + \text{Ni} - \text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{Ni}^+$ , 285.16; found, 284.79. Anal. Calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{NiO}_2$ : C, 36.58; H, 8.19; N, 14.22. Found: C, 36.47; H, 9.35; N, 14.30. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3308, 3247$  (N—H), 2929, 2858 (C—H), 1603 (N—H).

**$[\text{Ni}(\textit{trans}\text{-}(1*S*,2*S*)\text{-chxn})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .** A solution of *trans*-(1*S*,2*S*)-chxn (1 g, 8.8 mmol) in water (10 mL) was added dropwise to a stirred solution of  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$  (1.07 g, 2.9 mmol) in the same amount of water. A violet precipitate appeared immediately. It was filtered off, washed with water, and air-dried (yield: 93%). ESI-MS:  $[\text{3L} + \text{Ni} + \text{ClO}_4]^+$  calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{ClN}_6\text{NiO}_4^+$ , 499.23; found, 498.63;  $[\text{2L} + \text{Ni} + \text{ClO}_4]^+$  calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{ClN}_4\text{NiO}_4^+$ , 385.11; found, 384.58;  $[\text{2L} + \text{Ni} - \text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{Ni}^+$ , 285.16; found, 284.57;  $[\text{3L} + \text{Ni}]^{2+/z}$  calcd for

- (21) Ohba, M.; Okawa, H. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 313.  
 (22) Inoue, K.; Imai, H.; Ghalsasi, P. S.; Kikuchi, K.; Ohba, M.; Okawa, H.; Yakhmi, J. V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4242.  
 (23) Kou, H.-Z.; Gao, S.; Zhang, J.; Wen, G.-H.; Su, G.; Zheing, R. K.; Zhang, X. X. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11809.  
 (24) Ferbinteanu, M.; Miyasaka, H.; Wernsdorfer, W.; Nakata, K.; Sugiura, K.; Yamashita, M.; Coulon, C.; Clérac, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3090.  
 (25) Ferlay, S.; Mallah, T.; Vaissermann, J.; Bartolomé, F.; Veillet, P.; Verdaguier, M. *Chem. Commun.* **1996**, 2481.  
 (26) Miyasaka, H.; Matsumoto, N.; Re, N.; Gallo, E.; Floriani, C. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 670.  
 (27) Re, N.; Crescenzi, R.; Floriani, C.; Miyasaka, H.; Matsumoto, N. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2717.  
 (28) Miyasaka, H.; Okawa, H.; Miyazaki, A.; Enoki, T. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4878.  
 (29) Colacio, E.; Domínguez-Vera, J. M.; Ghazi, M.; Kivekäs, R.; Lloret, F.; Moreno, J. M.; Stoeckli-Evans, H. *Chem. Commun.* **1999**, 987.  
 (30) Kou, H.-Z.; Gao, S.; Bu, W.-M.; Liao, D.-Z.; Ma, B.-Q.; Jiang, Z.-H.; Yan, S.-P.; Fan, Y.-G.; Wang, G.-L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2477.  
 (31) Kou, H.-Z.; Gao, S.; Ma, B.-Q.; Liao, D.-Z. *Chem. Commun.* **2000**, 1309.  
 (32) Kou, H.-Z.; Bu, W.-M.; Gao, S.; Liao, D.-Z.; Jiang, Z.-H.; Yan, S.-P.; Fan, Y.-G.; Wang, G.-L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2996.  
 (33) Marvilliers, A.; Parsons, S.; Rivière, E.; Audière, J.-P.; Kurmoo, M.; Mallah, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1287.  
 (34) Thétiot, F.; Triki, S.; Sala Pala, J.; Gómez-García, C. J.; Golhen, S. *Chem. Commun.* **2002**, 1078.  
 (35) Miyasaka, H.; Ieda, H.; Matsumoto, N.; Sugiura, K.; Yamashita, M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3509.  
 (36) Coronado, E.; Giménez-Saiz, C.; Nuez, A.; Sánchez, V.; Romero, F. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 4289.  
 (37) Re, N.; Gallo, E.; Floriani, C.; Miyasaka, H.; Matsumoto, N. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6004.  
 (38) Fu, D. G.; Chen, J.; Tan, X. S.; Jiang, L. J.; Zhang, S. W.; Zheng, P. J.; Tang, W. X. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 220.  
 (39) Ohba, M.; Fukita, N.; Okawa, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1733.  
 (40) Ohba, M.; Usuki, N.; Fukita, N.; Okawa, H. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3349.  
 (41) Colacio, E.; Domínguez-Vera, J. M.; Ghazi, M.; Kivekäs, R.; Klinga, M.; Moreno, J. M. *Chem. Commun.* **1998**, 1071.  
 (42) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Rey, P.; Sessoli, R. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3936.  
 (43) Hernández-Molina, M.; Lloret, F.; Ruiz-Pérez, C.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4131.  
 (44) Andrés, R.; Gruselle, M.; Malézieux, B.; Verdaguier, M.; Vaissermann, J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4637.  
 (45) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Martínez-Agudo, J. M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 113.  
 (46) Kumagai, H.; Inoue, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1601.  
 (47) Minguet, M.; Luneau, D.; Lhotel, E.; Villar, V.; Paulsen, C.; Amabilino, D. B.; Veciana, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 586.  
 (48) Rikken, G. L. J. A.; Raupach, E. *Nature* **1997**, *390*, 493–494.

- (49) Coronado, E.; Gómez-García, C. J.; Nuez, A.; Romero, F. M.; Rusanov, E.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4615.  
 (50) Bellouard, F.; Clemente-León, M.; Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Romero, F.; Dunbar, K. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1603.  
 (51) Saito, R.; Kidani, Y. *Chem. Lett.* **1976**, 123.  
 (52) Gerard, K. J.; Morgan, J.; Steel, P. J.; House, D. A. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *260*, 27.

$C_9H_{21}N_3Ni_{0.5}^+$ , 200.14; found, 199.91. Anal. Calcd for  $C_{18}H_{44}Cl_2N_6NiO_6$ : C, 34.97; H, 7.17; N, 13.59. Found: C, 34.85; H, 8.04; N, 13.80%. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 3334, 3278$  (N—H), 2934, 2858 (C—H), 1644, 1587 (N—H).

**[Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O.** Prepared as described above for [Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (yield: 90%). ESI-MS: [3L + Ni + ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup> calcd for  $C_{18}H_{42}ClN_6NiO_4^+$ , 499.23; found, 499.05; [2L + Ni + ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup> calcd for  $C_{12}H_{28}ClN_4NiO_4^+$ , 385.11; found, 384.88; [2L + Ni - H]<sup>+</sup> calcd for  $C_{12}H_{27}N_4Ni^+$ , 285.16; found, 284.54; [3L + Ni]<sup>2+/z</sup> calcd for  $C_9H_{21}N_3Ni_{0.5}^+$ , 200.14; found, 199.86. Anal. Calcd for  $C_{18}H_{44}Cl_2N_6NiO_6$ : C, 34.97; H, 7.17; N, 13.59. Found: C, 35.04; H, 8.15; N, 14.00. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 3329, 3278$  (N—H), 2929, 2858 (C—H), 1644, 1593 (N—H).

**[Ni(*cis*-(1*R*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (cis).** A solution of  $K_3[Fe(CN)_6]$  (0.12 g, 0.36 mmol) in water (10 mL) was added dropwise to a solution of [Ni(*cis*-(1*R*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (0.19 g, 0.54 mmol) in the same amount of water. The brown precipitate was filtered off, washed with water, and air-dried (yield: 83%). Slow diffusion of the precursors either in water or in water–methanol (50:50) produced the title compound as a blossom-like noncrystalline solid. Anal. Calcd for  $C_{48}H_{88}Fe_2N_{24}Ni_3O_2$ : C, 43.64; H, 6.71; N, 25.44. Found: C, 43.51; H, 6.72; N, 25.46. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 3345, 3294$  (N—H), 2935, 2858 (C—H), 2126, 2110 (C≡N), 1644, 1593 (N—H).

**[Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (trans).** Slow diffusion of [Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (0.11 g, 0.28 mmol) and  $K_3[Fe(CN)_6]$  (0.09 g, 0.28 mmol) in water yielded brown plate-shaped single crystals. Anal. Calcd for  $C_{48}H_{88}Fe_2N_{24}Ni_3O_2$ : C, 43.64; H, 6.71; N, 25.44. Found: C, 43.39; H, 6.65; N, 25.28. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 3339, 3288$  (N—H), 2930, 2863 (C—H), 2115 (C≡N), 1639, 1598 (N—H).

**[Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (SS).** To a solution of [Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0.1 g, 0.17 mmol) in a 50:50 water–acetonitrile mixture (40 mL) was added [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (0.006 g, 0.017 mmol), followed by the dropwise addition of an aqueous (20 mL) solution of  $K_3[Fe(CN)_6]$  (0.056 g, 0.17 mmol). Dark brown crystals formed over the next few days. Single crystals were grown by slow diffusion of the precursors in water–acetonitrile. Anal. Calcd for  $C_{48}H_{88}Fe_2N_{24}Ni_3O_2$ : C, 43.64; H, 6.71; N, 25.44. Found: C, 43.56; H, 6.49; N, 25.26. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 3339, 3278$  (N—H), 2919, 2848 (C—H), 2120, 2105 (C≡N), 1634, 1588 (N—H).

**[Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (RR).** RR was prepared starting from [Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O as described above for SS. Anal. Calcd for  $C_{48}H_{88}Fe_2N_{24}Ni_3O_2$ : C, 43.64; H, 6.71; N, 25.44. Found: C, 43.46; H, 6.63; N, 25.34. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 3334, 3283$  (N—H), 2925, 2858 (C—H), 2120, 2105 (C≡N), 1634, 1588 (N—H).

**Mössbauer Spectroscopy.** <sup>57</sup>Fe Mössbauer measurements were recorded in transmission mode using a conventional constant acceleration spectrometer and a 25 mCi <sup>57</sup>Co source in a Rh matrix. Powdered samples were packed in Perspex holders to obtain Mössbauer absorbers containing approximately 5 mg/cm<sup>2</sup> of natural iron. The velocity scale was calibrated using an  $\alpha$ -Fe foil at room temperature. Isomer shift (IS) values are given relative to this standard. Spectra were collected with the absorbers between 295 and 5 K. Low-temperature measurements were obtained using a flow cryostat with a temperature stability of  $\pm 0.5$  K. The spectra were fitted to Lorentzian lines using a nonlinear least-squares fitting method.<sup>53</sup>

**Magnetic Measurements.** Magnetic properties of **trans** (multiple plate-shaped crystals, 19.84 mg) and **cis** (powder sample, 18.02 mg) were collected with a superconducting quantum interference device magnetometer (Quantum Design MPMS-XL-5). Temperature dependences of magnetization were measured in the 2–300 K range under a 1000 Oe direct current (dc) field. Diamagnetic contributions of the compounds were calculated from Pascal constants. The procedure for measuring zero-field-cooled (ZFC), field-cooled (FC), and remanent magnetizations of **trans** was as follows. The remanent magnetic field was canceled out at room temperature, and the sample was cooled to 2 K in zero field. At 2 K an external magnetic field ( $H_{dc} = 1, 50, 250, \text{ and } 1000$  Oe) was applied, and  $M_{ZFC}$  was measured while heating to 30 K. The sample was kept at this temperature for 20 min, after which  $M_{FC}$  was measured from 30 to 2 K. Once at 2 K,  $H_{dc}$  was set to 0 and  $M_{rem}$  was registered while increasing the temperature to 30 K. Isothermal magnetizations and alternating current (ac) susceptibilities of **trans** were measured after cooling the sample in zero field. Specific heat experiments of **trans** (six randomly oriented single crystals, 0.22 mg) and **cis** (powder sample, 1.90 mg) at constant pressure were performed using a physical properties measurement system (Quantum Design PPMS-9).

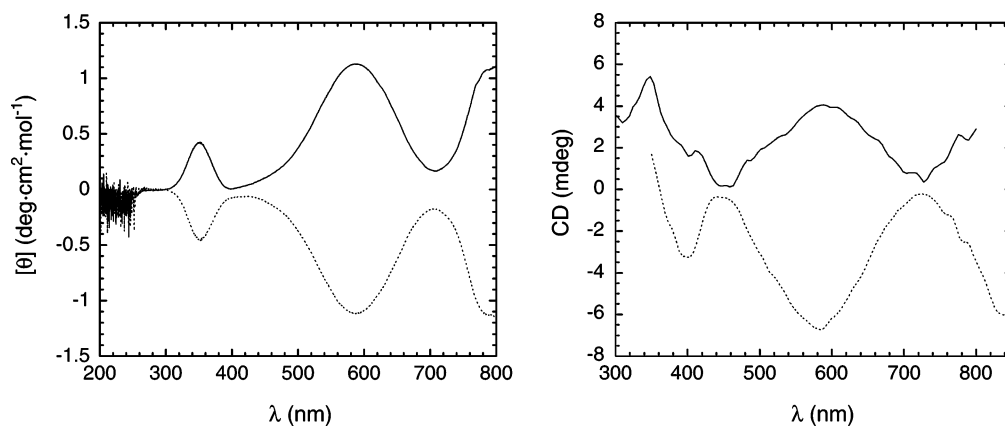
## Results and Discussion

**Synthesis.** Ligand chxn (Scheme 1) possess two stereogenic centers and exists in two diastereomeric forms: the *cis* isomer is an achiral meso form, while the *trans* isomer may exist as a racemic mixture (*trans-rac*-chxn) or may be resolved in its enantiomers *trans*-(1*S*,2*S*)-chxn and *trans*-(1*R*,2*R*)-chxn. Both enantiomers are commercially available and form optically active [Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O and [Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O complexes in near quantitative yields. These salts can be used in the preparation of chiral cyano-bridged bimetallic assemblies. Slow interdiffusion of aqueous acetonitrile solutions of the corresponding tris-chelated Ni(II) complex and  $K_3[Fe(CN)_6]$  yields the optically active heterometallic compounds [Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (SS) and [Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (RR) as single crystals suitable for X-ray diffraction.

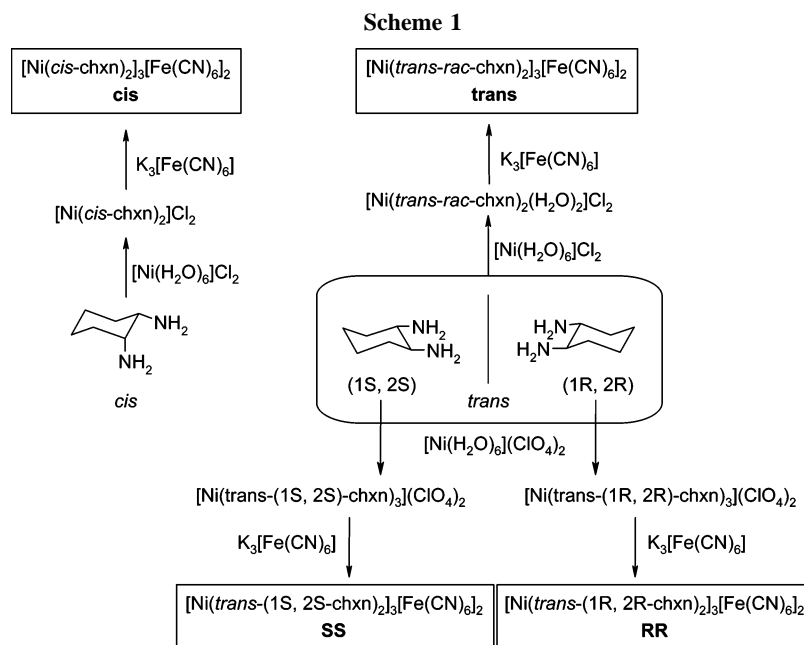
When a mixture of *cis*- and *trans-rac*-chxn reacts with  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , two different solids can be easily separated:<sup>51</sup> the square planar [Ni(*cis*-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> complex and the *trans*-diaqua octahedral racemic complex [Ni(*trans-rac*-chxn)<sub>2</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. These two nickel(II) compounds can also be used as building blocks for the construction of bimetallic materials. Thus, slow diffusion of water solutions of these metal precursors into a water solution of  $K_3[Fe(CN)_6]$  affords, respectively, achiral [Ni(*cis*-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**cis**) and racemic [Ni(*trans-rac*-chxn)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**trans**).

**Chiroptical Properties.** The enantiopure tris-chelated precursors [Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O and [Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O exhibit identical optical absorption spectra in the 300–800 nm range. As expected for octahedrally coordinated Ni(II) complexes, three d–d bands are observed at 339 nm (<sup>3</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(P)), 542 nm (<sup>3</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(F)), and 856 nm (<sup>3</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>2g</sub>(F)). Crystal field parameters obtained from these data are typical of tris-diamine Ni(II) complexes:  $\Delta = 11\,680\text{ cm}^{-1}$  and  $B = 860\text{ cm}^{-1}$ . Circular dichroism (CD) spectra show that the three

(53) Waerenborgh, J. C.; Figueiredo, M. O.; Cabral, J. M. P.; Pereira, L. C. J. *J. Solid State Chem.* **1994**, *111*, 300.



**Figure 1.** (a) CD spectra of acetonitrile–water solutions of the bis-chelated precursors  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  (solid line) and  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  (dotted line). (b) CD spectra of powdered samples of **RR** (solid line) and **SS** (dotted line) in a KBr matrix.



absorption bands are dichroic, showing opposite Cotton effects for  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  complexes. The low-energy band is magnetically allowed in octahedral symmetry, and it is thus intensely dichroic, with a positive Cotton effect for the (1R,2R) compound. The intermediate band is split into two components, probably because of spin–orbit coupling, and it exhibits a negative Cotton effect for the (1R,2R) compound. Finally, the nominally forbidden high-energy band is also split into two components of opposite sign.<sup>54</sup>

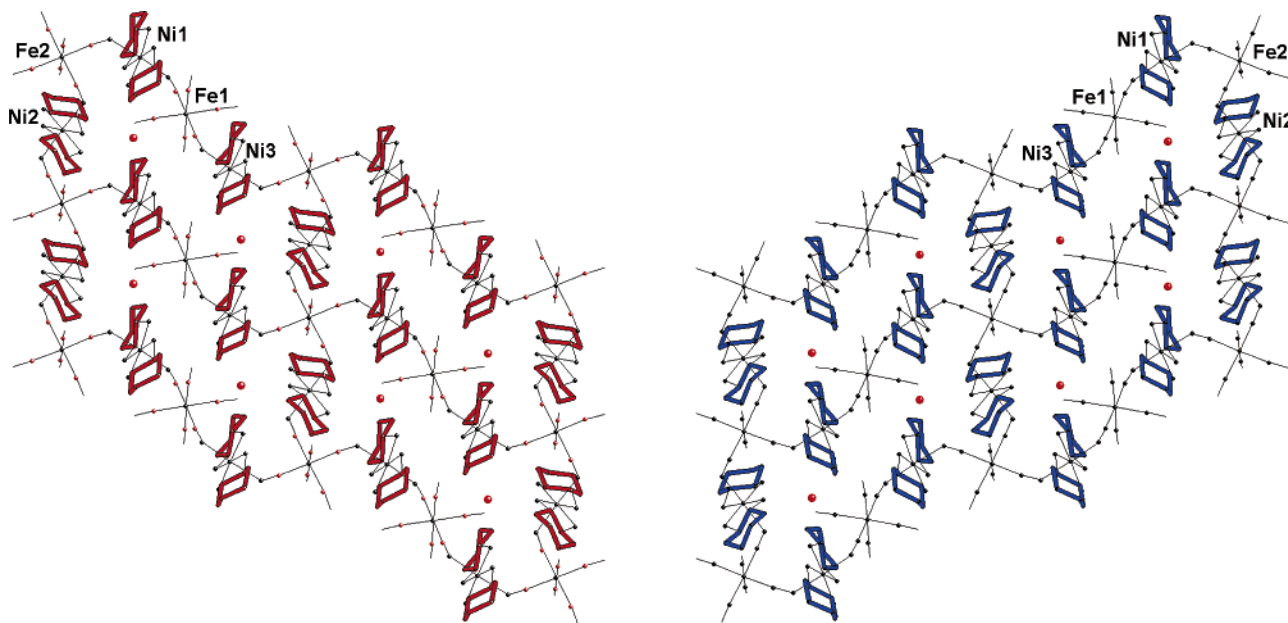
The corresponding bis-chelated precursors  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1S,2S)\text{-chxn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  and  $[\text{Ni}(\text{trans}-(1R,2R)\text{-chxn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  also show three absorption bands in the visible region, centered at 348 nm ( ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ ), 555 nm ( ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ ), and 880 nm ( ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ ). Crystal field parameters derived from these data ( $\Delta = 11\,360\text{ cm}^{-1}$  and  $B = 840\text{ cm}^{-1}$ ) are in agreement with the replacement of one stronger chxn ligand by two water molecules in the nickel(II) coordination sphere. In the CD spectra the electronic transitions appear at higher wavelengths (353 and 588

nm for the two high-energy bands). The three absorption bands show a positive Cotton effect for the (1R,2R) complex (Figure 1a). As compared to the tris-chelated precursors, the low-energy dichroic signals are considerably weaker, possibly because of a more pronounced deviation from octahedral symmetry. In contrast, the initially forbidden higher-energy bands become relatively stronger. The bis-chelated complexes are good models for comparison with the CD properties of the bimetallic compounds **SS** and **RR**. Indeed, CD spectra of these two chiral NiFe compounds in the solid state exhibit also three dichroic signals in the visible region (Figure 1b). The intermediate band lies exactly at the same wavelength (585 nm), and it corresponds to the  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  electronic transition. The low-energy band is located outside the range of the spectrum, as it was also the case for the nickel(II) precursors. Further, a positive Cotton effect is also observed for the three bands of **RR**. The only divergence is detected around 400 nm, where a dichroic signal related to a strong CT absorption band is found.

**Crystal Structures of RR, SS, and trans.** Compounds **RR** and **SS** are enantiomorphs (they are mirror images of each other but are not identical) and crystallize in the

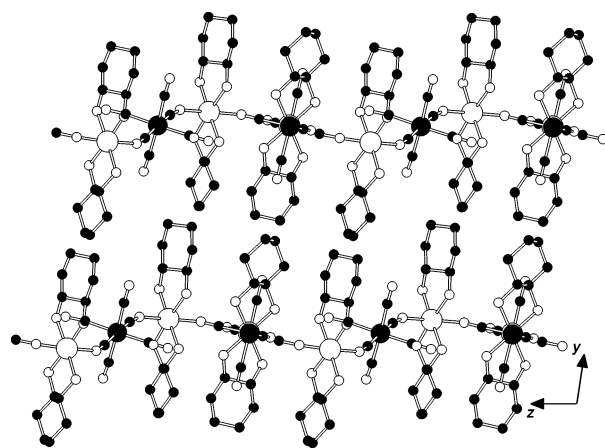
(54) Treptow, R. S. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1229.





**Figure 2.** View of the crystal structures of **SS** (left) and **RR** (right) along the  $y$  direction showing the numbering scheme for significant atoms. Note that one structure is the mirror image of the other. Selected bond distances and angles: Ni1–NC(Fe1), 2.090(9) Å; Ni1–NC(Fe2), 2.166(9) Å; Ni2–NC(Fe2), 2.145(9) Å; Ni2–NC(Fe2), 2.138(9) Å; Ni3–NC(Fe1), 2.105(8) Å; Ni3–NC(Fe2), 2.194(9) Å; Ni1–N–C(Fe1), 150.3(8)°; Ni1–N–C(Fe2), 128.6(9)°; Ni2–N–C(Fe2), 121.2(8)°; Ni2–N–C(Fe2), 125.0(8)°; Ni3–N–C(Fe1), 146.6(8)°; Ni3–N–C(Fe2), 128.0(9)°.

noncentrosymmetric  $P1$  space group<sup>49</sup> (Figure 2). Their structures can be described as layers of dodecanuclear cyclic units in which alternating *trans*-[Ni(*trans*-chxn)<sub>2</sub>] cations and [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> anions are linked by CN<sup>-</sup> bridges ((12, 4) topology). Two types of iron atoms (Fe1 and Fe2) are found: Fe2 binds to four adjacent Ni(II) centers in the same plane via cyanide bridges, whereas Fe1 corresponds to a [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> anion that is connected linearly to two *trans*-[Ni(*trans*-chxn)<sub>2</sub>] moieties and hydrogen-bonded to two water molecules. It is worth mentioning the extremely bent Ni–N–C angles (with values ranging between 150.3 and 121.2°) as compared to those of similar compounds.<sup>16,19,29–32,39,40,55–59</sup> Chirality is introduced in the structures owing to the presence of the *trans*-chxn ligands (only one enantiomeric form is present in the structure of each compound). **RR** contains [Ni(*trans*-(1*R*,2*R*)-chxn)<sub>2</sub>] units in which all chelate rings adopt the same  $\lambda$  conformation. A  $\delta$  conformation is correspondingly found in the [Ni(*trans*-(1*S*,2*S*)-chxn)<sub>2</sub>] fragments of **SS**. A view parallel to the layers (Figure 3) shows that all iron atoms and Ni2 lie in the same  $ac$  plane, while Ni1 and Ni3 are located at 0.800(3) Å above and 0.921(2) Å below this plane, respectively. The bulky cyclohexane rings are also arranged at both sides of the layer, giving rise to a large interplane distance of 11.752 Å. The crystal structure of **trans** is very similar. Now the two enantiomers *trans*-(1*R*,2*R*)-chxn and *trans*-(1*S*,2*RS*)-chxn are randomly distributed over the crystal lattice. This results in a centrosymmetric structure ( $P\bar{1}$  space group).<sup>50</sup>



**Figure 3.** Projection of the crystal structure of **RR** onto the  $bc$  plane showing the arrangement of the layers in the  $y$  direction.

**Mössbauer Spectroscopy.** Mössbauer spectra taken between 16 and 295 K show one quadrupole doublet for **cis** and two for **trans** (Figure 4). The estimated IS values (Table 1) are typical of low-spin ferricyanide anions.<sup>60,61</sup> The two different quadrupole splittings observed for **trans** are consistent with the two different coordinations of Fe deduced from the crystal structure determination. The fact that only one quadrupole doublet is observed for **cis**, whose structure is still unknown, suggests that only one type of Fe coordination site exists in this compound.

Spectra recorded below 10 K (Figure 4) show magnetic multiplets, indicating a drastic slowing down of the relaxation of the Fe magnetic moments. In agreement with magnetization data (see below) this decrease of the relaxation may be explained by the establishment of cooperative magnetic ordering.

(55) Ohba, M.; Okawa, H.; Ito, T.; Ohto, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1545.

(56) Salah El Fallah, M.; Rentschler, E.; Caneschi, A.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1947.

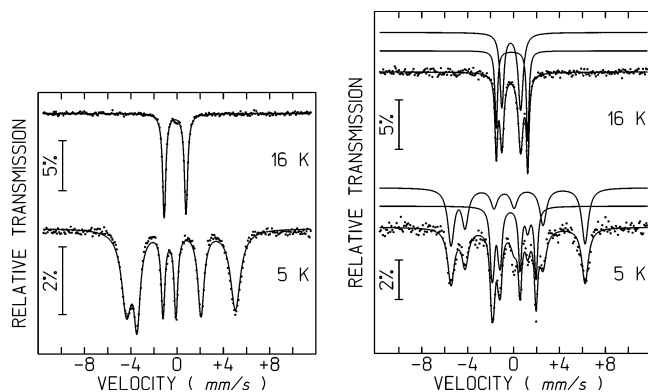
(57) Zhang, S.-W.; Fu, D.-G.; Sun, W.-Y.; Hu, Z.; Yu, K.-B.; Tang, W.-X. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1142.

(58) Colacio, E.; Domínguez-Vera, J. M.; Lloret, F.; Rodríguez, A.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6962.

(59) Saha, M. K.; Morón, M. C.; Palacio, F.; Bernal, I. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1354.

(60) Iijima, S.; Honda, Z.; Koner, S.; Mizutani, F. *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *223*, 16.

(61) Bonadio, F.; Senna, M.-C.; Enslin, J.; Sieber, A.; Neels, A.; Stoeckli-Evans, H.; Decurtins, S. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 969.



**Figure 4.** Mössbauer spectra of **cis** (left) and **trans** (right). The lines over the experimental points are the calculated functions corresponding to the sum of the contributions of the different Fe centers. Individual contributions are shown slightly shifted for clarity.

**Table 1.** Estimated Parameters from the Mössbauer Spectra of **cis** and **trans** at Different Temperatures above  $T_C$

$T$	IS	$\Delta$	$\Gamma$	$I$
<b>cis</b>				
295 K	-0.15	1.54	0.33	100
50 K	-0.06	1.88	0.33	100
13 K	-0.05	1.91	0.40	100
<b>trans</b>				
295 K	-0.12	2.48	0.27	41
	-0.18	1.30	0.25	59
165 K	-0.06	2.65	0.26	40
	-0.13	1.46	0.30	60
101 K	-0.05	2.69	0.24	41
	-0.11	1.52	0.30	59
16 K	-0.03	2.74	0.25	39
	-0.09	1.64	0.40	61

<sup>a</sup> IS (mm/s), IS relative to metallic  $\alpha$ -Fe at 295 K;  $\Delta$  (mm/s), quadrupole splitting;  $\Gamma$  (mm/s), line width;  $I$ , relative area. Estimated errors are  $\leq 0.02$  mm/s for IS,  $\Delta$ , and  $\Gamma$  and  $<2\%$  for  $I$ .

The simplest spectrum is the six-peak pattern observed for **cis**. This simple pattern is again consistent with a single Fe site. However, the spacing between the lines does not allow a fit by a simple magnetic sextet. As a result of the low symmetry of the site where Fe is located, probably similar to the symmetry of the Fe sites in **trans**, the quadrupole hyperfine interaction cannot be treated as a perturbation of the magnetic hyperfine interaction and the magnetic sextet approximation is not valid. The position and relative intensities of the absorption lines of the magnetically ordered Fe atoms were therefore calculated by solving the complete Hamiltonians for the hyperfine interactions in both the excited and the ground nuclear states of the  $^{57}\text{Fe}$  nuclei.<sup>62</sup> A very good agreement of the calculated and observed line positions is obtained with the parameters summarized in Table 2. To obtain a good fit of the intensities, peaks with the higher calculated areas should have significantly higher line widths, while those with the lower calculated areas should be significantly narrower. This may be related to saturation effects. However, considering that both peaks with the highest calculated areas are those corresponding to the lowest and highest nuclear transition energies, a narrow distribution of hyperfine fields due to some heterogeneity in the distribution of water molecules inside the structure cannot be discarded.

**Table 2.** Estimated Parameters from the Mössbauer Spectra of **cis** and **trans** at 5 K<sup>a</sup>

IS	$\Delta\epsilon$	$\eta$	$B_{\text{hf}}$	$\theta$	$\varphi$	$I$
<b>cis</b>						
-0.05	-2.14	-0.3	28(1)	84°	31°	100
<b>trans</b>						
-0.02	-2.59	0.5	5.1(1)	90°	55°	40
-0.11	-1.35	-0.8	36(1)	90°	179°	60

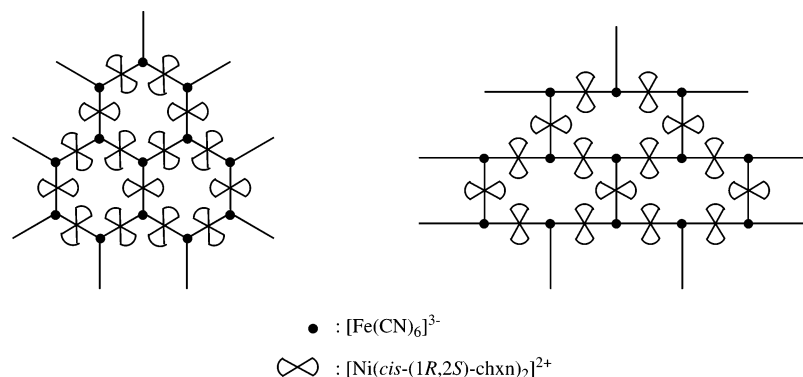
<sup>a</sup> IS and  $I$  as in Table 1.  $\Delta\epsilon = e^2QV_{zz}/2$  (mm/s), quadrupole interaction;  $B_{\text{hf}}$  (T), magnetic hyperfine field. Estimated errors are  $\leq 0.02$  mm/s for IS and  $\Delta$ ;  $<0.2$  T for  $B_{\text{hf}}$ ; and  $<3\%$  for  $I$ .  $\theta$  and  $\varphi$ , the polar and azimuthal angles of  $B_{\text{hf}}$  relative to the main axes of the EFG, as well as  $\eta$ , the asymmetry parameter, were kept constant during the fitting procedure. Values in the table correspond to the best-fit data.

The spectrum obtained at 5 K for **trans** is more complex than the former one, which is not surprising considering that at least two multiplets, corresponding to the two doublets observed at higher temperatures, should be observed. The peaks in the lowest and highest velocity ranges of the spectra suggest that a multiplet similar to that observed for **cis** should be present. The calculated parameters corresponding to the best fit are shown in Table 2. Considering that the lines that still have to be fitted are in a much smaller velocity range around the center of the spectrum, the second multiplet should have a much lower magnetic hyperfine field,  $B_{\text{hf}}$ , as confirmed by the calculated parameters.

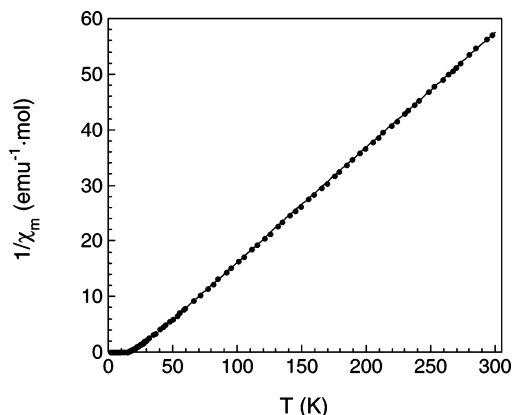
In **trans** the doublet and the multiplet with similar relative areas,  $I$ , also have approximately the same IS, thus showing that the analyses of the spectra above and below  $T_C$  are consistent. The doublet with  $I \sim 40\%$  also has the largest quadrupole interactions (Tables 1 and 2). Large quadrupole splittings, exceeding 2 mm/s, are usually associated with  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  units coordinated by two bridging  $\text{CN}^-$  groups in **trans** positions and four terminal  $\text{CN}^-$  groups.<sup>60</sup> The component with  $I \sim 60\%$  should therefore be attributed to the Fe site with four bridging  $\text{CN}^-$  anions (Fe2). Below  $T_C$  the multiplet with  $I \sim 40\%$  has a significantly lower  $B_{\text{hf}}$  than the other one (Table 2). This may be related to the fact that Fe1 atoms have a lower number of Ni neighbors, as compared to Fe2, thus decreasing the magnetic exchange interactions. Note that the intensity ratio between the two multiplets (60:40) differs from the expected value (50:50). This might be due to texture effects or to a faster relaxation of the low-intensity component.

**Structure of cis.** The Fe atoms in **cis** have IS values intermediate between those of the two nonequivalent Fe atoms found in **trans**. Considering that all Fe sites are equivalent and given the  $\text{Ni}_3\text{Fe}_2$  stoichiometry, an iron coordination sphere consisting of three bridging and three terminal cyanide anions can be safely postulated. On the other hand, the bulky chxn ligand has a strong tendency to give bis-chelated complexes with a **trans** configuration. Under *both* circumstances, there are only two possible crystal structures depending on the relative arrangement of the bridging cyanides: a facial arrangement leads to a corrugated 2D honeycomb-like structure whereas a meridional arrangement yields a flat 2D brick-wall-like system (Figure 5).<sup>29–32</sup> The powder X-ray diffractogram of **cis** shows an intense peak at low angles that might be attributed to the interlayer spacing of the 2D system. Indeed, this peak ( $\theta =$

(62) Ruebenbauer, K.; Birchall, T. *Hyperfine Interact.* **1979**, *7*, 125.



**Figure 5.** Representation of the two possible layered structures (honeycomb- and brick-wall-like) of *cis*.



**Figure 6.** Thermal dependence of the reciprocal molar susceptibility of *trans*. The solid line corresponds to the fit to the Curie–Weiss law in the 50–300 K region.

$7.82^\circ$ ;  $d = 11.299 \text{ \AA}$ ) compares well with the low-angle peak obtained from the simulated powder X-ray diffractogram of 2D *trans* ( $\theta = 7.57^\circ$ ;  $d = 11.672 \text{ \AA}$ ). This also demonstrates that in both structures the chxn ligands are located at both sides of the bimetallic layers, determining the interlayer spacing. Thus, the structure of *cis* is likely to be 2D, either planar or corrugated.

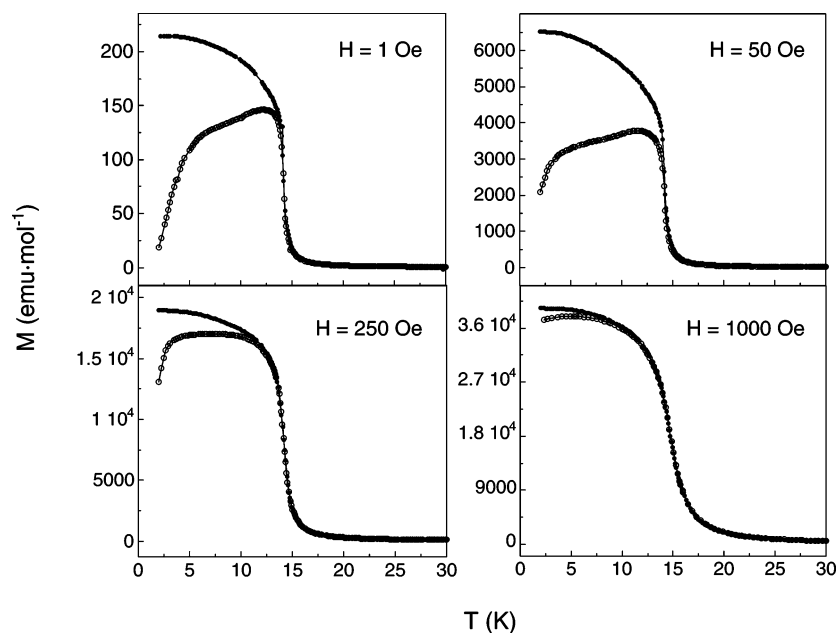
**Magnetic Properties of *trans*.** *Results.* Magnetic susceptibility measurements for the different stereoisomers derived from *trans*-chxn were undertaken. All of them exhibit similar magnetic properties. In the following, we will only refer to the racemate *trans*. Figure 6 gives the thermal dependence of its inverse susceptibility. For temperatures above 50 K, the susceptibility follows a Curie–Weiss law with parameters  $C = 4.8 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $\theta = 21.7 \text{ K}$ . The Curie constant,  $C$ , is very close to the calculated value for uncorrelated  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S = 1$ ;  $g = 2.15$ ) and low-spin  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S = 1/2$ ;  $g = 2.7$ ) centers ( $C = 4.8 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $g$  values are similar to those reported for previous NiFe cyanide-bridged systems). The  $\theta$  parameter indicates relatively strong ferromagnetic interactions between these spin carriers. The thermal variation of the  $\chi T$  product (Supporting Information) is nearly constant at room temperature ( $5.2 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Upon cooling,  $\chi T$  increases monotonically in the paramagnetic region and diverges to a maximum value of  $361 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  in the ordered region.

Magnetization measurements in the 2–30 K range have been obtained in the ZFC and FC modes, at different values of the applied field. Below 16 K,  $M$  shows an abrupt increase with decreasing temperature (Figure 7), reaching saturation

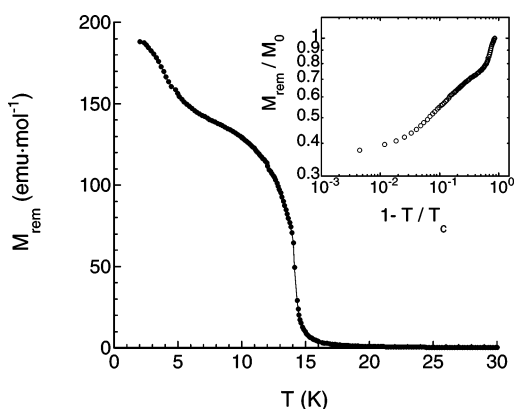
at lower  $T$  values. Irrespective of the field conditions, a critical temperature  $T_c = 14.3 \pm 0.3 \text{ K}$  can be obtained from the first derivative of the  $M$  versus  $T$  curve. In the ordered phase, a strong magnetic hysteresis between the ZFC and FC modes is observed. In very small fields (1 Oe), the ZFC curve exhibits a rounded maximum at  $T_p = 12.4 \text{ K}$  and falls down below  $T = 6 \text{ K}$ . In higher fields, the maximum broadens and vanishes as the field exceeds 250 Oe. The other feature shifts to lower temperatures and also disappears at higher field values (1000 Oe). The point of irreversibility,  $T_{\text{irr}}$ , where ZFC and FC curves split, shifts also to lower temperatures as the field increases. The thermomagnetic irreversibility is usually considered as a fingerprint of superparamagnetic or glassy behavior.<sup>63–66</sup> Note, however, that any magnetically ordered phase with a net magnetic moment might be irreversible due to the formation of magnetic domains.<sup>67–69</sup> The domain walls move easily under an applied field during the FC process, thus increasing the size of the domains with magnetization parallel to the field and the total magnetization of the sample. After a ZFC process, the random orientation of the magnetic domains is frozen. When the magnetic field is applied to such a system at low temperatures, its energy may not be enough to unblock the domain-wall movement, so that  $M_{\text{ZFC}} < M_{\text{FC}}$ . Increasing the applied field favors the movement of the domain walls, decreasing the difference between  $M_{\text{ZFC}}$  and  $M_{\text{FC}}$ , and shifting  $T_{\text{irr}}$  to lower values.

The formation of a spontaneous moment was probed by warming the sample in zero field after cooling in various dc fields. The observed remanent magnetization  $M_{\text{rem}}$  (Figure 8) drops steadily in the 2–5 K range, diminishes gradually until  $T$  approaches  $T_{\text{irr}}$ , and then vanishes abruptly. From the inflection point of the  $M_{\text{rem}} = f(T)$  curve at 1 Oe, a  $T_c$  of 14.0 K is obtained, in agreement with the FC magnetization study. To determine the nature of the magnetic transition,

- (63) DeFotis, G. C.; Coffey, G. A.; Cinquina, C. C.; Chandrapatay, S.; Brubaker, W. W.; Krovich, D. J.; Chamberlain, R. V.; Jarvis, W. R. *A. Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 15113.  
 (64) Zhang, J. H.; Chen, F.; Li, J.; O'Connor, C. J. *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 5283.  
 (65) Girtu, M. A.; Wynn, C. M.; Fujita, W.; Awaga, K.; Epstein, A. J. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 7378.  
 (66) Lafond, A.; Meerschaut, A.; Rouxel, J.; Tholence, J. L.; Sulpice, A. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 1112.  
 (67) Anil Kumar, P. S.; Joy, P. A.; Date, S. K. *Physica B* **1999**, *269*, 356.  
 (68) Chernova, N. A.; Song, Y.; Zavalij, P. Y.; Whittingham, M. S. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 144405.  
 (69) Balanda, M.; Szytuła, A.; Guillot, M. *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, *247*, 345.



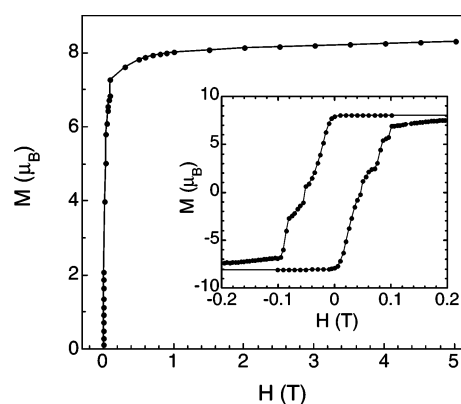
**Figure 7.** ZFC (open circles) and FC (solid circles) curves of **trans** at applied fields of 1, 50, 250, and 1000 Oe.



**Figure 8.** Thermal variation of the remanent magnetization of **trans** after a FC measurement at 1 Oe. Inset: Double logarithmic plot of  $M_{\text{rem}}/M_0$  versus the reduced temperature for temperatures below  $T_c$ .

we have performed a critical analysis (see inset Figure 8). The fit of the low-field remanent magnetization to the power law  $M_{\text{rem}} = M_0(1 - T/T_c)^\beta$  in the critical region ( $10^{-2} < 1 - T/T_c < 10^{-1}$ ) gives a critical exponent  $\beta_1 = 0.10$  which changes to  $\beta_2 = 0.21$  at 13.5 K, upon cooling.  $\beta_1$  is close to the expected value for 2D Ising magnetic systems ( $\beta = 1/8$ ). The critical exponent at lower temperatures  $\beta_2$  is still lower than that expected for a 3D Ising ferromagnet ( $\beta = 0.32$ ). Therefore, the change in critical behavior that occurs at 13.5 K does not seem to be related to dimensionality crossover.

The field dependence of the magnetization (Figure 9) was studied at different temperatures in the 0–5 T range to investigate for possible hysteretic effects. At 2 K, the first magnetization curve shows a sharp increase at low field values. Above  $H = 5000$  Oe, the magnetization grows almost linearly and does not reach saturation at the highest field of the experiment. The expected magnetization at saturation is the sum of the contribution of the  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S = 1$ ;  $g = 2.15$ ) and low-spin  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S = 1/2$ ;  $g = 2.7$ ) ions ( $M_{\text{sat}} = 9.15 \mu_{\text{B}} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Instead, a maximum value of  $8.30 \mu_{\text{B}}$  per formula is obtained at the highest field of the experiment (5 T), in good comparison with similar compounds. This difference



**Figure 9.** First magnetization curve of **trans** at 2 K after cooling in zero field. Inset: Hysteresis plot measured at the same temperature.

is due to the magnetocrystalline anisotropy of the compound. In fact, preliminary magnetic studies on a single crystal show a very strong axial anisotropy with the easy magnetic axis lying perpendicular to the bimetallic layers. After demagnetization, a pronounced hysteresis is observed with a remanent magnetization  $M_{\text{rem}} = 7.92 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$  (87% of the saturation magnetization) and a coercive field  $H_c = 524$  Oe. Increasing the temperature of the experiment produces smaller coercive fields. Figure 10 shows the temperature dependence of  $H_c$ . A detectable coercive field appears below 11 K and increases linearly at a rate of 43.5 Oe/K with decreasing temperature. Below 4 K, a strong augmentation in coercivity is observed. This indicates a higher blocking of the domain walls in this temperature range.<sup>70</sup>

In summary, the set of dc measurements indicates a magnetic phase transition from a paramagnetic state to a ferromagnetic state at the Curie temperature  $T_c = 14.0$  K. In the ordered phase, irreversibility seems to be determined by magnetic anisotropy rather than a glassy behavior, although dc data do not provide enough evidence to distinguish between these two effects. Spin glasses and

(70) Andreev, A. V. *J. Alloys Compd.* **2002**, 336, 77.

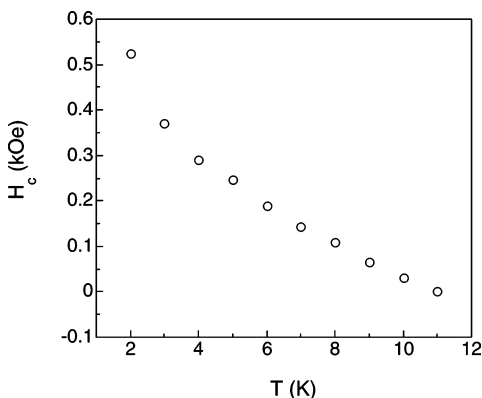


Figure 10. Temperature variation of the coercivity of *trans*.

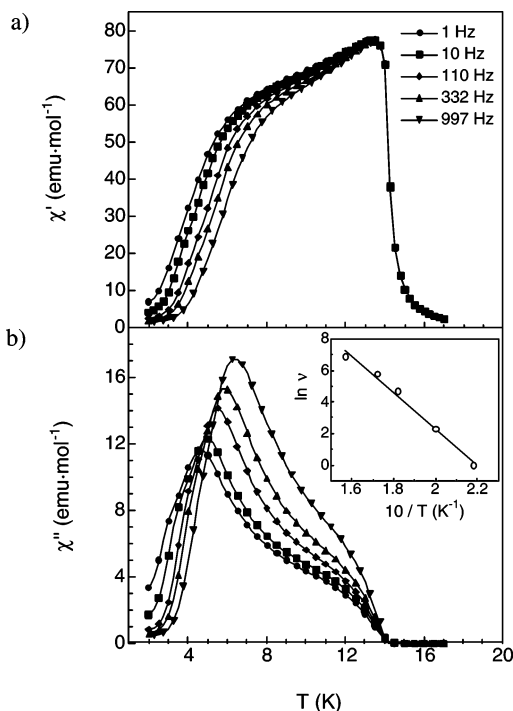


Figure 11. Thermal variation of the ac molar susceptibility of *trans* [(a) real part,  $\chi'$ ; (b) imaginary part,  $\chi''$ ] measured at frequencies of 1, 10, 110, 332, and 997 Hz (circles, squares, rhombuses, upward pointing triangles, and downward pointing triangles, respectively) in a 3.9 Oe ac magnetic field. Inset in part b: Logarithm of the frequency vs the inverse of  $T_{\max}$ . The straight line represents the fit to Arrhenius law.

ferromagnets display, however, a different frequency dependence of the ac susceptibility for freezing of the spins and domains, respectively.<sup>71,72</sup> The temperature dependence of the real  $\chi'$  and imaginary  $\chi''$  parts of the ac susceptibility of *trans* was measured in an ac driving field of 3.9 Oe at different frequencies (Figure 11). Just below  $T_C$ , the real part  $\chi'$  exhibits the Hopkinson maximum and then decreases in two steps on further cooling. In an ac field oscillating at a frequency of 1 Hz, the first step lies in the 13–8 K temperature range, where  $\chi'$  diminishes smoothly and reaches an inflection point at  $T_i = 9.5$  K. Below 6 K, the in-phase component cancels out very rapidly, in parallel with the abrupt decrease observed in the ZFC magnetization measure-

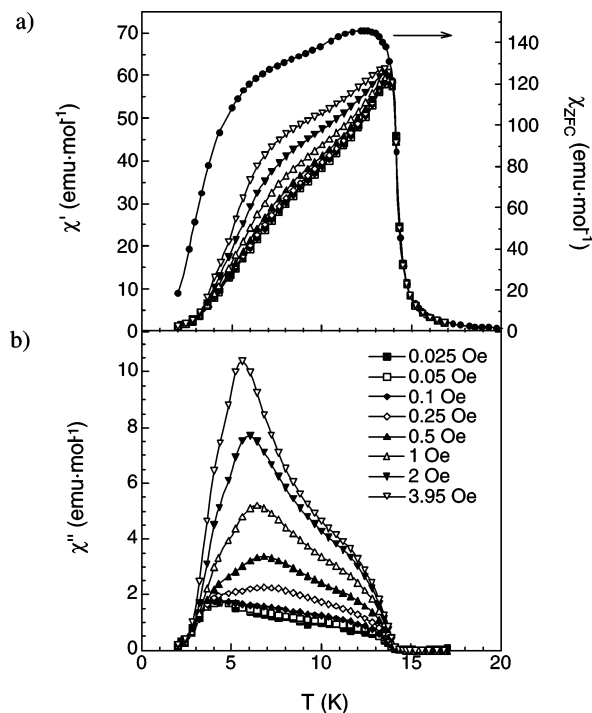


Figure 12. (a) Temperature variation of the ZFC susceptibility under a dc field of 1 Oe (full circles) and the real part of ac molar susceptibility  $\chi'$  at 110 Hz under ac fields of 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2, and 3.95 Oe (full and empty squares, full and empty rhombuses, full and empty upward pointing triangles, and full and empty downward pointing triangles, respectively), for *trans*. (b) Thermal dependence of the imaginary part of ac molar susceptibility  $\chi''$  at 110 Hz under the same ac fields.

ment. The imaginary part  $\chi''$  appears at the Curie temperature  $T_C = 14.0$  K, characterizing the phase transition from a paramagnetic to a long-range (ferromagnetic) ordered state. The out-of-phase component, which characterizes magnetic losses, grows gradually between 13 and 8 K. Below 8 K,  $\chi''$  increases steadily to reach a maximum at  $T_{\max} = 4.6$  K, then vanishes very abruptly. Both  $\chi'$  and  $\chi''$  shift toward higher temperatures as the frequency becomes higher. The maximum of the  $\chi'' = f(T)$  curve,  $T_{\max}$ , is a good singular point to study this frequency dependence. The maximal relative shift per decade of frequency  $\Delta T_{\max}/[T_{\max}\Delta(\log \nu)]$  equals 0.09, a value that is considerably higher than expected for a canonical spin glass ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$ ).<sup>73</sup> The frequency shift of  $T_{\max}$  has been fitted (Figure 11b, inset) to a thermally activated process, described by the Arrhenius law  $\nu = \nu_0 \exp(-E_a/kT)$ , yielding satisfactory values for the activation energy  $E_a = 116$  K and  $\nu_0 = 1.3 \times 10^{11}$  Hz. To fully discard the existence of glassy behavior, a fit to the Vogel–Fulcher law  $\nu = \nu_0 \exp[-E_a/k(T - T_0)]$  was also attempted. For values of  $T_0$  slightly below  $T_{\max}$  (1 Hz) data did not show, in fact, a linear behavior.

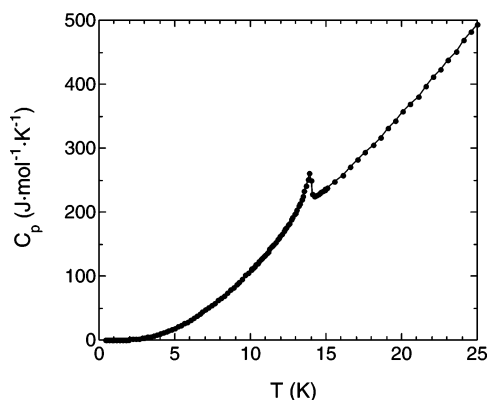
The pinning of the domain walls is also demonstrated in Figure 12, where the thermal variations of  $\chi'$  and  $\chi''$ , plotted for several values of the ac driving field  $H_{ac}$ , are compared to the ZFC magnetization measurement. Both components of the ac susceptibility grow when the oscillating field increases, a feature that is typical of ferromagnets.<sup>69,74</sup> At

(71) Tsurkan, V.; Hemberger, J.; Klemm, M.; Klimm, S.; Loidl, A.; Horn, S.; Tidecks, R. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 4639.

(72) Levin, E. M.; Pecharsky, V. K.; Gschneider, K. A., Jr. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 6255.

(73) Mydosh, J. A. *Spin Glasses: An Experimental Introduction*; Taylor & Francis: London, 1993; p 64.

(74) Balanda, M.; Korzeniak, T.; Pelka, R.; Podgajny, R.; Rams, M.; Sieklucka, B.; Wasiutyński, T. *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 1113.



**Figure 13.** Temperature dependence of the heat capacity of **trans**.

low ac fields ( $H_{ac} = 0.025$  Oe),  $\chi'$  decreases sharply and continuously upon cooling from  $T_C$ . As the driving field increases, the critical point at  $T_i = 9.5$  K appears and becomes more pronounced, and the feature associated with domain wall movement resembles that of the ZFC experiment. Also, the maximum of  $\chi''$  shifts toward lower temperatures with increasing driving fields: for higher ac fields, the domain walls are more responsive and the pinning occurs at lower temperatures.

Heat capacity measurements (Figure 13) show the presence of a lambda peak at  $T_c = 13.9$  K. These data prove unambiguously a magnetic phase transition. The absence of any anomaly below the critical temperature indicates that there is no other phase in low-field conditions.

**Discussion.** The thermomagnetic irreversibility that has been observed in the dc measurements and the complex behavior of the ac susceptibility are often attributed to the presence of a spin glass.<sup>75</sup> However, it is difficult to distinguish in some cases between a spin glass and a ferromagnet with a temperature-dependent coercivity. The picture is further complicated by the fact that glassiness may develop from a magnetically ordered phase, a phenomenon termed reentrance.<sup>75,76</sup> In our case, it means that, even if a second-order phase transition to a ferromagnetic state is clearly established from heat capacity and magnetization measurements, a glassy behavior cannot be discarded. A thorough analysis of the real and imaginary parts of the ac susceptibility as a function of the frequency and strength of the driving field has been proposed as a tool to differentiate between these distinct magnetic behaviors.<sup>71</sup> The general argument is that in spin glasses the driving field interacts with the randomly oriented individual moments (microscopic level), whereas in ferromagnets the magnetic response originates from the interaction with magnetic domains (macroscopic level). For the latter case, a strong correlation between the behavior of the ac susceptibility and the parameters of the domain structure (remanent magnetization and coercive field) should be observed. The significant augmentation in coercivity and thermoremanent magnetization of **trans** that have been detected below 4 K occur in parallel with a maximum of the imaginary component  $\chi''$  of the ac susceptibility measured at low frequencies. Further,

this maximum is frequency-dependent and follows an Arrhenius-type law, indicating that the slow dynamics of the magnetization results from the energy barrier for movement of the domain walls. As we have seen, the maximum is also dependent on the ac driving field. In higher ac fields, the domain walls are more responsive: the  $\chi''$  signal becomes more pronounced and its maximum shifts to lower temperatures. Preliminary measurements of the ac susceptibility of **trans** in a bias dc magnetic field have been previously reported.<sup>49</sup> The presence of the dc field decreases both the in-phase and out-of-phase components and also splits the  $\chi'$  peak below the critical temperature. These features have been recently attributed to different contributions of the domain wall movement in ferromagnets.<sup>72,77</sup> Additional experiments of this kind using single crystals are underway.

The thermomagnetic irreversibility, evidenced by the difference between the FC and ZFC magnetizations, is also explained by the blocking of the domain walls, which is related to the relative magnitude of the applied ( $H_A$ ) and coercive ( $H_C$ ) fields.<sup>69</sup> For  $H_A \ll H_C$ ,  $M_{ZFC}$  (and also  $\chi'$ ) measurements exhibit a marked decrease in the temperature region where the coercive field increases. For  $H_A \gg H_C$ ,  $M_{ZFC}$  and  $M_{FC}$  curves tend to merge in a continuous decrease as the temperature rises. The irreversibility is a consequence of the large magnetocrystalline anisotropy of the material. In FC conditions, the magnetization is determined by the net orientation of the spins aligned in the magnetic field. After cooling the sample in zero field, the spins are locked in random directions as a result of the high anisotropy, and their energy may not be enough to overcome the activation barrier, leading to lower values of  $M_{ZFC}$ .

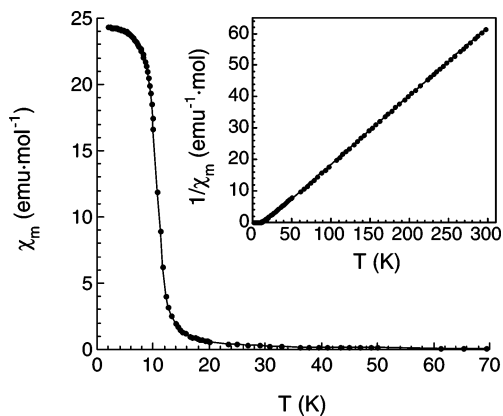
**Magnetic Properties of cis.** Magnetic susceptibility of a polycrystalline sample of **cis** was measured between 2 and 300 K. At room temperature the  $\chi T$  product equals  $4.8 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , in good agreement with the expected value of  $4.8 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  for three isolated  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S = 1$ ;  $g = 2.15$ ) and two low-spin  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S = 1/2$ ;  $g = 2.7$ ) centers.  $\chi T$  remains almost constant until 20 K. Below this temperature it increases abruptly, reaches a maximum of  $186.6 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , and falls down upon further cooling. The fit of the reciprocal susceptibility to the Curie–Weiss law in the 50–300 K range (Figure 14, inset) yields constants  $C = 4.6 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $\theta = 15.6$  K. The positive Curie–Weiss temperature indicates ferromagnetic interactions between adjacent  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions. In fact, susceptibility increases steeply below 15 K and saturates to a value of  $24.3 \text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Figure 14), showing a transition to a long-range ferromagnetic order.

The field dependence of the isothermal magnetization (Supporting Information) was measured in the 0–5 T range. At 2 K the first magnetization curve exhibits a rapid increase to a value of  $4.60 \mu_B$  at 1 kOe. Then  $M$  rises gradually and continuously with the field. At 5 T magnetization equals  $7.0 \mu_B$ , far from but pointing to the expected magnetization of saturation per formula ( $M_{\text{sat}} = 9.15 \mu_B$ ). The compound has a magnetic hysteresis characterized by a remanent magnetization  $M_{\text{rem}} = 4.74 \text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}$  and a coercive field  $H_c = 398$  Oe. **cis** is thus a ferromagnet, but its behavior is somewhat softer than that of **trans**.

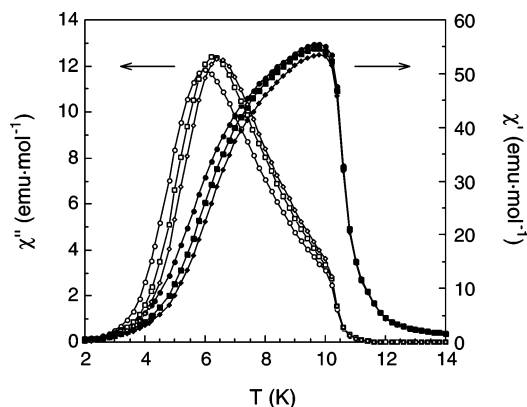
(75) Wynn, C. M.; Gîrțu, M. A.; Zhang, J.; Miller, J. S.; Epstein, A. J. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 8508.

(76) Jonason, K.; Mattsson, J.; Nordblad, P. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 6507.

(77) Becerra, C. C.; Paduan-Filho, A. *Solid State Commun.* **2003**, *125*, 99.



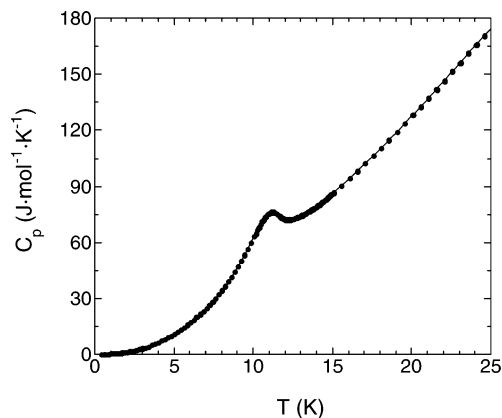
**Figure 14.** Thermal variation of the molar susceptibility of **cis** in a dc field of 1000 Oe. Inset: Temperature dependence of the inverse molar susceptibility. The straight line corresponds to the fit to the Curie–Weiss law in the 50–300 K range.



**Figure 15.** Temperature dependence of the ac molar susceptibility of **cis** ( $\chi'$ , full symbols;  $\chi''$ , empty symbols) measured in a 3.9 Oe ac field oscillating at frequencies of 10, 110, and 332 Hz (circles, squares, and rhombuses, respectively).

The ordered phase was characterized in the 2–14 K range by ac measurements performed under an ac field of 3.9 Oe oscillating at different frequencies (Figure 15). The real part  $\chi'$  increases sharply below 12 K, reaches a maximum at 9.8 K, and decays at lower temperatures, describing a shoulder. At the Curie temperature  $T_C = 11.0$  K the imaginary part  $\chi''$  appears, confirming the onset of a ferromagnetically ordered state. This signal exhibits a frequency-dependent maximum.  $T_{\max}$  is shifted from 6.0 K at an ac field frequency of 10 Hz to 6.5 K when the ac field oscillates at 332 Hz. Actually, both  $\chi'$  and  $\chi''$  move toward higher temperatures upon increasing the field frequency. The distinctive features of these ac measurements were also observed—amplified, in fact—in **trans**. The frequency-dependent maximum in  $\chi''$ , which is connected to the shoulder in  $\chi'$ , could therefore be ascribed to a slow dynamics of the magnetic domains in the ordered phase.

Finally, heat capacity measurements were performed in the absence of a dc field (Figure 16). The appearance of a lambda peak with a maximum at  $T_C = 10.9$  K unambiguously confirms the existence of a long-range magnetic order. The larger width of the transition peak as compared to **trans** is consistent with the fact that, in the present case, measurements have been performed on less crystalline powders obtained by fast precipitation.



**Figure 16.** Temperature dependence of the heat capacity of a polycrystalline sample of **cis**.

**General Discussion.** The magnetic interactions in cyano-bridged metal complexes are well-understood.<sup>78</sup> In the compounds studied herein, they are expected to be ferromagnetic due to the strict orthogonality of  $t_{2g}$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) and  $e_g$  ( $\text{Ni}^{2+}$ ) orbitals. This is confirmed by the positive  $\theta$  value observed in the paramagnetic region, despite the fact that cyanide bridges deviate considerably from linearity with bonding angles Ni–N–C in the range between 150.3 and 121.2°. The ferromagnetic exchange interactions propagate throughout the bimetallic layer and give rise to magnetic order. The magnetic ordered phase at the vicinity of  $T_C$  is probably a 2D Ising ferromagnet, as pointed out by the presence of a high magnetic anisotropy and the value of the critical exponent  $\beta$  in these layered systems. The bimetallic layers may couple at lower temperatures by very weak interlayer interactions. In most of the cyanide-bridged 2D compounds reported to date, these interactions are negative and an antiferromagnetic ground state results. The weak interlayer exchange interactions can be easily overcome under application of a magnetic field: these compounds are normally metamagnets with a low critical field.<sup>19</sup> In the present case, the interlayer interactions are either negligible or weakly ferromagnetic (the larger interlayer distance of **trans** and **cis** as compared to previously reported compounds may stabilize a ferromagnetic dipolar coupling between layers).<sup>79</sup> In any case, it seems that the slow dynamics of the magnetization in these compounds is associated with both their 2D nature and their uniaxial anisotropy. Below the critical temperature, 2D domains that reproduce approximately the structure of the crystal lattice may form. The domain walls are large and move easily in the bimetallic plane, where significant exchange interactions are present. Out of this plane, however, only very weak interactions exist and the domain walls should be very narrow. Further, this interlamellar space can accumulate structural defects. These two facts hinder the movement of the domain walls in this dimension. This can be the basis of the thermomagnetic irreversibility and slow dynamics in our compounds. The question that arises is about the influence of chirality in this behavior. In principle, the symmetry of the magnetic structure

(78) Verdaguer, M. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1115.

(79) Drillon, M.; Panissod, P. *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, *188*, 93.

should be equal to or lower than the symmetry of the nuclear structure and then chiral. However, because the stereogenic centers are located far from the spin carriers, this influence, if present, should be very small. Neutron diffraction experiments should be carried out to confirm this point. Further investigations on these *single-layer magnets*, including magnetic anisotropy measurements and field-dependent specific heat studies, are currently in progress. The present work illustrates how structural and magnetic dimensionalities can be modulated at will to give rise to interesting and peculiar magnetic properties.

**Acknowledgment.** We thank José M. Martínez-Agudo for his help in the magnetic measurements. This work was supported by the European Commission under Contract No. FP6-515767-2 (MagMaNet NoE). Financial support from the MEC (Spain) (Contract No. MAT2004-03849) and Generalitat Valenciana is also acknowledged.

**Supporting Information Available:** Thermal variation of the  $\chi T$  product for **trans** and first magnetization curve and magnetic hysteresis at 2 K for **cis** (PDF). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

CM0600879



*Capítulo II: Diseño de agentes de contraste para IRM  
basados en complejos metálicos con radicales libres*

## *Capítulo II: Diseño de agentes de contraste para IRM basados en complejos metálicos con radicales libres*

### 1. Introducción

La toma de imágenes por resonancia magnética (IRM) es una técnica de diagnóstico médico que permite obtener imágenes de los tejidos con elevada resolución espacial y contraste. Su ventaja fundamental frente a los otros métodos de radiodiagnóstico reside en el empleo de radiaciones de baja frecuencia, inocuas para el organismo. Esto ha conducido a un empleo creciente de esta técnica en la práctica clínica.

La IRM se basa en la detección de las señales de resonancia magnética nuclear (RMN) de los protones del agua, que poseen un espín nuclear  $I = 1/2$ . La intensidad de las señales varía con la composición del área del cuerpo estudiada (concretamente, con la concentración de protones en la misma y con los tiempos de relajación longitudinal,  $T_1$ , y transversal,  $T_2$ , de dichos protones), de modo que, por ejemplo, difiere de un tejido sano a uno afectado por una patología. El brillo y el contraste de las imágenes de IRM son debidos a las diferentes intensidades de las señales en diferentes vóxeles o áreas del cuerpo. Con frecuencia, el brillo y el contraste que se alcanzan de forma natural (esto es, haciendo uso de las propiedades intrínsecas de los tejidos) son insuficientes. En estos casos es necesario suministrar sustancias exógenas (los llamados agentes de contraste o AC) que modifican los parámetros intrínsecos de los tejidos ( $T_1$  y  $T_2$ ), modificando así el contraste de la imagen.<sup>1-6</sup>

Dependiendo del proceso de relajación que aceleran predominantemente (longitudinal o transversal), los AC pueden clasificarse en positivos (o de tipo  $T_1$ ) y negativos (de tipo  $T_2$ ). Los primeros acortan el tiempo de relajación  $T_1$  de los protones de los tejidos. Esto se traduce en un aumento de la intensidad de las señales de RMN de  $^1\text{H}$  y, por tanto, del brillo

de la imagen (contraste positivo). Suelen ser quelatos paramagnéticos de Gd(III) con ligandos orgánicos de bajo peso molecular. Los agentes negativos, por su parte, acortan  $T_2$ , disminuyendo así la intensidad de las señales de RMN de  $^1\text{H}$  y el brillo de la imagen (contraste negativo). La mayoría se basan en partículas superparamagnéticas de óxido de hierro.<sup>1,4-11</sup>

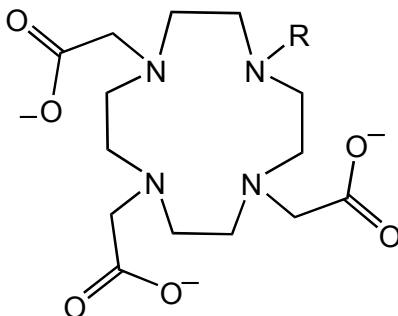
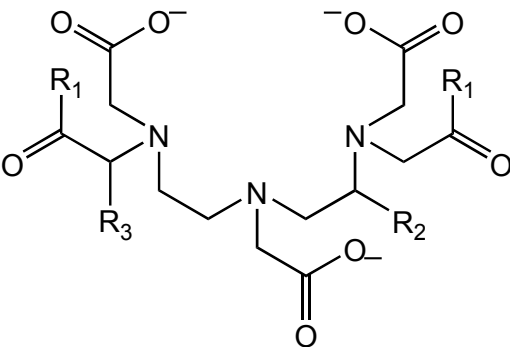
En la práctica clínica, los agentes de tipo  $T_1$  con gadolinio son los más empleados. El ion Gd(III), con un espín electrónico elevado ( $S = 7/2$ ) y un tiempo de relajación electrónica largo, da lugar a una relajación muy eficaz de los protones del agua. Pero, debido a su elevada toxicidad, no puede ser administrado en forma libre (esto es, como el aquo complejo  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ ), sino como parte de complejos de elevada estabilidad de los que no se disocie hasta ser excretado.<sup>1,4,7,8,10</sup> Por lo general, se trata de compuestos con ligandos poliaminopolicarboxilato quelantes tipo DOTA y DTPA (DOTA = ácido 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7,10-tetraacético; DTPA = ácido dietilentriaminopentaacético) (Tabla 2.1.1). Los AC basados en complejos de Gd(III) de uso clínico en la actualidad se hallan resumidos en la Tabla 2.1.1.<sup>4,10</sup> El índice de coordinación de estos compuestos es 9. Una molécula de agua ocupa la novena posición de coordinación y juega un papel fundamental en la relajación de los protones del medio (*ergo* en el contraste de la imagen).

La eficacia de un AC viene dada por la relaxividad  $r_i$ :

$$r_i = \frac{R_i}{c} \quad [1] \quad .$$

$R_i$  es la velocidad de relajación longitudinal ( $i = 1$ ;  $R_1 = T_1^{-1}$ ) o transversal ( $i = 2$ ;  $R_2 = T_2^{-1}$ ) de los protones, y  $c$  es la concentración de la disolución del AC. Por tanto, la relaxividad expresa la habilidad de un agente de contraste para aumentar la velocidad de relajación longitudinal o transversal de los protones del agua.  $r_i$  (y, por consiguiente,  $T_1$  y  $T_2$ ) depende de multitud de parámetros: el espín electrónico del AC, la velocidad de

**Tabla 2.1.1.** Agentes de contraste de uso clínico basados en complejos de Gd(III).

Complejo /nombre genérico	Estructura del ligando
[Gd-DOTA(H <sub>2</sub> O)] <sup>-</sup> /Dotarem®	
[Gd-HP-DO3A(H <sub>2</sub> O)] /ProHance®	R = COO <sup>-</sup> R = CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>
[Gd-BT-DO3A(H <sub>2</sub> O)] /Gadovist®	R = CH(CH <sub>2</sub> OH)CH(OH)CH <sub>2</sub> OH
[Gd-DTPA(H <sub>2</sub> O)] <sup>2-</sup> /Magnevist®	
[Gd-DTPA-BMA(H <sub>2</sub> O)] /Omniscan®	R <sub>1</sub> = O <sup>-</sup> ; R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = H R <sub>1</sub> = NHCH <sub>3</sub> ; R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = H
[Gd-DTPA-BMEA(H <sub>2</sub> O)] /OptiMARK®	R <sub>1</sub> = NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ; R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = H
[Gd-BOPTA(H <sub>2</sub> O)] <sup>2-</sup> /MultiHance®	R <sub>1</sub> = O <sup>-</sup> ; R <sub>2</sub> = H; R <sub>3</sub> = CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
[Gd-EOB-DTPA(H <sub>2</sub> O)] <sup>2-</sup> /Eovist®	R <sub>1</sub> = O <sup>-</sup> ; R <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ; R <sub>3</sub> = H
[MS-325(H <sub>2</sub> O)] <sup>3-</sup> /Vasovist®	R <sub>1</sub> = O <sup>-</sup> ; R <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> OPO <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ; R <sub>3</sub> = H

relajación electrónica, el número de moléculas de agua directamente coordinadas al centro metálico, la velocidad de intercambio de éstas con las moléculas de agua del medio, y la velocidad de reorientación del AC, entre otros.<sup>3,8,10,12,13,53</sup> Estos parámetros deben tenerse

en cuenta a la hora de diseñar agentes de contraste que acorten  $T_1$  y  $T_2$  de manera eficaz. Así, las estrategias para obtener AC de elevada relaxividad van principalmente encaminadas a aumentar el momento magnético electrónico (tal es el caso de las partículas superparamagnéticas de óxido de hierro), coordinar varias moléculas de agua al ion metálico empleando ligandos heptadentados, aumentar la velocidad de intercambio de éstas construyendo entornos de coordinación estéricamente impedidos y, por último, disminuir la velocidad de reorientación del AC aumentando el volumen del mismo o favoreciendo las interacciones intermoleculares.<sup>4,6,8-11</sup>

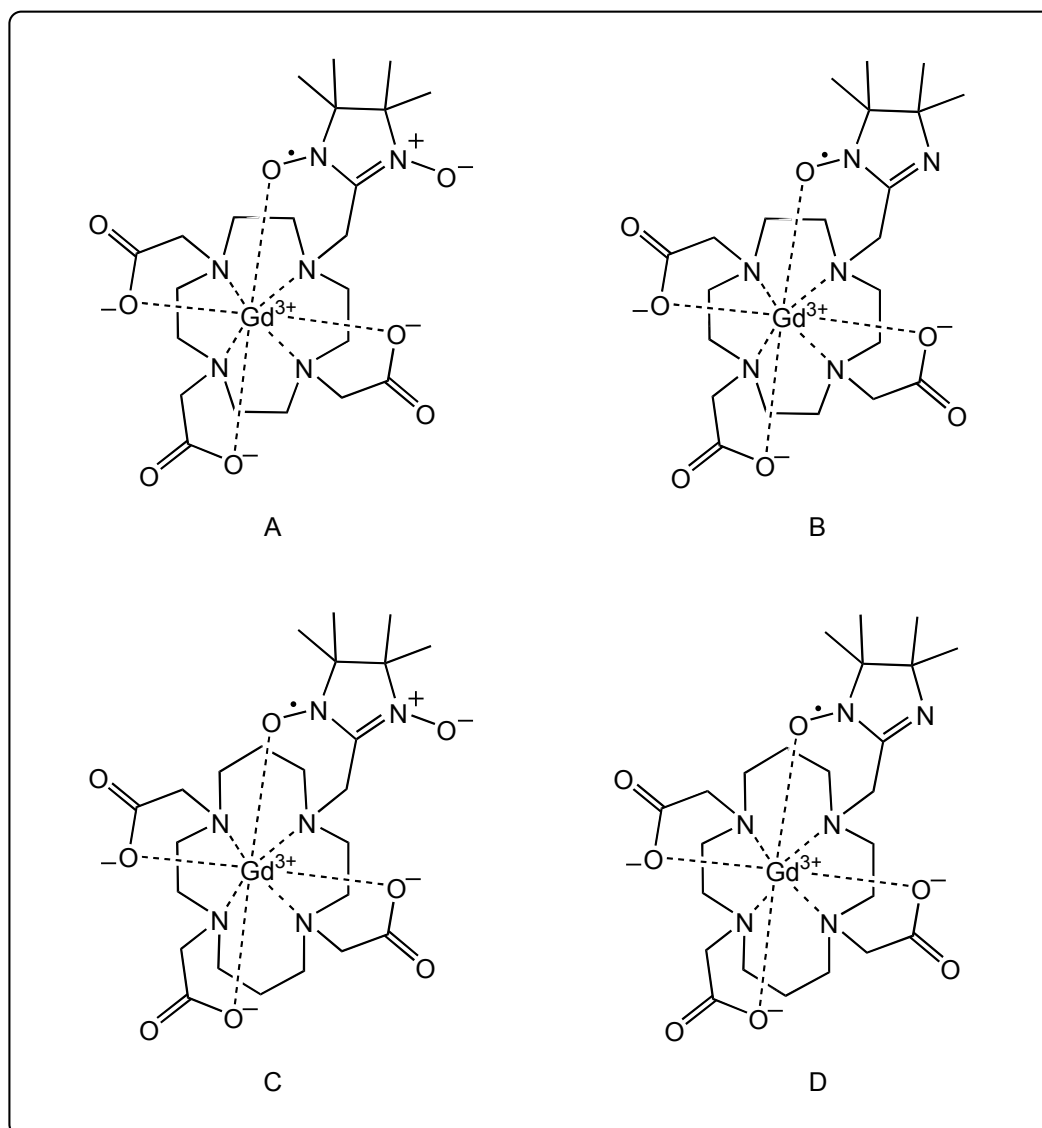
De acuerdo con la teoría, la relaxividad  $r_1$  de un AC paramagnético con una molécula de agua de coordinación podría alcanzar los  $100 \text{ mM}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  (20 MHz). Los AC usados actualmente en la práctica clínica (Tabla 2.1.1) presentan relaxividades entre 4.2 y  $19 \text{ mM}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , cinco veces menor en el mejor de los casos (Vasovist®).<sup>4,10</sup> Este hecho explica la búsqueda constante de nuevos agentes de contraste para IRM.

## 2. Hipótesis de partida y objetivos

- Los agentes de contraste basados en complejos de Gd(III) con ligandos tipo DOTA se hallan entre los más utilizados en la práctica clínica (Tabla 2.1.1). La capacidad quelante de estos ligandos conduce a complejos de elevada estabilidad, requisito indispensable de un AC. Con la finalidad de aumentar la relaxividad de estos sistemas, puede modificarse uno de los brazos del DOTA por un sustituyente R capaz de acelerar la relajación longitudinal de los protones de los tejidos de manera eficaz. Como se vio,  $T_1$  depende, entre otros parámetros, del espín electrónico del sistema. Teniendo esto en cuenta, la utilización de un sustituyente R radicalario (sintón electrónicamente activo) contribuiría a aumentar el momento magnético del complejo de gadolinio y, previsiblemente, la relaxividad.

Los radicales  $\alpha$ -nitronil y  $\alpha$ -imino aminoxilo<sup>14-23,26</sup> son muy conocidos por su elevada persistencia. Debido a su carácter dador, pueden actuar como ligandos en presencia de iones metálicos. Por tanto, la sustitución de uno de los brazos del DOTA por un  $\alpha$ -nitronil o un  $\alpha$ -imino aminoxilo permitiría obtener ligandos octadentados adecuados para complejar el Gd(III), dando lugar a sistemas en los que el espín electrónico del radical ( $S = 1/2$ ) se sumaría al del centro metálico ( $S = 7/2$ ) (Figura 2.2.1, A y B).

- Aunque en mucha menor medida que el DOTA, el TETA (TETA = ácido 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano-1,4,8,11-tetraacético) ha sido también empleado en la síntesis de agentes de contraste positivos.<sup>4,7,8,12</sup> La similitud estructural de ambos ligandos hace pensar en la posibilidad de obtener con relativa facilidad sistemas basados en el TETA análogos a los del DOTA sustituido con un radical  $\alpha$ -nitronil o  $\alpha$ -imino aminoxilo (Figura 2.2.1, C y D).



**Figura 2.2.1.** Complejos tipo DOTA (A, B) y TETA (C, D) sustituidos con sintones radicalarios  $\alpha$ -nitronil (A, C) y  $\alpha$ -imino (B, D) aminoxilo.

- Es posible obtener AC sensibles al  $pH$  que ayuden a visualizar por IRM diferencias regionales en este parámetro. Cabe recordar que partes sanas y partes patológicamente dañadas de un tejido presentan propiedades fisicoquímicas (por ejemplo, el  $pH$ ) distintas.<sup>4,5</sup> Los radicales  $\alpha$ -nitronil y  $\alpha$ -imino aminoxilo son sensibles al  $pH$  del medio. Por tanto, su incorporación a los ligandos DOTA y TETA optimizaría las propiedades de este tipo de agentes de contraste.

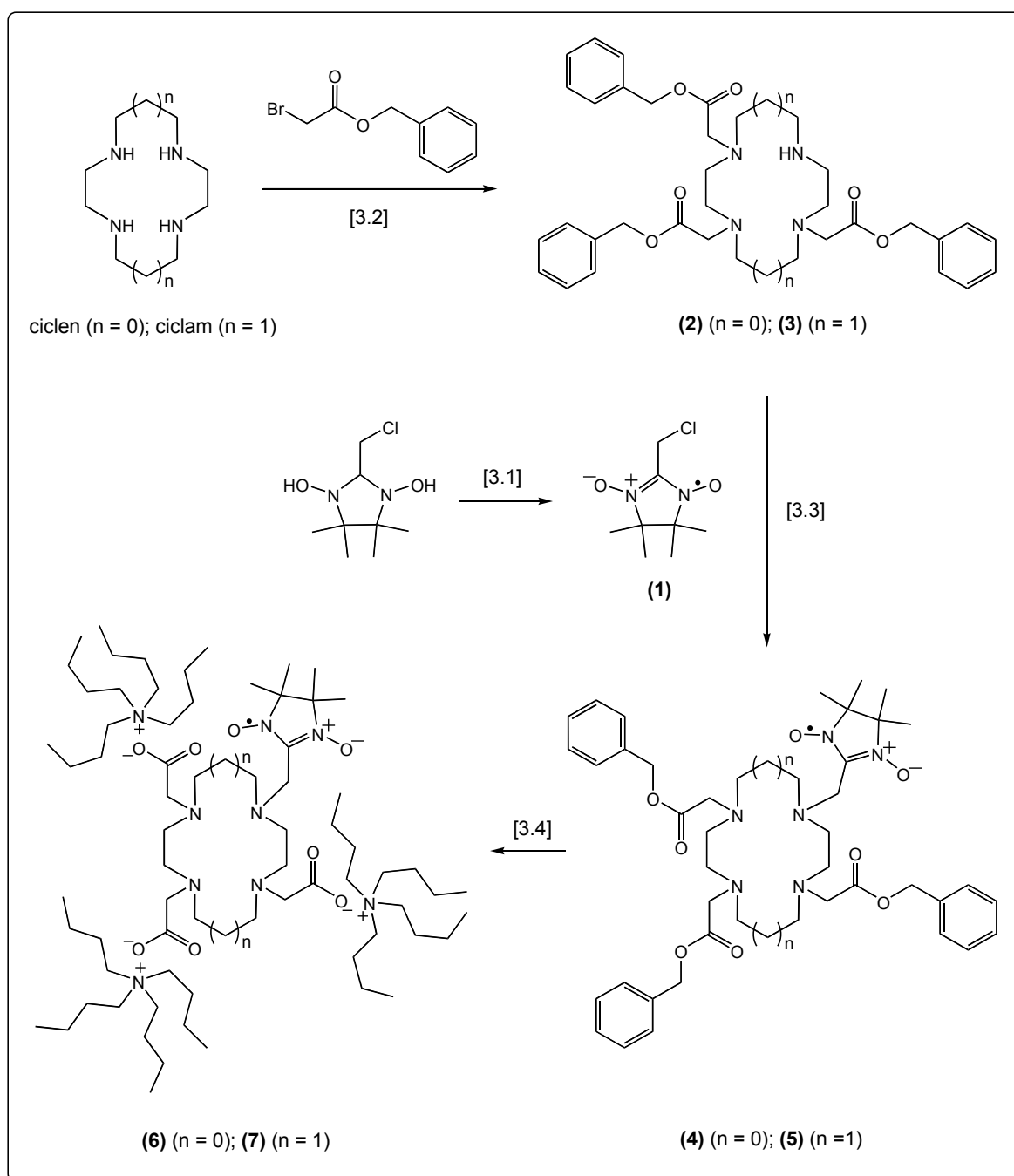
Los **objetivos** de este trabajo han sido:

- La obtención de los complejos de gadolinio de la Figura 2.2.1.
- La caracterización de dichos complejos, incluyendo un estudio relaxométrico preliminar que evalúe su posible utilización como agentes de contraste para IRM.



### 3. Resultados y discusión

En las Figuras 2.3.1 y 2.3.2 aparecen los productos sintetizados y caracterizados en este Capítulo ((1)–(13)). De ellos se hablará detenidamente en los siguientes apartados.



**Figura 2.3.1.** Esquema general de síntesis de los productos (1)–(7) (Apartados 3.1–3.4).

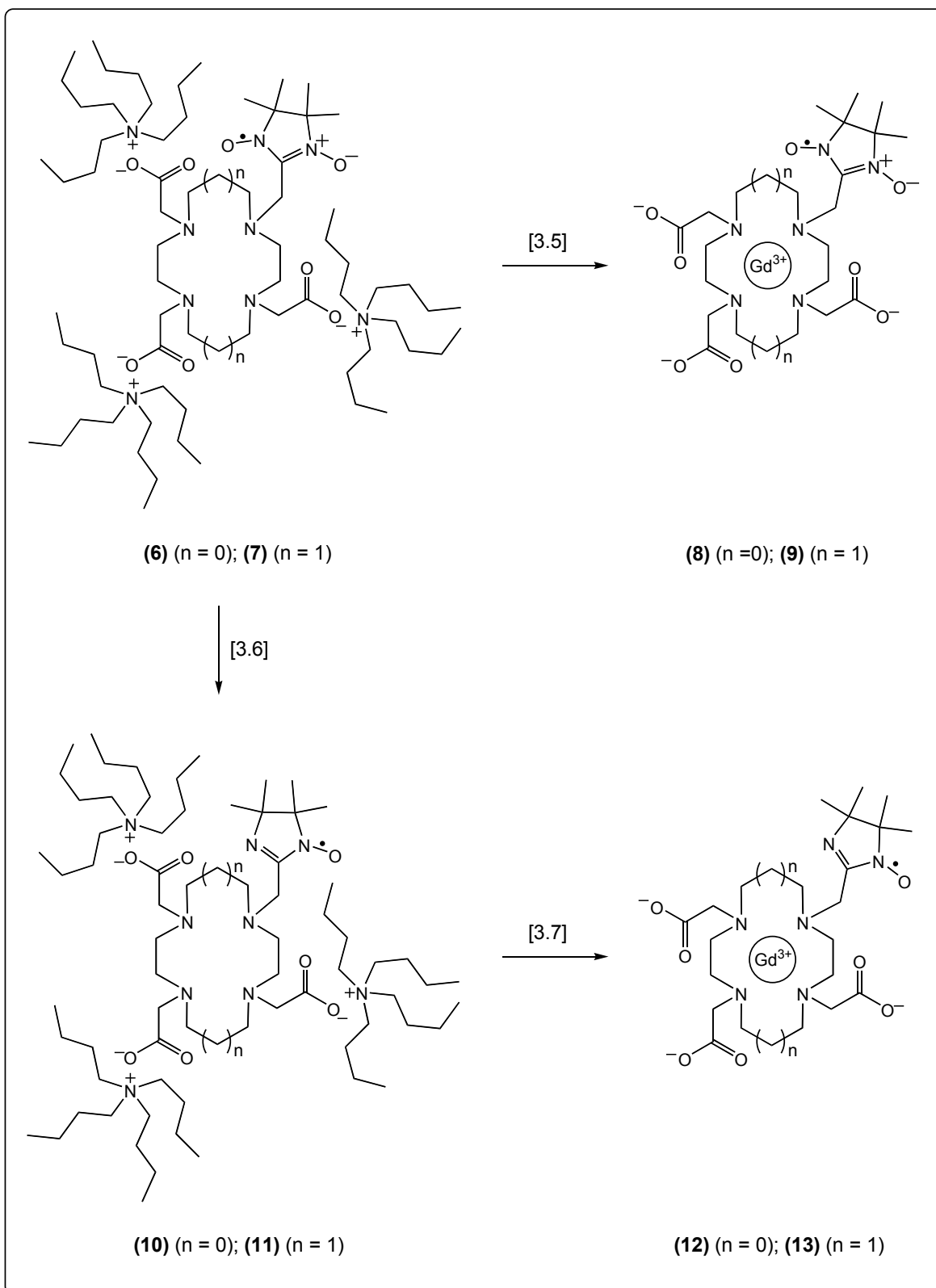
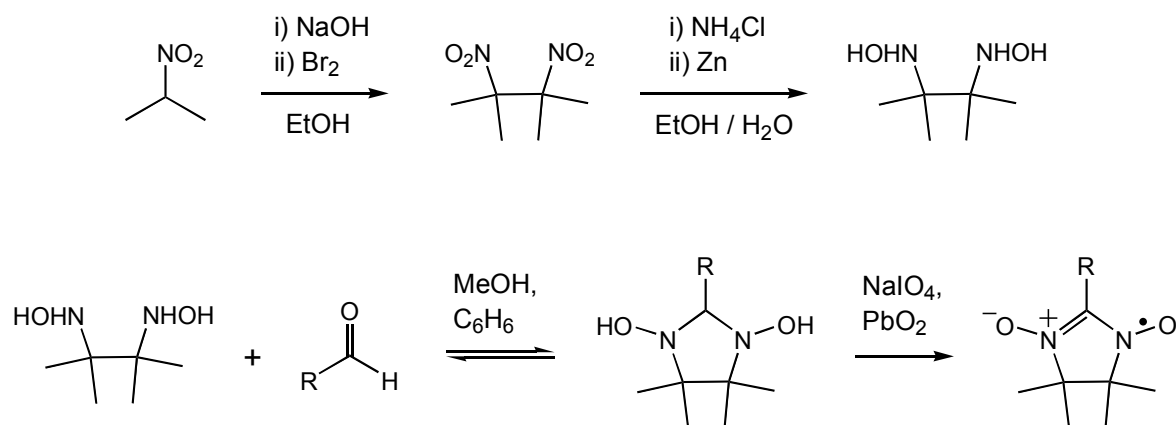


Figura 2.3.2. Esquema general de síntesis de los productos (8)–(13) (Apartados 3.5–3.7).

### 3.1. Obtención del radical $\alpha$ -nitronil aminoxilo (1)

El radical 2-clorometil-4,5-dihidro-4,4,5,5-tetrametil-3-oxido-1*H*-imidazol-1-iloxi (1) se obtuvo mediante el procedimiento general de síntesis de  $\alpha$ -nitronil aminoxilos de Ullman y colaboradores.<sup>14,15,22</sup> Éste parte del 2,3-bis(hidroxilamino)-2,3-dimetilbutano, producto de la reducción del 2,3-dimetil-2,3-dinitrobutano,<sup>24</sup> cuya síntesis a partir del 2-nitropropano es también conocida.<sup>25</sup> En resumen, el 2,3-bis(hidroxilamino)-2,3-dimetilbutano se condensa con un aldehído R-CHO y forma una dihidroxiimidazolidina, que se oxida seguidamente al radical 2-R (o  $\alpha$ -R) sustituido (Figura 2.3.3).



**Figura 2.3.3.** Método general de síntesis de un radical  $\alpha$ -nitronil aminoxilo (R = grupo alquílico o arílico).

Para obtener nuestro radical (R = CH<sub>2</sub>Cl), el 2,3-dimetil-2,3-dinitrobutano se redujo a 2,3-bis(hidroxilamino)-2,3-dimetilbutano, y, sin llegar a aislar éste como un sólido, se condensó *in situ* con cloroacetaldehído, de un modo similar al descrito por Caneschi *et al.* para la síntesis del radical 2-metil sustituido.<sup>26</sup> La condensación se llevó a cabo en metanol a temperatura ambiente. En este medio la dihidroxiimidazolidina es insoluble, lo que favorece el avance de la reacción. Además, al ser un método más suave que el reflujo en benceno, limita la deshidratación del producto a la correspondiente hidroximidazolina (precursor del radical  $\alpha$ -imino aminoxilo; *vide infra*). La 2-clorometil-1,3-dihidroxi-

4,4,5,5-tetrametilimidazolidina es de color blanco, y puede ser almacenada durante varios meses en ausencia de luz y a baja temperatura. Un color amarillento o anaranjado indica deterioro del producto.

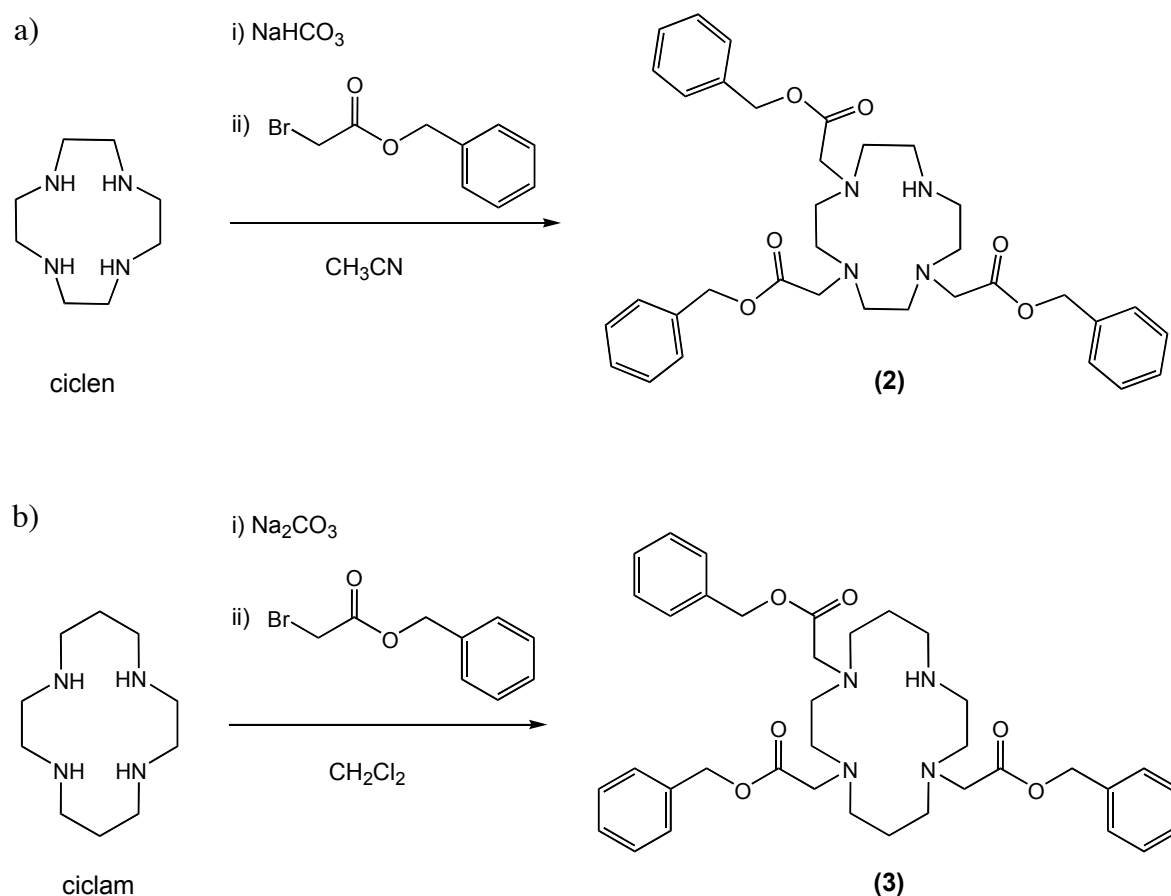
La oxidación de este precursor al radical  $\alpha$ -nitronil aminoxilo se realizó con periodato de sodio, en medio bifásico  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{H}_2\text{O}$ . En estas condiciones la oxidación es rápida, y el paso del radical a la fase orgánica evita la sobreoxidación, siempre y cuando se controle el tiempo de reacción. El radical (**1**) se purifica fácilmente por cromatografía en columna. Es estable en ausencia de luz y a baja temperatura, pero mucho menos estable en condiciones normales.

### 3.2. Obtención de los triésteres (**2**) y (**3**)

Es posible llevar a cabo una trialquilación selectiva de tres de los nitrógenos del ciclen y del ciclam (ciclen = 1,4,7,10-tetraazaciclododecano; ciclam = 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano), sin proteger previamente el cuarto nitrógeno, empleando condiciones muy suaves en las que la reactividad de este último (*ergo* la tetraalquilación) se reduzca.<sup>27-29</sup>

Para obtener el 1,4,7-tris(benzoxycarbonilmetil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano (**2**) se siguió un método consistente en la adición, a baja temperatura, del producto alquilante (bromoacetato de bencilo) al ciclen en medio ligeramente básico, con acetonitrilo como disolvente (Figura 2.3.4 a).

Extrañamente, este método dio bajos rendimientos cuando se aplicó a la síntesis del triéster 1,4,8-tris(benzoxycarbonilmetil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (**3**). Sí funcionó bien la adición del bromoacetato de bencilo al ciclam en medio básico, con diclorometano como disolvente (Figura 2.3.4 b). El diclorometano es un disolvente más apolar que el acetonitrilo. Esto ralentiza el ataque nucleofílico de las aminas sobre el bromoacetato, aumenta el tiempo de reacción, y hace necesario el empleo de una base algo más fuerte.



**Figura 2.3.4.** Síntesis de los triésteres (2) (a) y (3) (b) a partir de ciclen y ciclam, respectivamente.

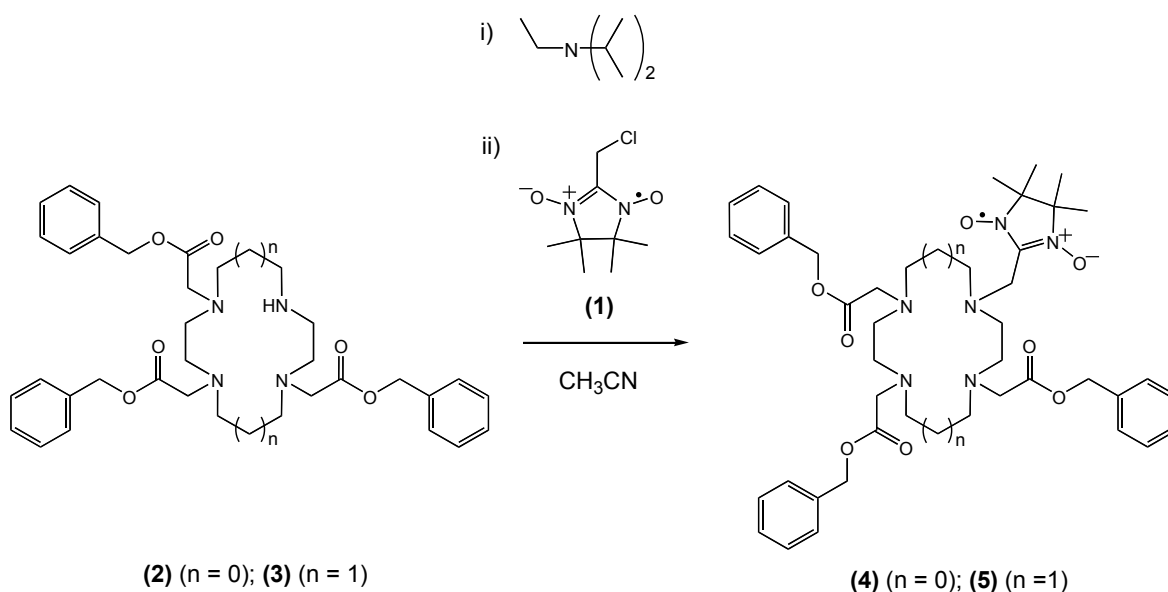
La síntesis de ésteres bencílicos, visibles en el ultravioleta, permite seguir las reacciones y la purificación en columna mediante cromatografía de capa fina (*thin layer chromatography* o TLC). La síntesis de los ésteres etílicos que se intentó en un principio dificultaba estas reacciones y las sucesivas porque el grupo etilo, a diferencia del bencilo, no emite en el ultravioleta, y el revelado de las placas de cromatografía con ninhidrina, un reactivo típico para la detección de aminas, era poco claro.

Debe tenerse en cuenta que las poliaminas son compuestos muy polares. Por ello, la purificación en columna debe efectuarse en sílice básica o alúmina. En sílice eluyen muy lentamente. Los triésteres (2) y (3) puros se aislaron como aceites, algo habitual en este tipo de aminas. Debido a la simetría del ciclen y del ciclam, los productos de trialquilación

no exhiben isomería estructural. **(2)** y **(3)** son perfectamente estables a temperatura ambiente, y presentan el olor afrutado característico de los ésteres. El producto de tetraalquilación fue, en ambos casos, minoritario.

### 3.3. Alquilación con el radical $\alpha$ -nitronil aminoxilo. Obtención de **(4)** y **(5)**

Los compuestos 1,4,7-tris(benzoxicarbonilmetil)-10-(4,5-dihidro-4,4,5,5-tetrametil-3-oxido-1*H*-imidazol-1-iloxi-2-metil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano **(4)** y 1,4,8-tris(benzoxicarbonilmetil)-11-(4,5-dihidro-4,4,5,5-tetrametil-3-oxido-1*H*-imidazol-1-iloxi-2-metil)-1,4,8,11-tetraazaciclodecane **(5)** se prepararon mediante alquilación de los triésteres **(2)** y **(3)**, respectivamente, con el radical **(1)** (Figura 2.3.5).



**Figura 2.3.5.** Obtención de los triésteres **(4)** y **(5)**, sustituidos con un radical  $\alpha$ -nitronil aminoxilo, a partir de los triésteres **(2)** y **(3)**, respectivamente.

Habitualmente, este tipo de sustituciones nucleofílicas se llevan a cabo en acetonitrilo (medio polar aprótico), con carbonato sódico o potásico como base, y calentando ligeramente ( $\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ ).<sup>22,29-31</sup> En nuestro caso, sin embargo, la reacción funcionó mejor a

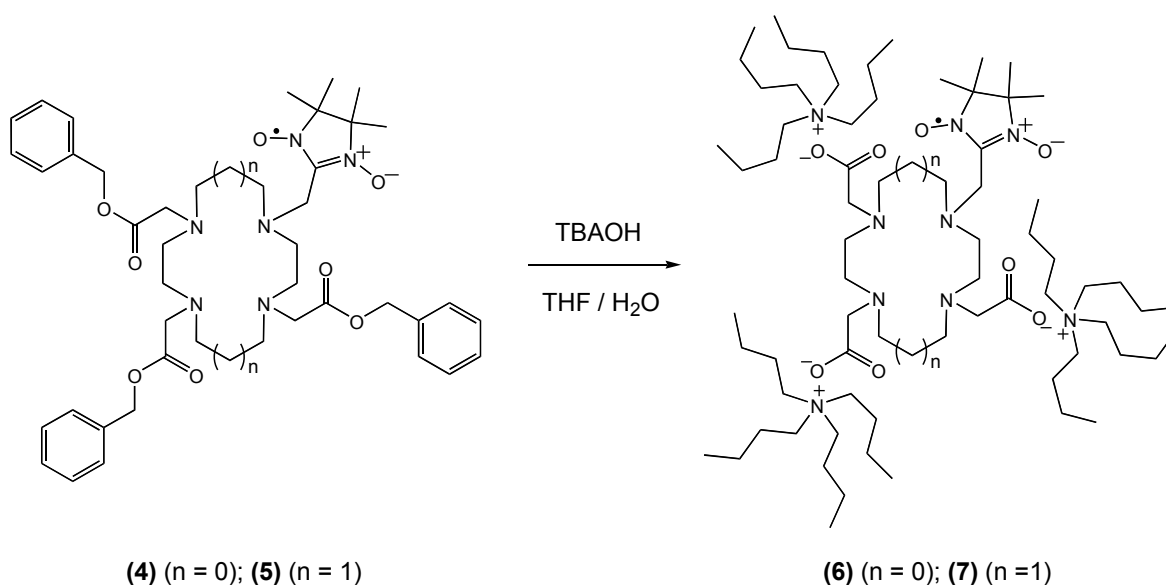
temperatura ambiente, empleando la N-etildiisopropilamina como base. Con esta base la alquilación es regioespecífica, a diferencia de lo que ocurre con la trietilamina o la tributilamina, aminas estéricamente menos impedidas que atacan nucleofílicamente a **(1)** y dan lugar a sales de amonio radicalarias.<sup>37</sup> Por otra parte, en la mayoría de sustituciones nucleofílicas sobre el radical **(1)** de la bibliografía se han empleado cantidades catalíticas de ioduro potásico.<sup>22,30-36</sup> Éste permite el intercambio *in situ* del grupo saliente cloro por el yodo, mejor nucleóforo, y aumenta así la velocidad de las alquilaciones. En nuestro caso, el uso de KI no produjo cambios apreciables.

Mientras que el radical **(1)** es morado en medio orgánico, los productos **(4)** y **(5)** presentan el color rosa característico de los 2-aminometil nitronil aminoxilos.<sup>22</sup> Un cambio de color del morado al rosa en el medio de reacción pone de manifiesto, por tanto, el avance de las alquilaciones. Curiosamente, el tiempo de reacción fue mayor para **(5)** (44–48 h) que para **(4)** (18–24 h), y el rendimiento fue mucho menor en el primer caso (30 %) que en el segundo (65 %). El motivo de esto podría ser la mayor flexibilidad conformacional del derivado del ciclám **(3)** (con un ciclo de catorce miembros, frente a los doce de **(2)**, derivado del ciclen), que podría causar impedimento estérico en la reacción de sustitución. La purificación de **(4)** y **(5)** mediante cromatografía en columna es complicada, debido a la presencia de productos secundarios con retenciones muy similares. Una vez aislados, los compuestos son bastante estables a baja temperatura y en ausencia de luz.

Por último, señalar que no se sustituyeron con **(1)** los triácidos carboxílicos directamente, sino los triésteres **(2)** y **(3)**, por una posible descomposición del radical nitronil aminoxilo en medio ácido<sup>22</sup> y por las dificultades que entrañaría la purificación en columna de unos productos (los triácidos sustituidos con el radical) tan polares.

### 3.4. Hidrólisis básica. Obtención de las sales (6) y (7)

Las sales 10-(4,5-dihidro-4,4,5,5-tetrametil-3-oxido-1*H*-imidazol-1-iloxi-2-metil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7-trisacetato de tetrabutilamonio (6) y 11-(4,5-dihidro-4,4,5,5-tetrametil-3-oxido-1*H*-imidazol-1-iloxi-2-metil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano-1,4,8-trisacetato de tetrabutilamonio (7) se obtuvieron mediante hidrólisis de los triésteres (4) y (5), respectivamente, con hidróxido de tetrabutilamonio (Figura 2.3.6).



**Figura 2.3.6.** Hidrólisis básica de los triésteres (4) y (5) para obtener las sales de tetrabutilamonio (6) y (7), respectivamente.

La hidrólisis de los grupos éster es necesaria de cara a la complejación del gadolinio(III). Se descartó la hidrólisis ácida porque, como ya se comentó, los radicales  $\alpha$ -nitronil aminoxilo son potencialmente inestables en medio ácido. La hidrólisis básica con hidróxido de tetrabutilamonio se sigue fácilmente por TLC, ya que las sales (6) y (7), a diferencia de los precursores (4) y (5), son compuestos iónicos que no migran en sílice. Es necesario emplear TBAOH acuoso en esta reacción. El TBAOH metanólico provoca descomposición del radical, debido probablemente al carácter reductor del CH<sub>3</sub>OH. Aun



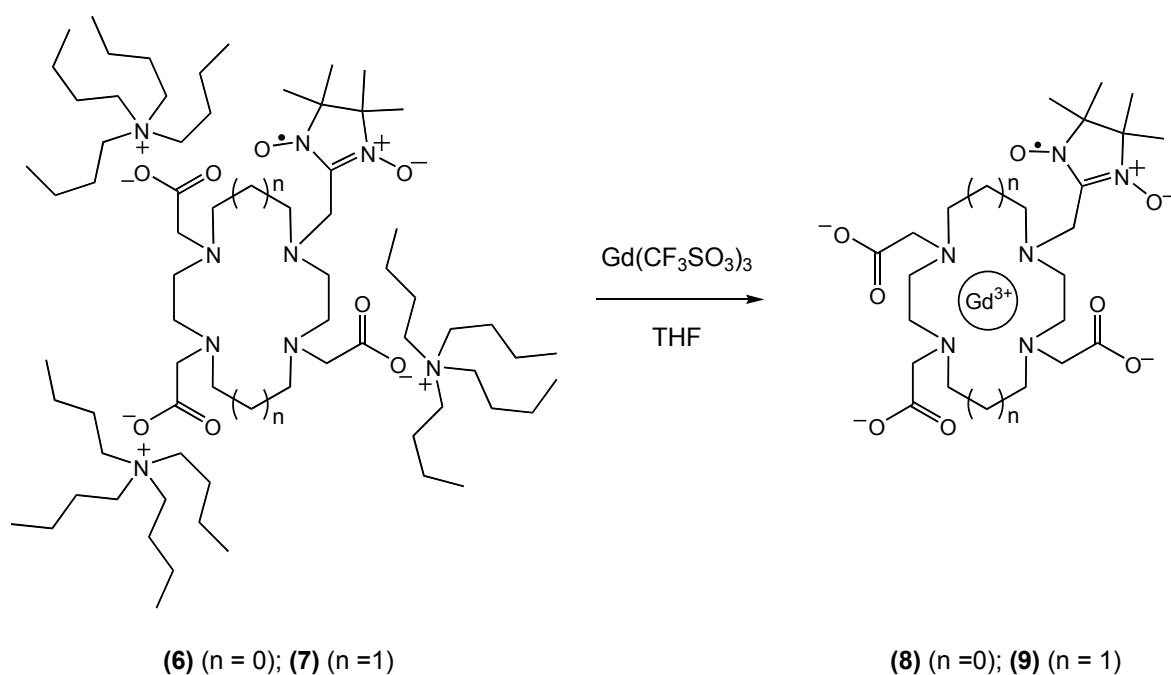
en medio THF / H<sub>2</sub>O, la concentración de las disoluciones de (6) y (7) es bastante crítica y puede producir, asimismo, descomposición del radical. Las sales de tetrabutylamonio son muy poco estables, incluso a bajas temperaturas y en ausencia de luz. De modo que, una vez aisladas, conviene realizar la complejación del gadolinio (*vide infra*) en la mayor brevedad posible.

La ventaja de las sales de tetrabutylamonio respecto a las sales inorgánicas (por ejemplo, las de potasio, que se obtienen por hidrólisis de los triésteres (4) y (5) con KOH en medio EtOH / H<sub>2</sub>O) es su solubilidad en disolventes orgánicos. En medio orgánico los complejos de gadolinio precipitan, mientras que en agua (único disolvente posible para las sales potásicas) son solubles y, por ello, difíciles de aislar.

### 3.5. Obtención de los complejos de gadolinio(III) (8) y (9)

Los complejos 10-(4,5-dihidro-4,4,5,5-tetrametil-3-oxido-1*H*-imidazol-1-iloxi-2-metil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7-trisacetato de gadolinio(III) (8) y 11-(4,5-dihidro-4,4,5,5-tetrametil-3-oxido-1*H*-imidazol-1-iloxi-2-metil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano-1,4,8-trisacetato de gadolinio(III) (9) se obtuvieron por reacción de las sales (6) y (7), respectivamente, con triflato (trifluorometanosulfonato) de gadolinio(III) en ligero defecto, empleando THF como disolvente y calentando a 40 °C (Figura 2.3.7). Previamente a la adición del gadolinio, se comprobó que el *pH* del medio fuera adecuado para la complejación (entre 6 y 7, aproximadamente). (8) y (9) son insolubles en THF. Su precipitación hace que los tiempos de reacción sean cortos. A medida que se produce la complejación, la disolución pierde el color rosa intenso de las sales de tetrabutylamonio. Es importante controlar la temperatura para evitar la descomposición del radical.

Los complejos (8) y (9) son sólidos muy higroscópicos que, no obstante, pueden conservarse durante varios meses en ausencia de luz y de humedad.



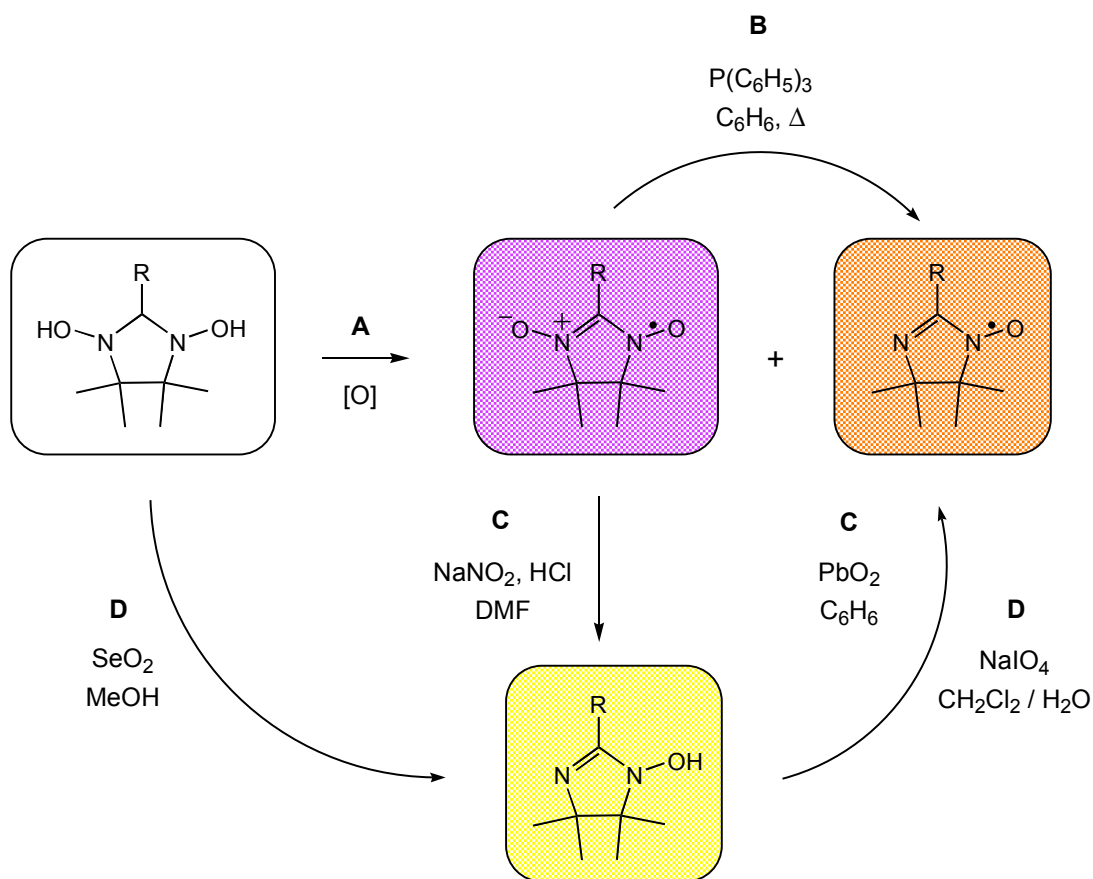
**Figura 2.3.7.** Reacción de los ligandos (6) y (7) con  $Gd^{3+}$  para dar los complejos (8) y (9), respectivamente.

### 3.6. Reducción del radical $\alpha$ -nitronil aminoxilo a $\alpha$ -imino aminoxilo. Obtención de las sales (10) y (11)

Los radicales  $\alpha$ -imino aminoxilo se obtuvieron por primera vez como subproductos de la síntesis de los radicales  $\alpha$ -nitronil aminoxilos de Ullman y colaboradores, durante la oxidación de las imidazolidinas (Figura 2.3.8 A).<sup>21</sup> Los detalles de esta reacción se comentaron en el Apartado 3.1.

Posteriormente, con el fin de mejorar los rendimientos, se desarrollaron métodos específicos de síntesis de  $\alpha$ -imino aminoxilos. Uno de ellos consiste en la desoxigenación del radical  $\alpha$ -nitronil aminoxilo con trifenilfosfina en benceno a reflujo (Figura 2.3.8 B).<sup>21</sup> Otra vía es la oxidación del precursor imidazolina, obtenido por desoxigenación del radical  $\alpha$ -nitronil aminoxilo con nitrito sódico, en medio ácido y DMF como disolvente (Figura 2.3.8 C),<sup>21</sup> o por deshidratación de la imidazolidina en metanol, con una cantidad catalítica

de dióxido de selenio (Figura 2.3.8 D).<sup>30,43</sup> Otros métodos, menos generales, son la desoxigenación de los nitronil aminoxilos con derivados de ácido activos o el simple calentamiento de los nitronil aminoxilos.<sup>21</sup>

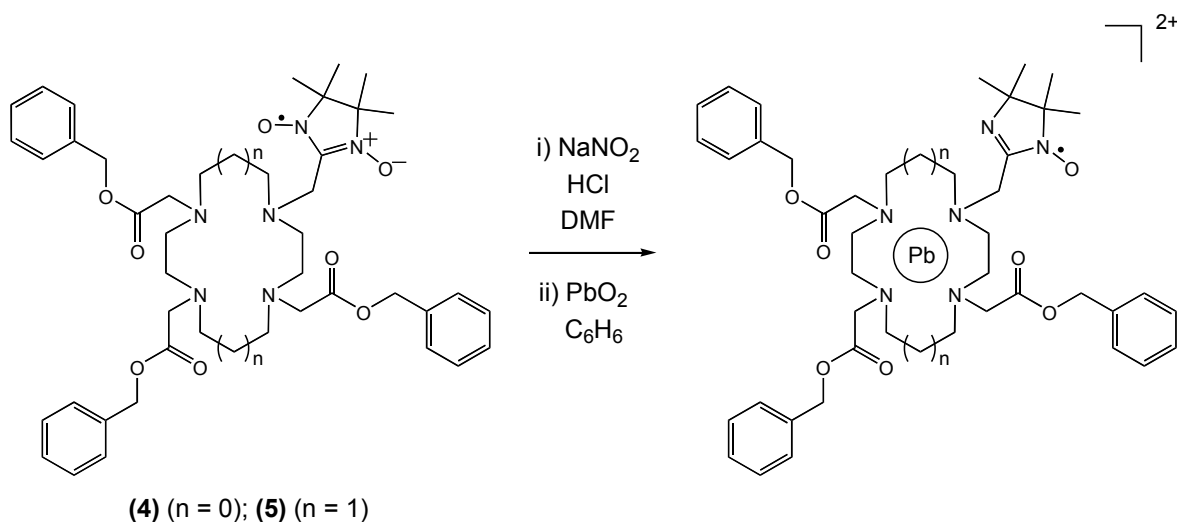


**Figura 2.3.8.** Algunos métodos de obtención de los radicales  $\alpha$ -imino aminoxilo.

En nuestro caso, las vías B y C permitirían emplear como precursores algunos de los productos ya sintetizados (los triésteres (4) y (5), o las sales (6) y (7)), lo que ahorraría mucho esfuerzo sintético.

La desoxigenación de los radicales nitronil aminoxilo de (4) y (5) con nitrito sódico y ácido clorhídrico en DMF, y la posterior oxidación de la hidroxiimidazolina con óxido de plomo en benceno (vía C), dio lugar a los triésteres sustituidos con el radical imino aminoxilo, en efecto. Estos triésteres, sin embargo, forman complejos muy estables con el plomo(II) (Figura 2.3.9), detectables por espectrometría de masas electrospray. La

aplicación del mismo método a las sales **(6)** y **(7)** daría lugar, previsiblemente, a complejos de  $\text{Pb}^{2+}$  aún más estables que los anteriores. Por todo ello, esta vía se acabó descartando de cara a la complejación de gadolinio(III).

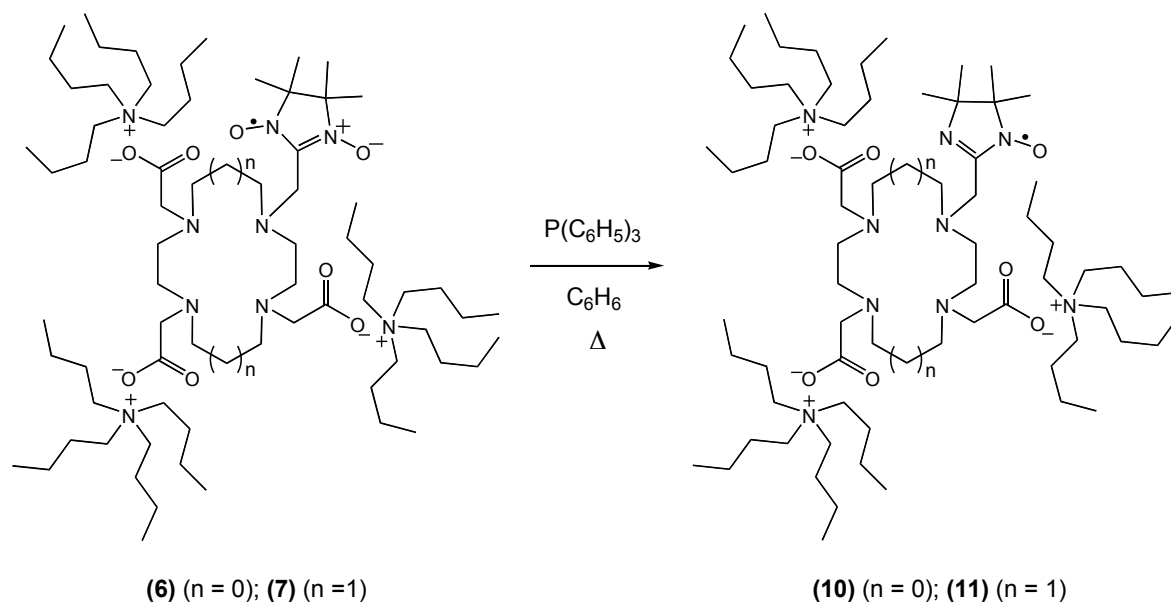


**Figura 2.3.9.** Desoxigenación del radical nitronil aminoxilo de los triésteres **(4)** y **(5)** y posterior oxidación al imino aminoxilo con óxido de plomo. El triéster resultante compleja al plomo(II).

El tratamiento de las sales **(6)** y **(7)** con trifenilfosfina en benceno a reflujo (vía B) sí funcionó conforme a lo deseado. Dio lugar a los productos 10-(4,5-dihidro-4,4,5,5-tetrametil-1*H*-imidazol-1-iloxi-2-metil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7-trisacetato de tetrabutilamonio **(10)** y 11-(4,5-dihidro-4,4,5,5-tetrametil-1*H*-imidazol-1-iloxi-2-metil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano-1,4,8-trisacetato de tetrabutilamonio **(11)** (Figura 2.3.10).

Este método de síntesis se aplicó directamente a las sales **(6)** y **(7)**, y no a los triésteres precursores **(4)** y **(5)**, para que las reacciones con el radical imino aminoxilo fueran las menos posibles. Algunos imino aminoxilos se reducen espontáneamente a hidroximidazolinas, lo que los hace mucho menos estables que los nitronil aminoxilos. **(10)** y **(11)**, de hecho, se reducen al aire con relativa rapidez, y son aún menos estables que las sales análogas con el radical nitronil aminoxilo, **(6)** y **(7)**. Debido a su baja estabilidad

(incluso a bajas temperaturas y en ausencia de luz), conviene realizar la complejación del gadolinio(III) inmediatamente después de aislarlos.

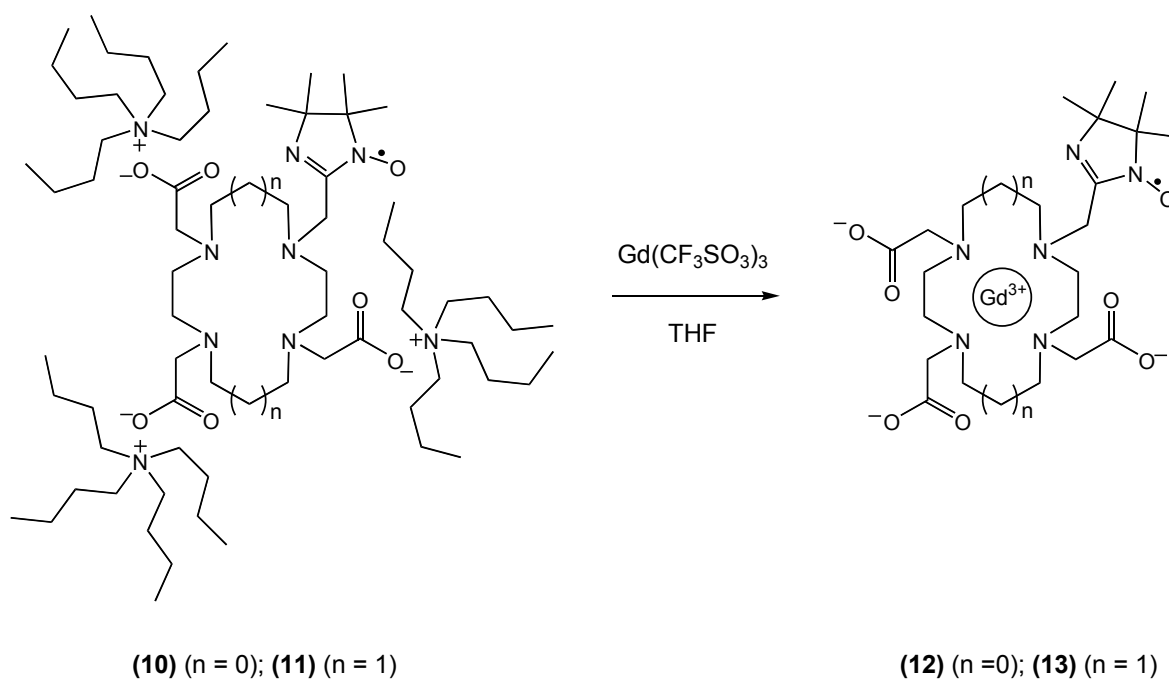


**Figura 2.3.10.** Desoxigenación del radical nitronil aminoxilo de los precursores (6) y (7) para obtener las sales (10) y (11), sustituidas con un radical imino aminoxilo.

### 3.7. Obtención de los complejos de gadolinio(III) (12) y (13)

Los compuestos 10-(4,5-dihidro-4,4,5,5-tetrametil-1*H*-imidazol-1-iloxi-2-metil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7-trisacetato de gadolinio(III) (12) y 11-(4,5-dihidro-4,4,5,5-tetrametil-1*H*-imidazol-1-iloxi-2-metil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano-1,4,8-trisacetato de gadolinio(III) (13) se obtuvieron a partir de los ligandos (10) y (11), respectivamente, por un método de síntesis análogo al de los complejos (8) y (9) (Figura 2.3.11).

(12) y (13) son sólidos muy higroscópicos que, al igual que (8) y (9), deben conservarse en un ambiente seco y oscuro. Aun así, sufren reducción espontánea a las correspondientes hidroximidazolininas con bastante rapidez.



**Figura 2.3.11.** Reacción de los ligandos (10) y (11) con Gd<sup>3+</sup> para dar los complejos (12) y (13), respectivamente.

### 3.8. Espectroscopia IR

Los espectros de infrarrojo de los radicales nitronil aminoxilo presentan siempre dos bandas de absorción características, una a 1130–1145 cm<sup>-1</sup> y otra a 1350–1375 cm<sup>-1</sup>, correspondientes, respectivamente, a las elongaciones simétrica y antisimétrica de los dos enlaces N–O.<sup>22</sup> Ambas se observan en el radical 2-clorometil sustituido (1) (Tabla 2.3.1).

En los derivados de ciclen y de ciclam sintetizados, las bandas de los grupos COO y NO merecen especial atención (Tabla 2.3.2). Los compuestos (2)–(5) exhiben señales intensas en las regiones de vibración del enlace sencillo C–O ( $\nu_{C-O} = 1050\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ ) y del grupo carbonilo ( $\nu_{C=O} = 1700\text{--}1780\text{ cm}^{-1}$ ), de acuerdo con lo esperado para los ésteres. Los demás productos [(6)–(13)], por su parte, presentan las bandas de elongación simétrica y antisimétrica de los grupos carboxilato, COO<sup>-</sup> ( $\nu_{OCO}^s = 1350\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{OCO}^a = 1540\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>38</sup>

**Tabla 2.3.1.** Principales bandas de IR (en KBr) del radical (**1**) (s: simétrica; a: antisimétrica).

Producto	$\nu_{\text{N-O}}^{\text{s}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{\text{N-O}}^{\text{a}}$ (cm <sup>-1</sup> )
<b>1</b>	1138	1374

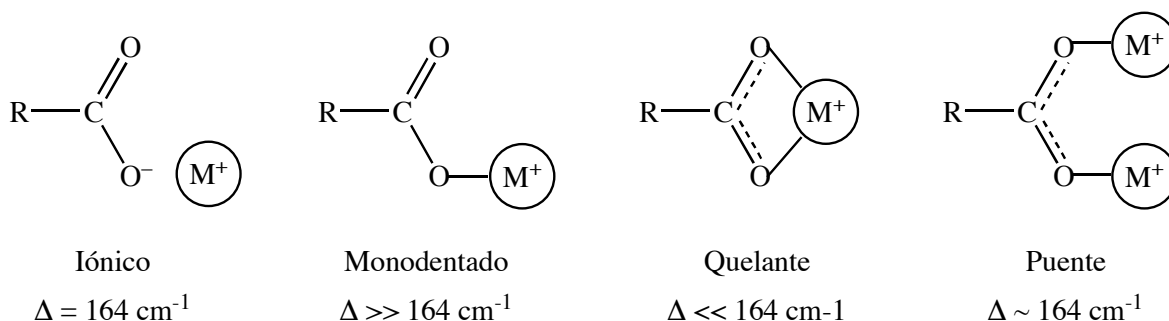
**Tabla 2.3.2.** Principales bandas de IR (en KBr) de los compuestos sintetizados [*a*) derivados del ciclen; *b*) derivados del ciclam; *c*)  $\nu_{\text{C-O}}$ ; *d*)  $\nu_{\text{C=O}}$ ; *e*)  $\nu_{\text{OCO}}^{\text{s}}$ ; *f*)  $\nu_{\text{OCO}}^{\text{a}}$ ; *g*) enmascarada].

Producto <sup>a</sup>	$\nu_{\text{COO}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{\text{N-O}}^{\text{a}}$ (cm <sup>-1</sup> )	Producto <sup>b</sup>	$\nu_{\text{COO}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{\text{N-O}}^{\text{a}}$ (cm <sup>-1</sup> )
<b>2</b>	1195 <sup>c</sup> / 1737 <sup>d</sup>		<b>3</b>	1189 <sup>c</sup> / 1737 <sup>d</sup>	
<b>4</b>	1194 <sup>c</sup> / 1737 <sup>d</sup>	1374	<b>5</b>	1168 <sup>c</sup> / 1737 <sup>d</sup>	1373
<b>6</b>	1409 <sup>e</sup> / 1588 <sup>f</sup>	g	<b>7</b>	1404 <sup>e</sup> / 1588 <sup>f</sup>	g
<b>8</b>	1404 <sup>e</sup> / 1598 <sup>f</sup>	g	<b>9</b>	1414 <sup>e</sup> / 1604 <sup>f</sup>	g
<b>10</b>	1409 <sup>e</sup> / 1588 <sup>f</sup>	g	<b>11</b>	1404 <sup>e</sup> / 1588 <sup>f</sup>	g
<b>12</b>	1410 <sup>e</sup> / 1599 <sup>f</sup>	g	<b>13</b>	1404 <sup>e</sup> / 1594 <sup>f</sup>	g

La separación entre las vibraciones antisimétrica y simétrica de un grupo carboxilato,  $\Delta$  ( $\Delta = \nu_{\text{OCO}}^{\text{a}} - \nu_{\text{OCO}}^{\text{s}}$ ), proporciona información sobre el modo de coordinación del mismo.<sup>39,40</sup> Mientras que para un carboxilato iónico (*i.e.* no coordinante) se espera un valor de  $\Delta$  de 164 cm<sup>-1</sup>, un carboxilato monodentado da lugar a una  $\Delta \gg 164$  cm<sup>-1</sup>, un carboxilato bidentado quelante a una  $\Delta \ll 164$  cm<sup>-1</sup>, y un carboxilato bidentado puente a una  $\Delta \sim 164$  cm<sup>-1</sup> (Figura 2.3.12).

En nuestro caso, los ligandos (**6**), (**7**), (**10**) y (**11**) presentan valores de  $\Delta$  (179 y 184 cm<sup>-1</sup>; Tabla 2.3.3) que difieren del esperado para los carboxilatos iónicos y sugieren, curiosamente, un modo de coordinación bidentado puente. La ausencia de cationes metálicos en estas sales de tetrabutilamonio hace pensar en una posible polimerización vía

los grupos carboxilato, o en la formación de enlaces de hidrógeno entre las funciones COO y moléculas de agua provenientes de la hidrólisis.



**Figura 2.3.12.** Desdoblamiento  $\Delta$  esperado para los diferentes tipos de carboxilato.

En los complejos de gadolinio (**8**), (**9**), (**12**) y (**13**),  $\Delta = 189\text{--}194 \text{ cm}^{-1}$  (Tabla 2.3.3). Estos valores son algo superiores a los de los ligandos precursores, lo que podría atribuirse a un modo de coordinación monodentado de los carboxilatos que daría lugar a complejos discretos de  $\text{Gd}^{3+}$ .

**Tabla 2.3.3.** Diferencia entre  $\nu^{\text{a}}_{\text{OCO}}$  y  $\nu^{\text{s}}_{\text{OCO}}$  ( $\Delta$ ) para los compuestos (**6**)–(**13**) [*a*) derivados del ciclen; *b*) derivados del ciclam].

	Producto <sup>a</sup>	$\Delta$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Producto <sup>b</sup>	$\Delta$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Sales de TBA	<b>6</b>	179	<b>7</b>	184
	<b>10</b>	179	<b>11</b>	184
Complejos de $\text{Gd}^{3+}$	<b>8</b>	194	<b>9</b>	190
	<b>12</b>	189	<b>13</b>	190

La sustitución de un compuesto con un radical nitronil aminoxilo suele confirmarse por la aparición de una señal en torno a  $1350\text{--}1375 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la elongación antisimétrica de los grupos NO. Esta banda se observa claramente en los triésteres (**4**) y (**5**), pero no en el resto de compuestos alquilados con el radical nitronil aminoxilo [(**6**)–(**9**)]



(Tabla 2.3.2), porque la banda de elongación simétrica del carboxilato se solapa con la de los nitroxilos (ya que  $\nu^s_{\text{OCO}} = 1350\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ ). La elongación simétrica de los grupos NO no se observa en ningún caso. Por todo ello, no es posible deducir el modo de coordinación del radical en los complejos de  $\text{Gd}^{3+}$  (**8**) y (**9**) por el desplazamiento de las bandas de los nitroxilos (esto es, postular si el radical se encuentra libre o si coordina al centro metálico a través de un átomo de oxígeno).

Por su parte, los radicales imino aminoxilo presentan siempre dos bandas características en el infrarrojo: la de elongación del grupo NO, a  $1365\text{--}1378\text{ cm}^{-1}$ , y la de elongación del enlace C=N, en torno a  $1500\text{--}1685\text{ cm}^{-1}$ .<sup>21</sup> En nuestros compuestos sustituidos con el radical imino aminoxilo ((**10**)–(**13**)), las bandas anteriores se hallan enmascaradas por las de los carboxilatos, ya que  $\nu^s_{\text{OCO}} = 1350\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu^a_{\text{OCO}} = 1540\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$  (Tabla 2.3.2). Por tanto, no es posible extraer información sobre el modo de coordinación del radical en los complejos de  $\text{Gd}^{3+}$  (**12**) y (**13**) (esto es, deducir si se encuentra libre o si coordina al centro metálico a través del átomo de oxígeno) a partir de los espectros de infrarrojo.

### 3.9. Absorción electrónica

Los espectros de absorción electrónica de los radicales nitronil aminoxilo se caracterizan normalmente por cuatro bandas en el UV-vis. Las dos más energéticas (235–350 nm) corresponden a transiciones entre orbitales enlazantes  $\pi$  y el orbital molecular semiocupado o SOMO, de tipo  $\pi^*$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ). Son muy intensas, debido a la simetría de los estados fundamental y excitado. Las dos bandas menos energéticas (530–670 nm), más débiles que las primeras, se deben a transiciones entre los orbitales no enlazantes de los átomos de oxígeno y el orbital SOMO ( $n \rightarrow \pi^*$ ). Son las responsables del color (entre rosa y azul intenso) de estos radicales.<sup>22,41</sup> Todas las señales sufren un desplazamiento hipsocrómico en disolventes polares. Los máximos de absorción ( $\lambda_{\text{max}}$ ) y

los coeficientes de absorción molar ( $\epsilon$ ) de las transiciones del radical 2-clorometil sustituido (**1**) en diferentes disolventes figuran en la Tabla 2.3.4. Se han omitido las transiciones que dan lugar a hombros en el espectro (*vide* Parte Experimental).

**Tabla 2.3.4.** Características de absorción en el UV-vis del radical (**1**) [*a*)  $\pi \rightarrow \pi^*$ ; *b*)  $n \rightarrow \pi^*$ ].

Producto	$\lambda_{\max}$ (nm) ( $\epsilon$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ ))
<b>1</b>	320 (24000) <sup>a</sup> / 527 (1400) <sup>b</sup> (agua)
	333 <sup>a</sup> / 552 <sup>b</sup> (acetónitrilo)
	337 (18200) <sup>a</sup> / 550 (500) <sup>b</sup> (hexano) <sup>22</sup>

**Tabla 2.3.5.** Principales bandas de UV-vis de los compuestos sintetizados [*a*) derivados del ciclen; *b*) derivados del ciclam; *c*) en  $CH_3CN$ ; *d*) en EtOH; *e*) banda B del fenilo; *f*)  $\pi \rightarrow \pi^*$  del nitronil aminoxilo; *g*)  $n \rightarrow \pi^*$  del nitronil aminoxilo; *h*)  $\pi \rightarrow \pi^*$  del imino aminoxilo; *i*)  $n \rightarrow \pi^*$  del imino aminoxilo].

Producto <sup>a</sup>	$\lambda_{\max}$ (nm) ( $\epsilon$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ ))	Producto <sup>b</sup>	$\lambda_{\max}$ (nm) ( $\epsilon$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ ))
<b>2</b> <sup>c</sup>	257 (1900) <sup>e</sup>	<b>3</b> <sup>c</sup>	257 (1880) <sup>e</sup>
<b>4</b> <sup>c</sup>	257 (1300) <sup>e</sup>	<b>5</b> <sup>c</sup>	257 (2100) <sup>e</sup>
	318 (12000) <sup>f</sup> / 533 (660) <sup>g</sup>		320 (19000) <sup>f</sup> / 537 (900) <sup>g</sup>
<b>6</b> <sup>c</sup>	321 (3200) <sup>f</sup> / 539 (230) <sup>g</sup>	<b>7</b> <sup>c</sup>	320 (4800) <sup>f</sup> / 537 (370) <sup>g</sup>
<b>8</b> <sup>d</sup>	314 (1500) <sup>f</sup> / 534 (150) <sup>g</sup>	<b>9</b> <sup>d</sup>	319 (1800) <sup>f</sup> / 529 (150) <sup>g</sup>
<b>10</b> <sup>c</sup>	259 <sup>h</sup> / 367 (1000) <sup>i</sup>	<b>11</b> <sup>c</sup>	275 <sup>h</sup> / 367 (800) <sup>i</sup>
<b>12</b> <sup>d</sup>	262 (2800) <sup>h</sup> / 383 (160) <sup>i</sup>	<b>13</b> <sup>d</sup>	279 <sup>h</sup> / 379 (150) <sup>i</sup>

Las principales características de UV-vis de los derivados de ciclen y de ciclam sintetizados se hallan resumidas en la Tabla 2.3.5. En los triésteres bencílicos (**2**)–(**5**)

destaca una banda a  $\sim 260$  nm, la llamada banda B de los anillos bencénicos monoalquil sustituidos.<sup>42</sup> En **(4)** y **(5)**, además, se observan las dos señales características del radical nitronil aminoxilo. Éstas también aparecen en las sales de tetrabutilamonio **(4)** y **(5)** (en las que desaparece por completo la señal del fenilo) y en los complejos de gadolinio **(8)** y **(9)**. Las bandas del radical experimentan un desplazamiento hipsocrómico al pasar de **(1)** (que absorbe a 552 nm en CH<sub>3</sub>CN, y presenta un color morado) a **(4)**–**(9)** (que absorben a 530–540 nm en CH<sub>3</sub>CN, y son de color rosa). Esto está de acuerdo con lo esperado para los radicales 2-clorometil y 2-aminometil sustituidos.<sup>22</sup>

Los radicales imino aminoxilo, por su parte, presentan dos bandas características en el UV-vis: una más energética ( $\sim 230$ – $300$  nm), correspondiente a la transición entre un orbital  $\pi$  enlazante y el orbital SOMO ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), y otra menos energética (370–470 nm) y menos intensa, debida a la transición electrónica entre los orbitales no enlazantes del oxígeno y el orbital SOMO ( $n \rightarrow \pi^*$ ). Ésta le confiere el color (entre naranja y marrón) a los imino aminoxilos.<sup>21</sup> Las dos bandas se observan, efectivamente, en los compuestos **(10)**–**(13)**, sustituidos con un radical de este tipo (Tabla 2.3.5).

El Gd<sup>3+</sup> es un ion incoloro con transiciones electrónicas f–f muy poco energéticas, que producen absorciones en la región del infrarrojo solamente.<sup>44</sup> Por ello, en los complejos de gadolinio [**(8)** y **(9)**, y **(12)** y **(13)**] no existen bandas de UV-vis centradas en el metal. Curiosamente, las bandas de los radicales se mueven algo al pasar de las sales precursoras a los complejos de gadolinio. Así, en **(8)** y **(9)**, sustituidos con el radical nitronil aminoxilo, existe un ligero desplazamiento hipsocrómico de 1–8 nm en relación a **(6)** y **(7)**, respectivamente. Y en **(12)** y **(13)**, con el radical imino aminoxilo, se da un desplazamiento batocrómico de 3–16 nm respecto a **(10)** y **(11)**. Las tendencias contrarias para los radicales nitronil e imino aminoxilo descartan un efecto exclusivo del cambio de disolvente.

### 3.10. Espectrometría de masas electrospray

El espectro de masas electrospray (ESI-MS) del radical (**1**) ( $[M]$ ) presenta cuatro señales (Tabla 2.3.6). La primera corresponde a la especie monocargada  $[M+Na]^+$ . La formación de aductos con los iones  $Na^+$  y  $K^+$ , presentes como trazas en los disolventes ( $CH_3CN$  y  $H_2O$  de calidad espectroscópica), ha resultado ser habitual en las medidas de ESI-MS de este trabajo. La segunda señal es debida a la ganancia de un protón, que da lugar al ion molecular  $[M+H]^+$ . En las medidas de FAB-MS del radical de las que hay constancia, ésta fue también la especie detectada.<sup>30</sup> Los picos restantes aparecen a  $M-15$  y  $M-31$ , y corresponden a los fragmentos iónicos  $[M+H-O]^+$  y  $[M+H-2O]^+$ , es decir, a la pérdida sucesiva de los dos átomos de oxígeno. Este esquema de fragmentación es típico de los radicales  $\alpha$ -nitronil aminoxilo. Cabe señalar que la presencia de cloro (que existe como  $^{35}Cl$  y, en menor proporción,  $^{37}Cl$ ) da lugar a un perfil isotópico característico en las cuatro señales.

**Tabla 2.3.6.** Señales del espectro ESI-MS del radical (**1**) [*a* valor del pico isotópico más intenso].

<b>1</b>	<i>m/z</i> <sup>a</sup>
$[M+Na]^+$	227.6
$[M+H]^+$	205.7
$[M+H-O]^+$	190.7
$[M+H-2O]^+$	174.7

Los espectros ESI-MS de los triésteres (**2**) y (**3**) se caracterizan por la formación de las especies monoprotonadas,  $[M+H]^+$ , y de aductos con el  $Na^+$ ,  $[M+Na]^+$ .

Los triésteres sustituidos con el radical nitronil aminoxilo, (**4**) y (**5**), forman los iones moleculares  $[M+H]^+$  y/o  $[M+Na]^+$  (Tabla 2.3.7). En (**4**) se observa, además, la pérdida

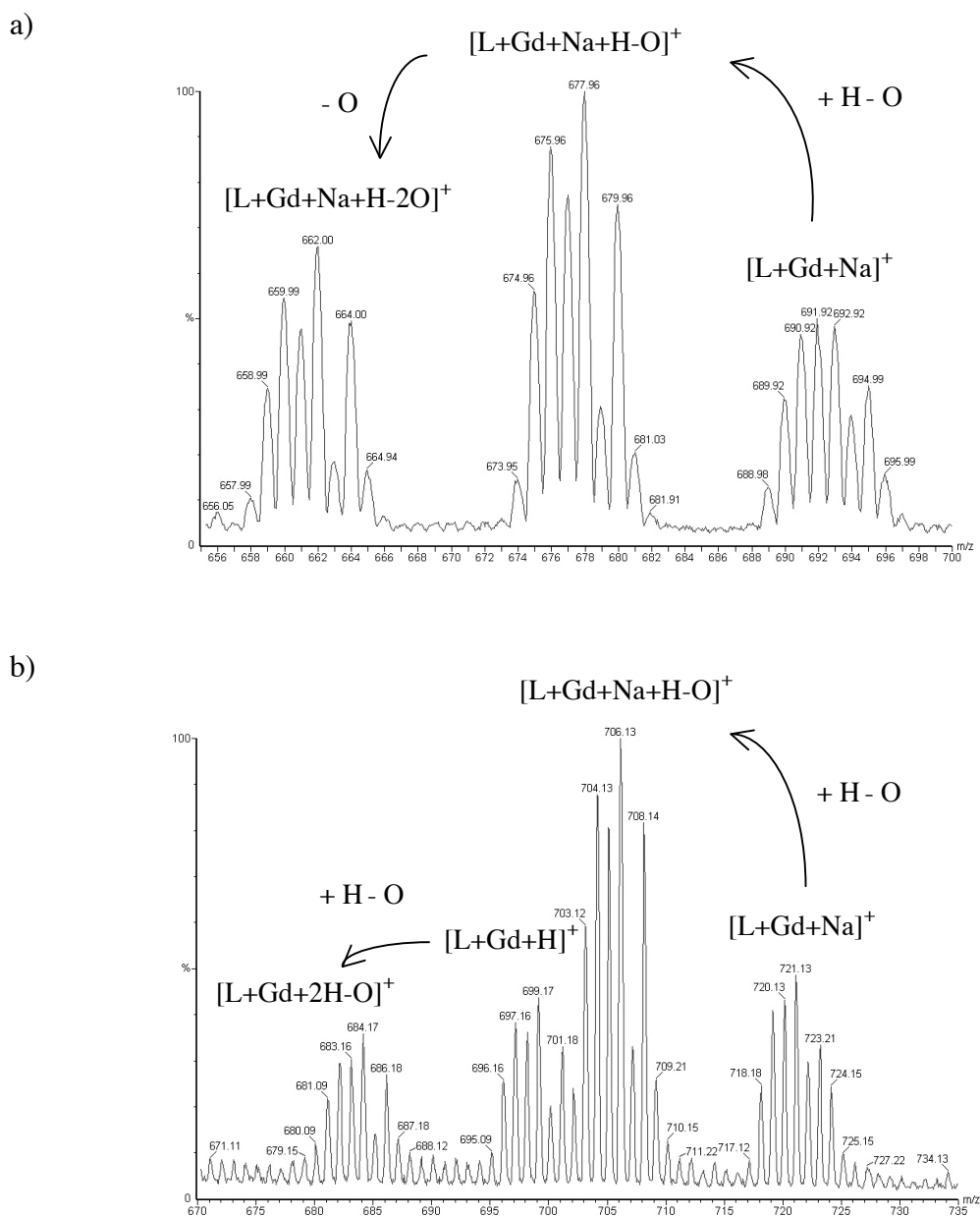
sucesiva de los dos átomos de oxígeno del nitronil aminoxilo en el aducto con el sodio, que da lugar a señales a  $M+7$  ( $M+Na-15$ ) y  $M-9$  ( $M+Na-31$ ).

**Tabla 2.3.7.** Características de ESI-MS de los compuestos **(4)** y **(5)** [*a*] valor del pico isotópico más intenso; *b*) ion no observado].

	<b>4</b>	<b>5</b>
	$m/z^a$	$m/z^a$
$[M+Na]^+$	808.7	836.0
$[M+Na+H-O]^+$	793.7	<i>b</i>
$[M+H]^+$	<i>b</i>	813.9
$[M+Na+H-2O]^+$	777.7	<i>b</i>

Los intentos de caracterización de las sales de tetrabutilamonio sustituidas con los radicales (un nitronil aminoxilo en **(6)** y **(7)**, y un imino aminoxilo en **(10)** y **(11)**) por ESI-MS fueron infructuosos. Los espectros obtenidos constan de una única señal, muy intensa, correspondiente al catión tetrabutilamonio. Tampoco se detectaron los tricarboxilatos operando en modo negativo.

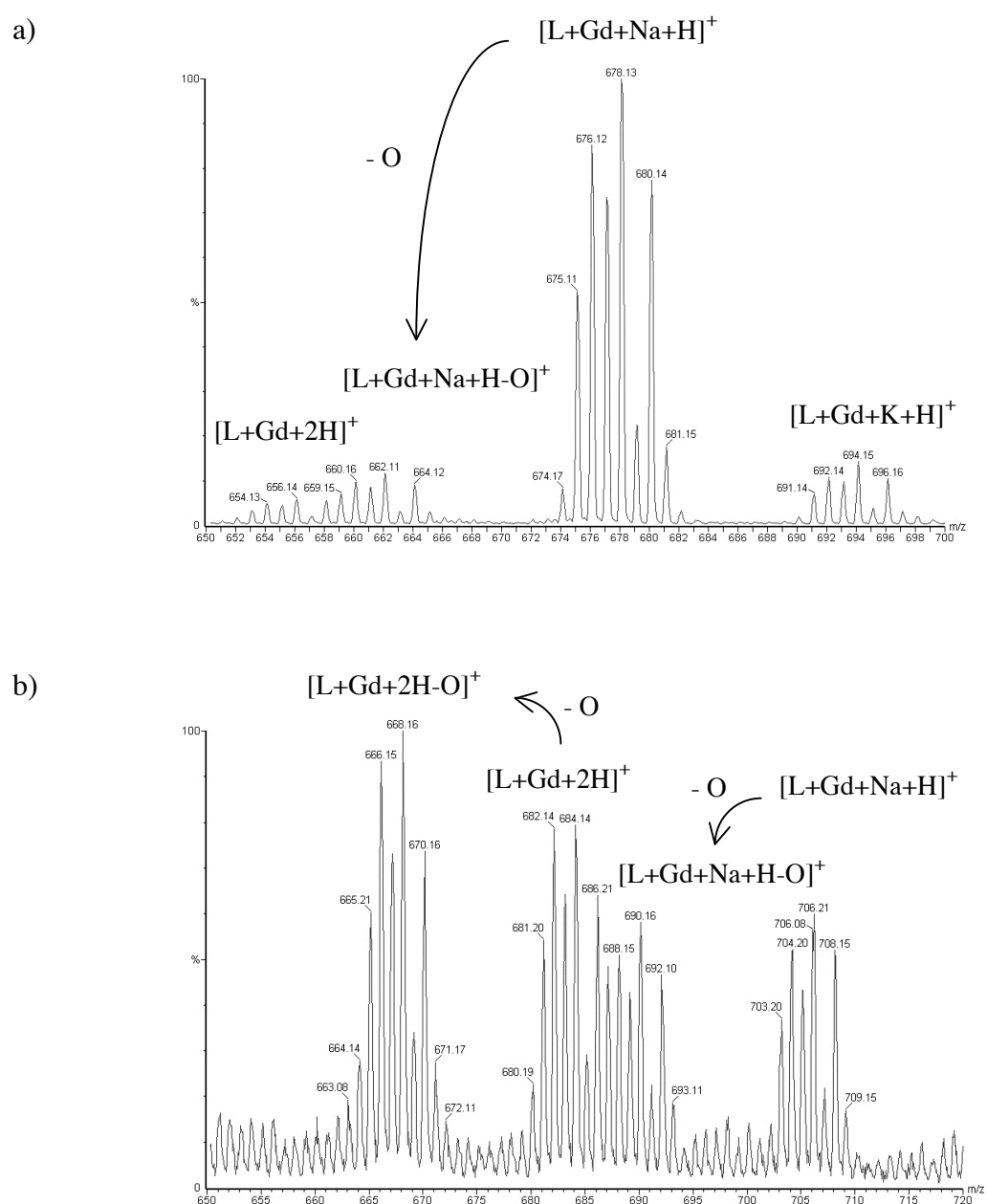
Los espectros ESI-MS de los complejos de gadolinio **(8)** y **(9)**, que incorporan un radical nitronil aminoxilo, se muestran en la Figura 2.3.13. En **(8)** se observan, de nuevo, un aducto con el  $Na^+$  ( $[L+Gd+Na]^+$ ) y la pérdida sucesiva de los dos átomos de oxígeno del radical tras la adición de un protón, que genera fragmentos iónicos a  $L+Gd+7$  ( $L+Gd+Na-15$ ) y  $L+Gd-9$  ( $L+Gd+Na-31$ ) (Tabla 2.3.8). En **(9)** aparecen el aducto con el sodio,  $[L+Gd+Na]^+$ , y el compuesto monoprotonado,  $[L+Gd+H]^+$ . Éstos pierden sendos átomos de oxígeno del radical (Tabla 2.3.8). El perfil isotópico de todas las señales es característico del gadolinio, que existe como  $^{152}Gd$ ,  $^{154}Gd$ – $^{158}Gd$  y  $^{160}Gd$ .



**Figura 2.3.13.** ESI-MS de los complejos de  $Gd^{3+}$  (**8**) (a) y (**9**) (b).

Finalmente, los complejos de gadolinio (**12**) y (**13**), que incorporan un radical imino aminoxilo, dan lugar a los espectros ESI-MS de la Figura 2.3.14. Como ya se comentó, estos radicales se reducen con mucha facilidad. Debido a ello, las señales observadas proceden directamente de los complejos reducidos,  $[L+Gd+H]$ . Otra característica de los imino aminoxilos es la pérdida de un solo átomo de oxígeno, en lugar de los dos de los nitronil aminoxilos. Así, el espectro de (**12**) muestra la formación de aductos con el potasio

y el sodio,  $[L+Gd+K+H]^+$  y  $[L+Gd+Na+H]^+$ , la pérdida del átomo de oxígeno de este último y la ganancia de otro protón para dar la especie  $[L+Gd+2H]^+$  (Tabla 2.3.9). El complejo (**13**), por su parte, da lugar a los picos moleculares  $[L+Gd+Na+H]^+$  (aducto con el sodio) y  $[L+Gd+2H]^+$ . Ambos experimentan la pérdida del átomo de oxígeno del radical, generando los fragmentos iónicos  $[L+Gd+Na+H-O]^+$  y  $[L+Gd+2H-O]^+$ , respectivamente (Tabla 2.3.9).



**Figura 2.3.14.** ESI-MS de los complejos de  $Gd^{3+}$  (**12**) (a) y (**13**) (b).

**Tabla 2.3.8.** Características de ESI-MS de los complejos (**8**) y (**9**) [*a*] valor del pico isotópico más intenso; *b*) ion no observado].

	<b>8</b>	<b>9</b>
	m/z <sup>a</sup>	m/z <sup>a</sup>
[L+Gd+Na] <sup>+</sup>	692.9	721.1
[L+Gd+Na+H-O] <sup>+</sup>	677.9	706.1
[L+Gd+H] <sup>+</sup>	<i>b</i>	699.1
[L+Gd+Na+H-2O] <sup>+</sup>	662.0	<i>b</i>
[L+Gd+2H-O] <sup>+</sup>	<i>b</i>	684.1

**Tabla 2.3.9.** Características de ESI-MS de los complejos (**12**) y (**13**) [*a*] valor del pico isotópico más intenso; *b*) ion no observado].

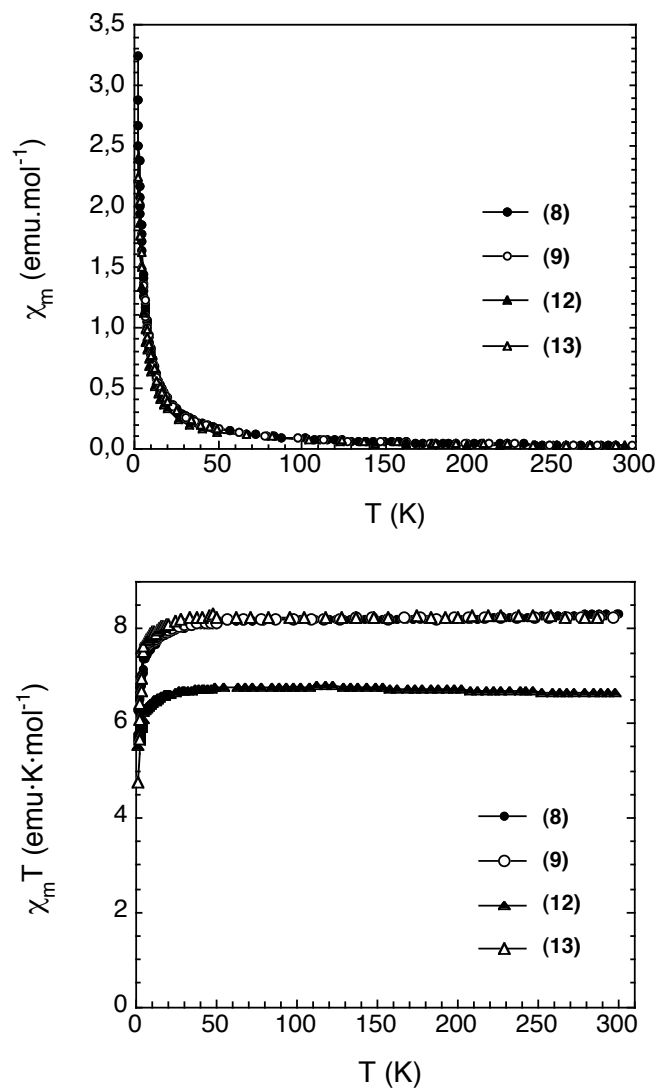
	<b>12</b>	<b>13</b>
	m/z <sup>a</sup>	m/z <sup>a</sup>
[L+Gd+K+H] <sup>+</sup>	694.1	<i>b</i>
[L+Gd+Na+H] <sup>+</sup>	678.1	706.2
[L+Gd+Na+H-O] <sup>+</sup>	662.1	690.1
[L+Gd+2H] <sup>+</sup>	656.1	684.1
[L+Gd+2H-O] <sup>+</sup>	<i>b</i>	668.1

### 3.11. Caracterización magnética de los complejos de gadolinio(III) (**8**), (**9**), (**12**) y (**13**)

Los compuestos (**8**) y (**9**), con el radical nitronil aminoxilo, y (**12**) y (**13**), con el imino aminoxilo, presentan comportamientos magnéticos muy similares. Para evitar repeticiones innecesarias, se describirán las propiedades del primero y se comentarán las particularidades de los otros productos cuando las haya.



Se midió la susceptibilidad magnética de **(8)** entre 2 y 300 K en presencia de un campo de 1000 G (Figura 2.3.15).  $\chi_m$  aumenta progresivamente al disminuir la temperatura, hasta alcanzar un máximo de  $3.24 \text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 2 K. Este valor, pequeño, sugiere un comportamiento paramagnético.



**Figura 2.3.15.** Parte superior: variación térmica de la susceptibilidad molar de los compuestos **(8)** (círculos oscuros), **(9)** (círculos claros), **(12)** (triángulos oscuros) y **(13)** (triángulos claros) a 1000 G. Parte inferior: variación térmica del producto  $\chi_m T$  en las mismas condiciones.

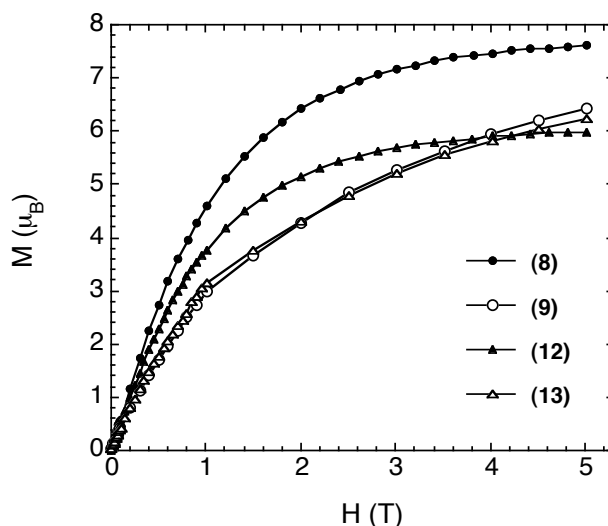
En la Figura 2.3.15 se muestra la dependencia térmica del producto de la susceptibilidad por la temperatura. A temperatura ambiente,  $\chi_m T = 8.31 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , valor cercano al esperado para un sistema compuesto por un  $\text{Gd}^{3+}$  y un radical aislados ( $S_{\text{Gd(III)}} = 7/2$  y  $S_{\text{rad}} = 1/2$ ;  $g_{\text{Gd(III)}} = 1.99$  y  $g_{\text{rad}} = 2.01$ , *vide* Apartado 3.12;  $\chi_m T = 8.17 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Este valor se mantiene prácticamente constante al enfriar. Por debajo de 15 K experimenta una ligera caída atribuible a débiles interacciones intermoleculares antiferromagnéticas y /o débiles interacciones entre el  $\text{Gd}^{3+}$  y el radical.

El comportamiento de los otros complejos de gadolinio es, asimismo, *quasi* paramagnético (Figura 2.3.15). En los compuestos **(9)** y **(13)**, el producto  $\chi_m T$  a temperatura ambiente es igual a 8.23 y 8.21  $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente, de acuerdo con lo esperado. En **(12)**, sin embargo,  $\chi_m T = 6.65 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  a temperatura ambiente, valor muy inferior al calculado para un sistema compuesto por un  $\text{Gd}^{3+}$  y un radical. Esto podría deberse a la reducción de parte de los imino aminoxilos de la muestra, fenómeno observado con anterioridad en otras poliaminas sustituidas con este tipo de radicales.<sup>30</sup> Además, el hecho de que  $\chi_m T$  a temperatura ambiente sea incluso menor que el valor esperado para un sistema compuesto únicamente por  $\text{Gd}^{3+}$  ( $\chi_m T = 7.80 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  para un ion  $\text{Gd}^{3+}$ ) es indicativo de la presencia de disolvente en la muestra.

A continuación se estudió la dependencia de la magnetización con el campo a 2 K (Figura 2.3.16).  $M$  presenta un comportamiento lineal en el intervalo 0–0.2 T y tiende a la saturación al aumentar  $H$ , aumentando de forma gradual incluso a bajos campos. Este comportamiento es similar al de los sistemas paramagnéticos. El valor alcanzado a 5 T ( $M = 7.63 \mu_B$ ) tiende a la magnetización de saturación por fórmula calculada para un sistema de un  $\text{Gd}^{3+}$  y un radical aislados ( $M_{\text{sat}} = 7.97 \mu_B$ ).

En los compuestos **(9)**, **(12)** y **(13)** (Figura 2.3.16),  $M = 6.43$ , 5.99 y 6.24  $\mu_B$  a 5 T, respectivamente, valores muy inferiores al esperado. Mientras que **(9)** y **(13)** se hallan lejos de alcanzar la saturación al campo máximo del experimento, **(12)** ha saturado

prácticamente a 5 T. El hecho de que la  $M_{\text{sat}}$  experimental del compuesto **(12)** sea mucho menor que la  $M_{\text{sat}}$  esperada (incluso menor que la  $M_{\text{sat}}$  calculada para un sistema compuesto únicamente por  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $6.96 \mu_{\text{B}}$ ) podría atribuirse, de nuevo, a la reducción de parte de los radicales imino aminoxilo de la muestra y a la presencia de disolvente.

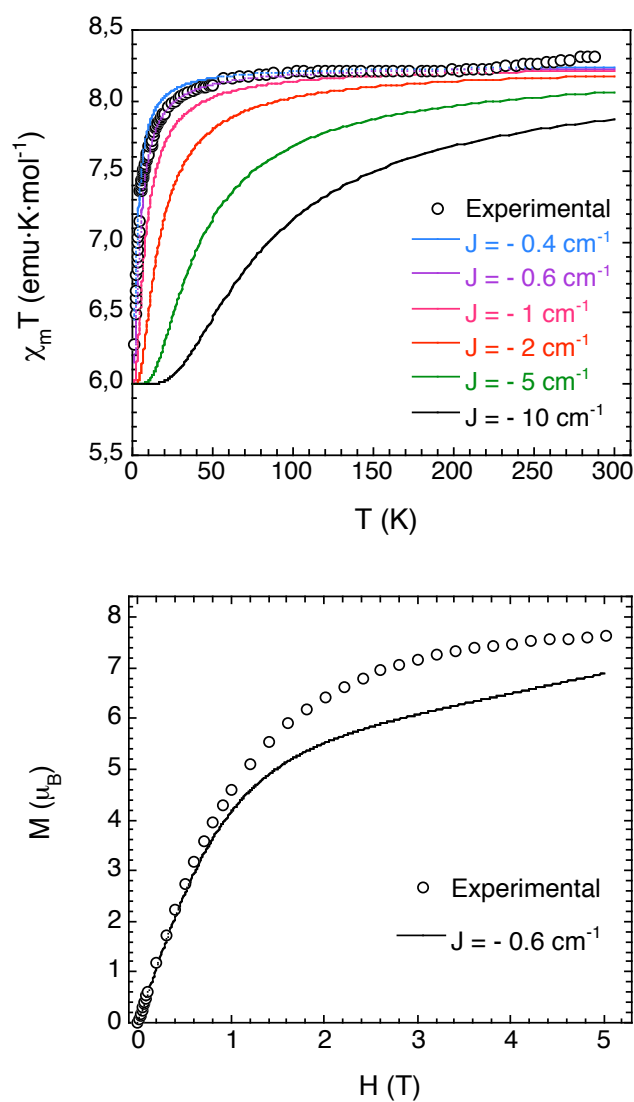


**Figura 2.3.16.** Curvas de magnetización isoterma de **(8)** (círculos oscuros), **(9)** (círculos claros), **(12)** (triángulos oscuros) y **(13)** (triángulos claros) a 2 K.

Con la finalidad de confirmar o descartar la existencia de interacciones metal-radical en estos compuestos, se ajustaron los datos experimentales de **(8)** a un dímero  $\text{Gd}^{3+}$ -radical. El ajuste de la variación térmica del producto  $\chi_{\text{m}}T$  se llevó a cabo para valores de  $J$  (constante de canje magnético) entre  $-10$  y  $-0.4 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 2.3.17). El mejor ajuste de la curva experimental se produce para una  $J = -0.6 \text{ cm}^{-1}$ . Por tanto, en el compuesto **(8)** podrían existir interacciones gadolinio-radical antiferromagnéticas ( $J < 0$ ), aunque la magnitud de las mismas sería muy pequeña ( $0.6 \text{ cm}^{-1}$ ). Este valor de  $J$  estaría de acuerdo con los encontrados en otros complejos con interacciones gadolinio-nitronil aminoxilo.<sup>54</sup>

Teniendo en cuenta esta  $J = -0.6 \text{ cm}^{-1}$ , se llevó a cabo el ajuste de la curva de magnetización isoterma de **(8)** (Figura 2.3.17). Como puede verse, los datos

experimentales no se reproducen bien en este caso. Esto pone de manifiesto que el modelo del dímero  $\text{Gd}^{3+}$ -radical no es válido para nuestros compuestos.



**Figura 2.3.17.** Parte superior: variación térmica del producto  $\chi_m T$  del compuesto (**8**) a 1000 G (círculos), y ajuste a un dímero  $\text{Gd}^{3+}$ -radical considerando valores de  $J$  de -0.4, -0.6, -1, -2, -5 y -10  $\text{cm}^{-1}$  (línea azul, morada, rosa, roja, verde y negra, respectivamente). Parte inferior: curva de magnetización isoterma de (**8**) a 2 K (círculos), y ajuste considerando un valor de  $J$  de -0.6  $\text{cm}^{-1}$  (línea negra).

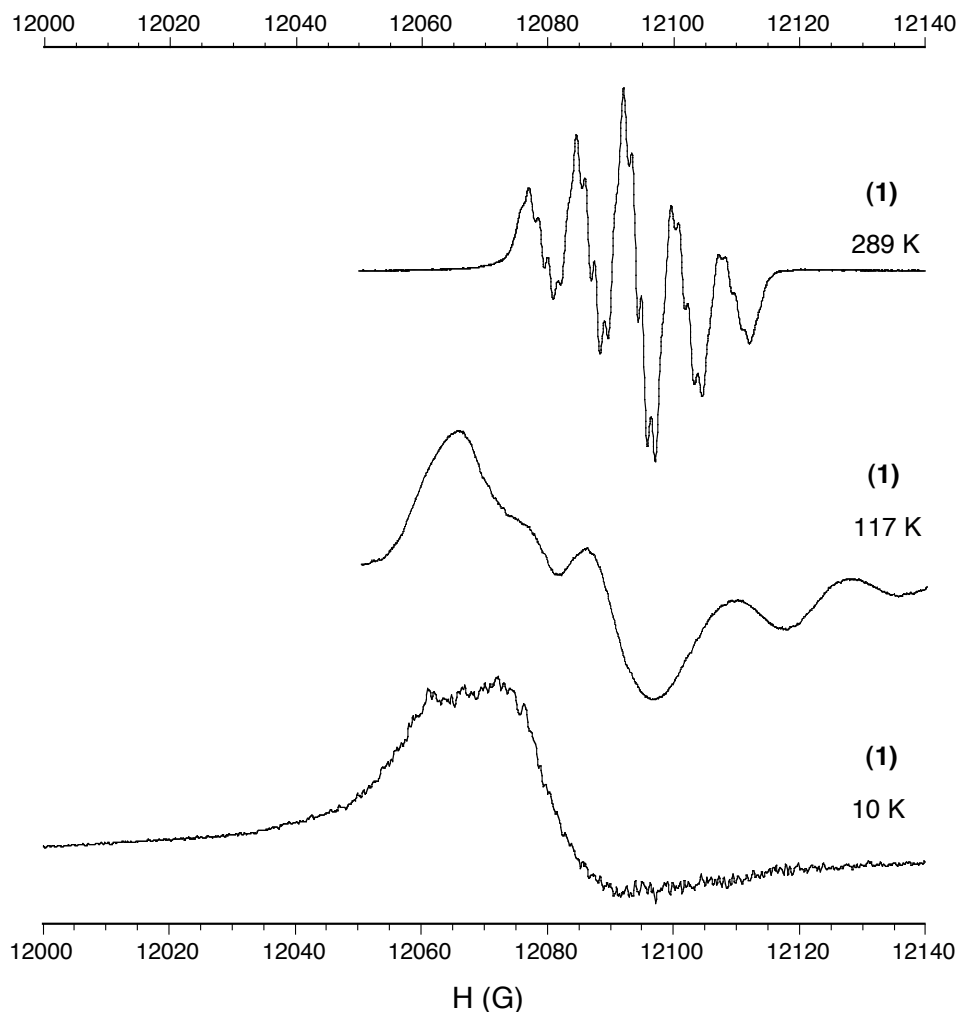
En la bibliografía existen algunos ejemplos de complejos metálicos (de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , concretamente) con poliaminas sustituidas con el mismo brazo nitronil aminoxilo de este

trabajo. Todos ellos exhiben interacciones metal–radical. Éstas son de naturaleza antiferromagnética cuando los orbitales magnéticos del metal y del radical son coplanares, y ferromagnética cuando son ortogonales.<sup>33,45</sup> A pesar de que el modelo del dímero  $Gd^{3+}$ -radical no ha permitido confirmar la existencia de interacciones metal-radical en nuestros compuestos, no se descarta que dichas interacciones efectivamente existan.

### 3.12. Espectroscopia EPR

En primer lugar, se realizaron medidas de resonancia paramagnética electrónica (EPR) del radical (**1**) en disolución (Figura 2.3.18). A altas temperaturas, el espectro presenta la forma característica de los nitronil aminoxilo, esto es, 5 resonancias de intensidades relativas 1:2:3:2:1 correspondientes al acoplamiento del espín electrónico del radical con los espines nucleares de los dos nitrógenos equivalentes de la unidad O–N=C–N–O sobre la que se halla deslocalizado ( $I_{14N} = 1$ ;  $a_N \approx 7-8$  G).<sup>15,17,18,22,31,36,46,47</sup> Además, cada una de estas resonancias se halla desdoblada en hasta cinco señales, debidas al solapamiento de los acoplamientos hiperfinos con los dos protones del metilo en  $\alpha$  al radical ( $I_{1H} = 1/2$ ;  $a_{H\alpha\text{-metilo}} \approx 2$  G),<sup>15,17,18,22,30,31</sup> con los doce protones de los cuatro metilos en las posiciones 4 y 5 del anillo imidazolínico ( $a_{H\text{metilo}} \approx 0.2$  G)<sup>15,17,22,31,46</sup> y con el átomo de cloro ( $I_{35/37Cl} = 3/2$ ;  $a_{Cl} \approx 1.5$  G).<sup>22</sup> Al disminuir la temperatura, la anchura de las señales  $\Delta H$  aumenta progresivamente y pasan a observarse tres líneas en lugar de cinco. Este comportamiento es consecuencia del bloqueo conformacional del radical, que deja de rotar libremente al enfriar el disolvente. Finalmente, a muy bajas temperaturas existe una única señal, muy amplia, debido a la aparición de interacciones dipolares.

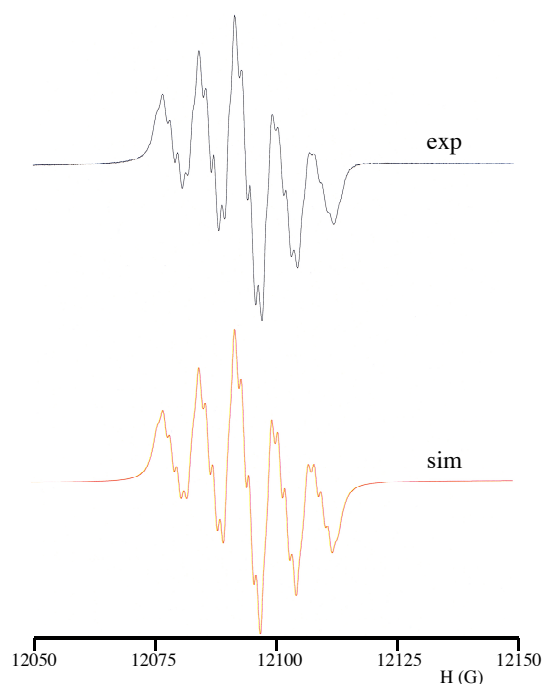
Se llevó a cabo la simulación del espectro experimental de este radical a 289 K (Figura 2.3.19), lo que permitió determinar el factor de Landé  $g$ , la anchura de las señales y los distintos acoplamientos hiperfinos (Tabla 2.3.10). Los valores calculados concuerdan con los encontrados en la bibliografía (*vide supra*).



**Figura 2.3.18.** Espectros EPR del radical **(1)** en etanol a 289, 117 y 10 K (banda Q).

**Tabla 2.3.10.** Factor de Landé ( $g$ ), anchura de señales ( $\Delta H$ ) y constantes de acoplamiento hiperfino ( $a$ ) obtenidos en la simulación del espectro EPR del radical **(1)** en etanol, a 289 K [ $a$ ) acoplamiento con los dos protones del metilo en  $\alpha$  al radical,  $a_{H\alpha\text{-metilo}}$ ;  $b$ ) acoplamiento con los doce protones de los cuatro metilos en las posiciones 4 y 5 del anillo imidazolínico,  $a_{H\text{metilo}}$ ].

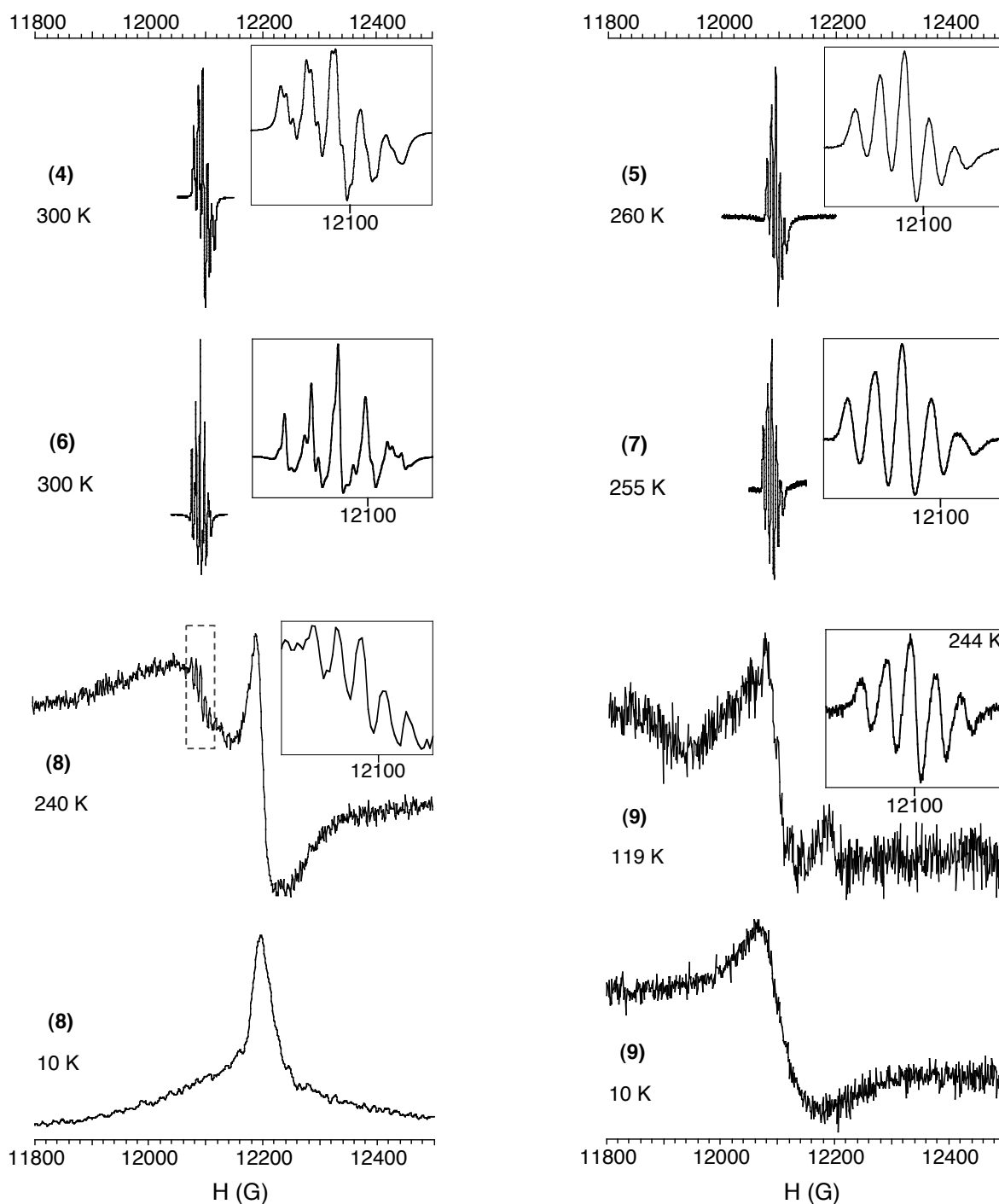
Compuesto	$g$	$\Delta H$ (G)	$a_N$ (G)	$a_{Cl}$ (G)	$a_H$ (G) <sup>a</sup>	$a_H$ (G) <sup>b</sup>
<b>(1)</b>	2.01336	0.995	7.399	1.407	1.388	0.219



**Figura 2.3.19.** Espectros EPR experimental (parte superior, “exp”) y simulado (parte inferior, “sim”) del radical (1) (etanol, 289 K).

A continuación, se caracterizaron por EPR los compuestos sustituidos con el radical nitronil aminoxilo, (4)-(9) (Figura 2.3.20). Los espectros de los triésteres derivados del ciclen, (4), y del ciclám, (5), presentan el quintuplete característico del radical a altas temperaturas, centrado aproximadamente en 12100 G. En (4), cada una de las cinco líneas está claramente desdoblada en tres debido al acoplamiento hiperfino con los dos protones del metilo en  $\alpha$  al radical. En (5) este desdoblamiento es menos evidente, pero se aprecian hombros a ambos lados de cada una de las señales del quintuplete. La observación de este acoplamiento hiperfino confirma la incorporación del brazo metil nitronil aminoxilo a los macrociclos.

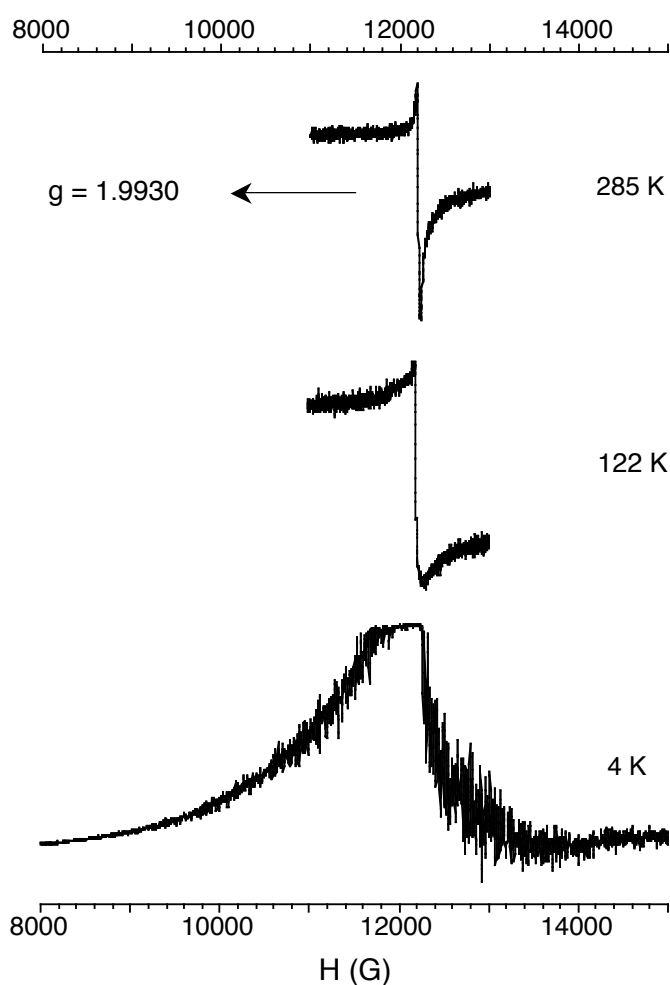
Los espectros de las sales de tetrabutilamonio derivadas del ciclen, (6), y del ciclám, (7), exhiben asimismo el quintuplete característico del radical a altas temperaturas. En (6) puede apreciarse, además, el acoplamiento hiperfino con los protones del metilo en  $\alpha$  al radical.



**Figura 2.3.20.** Espectros EPR en banda Q de los derivados de ciclen **(4)** (diclorometano; 300 K), **(6)** (acetonitrilo; 300 K) y **(8)** (etanol absoluto; 240 y 10 K) (izquierda), y de los derivados de ciclam **(5)** (acetonitrilo; 260 K), **(7)** (acetonitrilo; 255 K) y **(9)** (etanol absoluto; 244, 119 y 10 K) (derecha). Las ampliaciones muestran la zona del quintuplete del radical, en torno a 12100 G.



Finalmente, los complejos de  $Gd^{3+}$  (**8**) (derivado del ciclen) y (**9**) (derivado del ciclam) dan lugar a espectros EPR algo más complejos. A altas temperaturas, ambos muestran el quintuplete del radical en torno a 12100 G, superpuesto a una banda ancha centrada en 12050 G aproximadamente. Además, se observa la señal del  $Gd^{3+}$  (Figura 2.3.21), mucho más intensa y ancha que la del radical.<sup>49-52</sup>



**Figura 2.3.21.** Espectros EPR del triflato de gadolinio en etanol a 285, 122 y 4 K (banda Q).

La presencia de las señales del radical y del  $Gd^{3+}$  separadamente pone de manifiesto una ausencia de interacciones magnéticas metal-radical en los complejos. Sin embargo, la banda ancha centrada en aproximadamente 12050 G podría resultar de la existencia de

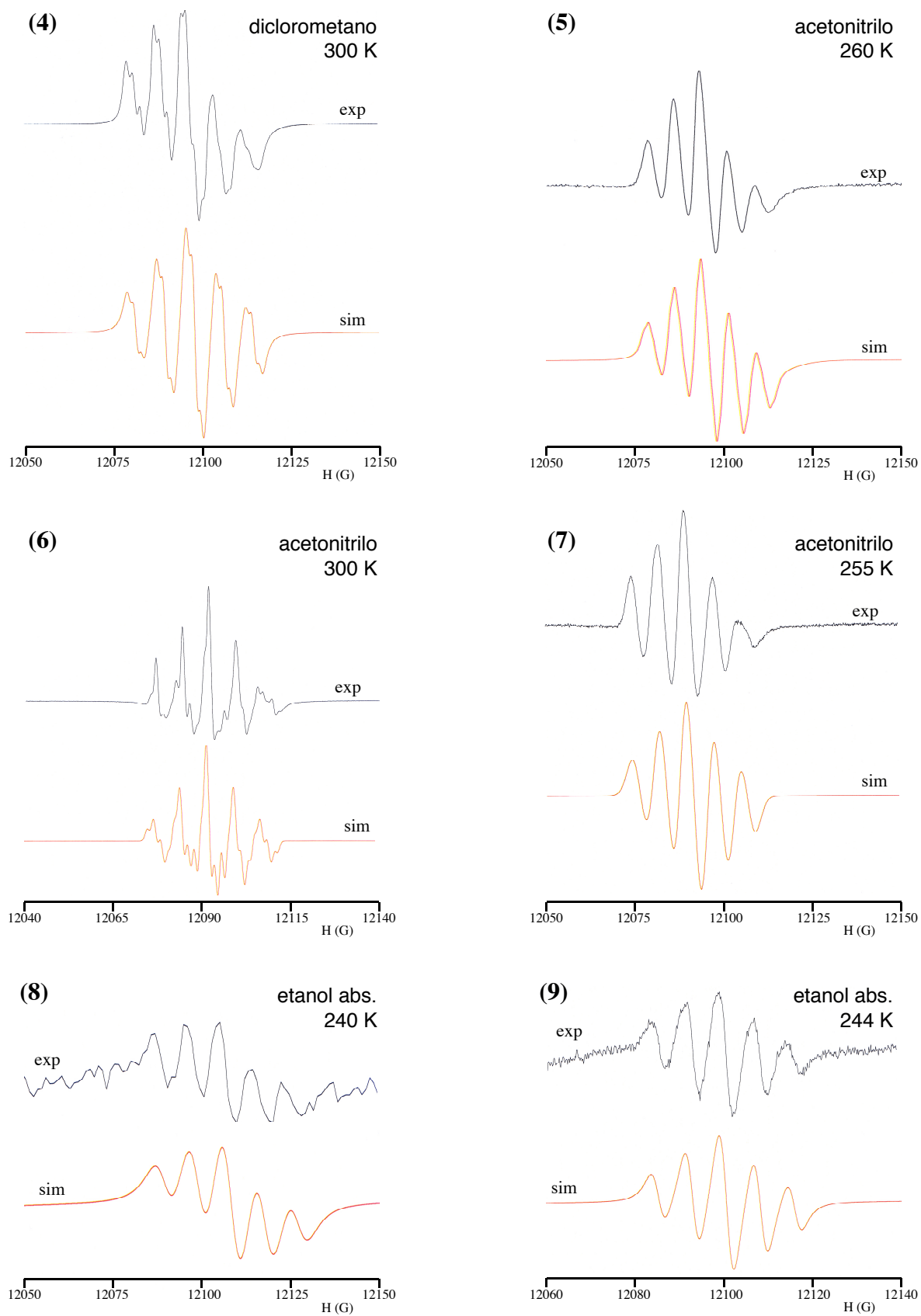
dichas interacciones. Por tanto, es posible que en disolución exista un equilibrio entre un complejo donde el radical no coordina al metal (con un comportamiento paramagnético, por lo que se observan las señales del radical y del  $Gd^{3+}$  por separado) y un complejo donde el radical sí está enlazado al metal (con interacciones de canje magnético, que dan lugar a una banda ancha en EPR).

A muy bajas temperaturas (10 K), los espectros de **(8)** y **(9)** presentan únicamente la señal intensa del  $Gd^{3+}$ , una lorentziana que tiende a un pico lambda (Figura 2.3.21). La banda del radical, menos intensa, se halla probablemente enmascarada, aunque no puede descartarse, de nuevo, una pérdida de señal por interacción con el gadolinio. El  $Gd^{3+}$ , con un espín electrónico elevado, aumentaría la velocidad de relajación electrónica del radical.

En la Tabla 2.3.11 se dan los valores de  $g$ ,  $\Delta H$  y  $a$  del radical de los compuestos **(4)**-**(9)**. Los parámetros anteriores se determinaron mediante simulación de los espectros (Figura 2.3.22).

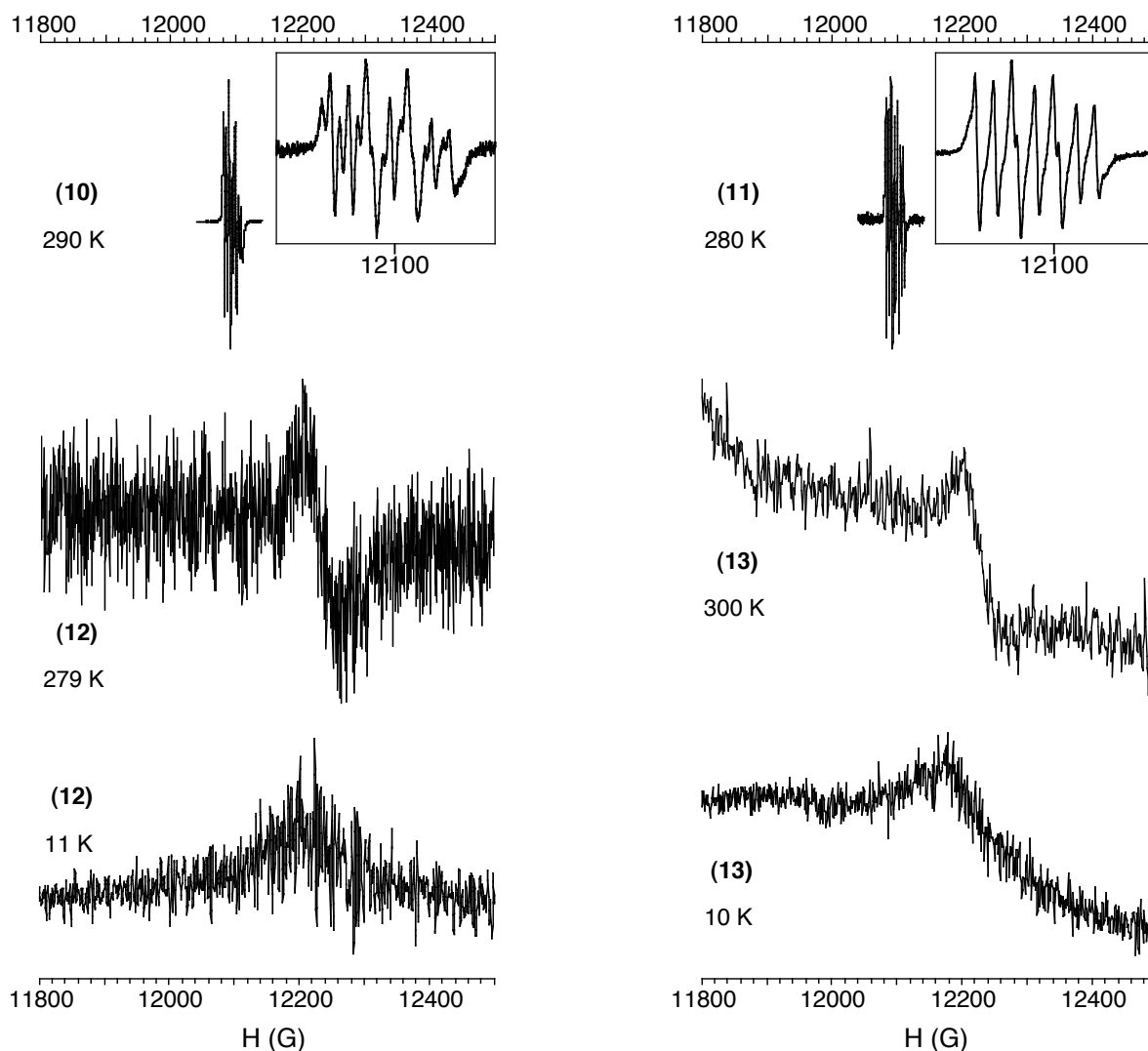
**Tabla 2.3.11.** Parámetros  $g$ ,  $\Delta H$  y  $a$  del radical obtenidos mediante simulación de los espectros EPR de los compuestos **(4)** (diclorometano; 300 K), **(5)** (acetonitrilo; 260 K), **(6)** (acetonitrilo; 300 K), **(7)** (acetonitrilo; 255 K), **(8)** (etanol absoluto; 240 K) y **(9)** (etanol absoluto; 244 K) [*a*] acoplamiento con el nitrógeno del macrociclo; *b*)  $a_{H\alpha\text{-metilo}}$ ; *c*)  $a_{H\text{metilo}}$ ].

Compuesto	$g$	$\Delta H$ (G)	$a_N$ (G)	$a_N$ (G) <sup>a</sup>	$a_H$ (G) <sup>b</sup>	$a_H$ (G) <sup>c</sup>
<b>(4)</b>	2.01286	1.350	7.850	0.250	1.800	0.200
<b>(5)</b>	2.01888	2.044	7.309	1.014	1.515	0.171
<b>(6)</b>	2.01355	0.398	7.577	0.790	2.276	0.335
	2.01375	0.167	7.481	0.354	0.467	0.093
<b>(7)</b>	2.01967	1.860	7.574	0.894	1.085	0.107
<b>(8)</b>	2.01029	3.887	7.694	0.767	0.644	0.259
<b>(9)</b>	2.00954	2.301	7.529	0.546	0.661	0.203



**Figura 2.3.22.** Espectros EPR experimentales (parte superior, “exp”) y simulados (parte inferior, “sim”) de los compuestos (4)-(9).

Por último, se caracterizaron por EPR los compuestos sustituidos con el radical imino aminoxilo, **(10)**-**(13)** (Figura 2.3.23).



**Figura 2.3.23.** Espectros EPR en banda Q de los derivados de ciclen **(10)** (diclorometano; 290 K) y **(12)** (etanol; 279 y 11 K) (izquierda), y de los derivados de ciclam **(11)** (diclorometano; 280 K) y **(13)** (etanol; 300 y 10 K) (derecha). Las ampliaciones muestran la zona del septuplete del radical, en torno a 12100 G.

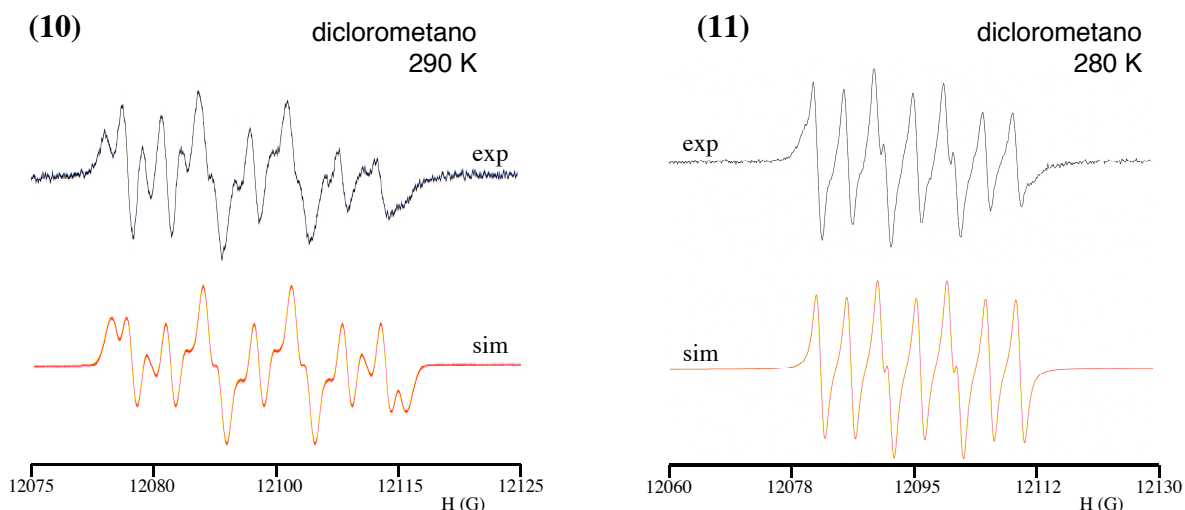
En los radicales imino aminoxilo, los dos nitrógenos de la unidad  $N=C-N-O$  son inequivalentes. El espín electrónico se halla localizado preferentemente sobre uno de ellos (el del grupo aminoxilo),<sup>47,48</sup> lo que da lugar a dos constantes de acoplamiento hiperfino

$a_N$  distintas ( $a_{N_{\text{aminoxilo}}} \approx 8\text{--}10$  G;  $a_{N_{\text{imino}}} \approx 3\text{--}4$  G).<sup>21,30,46,47</sup> Debido a que  $a_{N_{\text{aminoxilo}}} \approx 2a_{N_{\text{imino}}}$ , el espectro EPR es un septuplete de intensidades relativas 1:1:2:1:2:1:1.

Los espectros de las sales de tetrabutilamonio derivadas del ciclen, **(10)**, y del ciclam, **(11)**, exhiben, efectivamente, las siete líneas características del radical imino aminoxilo a altas temperaturas, centradas aproximadamente en 12100 G. Esto corrobora la reducción de los nitronil aminoxilos de las sales precursoras **(6)** y **(7)**. Además, en algunas de las señales se observa el acoplamiento hiperfino con los protones del metilo en  $\alpha$ , que da lugar a un triplete. Por tanto, se confirma que el radical continúa unido al macrociclo a través de un grupo metilo.

Finalmente, los espectros de los complejos de  $\text{Gd}^{3+}$  **(12)** (derivado del ciclen) y **(13)** (derivado del ciclam) a altas temperaturas presentan la forma del espectro del  $\text{Gd}^{3+}$  (Figura 2.3.21), esto es, una señal muy intensa centrada en  $\sim 12200$  G. Desafortunadamente, el ruido de las medidas no permite ver si las señales del radical (las siete líneas) también se mantienen, ni si aparece una nueva banda, como ocurría en los complejos análogos **(8)** y **(9)**. Por tanto, no es posible deducir si existen o no interacciones magnéticas entre el radical y el metal. Por último, a muy bajas temperaturas ( $\sim 10$  K) se observa únicamente el pico intenso del gadolinio, al igual que ocurría en **(8)** y **(9)**.

En la Tabla 2.3.12 se dan los parámetros  $g$ ,  $\Delta H$  y  $a$  del radical de los compuestos **(10)** y **(11)**, determinados mediante simulación de los espectros experimentales (Figura 2.3.24). Los valores obtenidos están de acuerdo con los encontrados en la bibliografía (*vide supra*).



**Figura 2.3.24.** Espectros EPR experimentales (parte superior, “exp”) y simulados (parte inferior, “sim”) de los compuestos **(10)** y **(11)**.

**Tabla 2.3.12.** Parámetros  $g$ ,  $\Delta H$  y  $a$  del radical obtenidos mediante simulación de los espectros EPR de los compuestos **(10)** (diclorometano; 290 K) y **(11)** (diclorometano; 280 K) [ $a$ )  $a_{\text{Naminoxilo}}$ ;  $b$ )  $a_{\text{Nimino}}$ ;  $c$ )  $a_{\text{H}\alpha\text{-metilo}}$ ;  $d$ )  $a_{\text{Hmetilo}}$ ].

Compuesto	$g$	$\Delta H$ (G)	$a_{\text{N}}$ (G) <sup><i>a</i></sup>	$a_{\text{N}}$ (G) <sup><i>b</i></sup>	$a_{\text{H}}$ (G) <sup><i>c</i></sup>	$a_{\text{H}}$ (G) <sup><i>d</i></sup>
<b>(10)</b>	2.01257	0.680	9.452	4.119	1.602	0.182
<b>(11)</b>	2.01312	0.787	9.489	4.159	0.282	0.014

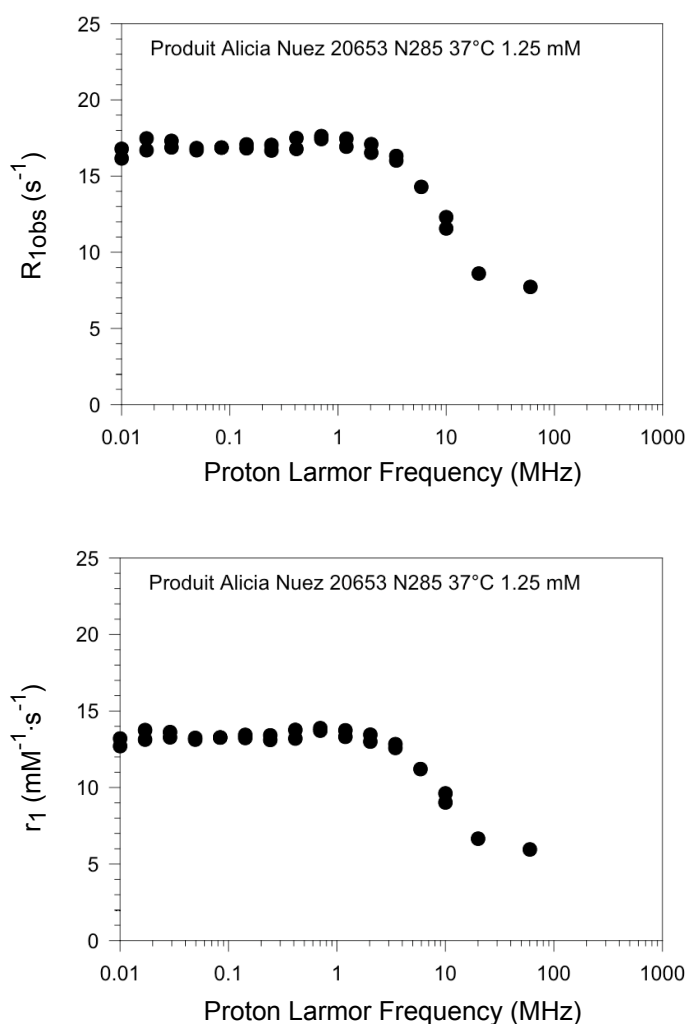
### 3.13. Caracterización relaxométrica de los complejos de gadolinio(III) **(8)** y **(9)**

Se llevó a cabo un estudio relaxométrico preliminar de los dos complejos de  $\text{Gd}^{3+}$  sustituidos con el sintón nitronil aminoxilo (los derivados de ciclen, **(8)**, y de ciclam, **(9)**).

En primer lugar, se obtuvieron los perfiles de dispersión de resonancia magnética nuclear (*nuclear magnetic resonance dispersion* o NMRD), que ilustran la dependencia de la relaxividad longitudinal protónica  $r_1$  con el campo magnético aplicado, o, lo que es lo mismo, con la frecuencia de resonancia (frecuencia de Larmor) de los protones a este campo ( $\nu = \gamma B/2\pi$ ; donde  $\nu$  es la frecuencia de Larmor,  $\gamma$  una constante y  $B$  el campo

magnético aplicado). A altos campos,  $r_1$  está controlada principalmente por el tiempo de reorientación del compuesto (que, como ya se vio, depende fundamentalmente de las dimensiones moleculares). A bajos campos,  $r_1$  difiere sustancialmente entre compuestos con tiempos de relajación electrónica distintos. El parámetro anterior es sensible a la simetría del complejo y a la naturaleza química de los grupos coordinantes.

El perfil NMRD de **(8)**, medido a 37 °C y  $pH$  5.5, aparece en la Figura 2.3.25.



**Figura 2.3.25.** Parte superior: dependencia de la velocidad de relajación longitudinal  $R_1$  de **(8)** con la frecuencia de Larmor del  $^1\text{H}$ , a 37 °C y  $pH$  5.5. Parte inferior: perfil NMRD de este compuesto en las mismas condiciones.

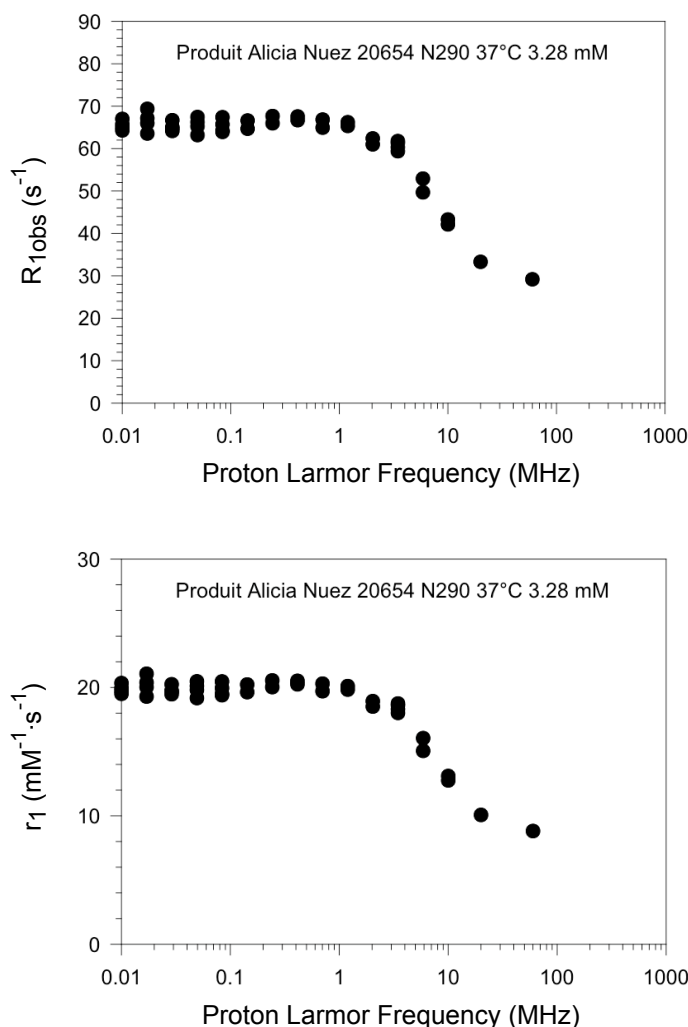
A muy bajos campos (0.01 MHz) la relaxividad es  $13 \text{ mM}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Este valor aumenta ligeramente en el intervalo 0.02–0.03 MHz. A continuación experimenta una caída suave, y crece de nuevo entre 0.1 y 0.7 MHz, frecuencia a la que alcanza un valor máximo de  $14 \text{ mM}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . A campos mayores vuelve a disminuir. La disminución es especialmente acusada entre 3.5 y 20 MHz. En esta región la relaxividad pasa de 13 a  $6.6 \text{ mM}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Finalmente,  $r_1$  vuelve a caer suavemente entre 20 y 60 MHz. A esta frecuencia, la máxima del experimento,  $r_1 = 5.9 \text{ mM}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

El perfil NMRD del complejo **(9)**, medido a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $pH$  5 (Figura 2.3.26), presenta la misma forma que el de **(8)**, pero los valores de  $r_1$  son mayores a todos los campos. A 0.01 MHz,  $r_1 = 20 \text{ mM}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Tras una ligera disminución, la relaxividad crece y alcanza un valor máximo de  $20.5 \text{ mM}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  a 0.4 MHz, para caer a continuación entre los 0.4 y los 60 MHz. A esta frecuencia, la máxima del experimento,  $r_1 = 8.7 \text{ mM}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

La forma de los perfiles NMRD de **(8)** y **(9)** es muy similar a la de compuestos como el  $[\text{Gd-DOTA}(\text{H}_2\text{O})]^-$  (Dotarem®),  $[\text{Gd-DTPA}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  (Magnevist®) y  $[\text{Gd-DTPA-BMA}(\text{H}_2\text{O})]$  (Omniscan®) (Tabla 2.1.1), agentes de contraste típicamente empleados en la práctica clínica. Sin embargo, la relaxividad de los complejos de este trabajo es mayor en todo el intervalo de frecuencias.<sup>53</sup> Esto podría estar relacionado con el aumento del momento magnético electrónico que comporta el uso de radicales.

Por otra parte, se ha observado que la relaxividad de **(9)** es mayor que la de **(8)** a todos los campos de la experiencia y  $pH$  5–5.5. La diferencia de relaxividad a campos altos ( $\sim 3$  unidades a 60 MHz) podría estar relacionada con una velocidad de reorientación menor del complejo **(9)**, debida al mayor volumen del ciclam respecto al ciclen. La diferencia a campos bajos ( $\sim 7$  unidades a 0.01 MHz) apunta a un tiempo de relajación electrónica mayor en **(9)** que en **(8)**. Además, se espera que el entorno de coordinación en el derivado de ciclam esté estéricamente más impedido debido al mayor volumen del macrociclo. Este hecho aumentaría la velocidad de intercambio de la/s moléculas de agua coordinada/s al metal, y, por tanto, la relaxividad de **(9)**.



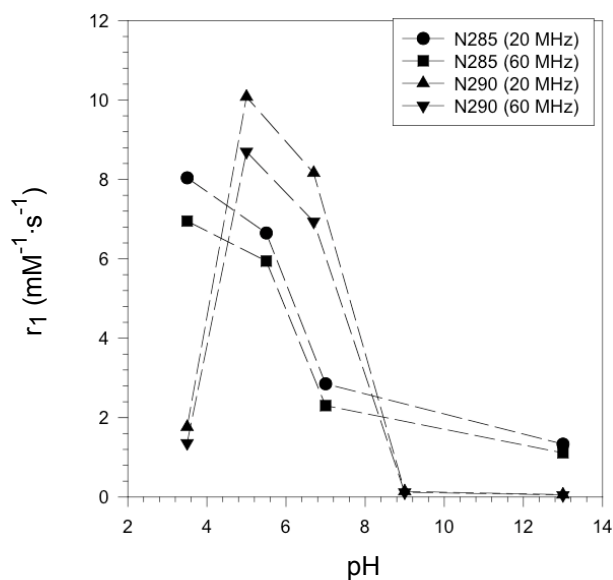


**Figura 2.3.26.** Parte superior: dependencia de la velocidad de relajación longitudinal  $R_1$  de (9) con la frecuencia de Larmor del  $^1\text{H}$ , a  $37\text{ }^\circ\text{C}$  y  $p\text{H}$  5. Parte inferior: perfil NMRD de este compuesto en las mismas condiciones.

A continuación se realizaron medidas de relaxividad en función del  $p\text{H}$  a 20 / 60 MHz y  $37\text{ }^\circ\text{C}$  (Tabla 2.3.13). Los resultados se han representado en la Figura 2.3.27. La relaxividad del compuesto (8) es máxima a  $p\text{H}$  3.5 y disminuye progresivamente al basificar el medio, con independencia del campo aplicado. El compuesto (9), sin embargo, exhibe un comportamiento muy distinto.  $r_1$  es muy bajo a  $p\text{H}$  3.5, pero experimenta un aumento drástico al pasar a  $p\text{H}$  5. A  $p\text{H}$  6.7 disminuye ligeramente, y a  $p\text{H} \geq 9$  prácticamente se anula. De nuevo, la forma de la curva no varía con la frecuencia del experimento.

**Tabla 2.3.13.** Relaxividad de los compuestos (8) y (9) a diferentes  $pH$ , obtenida a 20 y 60 MHz [ $a$  no medida].

$pH$	$r_1$ ( $\text{mM}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )			
	(8)		(9)	
	20 MHz	60 MHz	20 MHz	60 MHz
3.5	8.04	6.95	1.76	1.36
5	$a$	$a$	10.08	8.70
5.5	6.65	5.94	$a$	$a$
6.7	$a$	$a$	8.16	6.94
7	2.85	2.30	$a$	$a$
9	$a$	$a$	0.14	0.12
13	1.33	1.11	0.06	0.05



**Figura 2.3.27.** Variación de la relaxividad con el  $pH$  para el compuesto (8) a 20 y 60 MHz, y para el compuesto (9) a las mismas frecuencias (círculos, cuadrados, triángulos hacia arriba y triángulos hacia abajo, respectivamente).

A un  $pH$  dado, los valores de  $r_1$  a 60 MHz son menores que a 20 MHz, como ya se observó en los perfiles NMRD de los dos compuestos a  $pH$  5 / 5.5 (Figuras 2.3.25 y 2.3.26).

Las medidas anteriores ponen de manifiesto que el  $pH$  juega un papel muy importante en la relaxividad de (8) y (9). Ambos son especialmente eficaces en medio ácido (a  $pH$  3.5, en el caso de (8), y a  $pH$  5, en el caso de (9)).

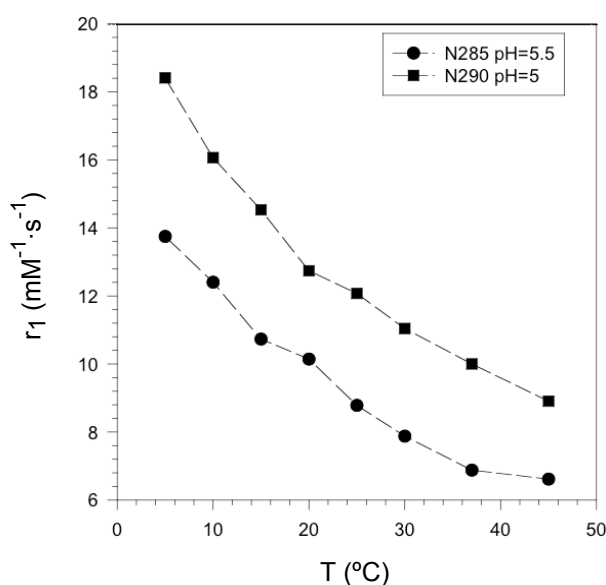
Es interesante hacer notar que las medidas de  $r_1$  de cada una de las disoluciones (disoluciones de (8) y (9) a los diferentes  $pH$ ) se repitieron durante cinco días, no observándose evolución en los resultados ni cambio en el color de las muestras, que mantuvieron el color rosa intenso característico. Esto demuestra que los productos sintetizados son cinéticamente inertes y estables a cualquier  $pH$ , al menos en este intervalo de tiempo.

Finalmente, se llevaron a cabo medidas de relaxividad en función de la temperatura a 20 MHz y  $pH$  5.5 (compuesto (8)) y 5 (compuesto (9)) (Figura 2.3.28). La dependencia de  $r_1$  con la temperatura es muy parecida en los dos productos: en ambos casos aumenta de manera continua al enfriar. Sin embargo, la relaxividad del derivado de ciclam (9) es siempre (a cualquier  $T$ ) unas 3–4 unidades mayor. Esto está de acuerdo con los valores de  $r_1$  observados en los perfiles NMRD a  $pH$  5 / 5.5 y 20 MHz (Figuras 2.3.25 y 2.3.26) y en la dependencia de la relaxividad con el  $pH$  en estas mismas condiciones (Tabla 2.3.13 y Figura 2.3.27).

La forma de estas curvas apunta a un intercambio no limitante de la/s molécula/s de agua de coordinación de los complejos con las moléculas de agua del medio a  $pH$  5 / 5.5. Esto es, el tiempo de residencia de la/s molécula/s de agua unidas al gadolinio,  $\tau_M$ , es suficientemente corto a este  $pH$  para no reducir la transferencia de relajación desde la primera esfera de coordinación hacia los protones del medio, situación que comúnmente se conoce como *fast proton exchange condition* ( $\tau_M < T_1$ ). Un intercambio protónico lento

(*slow proton exchange*,  $\tau_M > T_1$ ) implicaría que la relaxividad alcanzaría un valor constante o incluso disminuiría al enfriar. Por tanto, se confirma que uno de los factores que contribuyen a la elevada relaxividad de (8) y (9) a  $pH$  5 / 5.5 (Tabla 2.3.13 y Figura 2.3.27) es el intercambio rápido de la/s molécula/s de agua de los complejos.

Cabe mencionar que el color rosa intenso de las disoluciones tampoco cambió al realizar estas medidas. De nuevo, esto es indicativo de la estabilidad de los compuestos.



**Figura 2.3.28.** Variación térmica de la relaxividad a 20 MHz para el compuesto (8) a  $pH$  5.5 y para (9) a  $pH$  5 (círculos y cuadrados, respectivamente).

En resumen, este estudio relaxométrico preliminar apunta a que los productos (8) y (9) podrían ser buenos agentes de contraste para IRM. Los complejos son estables en disolución (*i.e.*, los radicales no sufren descomposición a ningún  $pH$  ni temperatura, y no se produce disociación del metal a ningún  $pH$ ). Además, presentan relaxividades superiores a las de otros complejos de gadolinio actualmente utilizados en la práctica clínica. Por último, las relaxividades son muy sensibles al  $pH$ , característica especialmente útil para diferenciar por IRM partes sanas y partes patológicamente afectadas de un tejido.

## 4. Conclusiones y perspectivas

En este capítulo se ha presentado la síntesis y caracterización de cuatro complejos de  $Gd^{3+}$  tipo DOTA y TETA sustituidos con radicales nitronil e imino aminoxilo y de sus precursores. Estos últimos ((2)–(7), (10) y (11)) son aceites, y los complejos ((8), (9), (12) y (13)) son sólidos muy higroscópicos, lo que imposibilitó obtener sus estructuras por RX. No obstante, los compuestos se caracterizaron mediante espectroscopia IR, RMN, absorción electrónica y ESI-MS. Esta última técnica resultó crucial para la identificación de todos los productos sintetizados.

Además, se llevaron a cabo medidas magnéticas y de EPR de los complejos de  $Gd^{3+}$ . Éstos presentan un comportamiento *quasi* paramagnético, con débiles interacciones intermoleculares antiferromagnéticas a muy bajas temperaturas. Sin embargo, no se descarta la existencia de interacciones metal-radical. Entre las perspectivas de este trabajo se halla la obtención de complejos diamagnéticos de  $La^{3+}$  análogos a (8), (9), (12) y (13) que permitan cuantificar las interacciones intermoleculares entre radicales. Restar la contribución de estas interacciones a la magnetización de los complejos de  $Gd^{3+}$  informaría sobre la existencia y la magnitud de las interacciones metal-radical.

La caracterización de los compuestos de  $Gd^{3+}$  se completó con un estudio relaxométrico preliminar. Se realizaron medidas de relaxividad en función del campo (perfiles NMRD), del *pH* y de la temperatura. Éstas apuntan a que los productos (8) y (9) podrían ser buenos agentes de contraste para IRM. Sus relaxividades son superiores a las de otros complejos de gadolinio actualmente utilizados en la práctica médica como el  $[Gd-DOTA(H_2O)]^-$  (Dotarem®),  $[Gd-DTPA(H_2O)]^{2-}$  (Magnevist®) y  $[Gd-DTPA-BMA(H_2O)]$  (Omniscan®). La sustitución de uno de los brazos del DOTA y el TETA por un sintón electrónicamente

activo (un radical nitronil o imino aminoxilo) aumenta el espín electrónico de estos sistemas, lo que se espera contribuya de manera positiva a la relaxividad. Sería interesante medir los perfiles NMRD de los compuestos (8) y (9) reducidos para confirmar la influencia del espín del radical en la relaxividad.

Por otra parte, se ha visto que la relaxividad del derivado de ciclam (9) a *pH* ligeramente ácido (5 / 5.5) es significativamente mayor que la del derivado de ciclen (8). Esta diferencia podría estar relacionada con el diferente tamaño de los complejos, que daría lugar a una velocidad de reorientación menor en (9) y a un tiempo de residencia de la/s molécula/s de agua de coordinación menor también en este compuesto. Estas hipótesis podrían confirmarse con medidas de RMN de  $^{17}\text{O}$ , que permiten determinar, entre otros parámetros, el tiempo de reorientación  $\tau_R$  y el tiempo de intercambio protónico  $\tau_M$ .<sup>53</sup> Las medidas de relaxividad en función de la temperatura indican que el intercambio protónico no es limitante en ninguno de los complejos estudiados. Por tanto, se esperan valores de  $\tau_M$  pequeños en los dos casos.

Como ya se comentó, los AC basados en complejos de gadolinio tienen un índice de coordinación de 9. En los complejos tipo DOTA, el ligando coordina al ion metálico a través de los cuatro nitrógenos del anillo y cuatro oxígenos de los carboxilatos, fosfatos, alcoholes, etc. de los brazos del macrociclo. Los átomos de nitrógeno y de oxígeno forman dos planos paralelos,  $\text{N}_4$  y  $\text{O}_4$ . Por encima de este último existe una molécula de agua que ocupa la novena posición de coordinación del  $\text{Gd}^{3+}$ .<sup>4</sup> Probablemente ésta es también la geometría de los complejos de  $\text{Gd}^{3+}$  de este trabajo. Por tanto, es muy probable que exista únicamente una molécula de agua de coordinación en (8) y (9). Sin embargo, dada la elevada relaxividad de estos compuestos, sería interesante determinar con exactitud el número de moléculas de aguas directamente unidas al metal, *q*, estudiando el desplazamiento químico inducido por los complejos de  $\text{Dy}^{3+}$  en el RMN de  $^{17}\text{O}$ .

El estudio relaxométrico realizado ha puesto también de manifiesto que la relaxividad de los dos compuestos es muy sensible al *pH*, característica que ayuda a diferenciar por IRM

partes de un tejido que presentan diferente  $pH$  como consecuencia de una patología. Esta dependencia del  $pH$  debe estar relacionada con las propiedades ácido /base de los radicales nitronil aminoxilo. Otra de las perspectivas de este trabajo es llevar a cabo un estudio relaxométrico similar de los compuestos sustituidos con el radical imino aminoxilo, **(12)** y **(13)**. Se espera que la relaxividad de éstos sea aún más sensible al  $pH$  del medio.

Por último, parece que los complejos **(8)** y **(9)** son estables en disolución. Los radicales no sufren descomposición a ningún  $pH$  ni temperatura (mantienen su color característico), y no se produce disociación del metal a ningún  $pH$  (la relaxividad de las disoluciones no cambia con el tiempo). No obstante, sería interesante medir la estabilidad cinética estudiando el cambio en la velocidad de relajación protónica en función del tiempo en  $HNO_3$ .

Para acabar, no cabe duda de que la cristalización de los complejos y la determinación de su estructura ayudaría a desvelar muchas incógnitas. En primer lugar, podría relacionarse el modo de coordinación de los radicales con el comportamiento magnético observado. Además, conocer la conformación del ciclen y del ciclam y los entornos de coordinación de los dos complejos aportaría información sobre la mayor relaxividad del derivado de ciclam respecto al de ciclen. Por último, se conocería el número de moléculas de agua directamente unidas al gadolinio, esto es, el número de moléculas de agua que contribuyen a la transferencia de relajación desde la primera esfera de coordinación hacia los protones del medio.

## 5. Parte Experimental

### 5.1. Caracterización

Los **espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y COSY** se adquirieron con un instrumento Avance DRX Bruker 300 MHz.

Los **espectros de FT-IR** se midieron en pastillas de KBr con un aparato Nicolet Avatar 320, a temperatura ambiente.

Las **medidas de UV-vis** se realizaron en disolución y a temperatura ambiente, con un instrumento Shimadzu UV-2401 PC.

La caracterización por **espectrometría de masas electrospray (ESI-MS)** se llevó a cabo con un detector Waters Micromass ZQ, a temperatura ambiente. Se empleó un voltaje de cono entre 46 y 55 V.

Las **medidas magnéticas** se llevaron a cabo en un magnetómetro de tipo SQUID (*superconducting quantum interference device*) Quantum Design MPMS-XL-5. Los datos obtenidos se corrigieron con la señal del portamuestras medido previamente en las mismas condiciones. El ajuste de los datos experimentales al dímero  $\text{Gd}^{3+}$ -radical se realizó con el programa MAGPACK.<sup>55</sup>

Los **espectros de resonancia paramagnética electrónica (EPR)** se adquirieron con un instrumento Bruker ELEXSYS E-580, en banda Q y empleando disoluciones  $\sim 1\text{--}5$  mM de



los compuestos. Las simulaciones de los espectros experimentales se realizaron con el programa Winsim 2002 de Public EPR Software Tools.

Las **medidas de relaxividad** se llevaron a cabo con NaOH 0.1 N acuoso como disolvente. Los perfiles NMRD de los compuestos **(8)** y **(9)** se realizaron con disoluciones 1.25 y 3.28 mM, respectivamente. Las medidas de relaxividad en función del pH, con disoluciones 1.32 mM de **(8)** y 4.2 mM de **(9)**.

## 5.2. Síntesis

### *Reactivos:*

Alúmina básica, actividad Brockmann II (Fluka); bicarbonato sódico (Panreac); bromoacetato de bencilo (Fluka); carbonato sódico anhidro (Fluka); cloroacetaldehído, disolución ~ 50 % peso en agua (Aldrich); cloruro amónico (Aldrich); *N*-etil-diisopropilamina (Fluka); hidróxido de tetrabutilamonio, disolución ~ 1.5 M en agua (Fluka); metaperiodato sódico (Fluka); sílice 60, actividad Brockmann y Schodder 2-3 (Fluka); sulfato de magnesio anhidro (Fluka); sulfato sódico anhidro (Riedel-de Haën); 1,4,7,10-tetraazaciclododecano (Strem Chemicals); 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (Fluka); trifenilfosfina (Aldrich); triflato de gadolinio (Aldrich); zinc (Scharlau).

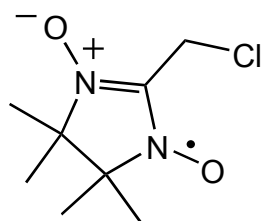
El precursor 2,3-dimetil-2,3-dinitrobutano se obtuvo mediante el método descrito en la bibliografía.<sup>25</sup>

### *General:*

Las reacciones de alquilación de los tetraazamacrociclos se llevaron a cabo en atmósfera inerte y con disolventes secos y destilados bajo N<sub>2</sub>.

Tanto la 2-clorometil-1,3-dihidroxi-4,4,5,5-tetrametilimidazolidina como los productos **(1)**, **(4)**–**(7)** y **(10)**–**(11)** se almacenaron a baja temperatura, en la oscuridad.

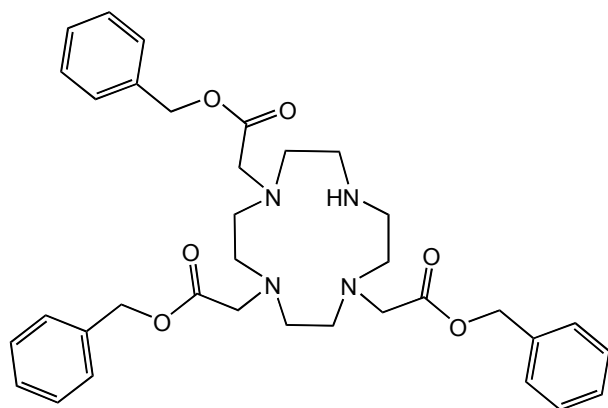
Los complejos de gadolinio **(8)**, **(9)**, **(12)** y **(13)** se guardaron en un desecador y se protegieron asimismo de las fuentes de luz.



**2-Clorometil-4,5-dihidro-4,4,5,5-tetrametil-3-oxido-1H-imidazol-1-iloxi (1)**

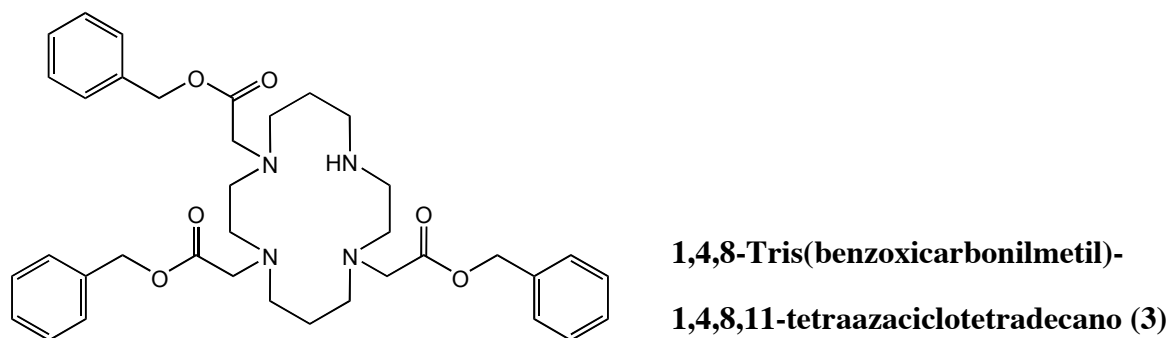
Se mezclaron 2,3-dimetil-2,3-dinitrobutano (6 g, 34 mmol) y cloruro amónico (4 g, 75 mmol) en 100 mL de etanol-agua 50:50. A esta suspensión, enfriada en un baño de hielo, se le fueron añadiendo 11 g (0.17 mol) de zinc en porciones durante 3 h. Finalizada la adición, la mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente. A continuación se separó el residuo blanco formado y se lavó con agua (4 x 50 mL).<sup>26</sup> Se juntaron el filtrado y las aguas de lavado, y al combinado se le añadieron 8.7 mL (68 mmol) de cloroacetaldehído 50 % en agua. Se observó un rápido enturbiamiento de la disolución. La agitación se prolongó durante 2 h, al cabo de las cuales se filtró la 2-clorometil-1,3-dihidroxi-4,4,5,5-tetrametilimidazolidina, de color blanco. Se lavó dos veces con un poco de etanol y se dejó secar al aire en ausencia de luz (2 g, 28 %). A 2.00 g (9.6 mmol) de la imidazolidina anterior en 70 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le añadió, lentamente, una disolución de NaIO<sub>4</sub> (2.25 g, 10.5 mmol) en 70 mL de agua. Tras agitar vigorosamente durante 10 minutos, se separó la fase orgánica morada. La fase acuosa se extrajo varias veces con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hasta que la totalidad del precursor hubo reaccionado. Se juntaron las fases orgánicas, se secaron con sulfato de magnesio anhidro y se concentraron en el rotavapor, añadiendo hexano para favorecer la precipitación. El producto bruto se cromatografió en alúmina con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Hx 50:50 como eluyente, obteniéndose el radical puro como un sólido de color morado intenso (1.26g, 64 %). IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 2986, 2925 (C-H), 1655, 1635 (C=N), 1451, 1429 (C-H), 1374, 1138 (N-O); UV-vis (H<sub>2</sub>O)  $\lambda_{\max}$  (nm) ( $\epsilon$  (M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)): 555 (hombro), 527 (1400), 492 (hombro), 320 (24000), 305 (hombro), 218 (3800); UV-vis (CH<sub>3</sub>CN)  $\lambda_{\max}$  (nm): 597, 552, 524, 333, 323, 228; ESI-MS (CH<sub>3</sub>CN-H<sub>2</sub>O):

227.6 ( $[M+Na]^+$ ,  $C_8H_{14}ClN_2NaO_2^+$ ), 205.7 ( $[M+H]^+$ ,  $C_8H_{15}ClN_2O_2^+$ ), 190.7 ( $[M+H-O]^+$ ,  $C_8H_{15}ClN_2O^+$ ), 174.7 ( $[M+H-2O]^+$ ,  $C_8H_{15}ClN_2^+$ ).

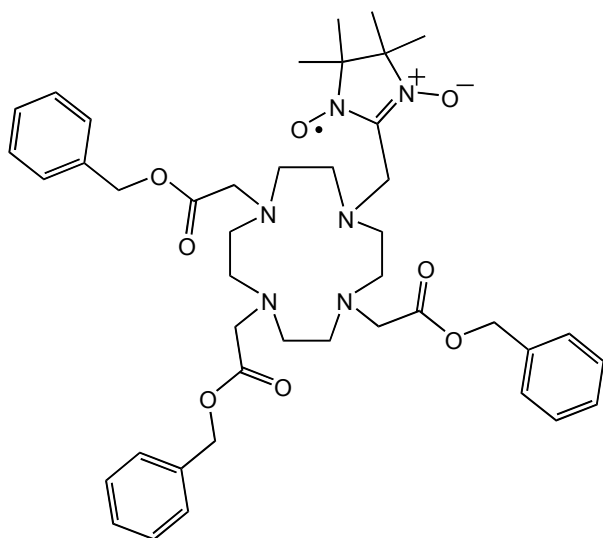


**1,4,7-Tris(benzoxycarbonylmethyl)-  
1,4,7,10-tetraazacyclododecano (2)**

Este producto tri-N-sustituido se obtuvo según el método presente en la bibliografía para el 1,4,7-tris(*tert*-butoxicarbonylmethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecano.<sup>28</sup> A una suspensión de ciclen (0.69 g, 4 mmol) y  $NaHCO_3$  (1.11 g, 13.2 mmol) en 24 mL de acetonitrilo, enfriada en un baño de hielo, se le añadieron 2.1 mL (13.2 mmol) de bromoacetato de bencilo lentamente durante media hora. Se agitó un día a temperatura ambiente, tras el cual se filtró, se lavó el sólido con acetonitrilo varias veces y se concentró la disolución en el rotavapor. El producto de trialquilación se aisló en forma de aceite después de realizar una separación en columna de sílice, empleando  $CHCl_3$ -MeOH (0→3 %) como eluyente (1.66 g, 67 %). RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  2.81 (12H, br m, 2,3,5,6,8,12- $CH_2$ ), 3.01 (4H, t, 9,11- $CH_2NH$ ), 3.35 (2H, s, 4- $CH_2CO$ ), 3.41 (4H, s, 1,7- $CH_2CO$ ), 5.05–5.09 (6H, m, 1,4,7- $CH_2O$ ), 7.27 (15 H, m, 17,18,19,20,21- $CH$ ), 9.90 (1H, br s,  $NH$ ); RMN  $^{13}C$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  47.7–49.8 (2,3,5,6,8,12- $CH_2$ ), 51.9 (9,11- $CH_2NH$ ), 57.6 (13- $CH_2$ ), 67.0 (15- $CH_2$ ), 127.4–129.1 (17,18,19,20,21- $CH$ ), 135.7 (16- $C$ ), 170.6 (4- $CO$ ), 171.4 (1,7- $CO$ ); IR ( $cm^{-1}$ ):  $\nu$  = 2945, 2853 (C–H), 1757, 1737 (C=O), 1456 (C–H), 1215, 1195 (C–O); UV-vis ( $CH_3CN$ )  $\lambda_{max}$  (nm) ( $\epsilon$  ( $M^{-1}cm^{-1}$ )): 257 (1900), 204 (33000), 193 (75000); ESI-MS ( $CH_3CN$ ): 639.3 ( $[M+Na]^+$ ,  $C_{35}H_{44}N_4NaO_6^+$ ), 617.2 ( $[M+H]^+$ ,  $C_{35}H_{45}N_4O_6^+$ ).

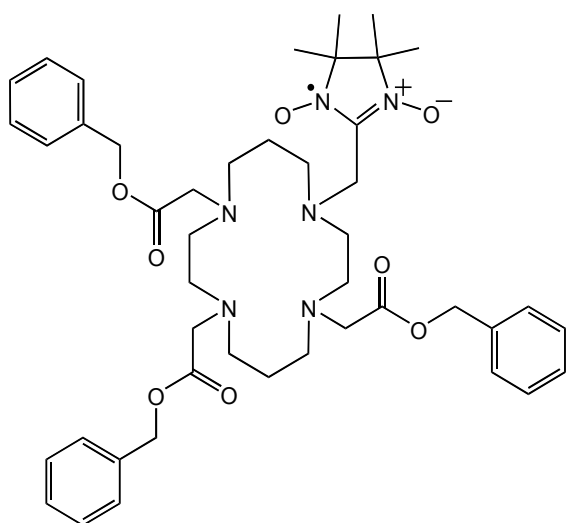


Este precursor tri-N-sustituido se obtuvo mediante un método similar al descrito en la bibliografía para el 1,4,8-tris(etoxicarbonylmetil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano.<sup>29</sup> A una suspensión de ciclam (0.400 g, 2 mmol) y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhidro (0.318 g, 3 mmol) en 4 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le añadieron, gota a gota, 0.87 mL (5.4 mmol) de bromoacetato de bencilo en 2 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La mezcla se agitó durante 48 h, al cabo de las cuales se filtró el sólido blanco, que se lavó varias veces con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La fase orgánica se extrajo con H<sub>2</sub>O, se secó con sulfato sódico anhidro y se concentró en el rotavapor. El producto bruto se cromatografió en sílice, utilizando AcOEt–MeOH (0→15 %) como fase móvil. Finalmente se obtuvo el producto de trialquilación puro en forma de aceite (0.807g, 69 %). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1,57 (2H, 5, 6-CH<sub>2</sub>), 1,93, 1,95 (2H, 2 br s, 13-CH<sub>2</sub>), 2,51 (6H, t, 3,5,7-CH<sub>2</sub>), 2,60 (4H, t, 2,14-CH<sub>2</sub>), 2,88 (2H, br s, 9-CH<sub>2</sub>), 3,11 (4H, t, 10,12-CH<sub>2</sub>NH), 3,17 (2H, s, 4-CH<sub>2</sub>CO), 3,47, 3,51 (4H, 2s, 1,8-CH<sub>2</sub>CO), 5,03 (2H, s, 4-CH<sub>2</sub>O), 5,06, 5,07 (4H, 2s, 1,8-CH<sub>2</sub>O), 7,26 (15 H, m, 19,20,21,22,23-CH), 8,90 (1H, br s, NH); RMN <sup>13</sup>C (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 23,0 (6-CH<sub>2</sub>), 23,6 (13-CH<sub>2</sub>), 46,4–51,9 (2,3,5,7,9,14-CH<sub>2</sub>), 54,4 (10,12-CH<sub>2</sub>NH), 55,0 (4-CH<sub>2</sub>CO), 55,5 (1,8-CH<sub>2</sub>CO), 66,5 (4-CH<sub>2</sub>O), 66,8, 67,0 (1,8-CH<sub>2</sub>O), 128,6–129,1 (19,20,21,22,23-CH), 135,8 (4-C), 136,0 (1,8-C), 171,1 (4-CO), 171,4, 171,8 (1,8-CO); IR (cm<sup>-1</sup>): ν = 2951, 2817 (C–H), 1737 (C=O), 1460 (C–H), 1189 (C–O); UV-vis (CH<sub>3</sub>CN) λ<sub>max</sub> (nm) (ε (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)): 257 (1880), 204 (44000), 194 (72000); ESI-MS (CH<sub>3</sub>CN): 645,3 ([M+H]<sup>+</sup>, C<sub>37</sub>H<sub>49</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>+</sup>).



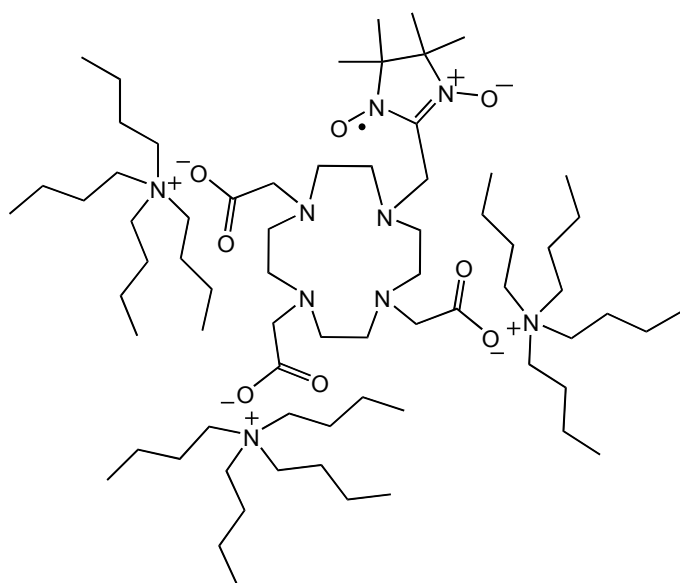
**1,4,7-Tris(benzoxycarbonylmetil)-  
10-(4,5-dihidro-4,4,5,5-tetrametil-3-  
oxido-1*H*-imidazol-1-iloxi-2-metil)-  
1,4,7,10-tetraazaciclododecano (4)**

Se añadieron 0.82 mL (4.8 mmol) de *N*-etildiisopropilamina a una disolución del triéster **(2)** (1.48 g, 2.4 mmol) en 48 mL de acetonitrilo, y se agitó la disolución durante 20 min. A continuación se añadió el radical **(1)** (0.493 g, 2.4 mmol). Se prolongó la agitación durante 18–24 h, en el transcurso de las cuales se observó un cambio de color del morado al rojo. Se evaporó completamente el disolvente, se redisolvió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se lavó varias veces con agua. Se secó la fase orgánica con sulfato de magnesio anhidro y se concentró en el rotavapor. La cromatografía en alúmina, empleando AcOEt–MeOH (0→10 %) como eluyente, permitió separar el producto **(4)** puro y aislarlo como un aceite rosa intenso (1.23 g, 65 %). IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 2950, 2853 (C–H), 1737 (C=O), 1660, 1640 (C=N), 1455 (C–H), 1374 (N–O), 1194 (C–O); UV-vis (CH<sub>3</sub>CN)  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\epsilon$  (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)): 559 (hombro), 533 (660), 504 (hombro), 318 (12000), 311 (hombro), 207 (26000); ESI-MS (CH<sub>3</sub>CN): 808.7 ([M+Na]<sup>+</sup>, C<sub>43</sub>H<sub>57</sub>N<sub>6</sub>NaO<sub>8</sub><sup>+</sup>), 793.7 ([M+Na+H-O]<sup>+</sup>, C<sub>43</sub>H<sub>58</sub>N<sub>6</sub>NaO<sub>7</sub><sup>+</sup>), 777.7 ([M+Na+H-2O]<sup>+</sup>, C<sub>43</sub>H<sub>58</sub>N<sub>6</sub>NaO<sub>6</sub><sup>+</sup>).



**1,4,8-Tris(benzoxycarbonilmetil)-11-(4,5-dihidro-4,4,5,5-tetrametil-3-oxido-1*H*-imidazol-1-iloxi-2-metil)-1,4,8,11-tetraazaciclodeceno (5)**

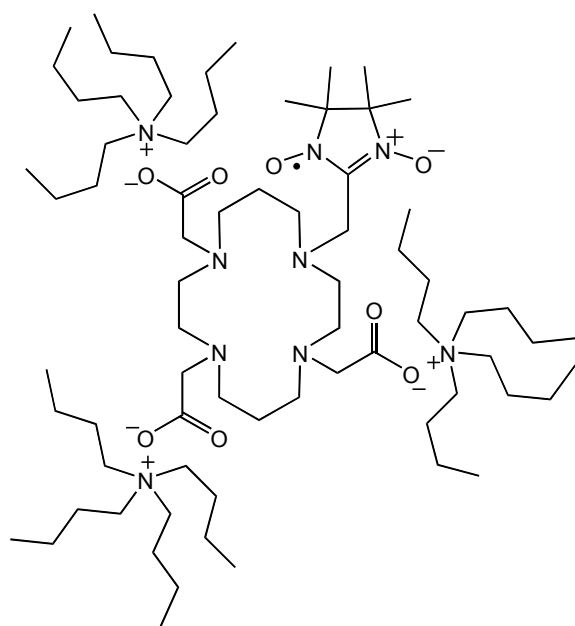
Se añadieron 0.13 mL (0.76 mmol) de *N*-etil-diisopropilamina a una disolución del triéster (**3**) (0.242 g, 0.37 mmol) en 15 mL de acetonitrilo, y se agitó la disolución durante 20 min. A continuación se añadió el radical (**1**) (0.077 g, 0.37 mmol). Se prolongó la agitación durante 44–48 h, en el transcurso de las cuales se observó un cambio de color del morado al rojo. Se evaporó completamente el disolvente, se redisolvió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, y se lavó varias veces con agua. Se secó la fase orgánica con sulfato de magnesio anhidro y se concentró en el rotavapor. La cromatografía en sílice, empleando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–MeOH (0→3 %) como eluyente, permitió separar el producto (**5**) puro y aislarlo como un aceite rosa intenso (0.091 g, 30 %). IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 2935, 2848 (C–H), 1737 (C=O), 1655, 1634 (C=N), 1455 (C–H), 1373 (N–O), 1168 (C–O); UV-vis (CH<sub>3</sub>CN)  $\lambda_{\max}$  (nm) ( $\epsilon$  (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)): 567 (hombro), 537 (900), 500 (hombro), 320 (19000), 311 (hombro), 257 (2100), 210 (32000); ESI-MS (CH<sub>3</sub>CN): 836.0 ([M+Na]<sup>+</sup>, C<sub>45</sub>H<sub>61</sub>N<sub>6</sub>NaO<sub>8</sub><sup>+</sup>), 813.9 ([M+H]<sup>+</sup>, C<sub>45</sub>H<sub>62</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub><sup>+</sup>).



**10-(4,5-Dihidro-4,4,5,5-tetrametil-3-oxido-1H-imidazol-1-iloxi-2-metil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7-trisacetato de tetrabutilamonio (6)**

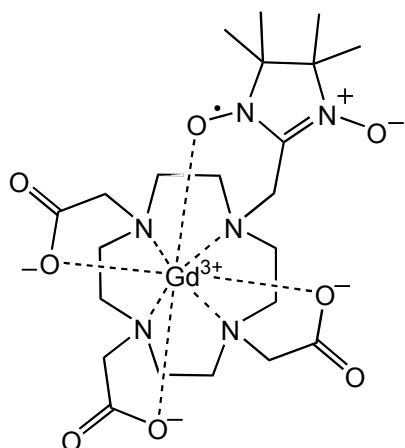
Se disolvieron 0.187 g (0.24 mmol) del precursor (**4**) en 8 mL de THF-H<sub>2</sub>O 3:1. A esta disolución se le añadió otra de TBAOH 1.5 M en agua (0.48 mL, 0.72 mmol) disuelto en 4 mL de THF-H<sub>2</sub>O 3:1. Se agitó hasta que la hidrólisis fue completa (aproximadamente una hora). Se evaporó el THF totalmente y se lavó la disolución dos veces con CHCl<sub>3</sub>. Finalmente, se concentró la fase acuosa hasta obtener el producto (**6**) en forma de un aceite rosa (0.258 g, 87 %). IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2966, 2873$  (C-H), 1655, 1634 (C=N), 1588 (O=C-O), 1465 (C-H), 1409 (O=C-O); UV-vis (CH<sub>3</sub>CN)  $\lambda_{\max}$  (nm) ( $\epsilon$  (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)): 571 (hombro), 539 (230), 501 (hombro), 321 (3200), 312 (hombro), 205; UV-vis (H<sub>2</sub>O)  $\lambda_{\max}$  (nm): 546, 522, 487, 314, 303, 192.





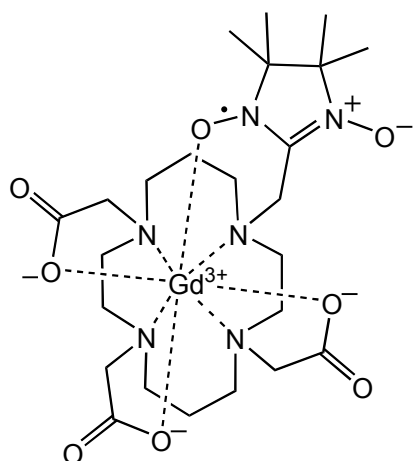
**11-(4,5-Dihidro-4,4,5,5-tetrametil-3-oxido-1H-imidazol-1-iloxi-2-metil)-1,4,8,11-tetraazaciclodeceno-1,4,8-trisacetato de tetrabutilamonio (7)**

Este compuesto se obtuvo mediante el procedimiento antes descrito para el 10-(4,5-dihidro-4,4,5,5-tetrametil-3-oxido-1H-imidazol-1-iloxi-2-metil)-1,4,7,10-tetraazaciclodeceno-1,4,7-trisacetato de tetrabutilamonio, partiendo del derivado del ciclám (**5**). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2960, 2868$  (C-H),  $1588$  (O=C-O),  $1460$  (C-H),  $1404$  (O=C-O); UV-vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\epsilon$  ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )):  $571$  (330),  $537$  (370),  $503$  (hombro),  $320$  (4800),  $310$  (hombro),  $205$ .



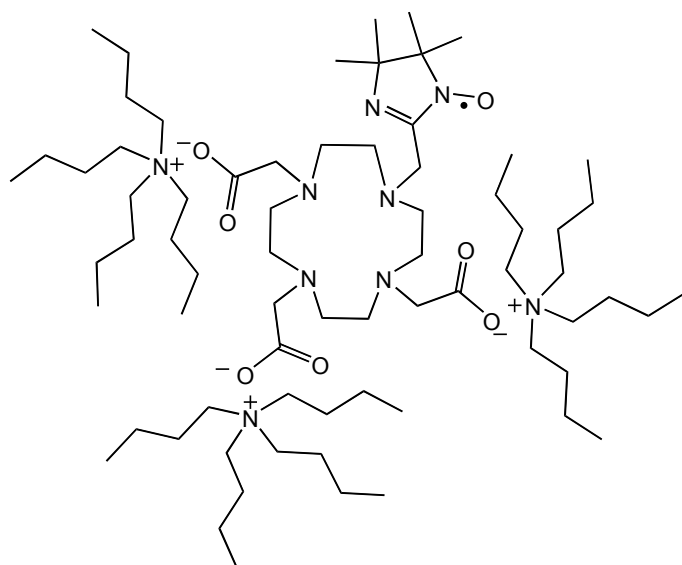
**10-(4,5-Dihidro-4,4,5,5-tetrametil-3-oxido-1*H*-imidazol-1-iloxi-2-metil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7-trisacetato de gadolinio(III) (8)**

Se calentaron 0.091 g (0.15 mmol) de triflato de gadolinio en 12 mL de THF a 40 °C durante 1 h. Se disolvió el ligando (**6**) (0.207 g, 0.17 mmol) en 4 mL de THF. Esta disolución se añadió, gota a gota, a la del metal, observándose turbidez desde el primer momento. Se agitó una hora más a 40 °C. Una vez a temperatura ambiente, se separó el sólido por centrifugación. Se le añadió una pequeña cantidad de EtOH absoluto, se agitó en un baño de ultrasonidos hasta disolver el complejo, y se centrifugó repetidas veces con la finalidad de eliminar todo el TBACF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> formado. Finalmente, el complejo se reprecipitó con Et<sub>2</sub>O. El sólido rosa se separó por centrifugación y se secó a vacío (0.055 g, 54 %). IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2919, 2855$  (C–H), 1598 (O=C–O), 1450 (C–H), 1404 (O=C–O); UV-vis (H<sub>2</sub>O)  $\lambda_{\max}$  (nm) ( $\epsilon$  (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)): 523 (210), 497 (hombro), 309 (1500); UV-vis (EtOH)  $\lambda_{\max}$  (nm) ( $\epsilon$  (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)): 564, 534, 505, 314; ESI-MS (H<sub>2</sub>O): 692.9 ([L+Gd+Na]<sup>+</sup>, C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>GdN<sub>6</sub>NaO<sub>8</sub><sup>+</sup>), 677.9 ([L+Gd+Na+H-O]<sup>+</sup>, C<sub>22</sub>H<sub>37</sub>GdN<sub>6</sub>NaO<sub>7</sub><sup>+</sup>), 662.0 ([L+Gd+Na+H-2O]<sup>+</sup>, C<sub>22</sub>H<sub>37</sub>GdN<sub>6</sub>NaO<sub>6</sub><sup>+</sup>).



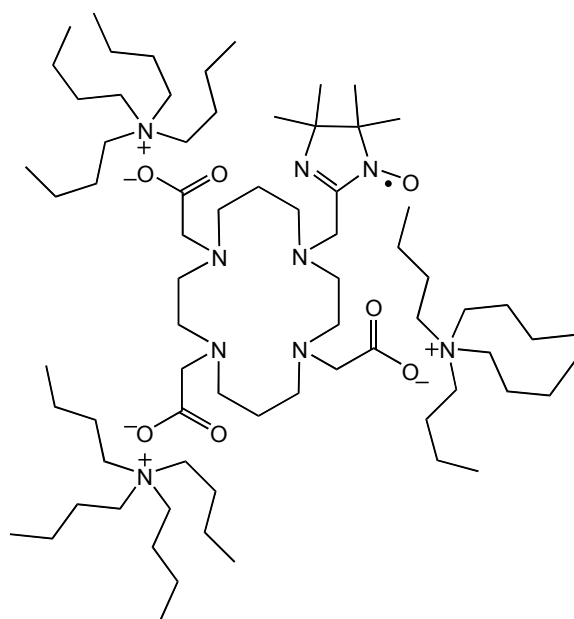
**11-(4,5-Dihidro-4,4,5,5-tetrametil-3-oxido-1*H*-imidazol-1-iloxi-2-metil)-1,4,8,11-tetraazaciclodeceno-1,4,8-trisacetato de gadolinio(III) (9)**

Este complejo se obtuvo mediante el procedimiento descrito anteriormente para el 10-(4,5-dihidro-4,4,5,5-tetrametil-3-oxido-1*H*-imidazol-1-iloxi-2-metil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7-trisacetato de gadolinio(III), utilizando el ligando (7) (53 %). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2930, 2869$  (C-H),  $1604$  (O=C-O),  $1445$  (C-H),  $1414$  (O=C-O); UV-vis (EtOH)  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\epsilon$  ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )):  $558$  (hombro),  $529$  (150),  $499$  (hombro),  $319$  (1800),  $310$  (hombro). ESI-MS ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $721.1$  ( $[\text{L}+\text{Gd}+\text{Na}]^+$ ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{GdN}_6\text{NaO}_8^+$ ),  $706.1$  ( $[\text{L}+\text{Gd}+\text{Na}+\text{H}-\text{O}]^+$ ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{GdN}_6\text{NaO}_7^+$ ),  $699.1$  ( $[\text{L}+\text{Gd}+\text{H}]^+$ ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{GdN}_6\text{O}_8^+$ ),  $684.1$  ( $[\text{L}+\text{Gd}+2\text{H}-\text{O}]^+$ ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{GdN}_6\text{O}_7^+$ ).



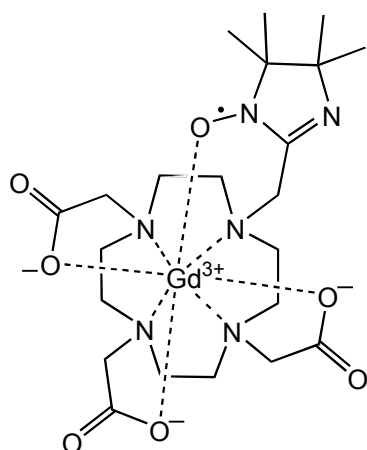
**10-(4,5-Dihidro-4,4,5,5-tetrametil-1*H*-imidazol-1-iloxi-2-metil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7-trisacetato de tetrabutilamonio (10)**

Este compuesto se sintetizó mediante uno de los métodos de Ullman *et al.* para la obtención de radicales 4,5-dihidro-4,4,5,5-tetrametil-1*H*-imidazol-1-iloxi a partir de 4,5-dihidro-4,4,5,5-tetrametil-3-oxido-1*H*-imidazol-1-iloxis.<sup>21</sup> A la sal (**6**) (0.098 g, 0.08 mmol) se le añadieron 2 mL de benceno y 0.023 g (0.09 mmol) de trifenilfosfina. La mezcla de reacción se calentó a reflujo (75 °C) durante media hora, observándose un progresivo cambio de color del rosa al naranja. Tras evaporar el benceno, se disolvió el aceite en la mínima cantidad de THF y se precipitó con Et<sub>2</sub>O en un baño de ultrasonidos. Se centrifugó y se repitió dos veces el proceso de purificación con THF y Et<sub>2</sub>O. Finalmente, el producto se secó y se aisló en forma de un aceite naranja (0.093 g, 96 %). IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 2960, 2873 (C-H), 1654, 1634 (C=N), 1588 (O=C-O), 1465 (C-H), 1409 (O=C-O); UV-vis (CH<sub>3</sub>CN)  $\lambda_{\max}$  (nm) ( $\epsilon$  (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)): 400 (hombro), 367 (1000), 259 (hombro), 204.



**11-(4,5-Dihidro-4,4,5,5-tetrametil-1H-imidazol-1-iloxi-2-metil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano-1,4,8-trisacetato de tetrabutilamonio (11)**

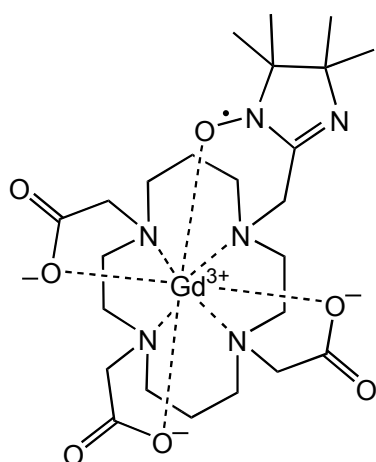
Este compuesto se obtuvo a partir del derivado del ciclam (7), según el procedimiento descrito anteriormente para el 10-(4,5-dihidro-4,4,5,5-tetrametil-1H-imidazol-1-iloxi-2-metil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7-trisacetato de tetrabutilamonio (91 %). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2966, 2873$  (C-H),  $1634$  (C=N),  $1588$  (O=C-O),  $1465$  (C-H),  $1404$  (O=C-O); UV-vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\epsilon$  ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )): 400 (hombro), 367 (800), 275 (hombro), 209.



**10-(4,5-Dihidro-4,4,5,5-tetrametil-1H-imidazol-1-iloxi-2-metil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7-trisacetato de gadolinio(III) (12)**

Este complejo, de color naranja, se obtuvo mediante el procedimiento descrito anteriormente para el 10-(4,5-dihidro-4,4,5,5-tetrametil-3-oxido-1H-imidazol-1-iloxi-2-

metil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7-trisacetato de gadolinio(III), utilizando el ligando (**10**) (76 %). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2920, 2848$  (C-H),  $1599$  (O=C-O),  $1445$  (C-H),  $1410$  (O=C-O); UV-vis (EtOH)  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\epsilon$  ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )):  $398$  (hombro),  $383$  (160),  $262$  (4400); ESI-MS ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $694.1$  ( $[\text{L}+\text{Gd}+\text{K}+\text{H}]^+$ ,  $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{GdKN}_6\text{O}_7^+$ ),  $678.1$  ( $[\text{L}+\text{Gd}+\text{Na}+\text{H}]^+$ ,  $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{GdN}_6\text{NaO}_7^+$ ),  $662.1$  ( $[\text{L}+\text{Gd}+\text{Na}+\text{H}-\text{O}]^+$ ,  $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{GdN}_6\text{NaO}_6^+$ ),  $656.1$  ( $[\text{L}+\text{Gd}+2\text{H}]^+$ ,  $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{GdN}_6\text{O}_7^+$ ).



**11-(4,5-Dihidro-4,4,5,5-tetrametil-1H-imidazol-1-iloxi-2-metil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano-1,4,8-trisacetato de gadolinio(III) (13)**

Este compuesto, de color naranja, se obtuvo a partir del ligando (**11**), según el procedimiento antes descrito para el 10-(4,5-dihidro-4,4,5,5-tetrametil-3-oxido-1H-imidazol-1-iloxi-2-metil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7-trisacetato de gadolinio(III) (50 %). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2925, 2869$  (C-H),  $1594$  (O=C-O),  $1440$  (C-H),  $1404$  (O=C-O); UV-vis (EtOH)  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\epsilon$  ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )):  $400$  (hombro),  $379$  (150),  $279$  (hombro); ESI-MS ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $706.2$  ( $[\text{L}+\text{Gd}+\text{Na}+\text{H}]^+$ ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{GdN}_6\text{NaO}_7^+$ ),  $690.1$  ( $[\text{L}+\text{Gd}+\text{Na}+\text{H}-\text{O}]^+$ ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{GdN}_6\text{NaO}_6^+$ ),  $684.1$  ( $[\text{L}+\text{Gd}+2\text{H}]^+$ ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{GdN}_6\text{O}_7^+$ ),  $668.1$  ( $[\text{L}+\text{Gd}+2\text{H}-\text{O}]^+$ ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{GdN}_6\text{O}_6^+$ ).

## 6. Bibliografía

1. Rinck, P. A., editor. *Magnetic Resonance in Medicine. The Basic Textbook of the European Magnetic Resonance Forum*; Blackwell Scientific Publications: Oxford, **1993**.
2. Muller, R. N. En: Coronado, E.; Delhaes, P.; Gatteschi, D.; Miller, J. S., editores. *Molecular Magnetism: from Molecular Assemblies to the Devices*, 553. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **1996**.
3. Gupta, R. K., editor. *NMR Spectroscopy of Cells and Organisms*, vol. II. CRC Press: Boca Raton, **1987**.
4. Hermann, P.; Kotek, J.; Kubíček, V.; Lukes, I. *Dalton Trans.* **2008**, 3027.
5. Mulder, W. J. M.; Strijkers, G. J.; Tilborg, G. A. F. van; Griffioen, A. W.; Nicolay, K. *NMR Biomed.* **2006**, *19*, 142.
6. Strijkers, G. J.; Mulder, W. J. M.; Tilborg, G. A. F. van; Nicolay, K. *Med. Chem. Anti-Cancer Agents* **2007**, *15*, 291.
7. Caravan, P.; Ellison, J. J.; McMurry, T. J.; Lauffer, R. B. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2293.
8. Bottrill, M.; Kwok, L.; Long, N. J. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 557.
9. Waters, E. A.; Wicklines, S. A. *Basic Res. Cardiol.* **2008**, *103*, 114.
10. Chan, K. W-Y.; Wong, W-T. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2428.
11. Sitharaman, B.; Wilson, L. J. *J. Biomed. Nanotech.* **2007**, *3*, 342.
12. Lauffer, R. B. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 901.
13. Parker, D.; Williams, G. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3613.

14. Osiecki, J. H.; Ullman, E. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1078.
15. Boocock, D. G. B.; Darcy, R.; Ullman, E. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5945.
16. Boocock, D. G. B.; Ullman, E. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6873.
17. Darcy, R.; Ullman, E. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1024.
18. Kreilick, R. W.; Becher, J.; Ullman, E. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5121.
19. Ullman, E. F.; Boocock, D. G. B. *Chem. Commun.* **1969**, *20*, 1161.
20. Kopf, P. W.; Kreilick, R.; Boocock, D. G. B.; Ullman, E. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4531.
21. Ullman, E. F.; Call, L.; Osiecki, J. H. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3623.
22. Ullman, E. F.; Osiecki, J. H.; Boocock, D. G. B.; Darcy, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7049.
23. Call, L.; Ullman, E. F. *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 961.
24. Lamchen, M.; Mittag, T. W. *J. Chem. Soc., Sect. C* **1966**, 2300.
25. Sayre, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6689.
26. Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Rey, P. En: Lippard, S. J., editor. *The Chemistry and Magnetic Properties of Metal Nitronyl Nitroxide Complexes*, 337; *Progress in Inorganic Chemistry* **1991**, *39*, 331.
27. Aime, S.; Barge, A.; Botta, M.; Howard, J. A. K.; Katakya, R.; Lowe, M. P.; Moloney, J. M.; Parker, D.; de Sousa, A. *Chem. Commun.* **1999**, 1047.
28. Dadabhoy, A.; Faulkner, S.; Sammes, P. G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2002**, *2*, 348.
29. Mishra, A. K.; Chatal, J-F. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 336.



30. Ulrich, G. *Tesis doctoral: Synthèse de molécules multifonctionnelles à partir de radicaux nitroxyles, d'oligopyridines et de calix[4]arènes: propriétés magnétiques et de fluorescence*; Université Louis Pasteur de Strasbourg: Estrasburgo, **1996**.
31. Ulrich, G.; Turek, P.; Ziessel, R.; de Cian, A.; Fischer, J. *Chem. Commun.* **1996**, 2461.
32. Ulrich, G.; Turek, P.; Ziessel, R. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8755.
33. Stroh, C.; Belorizky, E.; Turek, P.; Bolvin, H.; Ziessel, R. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2938.
34. Ziessel, R.; Stroh, C. *Org. Lett.* **2003**, 5, 2397.
35. Ziessel, R.; Stroh, C. *Synthesis* **2003**, 14, 2145.
36. Francese, G.; Dunand, F. A.; Loosli, C., Merbach, A. E.; Decurtins, S. *Magn. Reson. Chem.* **2003**, 41, 81.
37. Tarazón, A.; Giménez-Saiz, C.; Gómez-García, C. J.; Romero, F. M. *Molecules* **2004**, 9, 782.
38. Williams, D. H.; Fleming, I. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 46; McGraw-Hill: Cambridge, **1995**.
39. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 231; John Wiley & Sons, Inc.: Nueva York, **1986**.
40. Maspoch, D.; Ruiz-Molina, D.; Wurst, K.; Vidal-Gancedo, J.; Rovira, C.; Veciana, J. *Dalton Trans.* **2004**, 1073.
41. Ref. [26], p. 339.
42. Ref. [38], p. 18.
43. Ulrich, G.; Ziessel, R. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1215.

44. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, 1243; Butterworth-Heinemann: Oxford, **1998**.
45. Vostrikova, K. E.; Belorizky, E.; Pécaut, J.; Rey, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1181.
46. Jürgens-Mestre, O. *Tesis doctoral: Interacciones magnéticas en nuevos sistemas moleculares basados en radicales  $\alpha$ -nitronil- y  $\alpha$ -imino aminoxilo*; Universitat Autònoma de Barcelona: Bellaterra, **1998**.
47. Romero-Martínez, F. M. *Tesis doctoral: Oligopyridines segmentées par des liaisons triples et comportant des sous-unités radicalaires et/ou luminescentes: propriétés magnétiques et photophysiques*; Université Louis Pasteur de Strasbourg: Estrasburgo, **1997**.
48. Zheludev, A.; Bonnet, M.; Delley, B.; Grand, A.; Luneau, D.; Ørström, L.; Ressouche, E.; Rey, P.; Schweizer, J. *J. Magn. And Magn. Mat.* **1995**, 145, 293.
49. Benelli, C.; Caneschi, A.; Fabretti, A. C.; Gatteschi, D.; Pardi, L. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4153.
50. Dei, A.; Gatteschi, D.; Massa, C. A.; Pardi, L.; Poussereau, S.; Sorace, L. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4580.
51. Benelli, C.; Gatteschi, D. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2369.
52. Kliava, J.; Edelman, I. S.; Potseluyko, A. M.; Petrakovskaja, E. A.; Berger, R.; Bruckental, I.; Yeshurun, Y.; Malakhovskii, A. V.; Zarubina, T. V. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2003**, 15, 6671.
53. Powell, D. H.; Ni Dubhghaill, O. M.; Pubanz, D.; Helm, L.; Lebedev, Y. S.; Schlaepfer, W.; Merbach, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9333.

54. Lescop, C.; Luneau, D.; Rey, P.; Bussière, G.; Reber, C. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5566.
55. Borrás-Almenar, J. J.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Tsukerblat, B. S. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 985.