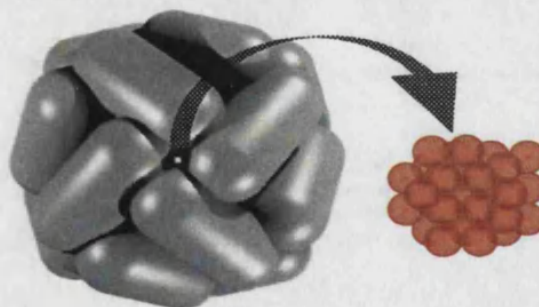
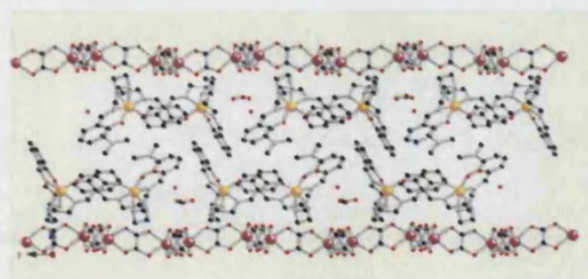
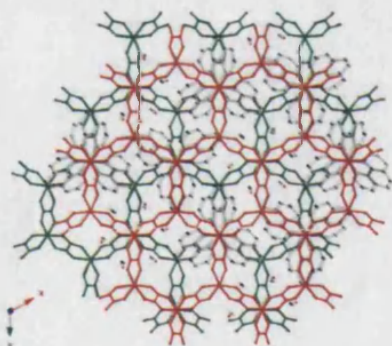




ICMol

**Materiales magnéticos moleculares en forma de cristales y
películas de Langmuir-Blodgett:**

**Diseño de materiales híbridos multifuncionales basados en la
química de coordinación y en la organización de nanopartículas
magnéticas.**



Valencia, 2007

UMI Number: U603156

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U603156

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC
789 East Eisenhower Parkway
P.O. Box 1346
Ann Arbor, MI 48106-1346

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
 REGISTRE GENERAL
 ENTRADA

10 ENF 2007

Nº 1804 (60)
 HORA 13'53

OFICINA AUXILIAR NÚM. 15

Tests 3663

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
 BIBLIOTECA CIÈNCIES

Nº Registro j 19961406
 DATA 22-03-2007
 SIGNATURE
 Biblioteca

Nº LIB: 24 m

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
FACULTAT DE QUÍMICA

Reunido el Tribunal que suscribe en el día de la fecha, acordó otorgar a esta Tesis doctoral de D.^{ña} ALEJANDRA SORIANO PORTILLO la calificación de EXCELENTE... C.M. LAURE...
 Valencia, a 12... de MARZO... de 2007
 El Secretario,



[Handwritten signature]

Nº 715 del registro de Tesis de la F. de Química

D. Eugenio Coronado Miralles, Catedrático, y D. Miguel Clemente León, Investigador Ramón y Cajal, del Instituto de Ciencia Molecular de la Universidad de Valencia,

CERTIFICAN:

Que el trabajo que presenta Dña. Alejandra Soriano Portillo en esta memoria, bajo el título: *Materiales magnéticos moleculares en forma de cristales y películas de Langmuir Blodgett: Diseño de materiales híbridos multifuncionales basados en la química de coordinación y en la organización de nanopartículas magnéticas* se ha realizado bajo nuestra dirección en el Instituto de Ciencia Molecular de la Universidad de Valencia.

Y para que así conste, a efectos de su presentación para optar al Grado de Doctora, expedimos el presente documento.



D. Eugenio Coronado Miralles



D. Miguel Clemente León

Paterna Enero 2007



A mi familia

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han hecho posible la realización de esta Tesis Doctoral. Sin duda alguna, este trabajo ha sido posible gracias a la participación de un gran número de personas e instituciones a las que me gustaría dedicarles estas páginas.

En primer lugar, quiero agradecer a mis directores de tesis, *Eugenio Coronado* y *Miguel Clemente*, por su guía y todas sus aportaciones, sin las que este trabajo no hubiera sido posible.

A *Eugenio Coronado*, como director del grupo de investigación de Materiales Moleculares y del instituto de Ciencia Molecular, por la oportunidad que me ha brindado de poder trabajar en su grupo y por transmitirme este entusiasmo por la ciencia.

A *Miguel Clemente*, no sé ni como poder expresarle todo lo que me ha ayudado a que este trabajo haya salido adelante, muchas gracias Miguel por diversas cosas: por haber construido los cimientos de mi formación como química, por haber dedicado tantas horas a enseñarme y a aprender juntos, por tu interés científico, por tus consejos, por tu constancia, y por tu gran apoyo dentro y fuera del laboratorio.

A los miembros del tribunal por acceder a formar parte del mismo y a los evaluadores externos por aceptar evaluar esta tesis.

Mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas con las que he colaborado en el transcurso de esta tesis:

Al grupo del profesor Enrique Colacio de la Universidad de Granada y en especial a Josema, Nati y Puri. Sin vosotros esta tesis sería muy diferente. Gracias a vosotros conocí a la *Ferritina*, esa singular proteína que me ha hecho introducirme en el mundo de las nanopartículas. Muchas gracias por vuestra hospitalidad en mis numerosos viajes a Granada y por esas tapitas y jugos gastronómicos y culturales que también son necesarias para hacer buena "CIENCIA".

Al grupo del profesor Luis Camacho de la Universidad de Córdoba y en especial a M. Tere, Marta y Rafa, gracias también a vosotros por ser tan "auténticos" y enseñarme todo lo que sé de elipsometría, microscopía de ángulo Brewster y a nivel personal y casi lo más importante considerarme algo más que una compañera de trabajo, sin duda alguna sé que en Córdoba tengo mi segunda casa.

Al grupo de Christophe Mingotaud de la Université Paul Sabatier en Toulouse y en especial a Fabienne por enseñarme todo lo que sé sobre las esferulitas y a los becarios Nelly, Cosmin, Camil y Sonia por su paciencia con mi lengua de trapo con el francés. A mi compañero de piso Olivier con el que aprendí muchísimo de la convivencia y costumbres francesas durante mis 4 meses de estancia.

A Joao Waerenborgh por acceder a realizar e interpretar las medidas de Mössbauer.

No quisiera olvidar a los miembros de mi grupo con los que he trabajado de forma más estrecha:

A Carlos Gómez, por su predisposición para realizar las medidas de magnetismo y conductividad, además de explicarmelas con toda la paciencia del mundo. Del mismo modo debo extender mi agradecimiento a los técnicos de estos equipos, gracias Chema por tu ayuda y consejos y gracias Samia por prepararme las muestras de las nanopartículas de masa ínfima con tu ingenio, por tu ayuda con el francés y por ser tan buena compañera en el laboratorio.

A José Ramón Galán por introducirme en el interesante mundo de los oxalatos.

A Henk Bolink con el que comparto la sala limpia, con el que es un placer colaborar y por su ayuda y su sonrisa perpetua.

Al resto de los miembros del grupo, actuales y antiguos que me han ayudado a hacer más agradable y divertido el día a día en el laboratorio. Esta lista, afortunadamente es muy larga y si por error me dejase a alguien sin nombrar desde aquí le pido disculpas:

Modesto, Alex, Alicia F., Eugenia, Alicia N., Ana M., Ileana, Marian, Amparo, Simona, Murad, Luca, Emilio, Sergio, Carlos, Ana T., María, M Carmen, Francisco, Carlos, Antonio, Sonsoles, Jorge, Miquele, Diego, Joao, Paco E., Pablo G., Eva B., Manuel, José Vicente, Juanjo Borrás....

Al grupo de Coordinación con el que compartíamos espacio en el antiguo departamento: Miguel J., Paco Ll., Juan F., Rafa R., Lumi, Chelo, Emilio, Jose Lillo, Jose Carranza y al nuevo SMOLMAT, J. A. Real, M Carmen y Ana Gaspar, en especial a Víctor, Gloria, y Ana Galet por todos esos cafés y buenos ratos en las comidas dentro y fuera del trabajo.

A las secretarías del departamento por su ayuda en los largos trámites burocráticos en especial a Maribel y M. Carmen Asensi.

Quiero agradecer al Ministerio de Ciencia y Tecnología la concesión de una beca FPI, lo que ha permitido con su dotación económica a la realización de esta tesis y sobre todo por ser de las afortunadas de poder disfrutar de un contrato aunque en mi caso sólo hayan sido seis meses.

No quisiera despedirme sin agradecer a la gente de fuera del laboratorio, que son los que me han soportado siempre; gracias a:

Ana Galet por ser mi AMIGA, y haberme ayudado a que esta tesis llegue a buen fin con su apoyo, ayuda y comprensión .

Patricia, Yolanda y Emi por ser mis compañeras incondicionales de promoción, gracias también a la "tropa" por todas esas fiestas y viajes y ratos divertidos y en especial a Dani (el "sici") por estar siempre que lo necesito.

Gracias también a mi amiga Pepi y a todo el clan de Benimaclet sin vuestra amistad y apoyo incondicional nada sería lo mismo.

A *mi familia* por ser como son, una fuente continua de apoyo, comprensión, dulzura y muy buenos ratos. En especial a *mis padres* porque siempre serán un ejemplo a seguir y a *mi hermano* Tato por su alegría constante, por esa seguridad que tiene en mí y por hacerme sentir que lo que hago es importante. No puedo olvidar a los más pequeños de la familia, mis dos ahijados Alex y Andrea, con vosotros que fácil es sonreír.

Resumé

Dans ce travail de thèse, nous avons préparé les types de matériaux suivants:

1) Il a été préparé, sous forme de cristaux, de nouveaux matériels hybrides à base moléculaire dans lesquels nous avons combiné deux propriétés physiques intéressantes. Ainsi, nous avons combiné des réseaux magnétiques anioniques basés sur le ligand oxalate avec un cation du type $\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})^+$, ((sal₂trien) = C₁₄NOH₂₂), qui présente une transition de spin et sous deux cations du type $[\text{X}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$, (X = Ir, Rh) et $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$, qui sont chiraux et présentent des propriétés luminescentes.

2) Nous avons réalisé, ce processus, dans des films minces par la technique de Langmuir-Blodgett de nanoparticules magnétiques de différents dérivés la ferritine naturelle.

3) Nous avons utilisé une nouvelle méthode pour préparer des nanoparticules magnétiques, de cobalt, de nickel et de palladium qui enferment ces nanoparticules à l'intérieur de la cavité de l'apoferritin qui est le cadre d'une protéine naturelle appelée ferritine. Cette méthode a été développée pour le groupe du professeur José Manuel Domínguez Vera de la Université de Granada.

Resumen

En este trabajo de tesis, hemos preparado los siguientes tipos de materiales:

1) Se ha preparado en forma de cristales nuevos materiales híbridos de base molecular en los cuales combinamos dos propiedades físicas de interés. Así, se han combinado redes magnéticas aniónicas basadas en el ligando oxalato con un catión del tipo $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$, ($\text{sal}_2\text{trien} = \text{C}_{14}\text{N}_4\text{OH}_{22}$), que presenta transición de espín y dos cationes del tipo $[\text{X}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$, ($\text{X} = \text{Ir}, \text{Rh}$) y $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$, que son quirales y presentan propiedades luminiscentes.

2) Se ha realizado el procesado en películas delgadas mediante la técnica de Langmuir-Blodgett de nanopartículas magnéticas de distintos derivados de la ferritina natural.

3) Hemos utilizado un nuevo método para preparar nanopartículas magnéticas, de cobalto, níquel y paladio encapsuladas en apoferritina que es el armazón de una proteína natural llamada ferritina. Este método ha sido desarrollado por el grupo del profesor José Manuel Domínguez Vera de la Universidad de Granada.

Resumé	1
Resumen	3

Índice

I.- Antecedentes, motivación y organización del trabajo	11
---	----

PARTE I

II.- Diseño de materiales magnéticos moleculares basados en la química de coordinación en forma de cristales.

- **Capítulo 1:** Inserción del catión de transición de espín $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$, y de los cationes quirales y luminiscentes $[\text{X}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$, ($\text{X} = \text{Ir}, \text{Rh}$) y $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$ en redes de oxalatos 2D y 3D extendida con metales magnéticos.

1.1.- Polímeros de coordinación magnéticos basados en el ligando oxalato	33
1.2.- Introducción del catión $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ en una red 2D magnética de oxalatos.	41
1.2.1.- Introducción	41
1.2.2.- Resultados y discusión	43
1.2.2.1.- Síntesis	43
1.2.2.2.- Estructura	44
1.2.2.3.- Propiedades magnéticas	48
1.2.2.4.- Espectroscopia Mössbauer	57
1.2.3.- Conclusiones	60
1.2.4.- Método experimental	61
1.3.- Introducción del catión $[\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$ en una red 2D magnética de oxalatos	67
1.3.1.- Introducción	67
1.3.2.- Resultados y discusión	68
1.3.2.1.- Síntesis	68
1.3.2.2.- Estructura	69
1.3.2.3.- Propiedades magnéticas	74
1.3.3.- Conclusiones	79
1.3.4.- Método experimental	80

1.4.- Introducción del catión $[Ir(ppy)_2bpy]^+$ en una red magnética de oxalatos. Sistema 3D.	85
1.4.1.- Introducción	85
1.4.2.- Resultados y discusión	86
1.4.2.1.- Síntesis	86
1.4.2.2.- Estructura	87
1.4.2.3.- Propiedades magnéticas	92
1.4.2.4.- Análisis magneto-estructural	100
1.4.3.- Conclusiones	103
1.4.4.- Método experimental	104

PARTE II

III.- Procesado de materiales magnéticos como nanopartículas y como películas delgadas de Langmuir-Blodgett (LB).

-Capítulo 2: Organización de nanopartículas de ferritina natural en películas delgadas de Langmuir-Blodgett.

2.1.- Introducción	113
2.1.1.- Conceptos básicos de la técnica LB	113
2.1.2.- Organización de la ferritina en superficies, antecedentes	119
2.2.- Organización de cuatro derivados de ferritina natural utilizando como matriz lipídica SME / DODA	121
2.2.1.- Preparación de derivados de ferritina	121
2.2.2.- Preparación de películas de LB	122
2.2.2.1.- Preparación de la monocapa de Langmuir	122
2.2.2.2.- Isotermas de compresión	123
2.2.2.3.- Microscopía de ángulo Brewster y elipsometría	124
2.2.2.4.- Preparación de películas de Langmuir-Blodgett de ferritina	128
2.2.2.5.- Espectroscopia infrarroja	129
2.2.2.6.- Espectroscopia ultravioleta-visible	130
2.2.2.7.- Microscopía de transmisión electrónica (TEM)	131

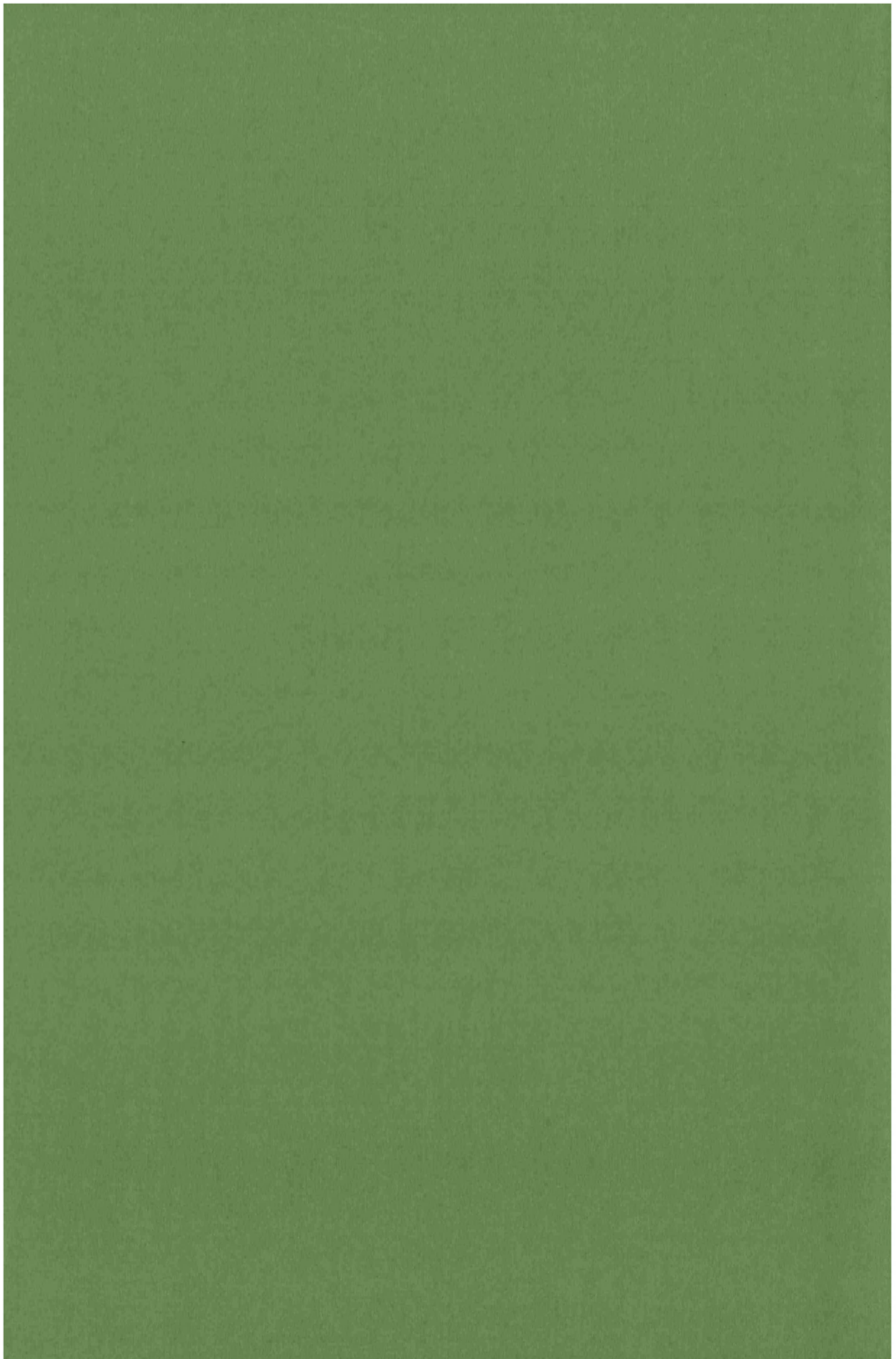
2.2.2.8.- Microscopía de fuerza atómica	132
2.2.2.9.- Propiedades magnéticas	134
2.2.2.10.- Propiedades magnéticas de las películas de LB	137
2.2.3.- Conclusiones	141
2.2.4.- Método experimental	143
2.3.- Organización de ferritina utilizando como matriz lipídica SME / Eicosilamina	149
2.3.1.- Introducción	149
2.3.2.- Resultados y discusión	149
2.3.2.1.- Preparación de la monocapa de Langmuir	149
2.3.2.2.- Isotermas de compresión	150
2.3.2.3.- Microscopía de ángulo Brewster y elipsometría	151
2.3.2.4.- Preparación de películas de LB de ferritina	153
2.3.2.5.- Espectroscopia infrarroja	153
2.3.2.6.- Espectroscopia ultravioleta-visible	154
2.3.2.7.- Microscopía de transmisión electrónica (TEM)	155
2.3.2.8.- Microscopía de fuerza atómica	156
2.3.2.9.- Magnetismo de las películas de LB	159
2.3.3.- Conclusiones	161
2.3.4.- Método experimental	162

- Capítulo 3: Nanopartículas magnéticas de Ni, Co y Pd encapsuladas en apoferritina.

3.1.- Introducción general	167
3.2.- Nanopartículas magnéticas de Ni y Co	171
3.2.1.- Introducción y objetivos	171
3.2.2.- Resultados y discusión	171
3.2.2.1.- Preparación	171
3.2.2.2.- Microscopía de transmisión electrónica	172
3.2.2.3.- Difracción de Rayos X de polvo	173
3.2.2.4.- Propiedades magnéticas	174
3.2.3.- Conclusiones	179

3.3.- Nanopartículas magnéticas de Pd	181
3.3.1.- Introducción y objetivos	181
3.3.2.- Resultados y discusión	183
3.3.2.1.- Preparación	183
3.3.2.2.- Microscopía de transmisión electrónica	183
3.3.2.3.- Difracción de Rayos X de polvo	185
3.3.2.4.- Propiedades magnéticas	185
3.3.3.- Conclusiones	192
3.4.- Método experimental	195
IV.- Conclusiones finales y perspectivas.	201
V.- Apéndice.	211
VI.- Artículos científicos.	235

Antecedentes



Antecedentes

El estudio de los materiales basados en moléculas ha generado una intensa actividad en los últimos años debido al interés tecnológico que despiertan estos materiales moleculares a largo plazo en el área que se conoce como *Electrónica Molecular*¹. El objetivo final es la preparación, desarrollo y estudio de materiales que combinan las propiedades intrínsecas de los compuestos de naturaleza molecular (bajo peso específico, gran versatilidad sintética, transparencia, plasticidad, procesabilidad, biocompatibilidad, etc..) con la presencia de propiedades físicas cooperativas, como por ejemplo la conductividad o superconductividad eléctricas, el ferromagnetismo y la óptica no lineal. En el caso concreto del magnetismo molecular la actividad en las dos últimas décadas ha estado impulsada fundamentalmente por la búsqueda de materiales ferromagnéticos de base molecular². En el caso de los conductores moleculares se han obtenido metales sintéticos y superconductores moleculares de temperaturas críticas cada vez más altas³. La evolución natural en estos dos campos está marcando una tendencia hacia nuevas áreas donde los materiales moleculares destacan, ya no por sus propiedades intrínsecas añadidas, sino porque permiten el diseño y preparación de sistemas no accesibles o difíciles de obtener por otros métodos. Este el caso de los **Materiales Moleculares Multifuncionales**⁴, y de los **Materiales Moleculares Nanoestructurados**⁵. La versatilidad de la química molecular puede permitir diseñar nuevos materiales que combinen dos (o más) propiedades físicas de interés. En este caso, la adecuada elección de las moléculas constituyentes, puede dar lugar a compuestos con una combinación inusual de propiedades físicas, o incluso una influencia mutua —sinergismo— de las propiedades implicadas. Los principales materiales de este tipo que se están estudiando actualmente son los siguientes:

1.- Materiales moleculares multifuncionales: La investigación en el campo de los materiales moleculares multifuncionales con combinación de propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas es muy reciente.

1.1.- Materiales bifuncionales con coexistencia de propiedades físicas de interés. En este caso, la principal estrategia consiste en la aproximación híbrida, en la que combinamos dos redes moleculares en un mismo material de manera que cada una de ellas aporta una propiedad. Esta aproximación puede dar lugar a materiales bifuncionales en los que las dos propiedades coexistan de forma independiente o bien interaccionen entre si para dar lugar a la aparición de nuevas propiedades. Los principales tipos de sistemas en este grupo son:

1.1.1- Conductores y superconductores magnéticos. Son materiales en los que coexiste un sistema magnético localizados con un sistema conductor^{6,7}, o superconductor⁸, de tipo TTF (Figura 1) y derivados.

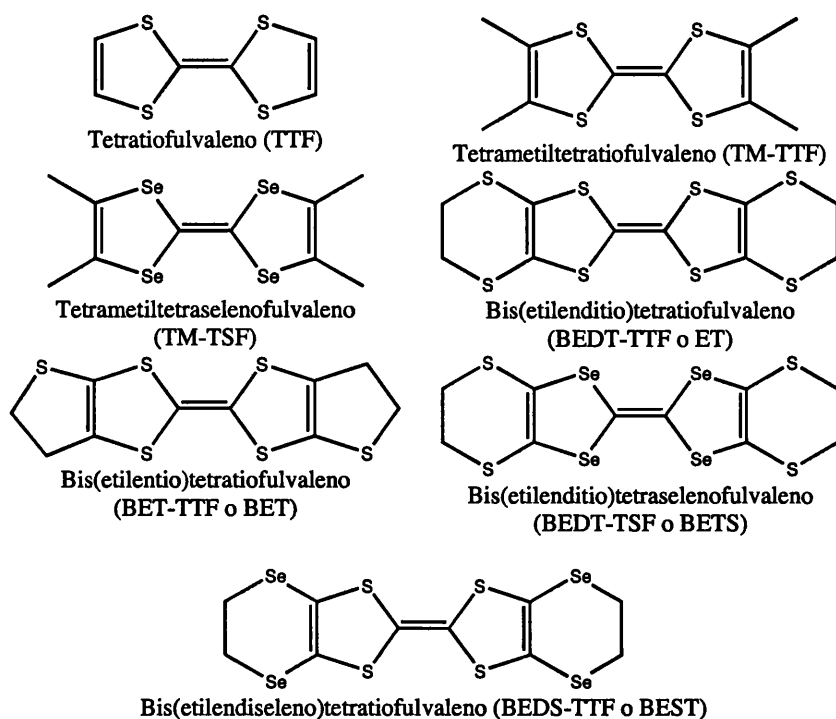


Figura1. Principales derivados del TTF.

En la mayoría de los casos el sistema magnético está formado por aniones moleculares paramagnéticos del tipo MX_4^- ($M = Fe$; $X = Cl, Br$) ($M = Fe^{III}, Cr^{III}, Ru^{III}$) ($M(ox)^3$, $[Co_4(PW_9O_{34})(H_2O_2)]^{10}$). Cuando el sistema magnético es un polímero de coordinación extendido, este puede dar lugar a magnetismo cooperativo. El único ejemplo conocido de este tipo lo constituye una red bimetalica de oxalatos $[MM'(ox)_3]^-$: Combinando esta red con los derivados del TTF es posible aislar compuestos donde coexistan ferromagnetismo y conductividad metálica. Los dos ejemplos conocidos son las sales de bis(etilenditio)tetratiofulvaleno, (BEDT-TTF), $BEDT-TTF[MnCr(ox)_3] \cdot CH_2Cl_2^9$ y de bis(etilendiseleno)tetratiofulvaleno, (BETS), $[BETS]_x[MnCr(ox)_3] \cdot (CH_2Cl_2)^{10}$.

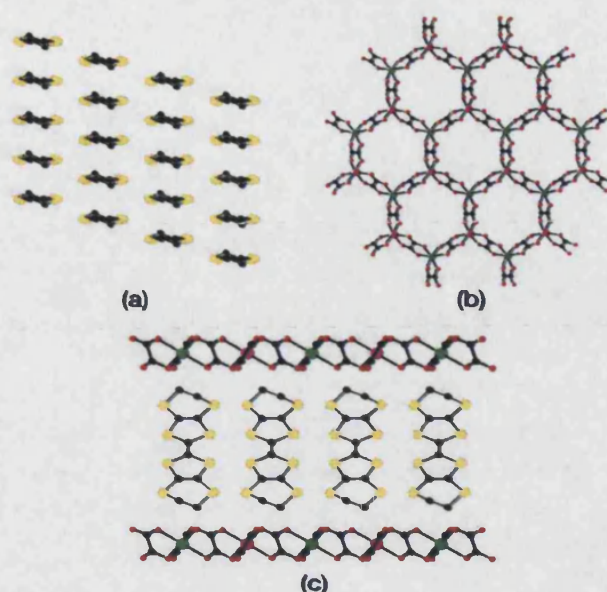


Figura 2. (a) Estructura de la capa orgánica, empaquetamiento β de las moléculas de BEDT-TTF, (b) Representación de la capa bimetalica de oxalatos $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, (c) Representación de la estructura híbrida a lo largo del eje de c.

1.1.2.- Conductores quirales. Son sistemas con coexistencia de actividad óptica y conductividad. El efecto de la quiralidad en la conductividad electrónica no ha sido todavía estudiado en detalle pero Rikken y col.¹¹ predijeron que los conductores quirales deberían presentar anisotropía magneto-quiral. Las dos estrategias posibles para preparar este tipo de compuestos son o bien combinar un dador quiral con un anión inorgánico no quiral¹² o bien combinar un anión inorgánico quiral con un dador no quiral. Esta última estrategia ha sido utilizada por nuestro grupo¹³ para obtener un conductor quiral formado por un complejo quiral aniónico, tartrato-(L)-antimonio y como dador el (BEDT-TTF).

1.1.3.- Imanes quirales. Son sistemas con coexistencia de actividad óptica y magnetismo. En este caso son posibles dos estrategias diferentes:

- a) Introducir en la red magnética un ligando quiral que imponga quiralidad al sólido¹⁴. Los complejos bis-bis-diamino de níquel(II) del ligando quiral trans-ciclohexano-1,2-diamino (trans-chxn) se han utilizado para formar compuestos extendidos basados en puentes cianuro al combinarlos con $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (Figura 3). De esta forma se han obtenido imanes quirales como el $[\text{Ni}(\text{trans-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{cis-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ¹⁵, $[\text{Cu}(\text{cis-chxn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹³.

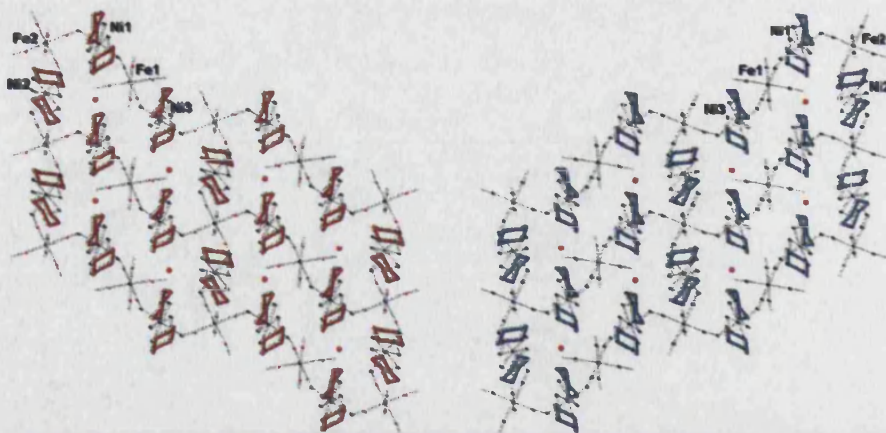


Figura 3. Proyección de la estructura $[\text{Ni}(\text{trans-chxn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SS (izquierda) y RR (derecha) en el eje y mostrando de forma esquemática los átomos más significativos.

b) En complejos formados por dos subredes, se pueden utilizar complejos quirales capaces de ejercer un efecto "plantilla" (template) sobre una subred magnética aniónica, como en la serie de imanes de oxalatos bimetalicos de fórmula $[\text{Z}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$, ($\text{Z}^{\text{II}} = \text{Ru}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}^{16}, \text{Fe}^{17}$), $[\text{Z}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]$, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$ y Zn) y $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}$ y Fe)¹⁸.

1.2.- Materiales biestables modulables en los cuales una propiedad como el magnetismo o la conductividad se puede modular mediante la utilización de un estímulo externo (presión, luz o temperatura). Este aspecto ha sido menos desarrollado que el del apartado anterior. Los principales tipos de sistemas son: imanes modulables y conductores y superconductores modulables. Una posible estrategia consiste en introducir una molécula biestable en una red magnética o conductora. Por ejemplo podemos controlar las propiedades magnéticas de un sistema mediante :

a) La respuesta de éste a un estímulo externo como puede ser la luz o la presión. En 1996 el grupo de Hashimoto observó una magnetización fotoinducida en un análogo del azul de Prusia de fórmula $\text{K}_{0.2}\text{Co}_{0.14}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6.9\text{H}_2\text{O}$. Se observó un aumento de la temperatura crítica de 16 a 19 K y un aumento considerable de la magnetización en la región ferrimagnética por debajo de 16 K¹⁹. Este efecto es causado por un proceso redox fotoquímico interno que provoca un cambio en los estados de oxidación del Fe y Co. Así, los pares $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}$ pasan a $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$ después de iluminar con luz roja. El proceso puede ser invertido iluminando con luz azul.

Recientemente en nuestro grupo se ha investigado la isomerización de los aniones CN^- inducida por la presión en otro análogo de azul de Prusia de fórmula $\text{K}_{0.4}\text{Fe}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2.8} \cdot 1.2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ²⁰. La aplicación de presión en este sistema favorece la rotación del ligando CN^- que pasa a coordinar al átomo de Fe^{II} a través del carbono (Figura 4). Esta isomerización reversible inducida por la presión estabiliza el estado de bajo espín de dicho metal. Esto provoca una disminución de la magnetización y de la temperatura de ordenamiento ya que pasamos de tener pares paramagnéticos Cr^{III} ($S = 3/2$), $\text{Fe}^{\text{II}}_{(\text{HS})}$ ($S = 2$) a pares con uno paramagnético el Cr^{III} y otro diamagnético $\text{Fe}^{\text{II}}_{(\text{LS})}$ ($S = 0$).

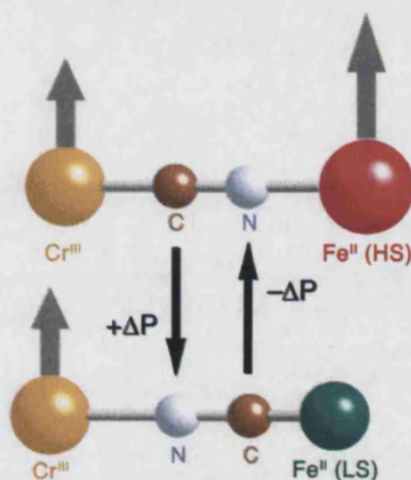


Figura 4. Representación esquemática del efecto reversible de la presión sobre los estados de espín del Fe^{II} y Cr^{III} en cristales $\text{K}_{0.4}\text{Fe}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2.8} \cdot 1.2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

b) La introducción en un material conductor o magnético de una molécula biestable que responde a un estímulo externo. Uno de los mejores sistemas magnéticos biestables son los complejos con transición de espín²¹ que en su mayoría son complejos de Fe^{II} que pasan de una configuración diamagnética de bajo espín ($S = 0$) a una configuración paramagnética de alto espín ($S = 2$) por acción de la temperatura²², la presión²³ y en algunos casos, por irradiación con luz (efecto LIESST)^{24,25}. Dependiendo de la estructura cristalina en el estado sólido y de las interacciones intermoleculares, este proceso puede ser cooperativo. En todos los casos, además va asociado a un importante cambio estructural, por la diferencia de tamaño del complejo de alto espín con el de bajo espín. Si estos complejos biestables se introducen en una red magnética el resultado puede ser un material en el cuál el magnetismo de la red magnética puede ser modulado por los complejos de transición de espín ya que es de esperar que el cambio estructural inducido en el cristal por la transición de espín afecte a las propiedades de la red magnética. Con esta idea nuestro grupo ha utilizado recientemente, el catión con transición de espín $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$ para formar

el material híbrido $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{MnCr}(\text{ox})_3]_2 \cdot \text{bpp} \cdot \text{CH}_3\text{OH}^{26}$ que está formado por la red ferromagnética de $[\text{MnCr}(\text{ox})_3]$ y el complejo $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$ (Figura 5).

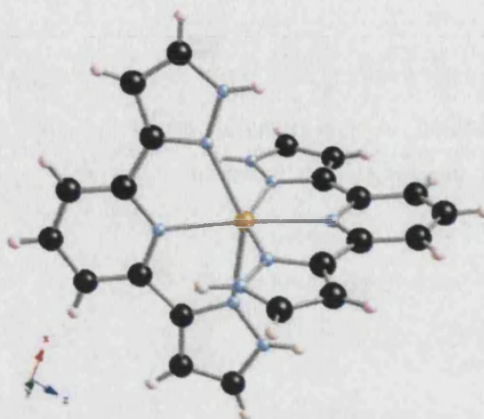


Figura 5. Representación del complejo $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$.

Los estudios preeliminares de este sistema indican que la transición del espín del complejo $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$ se encuentra prácticamente anulada por la influencia de la red bimetalica. Por lo tanto, el objetivo planteado de que el complejo de transición de espín module el comportamiento de la subred ferromagnética, aún no ha sido conseguido.

2.- Materiales nanoestructurados. En este caso se pretende utilizar una aproximación molecular (o biomolecular) para diseñar materiales magnéticos en forma de multicapas o de nanopartículas, de grosor o tamaño nanométricos y de composición controlada.

Uno de los objetivos es desarrollar nanoestructuras sobre las cuales sea posible estudiar moléculas individuales para extraer información sobre su estructura electrónica y magnética, así como sus interacciones específicas con la superficie. En relación con las moléculas magnéticas, los sistemas que están suscitando la mayor parte de la atención en este área son los denominados nanoimanes moleculares. Este tipo de moléculas de alto espín, entre las que destaca un cluster magnético molecular — $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{acetato})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ — formado por doce manganesos, presentan propiedades magnéticas únicas (observación de histéresis magnética a bajas temperaturas y efectos cuánticos)²⁷ (Figura 6), lo que los hace muy atractivos para aplicaciones en memorias magnéticas de muy alta densidad y en computación cuántica²⁸.

Para ello es necesario depositar de forma organizada estos nanoimanes moleculares sobre sustratos adecuados. Por el momento, los primeros intentos de depositar la molécula de Mn_{12} funcionalizada con grupos tiol sobre superficies de oro han dado lugar a estructuras desordenadas en las cuales no es posible controlar ni la distancia entre las moléculas ni su orientación²⁹.

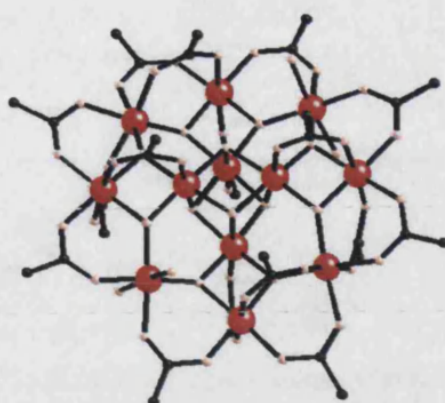
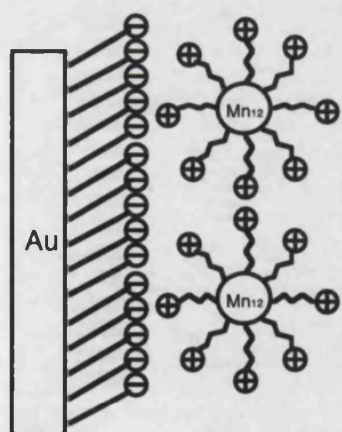


Figura 6. Representación del cluster $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{acetato})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$.

Además, las interacciones intermoleculares entre las moléculas neutras de Mn_{12} hace que sea difícil evitar que estas moléculas se agregen sobre la superficie. Además, en presencia de grupos tiol, el cluster de Mn_{12} es muy reactivo, lo que puede conducir a que sobre la superficie de oro se quemisorban también especies de descomposición. Para evitar todos estos inconvenientes en nuestro grupo se ha preparado y caracterizado recientemente las primeras moléculas catiónicas de Mn_{12} susceptibles en un futuro de ser adsorbidas sobre una superficie³⁰ (Figura 7). Resultados preliminares muestran que estos cationes se pueden adsorber sobre una monocapa aniónica previamente quemisorbida a una superficie de oro.

(a)



(b)

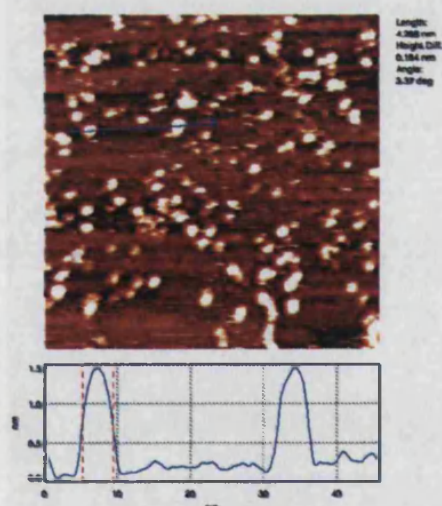


Figura 7. (a) Representación esquemática de los clusters de Mn_{12} sobre una superficie de oro (izquierda), (b) Representación de protuberancias de 1.5 nanómetros de altura que corresponden exactamente al tamaño del nanomán a lo largo del eje fácil.

Controlando el tiempo de reacción es posible evitar la formación de agregados y conseguir la adsorción de moléculas individuales del derivado catiónico de Mn_{12} sobre dicha superficie. A corto plazo este objetivo permitirá el desarrollo de dispositivos magnéticos basados en moléculas, mientras que a largo plazo abrirá la posibilidad de desarrollar aplicaciones espintrónicas a nivel de una molécula individual.

De forma paralela, se ha desarrollado la ciencia y la tecnología de las nanopartículas debido a sus propiedades únicas, directamente relacionadas con sus dimensiones y diferentes a las del material másico⁵. En los últimos años se ha impulsado el estudio de estos sistemas debido a las enormes perspectivas de su uso en informática para almacenamiento, grabación y lectura de información utilizando la dirección y sentido de los momentos magnéticos de las nanopartículas. Además de sus propiedades magnéticas, las nanopartículas se utilizan para aplicaciones en electrónica u óptica con potenciales aplicaciones en catálisis³¹, biosensores³², secuenciación de ADN³³ o en la preparación de dispositivos ópticos o electrónicos³⁴. Muchas de estas propiedades y sus aplicaciones están fuertemente influenciadas por el tamaño y la forma de las mismas³⁵: esferas, barras, discos, prismas. Es por ello que uno de los aspectos que más se está desarrollando sea el de controlar el tamaño, la forma y la composición de las nanopartículas. Para ello, se han utilizado tanto métodos físicos como químicos: "nanosphere lithography" (NSL)³⁶, preparación en fase vapor, evolución fotoinducida³⁷, reducción electroquímica³⁸, reducción química en medio continuo³⁹ y micelar⁴⁰, formación de nanohilos⁴¹ (Figura 8).

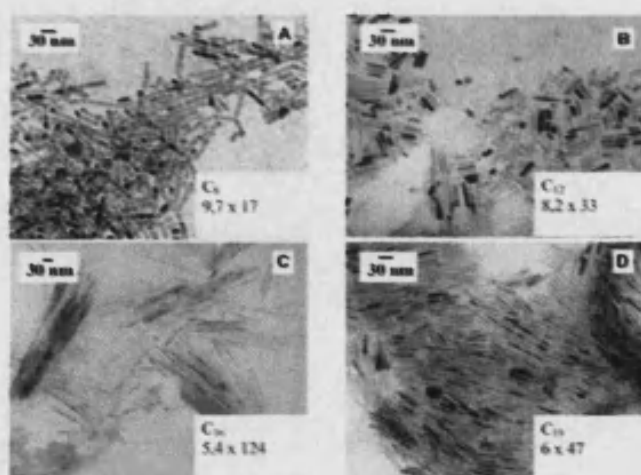


Figura 8. Nanohilos de Co sintetizados en presencia de una mezcla de ácido oleico y: (a) octilamina, (b) dodecilamina, (c) hexadecilamin y (d) octadecilamina

En el campo del magnetismo molecular la evolución hacia lo *nano* es una de las tendencias actuales. Así, la utilización de micelas invertidas en presencia de surfactantes para preparación de nanopartículas de tamaño controlado basadas en materiales moleculares magnéticos, como los derivados del azul de Prusia⁴² y también en precursores moleculares. Otra aproximación es la de utilizar macromoléculas con forma y tamaño predefinido que sean capaces de albergar en su interior un cluster o una nanopartícula metálica⁴³. De esta forma se controla el tamaño de la nanopartícula, puesto que estaría limitado por el tamaño propio de la cavidad de la macromolécula y se evita aglomeración, ya que la capa orgánica de la macromolécula aísla a la nanopartícula situada en la cavidad.

Aparte de las nanopartículas, otras nanoestructuras moleculares de interés son las capas delgadas. Una técnica que pretende controlar la organización supramolecular en dos dimensiones es la técnica de Langmuir-Blodgett (LB). Este método se ha utilizado de forma sistemática para obtener sensores de reconocimiento de iones o moléculas⁴⁴ y para preparar electrodos modificados o dispositivos electrónicos⁴⁵. En magnetismo molecular esta técnica se ha utilizado para preparar películas con propiedades magnéticas. Así, las primeras películas de LB formadas por monocapas de moléculas de óxidos metálicos (polioxometalatos)⁴⁶ y por monocapas de imanes moleculares fueron obtenidos por nuestro grupo⁴⁷ (Figura 9).

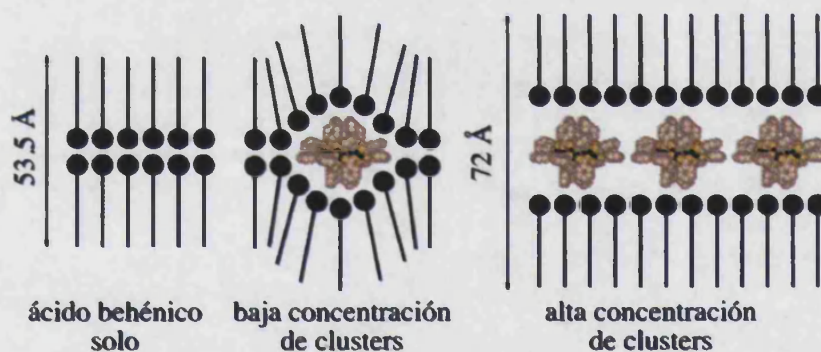


Figura 9. Esquema de una película LB formada por ácido behénico y clusters de Mn_{12} en distintas concentraciones.

En esta tesis se ha extendido esta técnica para organizar nanopartículas magnéticas inorgánicas encapsuladas en proteínas⁴⁸. Muchas nanopartículas metálicas hidrófobas forman espontáneamente estructuras bidimensionales periódicas al ser dispersadas en la interfase aire-agua. Estas monocapas pueden ser transferidas a distintos sustratos mediante la técnica de Langmuir-Blodgett permitiendo la formación de multicapas. Se ha visto que en algunos casos la

formación de estos conjuntos de nanopartículas organizadas en 2D sobre distintos sustratos presentan nuevas propiedades ópticas y electrónicas que dependen del tamaño de las partículas y del espaciado interpartícula⁴⁹.

Bibliografía

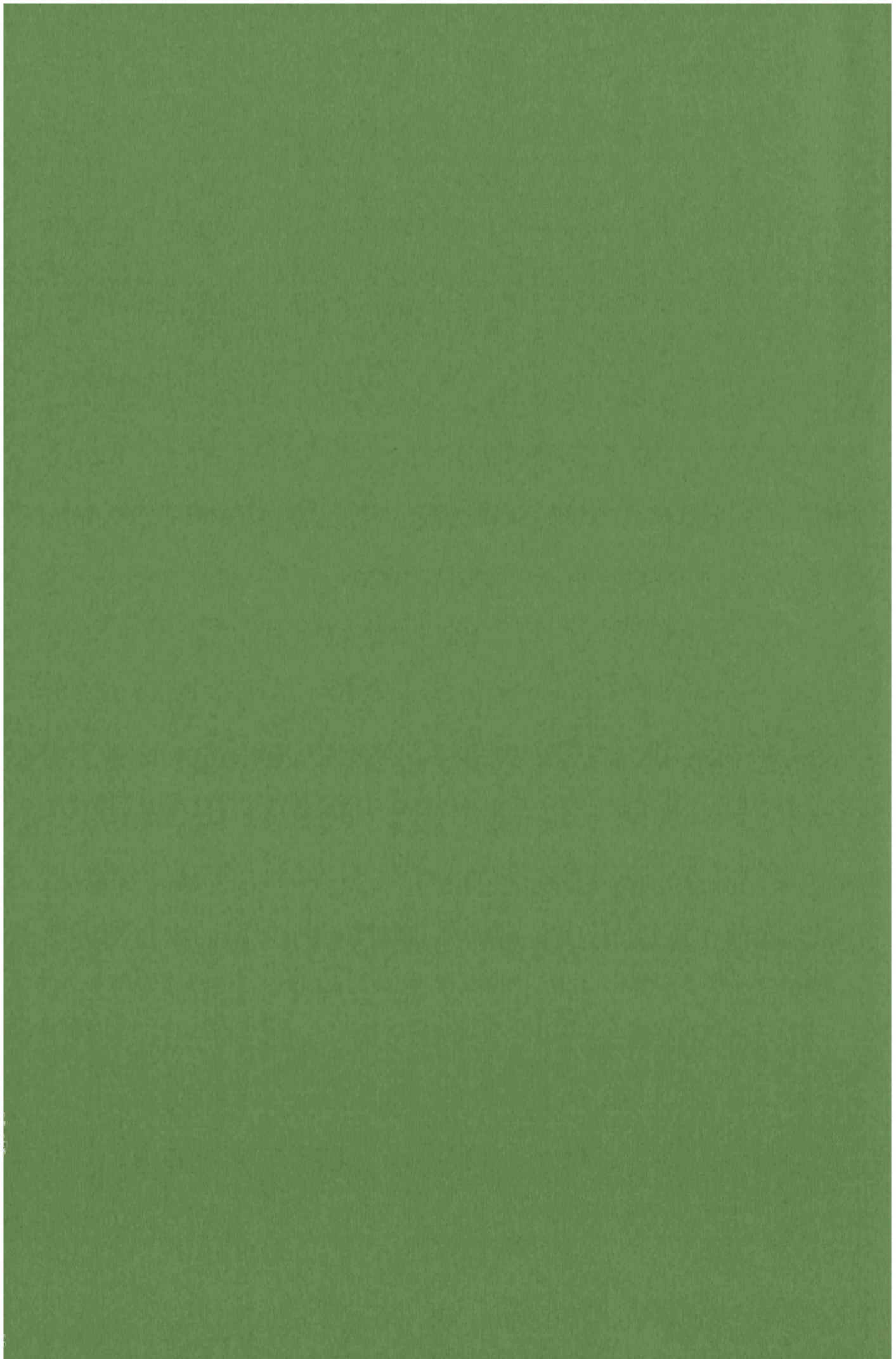
- 1 Joachin, C., Gimzewski, J.K., Aviram, A.; *Nature* **2000**, *408*, 541.
- 2 La intensa actividad sobre estos tipos de materiales en USA, Japón y Europa queda recogida en las 10 reuniones dedicadas a este tema desde el año 1989 en las Conferencias Internacionales sobre imanes de base molecular (International Conferences on Molecule-Based Magnets) celebradas en: 1) Dallas, USA **1989**, 2) Lucca, Italia **1991**, 3) Tokyo, Japón **1993**, 4) Salt Lake City, USA **1994**, 5) Osaka, Japón **1996**, 6) Seignosse, Francia **1998**, 7) San Antonio, USA **2000** 8) Valencia (España) **2002**, 9) Tsukuba (Japón) **2004**, Victoria (Canada) **2006**.
- 3 *Chem. Rev* 2004 dedicado a los conductores moleculares.
- 4 Coronado, E., Day, P.; *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 119.
- 5 a) Liz-Marzán, L.M.; *Materials Today*, **2004**, 23; (b) Link, S., El-Sayed, M.A.; *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8410; (c) Fu, K., Kitaygorodskiy, A., Rao, A.M., Sun, Y.P.; *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1165.
- 6 a) Kobayashi, H., Tomita, H., Naito, T., Kobayashi, F., Sasaki, T., Watanabe, T., Cassoux, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 368; b) Mori, H., Hirabayashi, I., Tanaka, S., Mori, T., Manyama, I.; *Synth. Met.* **1995**, *70*, 789; c) Coronado, E., Falvello, L.R., Galán-Mascarós, J.R., Giménez-Saiz, C.J., Gómez-García, C.J., Lahunkin, V.N., Pérez-Benitez, A., Rovira, V., Veciana, J.; *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 984.
- 7 a) Turner, S. S., Le Pevelen, D., Day, P., Prout, K.; *J. Solid. State Chem.*, **2002**, *168* 573; b) Turner, S. S., Day, P., Gelbrich, T., Hursthouse, M. B.; *J. Solid State Chem.*, **2001**, *159* 385; c) Turner, S. S., Le Pevelen, D., Day, P., Prout, K.; *Dalton Trans.* **2000**, 2739.
- 8 Batail, P.; *Chem Rev*, **2004**, Vol 104.
- 9 Coronado, E., Galán-Mascarós, J.R., Gómez-García, J.R., Laukhin, V.N. ; *Nature*, **2000**, *408*, 447.
- 10 Alberola, A., Coronado, E., Galán-Mascarós, J.R., Giménez-Saiz, C., Gómez-García, C.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10774.
- 11 Rikken, J. A., Fölling, J., Wyder, P.; *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, *87*, 236602.
- 12 a) Zambounis, J. S., Mayer, C. W., Hauenstein, K., Hiltl, B., Hofherr, W., Pfeiffer, J., Bürkle, M., Rihs, G., *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 33; b) Zambounis, J. S., Pfeiffer, J., Papavassiliou, A., Lagouvardos, G. C., Terzis, A., Delhaès, P., Ducasse, L., Fortune, N. A., Murata, K.; *Solid State Commun.* **1995**, *95*, 211; c) Réthoré, C., Avarvari, N., Canadell, E., Auban-Senzier, P., Fourmigué, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5748.
- 13 Coronado, E., Galán-Mascarós, J.R., Gómez-García, C.J., Murcia-Martinez, A., Canadell, E.; *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8072.
- 14 Coronado, E., Gomez-Garcia, C.J., Nuez, A., Romero, F., Waerenborgh, J.C.; *Chem. Mat.* **2006**, *11*, 2670.
- 15 Coronado, E., Gomez-Garcia, C.J., Martinez-Agudo, J.M., Nuez, A., Romero, F.M., Rusanov, E., Stoeckl-Evans, H.; *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4615.
- 16 Coronado, E., Galán-Mascarós, J.R., Gómez-García, C.J., Martínez-Agudo, J.M.; *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 113.

- 17 Coronado, E., Galán-Mascarós, J.R., Gómez-García, C.J., Martínez-Ferrero, E.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 11, 2064.
- 18 Clemente-León, M., Coronado, E., Gómez-García, C.J., Soriano-Portillo, A.; *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5653.
- 19 Sato, O., Iyoda, T., Fujishima, A., Hashimoto, K.; *Science*, **1996**, 272, 704.
- 20 Coronado, E., Gimenez-López, M.C., Levchenko, G., Romero, F.M., Garcia-Baonza, V., Milner, A., Paz-Pastemak, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 4580.
- 21 a) Garcia, Y., Gütllich, P., *Topics in Current Chemistry*, **2004**, 234, 49; b) Gütllich, P., Garcia, Y., Woike, T.; *Coor. Chem. Rev.*, **2001**, 219-221, 839; c) Gütllich, P., Garcia, Y., Goodwin, H. A.; *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, 29, 419.
- 22 Gütllich, P., Hauser, A., Spiering, H.; *Angew. Chem. Int. .Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2024.
- 23 Ksenofontov, V., Levchenko, G., Reiman, S., Gütllich, P.; *Physical Review B*, **2003**, 68, 024415.
- 24 Sato, O., Iyoda, A., Fujishima, K., Hashimoto, K.; *Science*, **1996**, 272, 704.
- 25 Shimamoto, N., Ohkoshi, S., Sato, O., Hashimoto, K.; *Inorg.Chem.* **2002**, 41, 678.
- 26 Coronado, E., Galán-Mascarós, J.R., Giménez-López, M.C., Almeida, M., Waerenborgh, J.C.; *Polyhedron* en prensa.
- 27 Sessoli, R., Gatteschi, D., Novak, M. A.; *Nature* **1993**, 365, 121.
- 28 Leuenberger, N.M., Loss, D.; *Nature* **2001**, 410, 789.
- 29 Cornia, A., Fabretti, A.C., Pacchioni, M., Zobbi, L., Bonacchi, D., Caneschi, A., Gatteschi, D., Biagi, R., Del Pennino, U., De Renzi, V., Gurevich, D., Herre, L., Van der Zant, S. J.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1645.
- 30 Forment-Aliaga, A., Coronado, E., Feliz, M., Gaita-Ariño, A., Llusar, R., Romero, F.M.; *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8019.
- 31 a) Schmid, G.M.; *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1709; b) Le Mars, J., Specht, U., Bradley, J.S., Blackmond, D.G., *Langmuir* **1999**, 15, 7621; c) Dai, J., Bruening, M.L.; *Nano Lett.* **2002**, 2, 497.
- 32 Dubertret, B., Skourides, P., Norris, D.J., Noireaux, V., Brivanlou, A.H., Libchacher, A.; *Science*, **2002**, 298, 1759.
- 33 Mirkin, C.A., Letsinger, R.L., Mucic, R.C., Strohoff, J.J.; *Nature*, **1996**, 382, 607.
- 34 Huang, J.J., Minami, K., Sakue, H., Shingabura, S., Takahagi, T.; *Langmuir*, **2004**, 20, 2274.
- 35 Lance Kelly, K., Coronado, E., Lin Zhao, L., Schatz, G.C.; *J. Phys. Chem.B*, **2003**, 107, 668.
- 36 Haes, A.J., Hatnes, C.L., McFarland, G.C., Schatz, G.C., Van Duyne, Zou, S.; *MRS Bulletin* **30**, **2005**, 368-375.
- 37 Jin, R., Cao, Y.W., Mirkin, C.A., Kelly, G.C., Zheng, J.G.; *Science*, **2001**, 294, 1901.

-
- 38 Zhu, J., Liao, X., Zhao, H., Chen, H.; *Materials Letters*, **2001**, *49*, 91.
- 39 Sun, Y., Xia, Y.; *Analyst*, **2003**, *128*, 686.
- 40 Wang, D., Hongwei, D., Kurth, D.G.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2004**, *43*, 5639.
- 41 Chaudret, B.; *C.R. Physique*, **2005**, *6*, 117.
- 42 Catala, L., Gacoin, T., Boilot, J.P., Riviere, E., Paulsen, C., Mallah, T.; *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 826.
- 43 a) Fiona, C., Meldrum, V., Wade, J., Duncan, L., Nimmo, B R., Heywood, Mann, S.; *Nature* **1991**, *349*, 684; b) Trevor, D., Young, M., *Nature* **1998**, *393*, 152; c) Douglas, T., Strable, E., Willits, D., Aitouchen, A., Libera, M., Young, M.; *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 415.
- 44 a) Van Velzen, E.U.T., Engbersen, J.F.J., De Lange, P.J., Mahy, J.W.G., Reinhoudt, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6853; b) Wang, Y., Kaifer, A. E.; *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102*, 9927; c) Liu, S. G., Liu, H., Bandyopadhyay, K., Gao, Z., Echegoyen, L.; *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3292.
- 45 Ulman, A.; *A. Introduction to ultrathin organic films; 1st ed.; Academic Press: Boston*, **1991**, 442; (b) Talham, D.R.; *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5479.
- 46 Clemente-León, M., Agricole, B., Mingotaud, C., Gómez-García, C.J., Coronado, E., Delhaes, P.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1114.
- 47 Clemente-León, M., Soyer, H., Coronado, E., Mingotaud, C., Gómez-García, C.J., Delhaes, P.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2842.
- 48 Clemente-León, M., Coronado, E., Soriano-Portillo, A., Mingotaud, C., Dominguez-Vera, J.M.; *Adv coll. interf sci.* **2005**, *116*, 193.
- 49 Huang, S., Minami, K., Sakue, H., Shingabura, S., Takahagi, T.; *Langmuir*, **2004**, *20*, 2274.

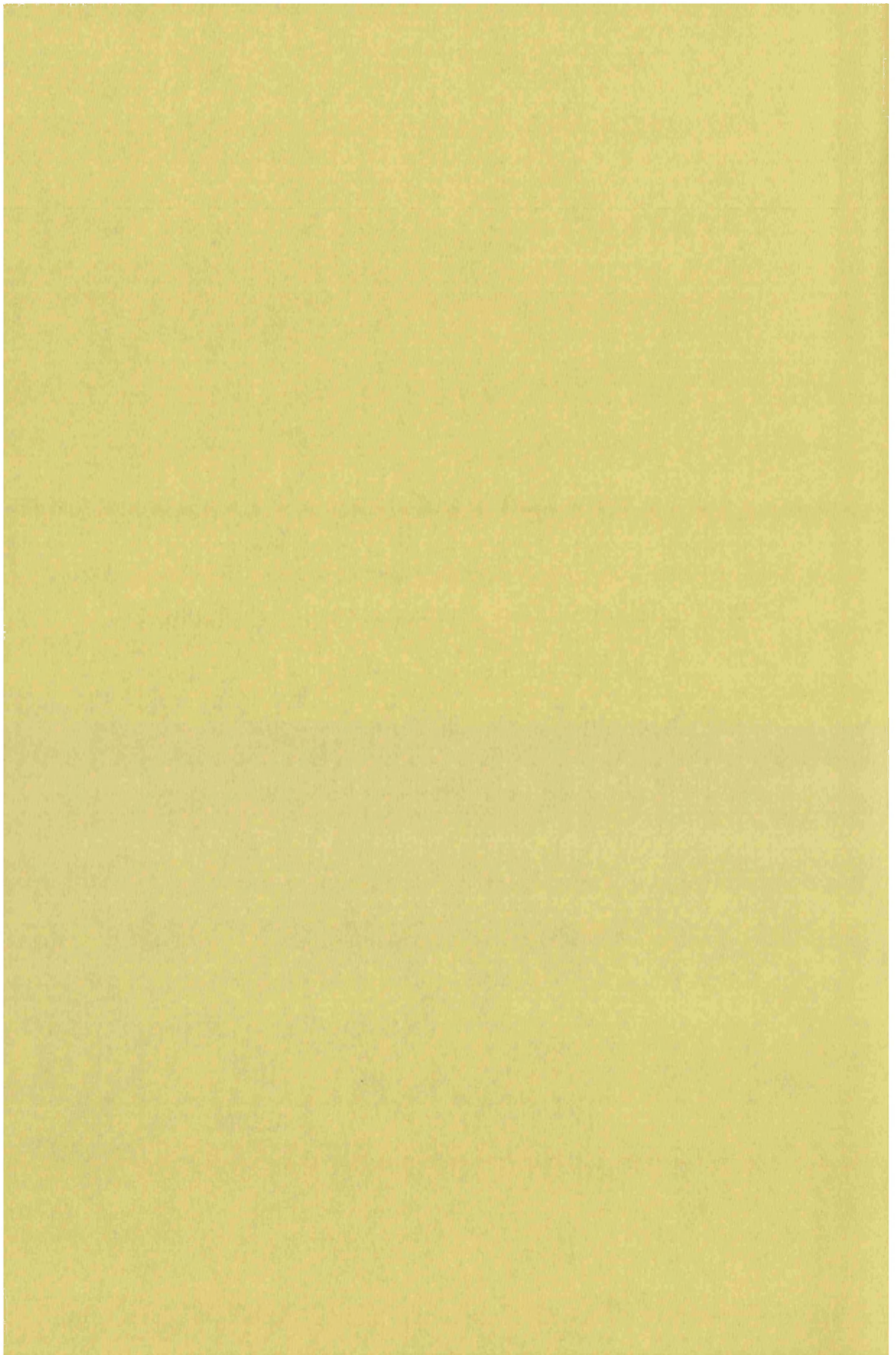
PARTE I

**Diseño de materiales magnéticos basados en la
química de coordinación en forma de cristales.**



CAPÍTULO 1

Inserción del catión de transición de espín $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$,
y de los cationes quirales y luminiscentes
 $[\text{X}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$, ($\text{X} = \text{Ir}, \text{Rh}$); $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$ en redes de
oxalatos 2D y 3D extendidas con metales magnéticos.



1.1.- Introducción: Polímeros de coordinación magnéticos basados en el ligando oxalato

En magnetismo molecular es bien conocida la capacidad de los complejos octaédricos de tipo tris-oxalato $[M(ox)_3]^{3-}$ ($M = Cr^{III}, Fe^{III}, Ru^{III}$), ($ox = C_2O_4^{2-}$) para unirse a cationes metálicos paramagnéticos formando sistemas heterometálicos extendidos a través del ligando oxalato $C_2O_4^{2-}$ que actúa como puente. Estos resultados han demostrado la versatilidad de este ligando para formar sistemas heterometálicos extendidos de dimensionalidad controlada¹. Las unidades precursoras de estos sistemas son los complejos octaédricos y atendiendo tan sólo a consideraciones geométricas (la quiralidad de las unidades constituyentes), podemos construir distintos tipos de redes. Así, una quiralidad alternada (Δ y Λ) en los octaedros da lugar a una red bidimensional formada por anillos de seis unidades (Figura 1.1.1a), mientras que con octaedros de la misma quiralidad (Δ y Δ) se obtiene una red tridimensional cúbica quiral formada por anillos de 10 unidades (Figura 1.1.1b).

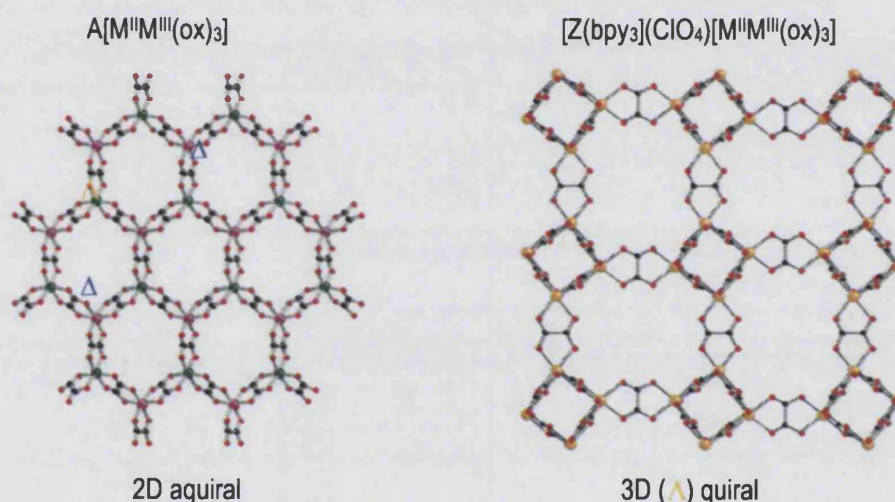


Figura 1.1.1. (a) Estructura hexagonal bidimensional extendida $[M^n M^m(ox)_3]^{n+m-6}$ construida a partir de complejos octaédricos de isomería alternada para dar lugar a anillos de seis unidades; (b) Vista del anillo de 10 unidades octaédricas de la misma isomería que da lugar a la estructura cúbica tridimensional $[M^n M^m(ox)_3]^{n+m-6}$.

Ambas redes tienen la misma estequiometría $[M^n M^m(ox)_3]^{n+m-6}$, donde M representa a un metal mono, di o trivalente. La formación de una red u otra depende de las condiciones de síntesis y fundamentalmente del catión empleado como contraión. Cationes monovalentes del tipo XR^4 ($X = N, P$; $R = n$ -propil, n -butil, fenil) favorecen la construcción de redes bidimensionales mientras que cationes quirales voluminosos di- o trivalentes, como el complejo $[Z(bpy)_3]^{n+}$ favorecen la formación de las redes tridimensionales, donde Z es un metal de transición y bpy es el ligando bidentado 2,2'-bipiridina.

Las redes 2D poseen la forma de un panal de abeja con celdillas hexagonales formadas por seis unidades $[M^{n+}(ox)_3]^{n-6}$, de las cuales tres están constituidas por metales trivalentes y las otras tres por metales divalentes. Así, cada complejo de metal trivalente se encuentra unido a tres complejos de metales divalentes por medio de ligandos oxalato, y viceversa, lo que da lugar a la alternancia de unidades dentro de cada anillo hexagonal. El apilamiento de estas capas aniónicas varía según el catión insertado entre ellas. En estos sistemas los cationes (monovalentes y voluminosos) actúan de plantilla estabilizando la formación de las capas aniónicas de oxalato. El apilamiento de las capas aniónicas varía según el catión insertado entre ellas². Cationes del tipo XR_4^+ ($X = N, P$; $R = C_nH_{2n+1}$) dan lugar a apilamientos similares al del grafito con unidades repetitivas formadas por 2 o 3 capas (ABABAB o ABCABC), entre las cuales se intercalan los cationes que determinan las distancias entre las mismas. Las celdas hexagonales están ocupadas por una de las cadenas R del catión que penetra en la red. Existen dos casos donde las capas se apilan en forma eclipsada, el compuesto $[N(n-C_5H_{11})_4][MnFe(ox)_3]^3$, que es ortorrómbico y el compuesto $[N(CH_3)_3Ph]_5[NaCr(ox)_3]_2Cl \cdot 5H_2O^4$, cuyo grupo espacial es monoclinico. La unidad repetitiva en ambos casos es AA' (la ' hace referencia a que las capas alternadas presentan quiralidad opuesta). Cabe destacar que en estos últimos compuestos los cationes no penetran en la red inorgánica. Si el catión es del tipo $[ZCp_2^+]$ ($Z = Fe^{III}, Co^{III}$, $Cp^* = C_{10}H_{15}$) se obtienen capas eclipsadas creándose canales hexagonales a lo largo del eje c^5 . En este caso el grupo espacial es monoclinico (Figura 1.1.2).

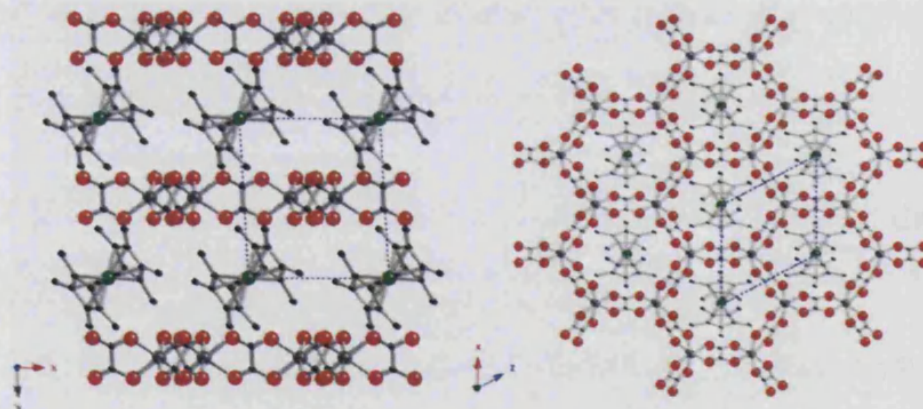


Figura 1.1.2. Representación de la estructura $[FeCp]_2[MnCr(ox)_3]$. Proyección de la monocapa alternada en el plano ab (derecha) y proyección en el plano ac (izquierda).

En cuanto a las propiedades magnéticas, los puentes oxalato son buenos mediadores en las interacciones entre iones magnéticos iguales o diferentes, y por eso han sido ampliamente utilizados en la síntesis de iones magnéticos polinucleares⁶. Las familias 2D bimetálicas, cuya fórmula general

es $A[M^II M^III(ox)_3]$ (A = catión; M^{II} = metal divalente; M^{III} = Cr, Fe, Ru), dan lugar a numerosos ejemplos de materiales magnéticos. En general, las interacciones $M^{II}-Cr^{III}$ son de carácter ferromagnético, mientras que las interacciones $M^{II}-Fe^{III}$ son antiferromagnéticas. Así, los compuestos de la familia $[XR_4][M^II Cr^{III}(ox)_3]$ (M^{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cr)⁷, presentan ordenamiento ferromagnético con temperaturas críticas, T_c , comprendidas entre 6 y 15 K excepto en el caso del derivado del Cr^{II} que presenta interacciones antiferromagnéticas⁸. Los compuestos $[XR_4][M^II Fe^{III}(ox)_3]$ presentan ordenamiento ferrimagnético cuando M^{II} = Fe o Ni, y un ferromagnetismo débil cuando (M^{II} = Mn). En este caso los espines $S = 5/2$ de las dos subredes se compensan dando lugar a un ordenamiento antiferromagnético⁹, con "espín canting" a 28 K. Recientemente se ha extendido la familia de 2D a dos iones trivalentes Ru^{III} y Mn^{III} . En el caso del Ru^{III} se ha preparado la familia de compuestos de fórmula $[XR_4][M^II Ru^{III}(ox)_3]$ (M^{II} = Mn, Fe, Cu)¹⁰. En este caso se observa la presencia de interacciones ferromagnéticas para el derivado de Mn^{II} y antiferromagnéticas para los derivados de Fe^{II} y Cu^{II} con valores de $T_c = 13$ K. Otro ejemplo reciente lo proporciona la familia $[NBu_4][M^II Mn^{III}(ox)_3]$ (M^{II} = Fe, Co, Ni, Zn). Estos iones muestran interacciones antiferromagnéticas que dan lugar a ordenamientos ferrimagnéticos en el caso de Co^{II} ($T_c = 13$ K) y Ni^{II} ($T_c = 21$ K) y a ferromagnetos débiles en el caso del Fe^{II} ($T_c = 21$ K)¹¹.

El segundo tipo de red bimetalica se forma cuando utilizamos como cationes plantilla complejos metálicos semejantes al $[Z^{II}(bpy)_3]^{2+}$ (Z = Ru, Fe, Co, Zn, Ni). Se trata de una red tridimensional con empaquetamiento cúbico¹². La fórmula general para esta clase de compuestos es $[Z(bpy)_3]X[MM'(ox)_3]^{13,14}$ y $[Ru(ppy)(bpy)_2][MM'(ox)_3]^{15}$ (Z = Ru, Fe, Co y Ni; X = ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , M , M' = Li, Na, Mn^{II} , Ni^{II} , Co^{II} , Fe^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Rh^{III} , Co^{III} , Cr^{III} y Fe^{III} ; bpy = 2,2'-bipiridina, ppy = fenilpiridina). A diferencia de la estructura 2D que admite una gran variedad de cationes, en las estructuras 3D los cationes deben tener el tamaño, la carga y la simetría adecuada (D_3). La estructura de la red es lo suficientemente flexible como para adoptar otras cargas catiónicas, incluyendo en esos casos aniones pequeños, del tipo perclorato y hexafluorofosfato, para asegurar la electroneutralidad de la red. De esta forma tenemos las series homo- y heterometálicas de fórmula $[Z(bpy)_3]X[MM'(ox)_3]^{14}$.

La estructura de las redes bimetalicas resulta muy atractiva para el diseño de materiales híbridos multicapa. Sustituyendo el catión $[XR_4]^+$, inocente desde el punto de vista electrónico por otro electrónicamente activo, se pueden preparar sistemas multicapa donde las monocapas ordenadas

magnéticamente de oxalato se alternan con monocapas de cationes moleculares que aportan al sólido una segunda propiedad.

Estos materiales se pueden clasificar según las propiedades que presentan como:

1.- Multicapas magnéticas: el primer ejemplo lo constituye la familia $[Z^{III}Cp_2^+][M^{II}M^{III}(ox)_3]$ ($Z = Fe, Co$; $M^{II} = Mn, Fe, Co, Cu, Cr$; $M^{III} = Cr, Fe$), donde capas paramagnéticas de $[Fe^{III}Cp_2^+]$ alternan con capas ordenadas magnéticamente de $[M^{II}M^{III}(ox)_3]$. La presencia del decametilmetalicinio no influye en el ordenamiento pero sí que afecta al valor del campo coercitivo¹⁶. Otro ejemplo conocido de este tipo de materiales es $[FcCH_2NR_3][M^{II}M^{III}(ox)_3]$ ($Fc =$ ferroceno; $R = C_nH_{2n+1}$; $M^{II} = Mn, Ni$)⁹. Las propiedades magnéticas son similares a las obtenidas en otros compuestos con la misma composición de la red. Cuando $R = n-C_4H_9$ se pueden preparar las dos formas enantioméricas que son ópticamente activas. La utilización de radicales tipo nitronil-nitróxido como cationes ha dado lugar a otro ejemplo de este tipo de compuestos¹⁷. En estas redes, la obtención del sistema bidimensional se debe al control cinético. Si utilizamos disoluciones más diluidas, se favorece un control termodinámico que permite la obtención de compuestos tridimensionales que presentan un ordenamiento antiferromagnético.

2.- Materiales magnetoópticos: En este caso los cationes presentan propiedades fotocromáticas o de óptica no lineal¹⁸. Se han sintetizado 35 compuestos $A[M^{II}Cr^{III}(ox)_3]$ con 5 metales ($M^{II} = Mn, Fe, Co, Ni$) y 7 cromóforos A de tipo estilbazolio. Estos compuestos han sido diseñados para tener un material multifuncional que presente ferromagnetismo y óptica no lineal de segundo orden. Estos compuestos presentan ordenamiento ferromagnético con T_c entre 6 y 13 K. Y en algunos de ellos se observa la generación del segundo armónico en los cationes^{18b}.

3.- Conductores magnéticos: En este caso se combinan propiedades magnéticas y conductoras. En el compuesto $[BEDT-TTF]_3[MnCr(ox)_3]$ ¹⁹ BEDT = bis(etilenditio)tetratiofulvaleno, se combinan por primera vez la conductividad metálica de la capa catiónica formada por dadores orgánicos con el ordenamiento ferromagnético de la red aniónica (Figura 1.1.3). Más recientemente se sintetizó otro compuesto presentando propiedades similares de fórmula $[BETS]_2[MnCr(ox)_3](CH_2Cl_2)$ ¹², (BETS = bis(etilenditio)tetraselenofulvaleno)).

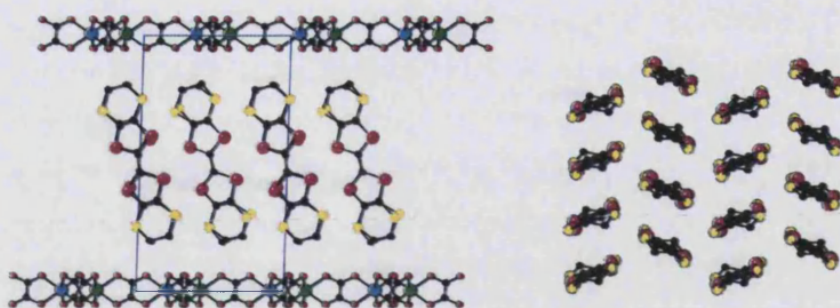


Figura 1.1.3. Representación de la estructura $[\text{BETS}]_x[\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: Proyección de la monocapa alternada (derecha); Proyección de la monocapa orgánica (izquierda).

4.- Imanes quirales: Otra característica de los compuestos 3D es que todos los centros metálicos presentan la misma quiralidad a diferencia de los 2D en los que los centros metálicos contiguos presentan quiralidad alternada. La quiralidad juega un papel muy importante en el proceso de reconocimiento molecular. Así, la utilización de cationes $[\text{Z}(\text{bpy})_3]^{2+}$ quirales da lugar a la formación de una red 3D en la que los centros trisoxalato presentan la misma quiralidad que el catión $[\text{Z}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Por lo tanto, el catión $[\text{Z}(\text{bpy})_3]^{2+}$ induce la resolución espontánea de la red 3D. Utilizando esta estrategia se han sintetizado compuestos enantioméricamente puros de fórmula $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{LiCr}(\text{ox})_3]^{15}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{MnCr}(\text{ox})_3]$, $[\text{Ru}(\text{ppy})_2\text{bpy}[\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}(\text{ox})_3]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Mn}$); $[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{bpy}]\text{Cu}_{2x}\text{Ni}_{2(2-x)}(\text{ox})_3^{20}$.

Cuando los dos metales, M^{II} y M^{III} son magnéticos esto da lugar a materiales magnéticos ordenados, que además son quirales, así, las fases homometálicas presentan antiferromagnetismo o débil ferromagnetismo. Por otro lado las series bimetálicas $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}]$ estudiadas por nuestro grupo se comportan como ferro-, débil-ferro y ferrimagnetos al igual que sus análogos 2D sólo que con temperaturas de ordenamiento menores^{14,15}. Esto se puede explicar por el aumento de las distancias metal-metal y por la diferente orientación relativa de los orbitales magnéticos al pasar de la serie 2D a la 3D.

Además, la red también afecta a las propiedades magnéticas de los cationes Z al variar el tamaño de M o M'. Esto es lo que observamos en el compuesto $[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{LiCr}(\text{ox})_3]^{21}$, en el que la sustitución por Li provoca una transición de espín térmica del $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Aparte de las redes 2D y 3D existen otros tipos de estructuras extendidas basadas en el ligando oxalato. Dos ejemplos recientes se han obtenido utilizando como cationes plantilla radicales orgánicos del tipo nitronil-nitróxido²², y el catión plano $[\text{K}(18\text{-corona-6 éter})^+$. En el caso de los

ligandos nitronil-nitróxido se obtiene una estructura 3D en la que las cadenas están unidas por un nuevo tipo de puente oxalato, que es bidentado en el caso de enlace con el Cr y monodentado en el caso del Mn. Tenemos moléculas de agua que ocupan la posición de la vacante de la esfera de coordinación del centro del Mn^{2+} . En el caso del $[K(18\text{-corona-6})]^+$ se ha obtenido el primer imán soluble basado en complejos de oxalato con fórmula $[K(18\text{-corona-6})][Mn_3(H_2O)_4\{-Cr(ox)_3\}_3]$ (Figura 1.1.4). Este compuesto presenta un ordenamiento ferromagnético pero con temperaturas de ordenamiento menores que los análogos 2D (3.3 K). Esto es debido a que la estructura de este compuesto presenta capas 2D en las que 2/3 de los puentes oxalato han sido sustituidos por tres enlaces de hidrógeno entre moléculas de agua coordinados al M^{II} y ligandos oxalato coordinadas al M^{III} . Estos puentes Cr-ox-H₂O-Mn transmiten peor las interacciones magnéticas que los puentes oxalato y esto explica la menor temperatura de ordenamiento²³.

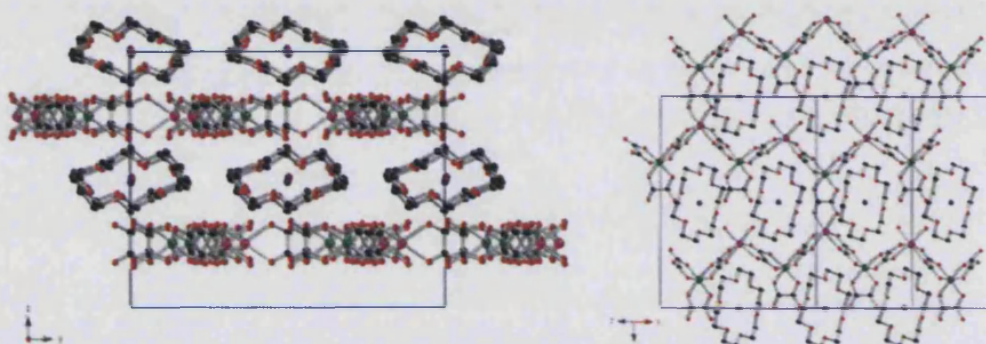


Figura 1.1.4. Representación de la estructura $[K(18\text{-corona-6})][Mn_3(H_2O)_4\{-Cr(ox)_3\}_3]$. Proyección de la monocapa alternada en el plano bc (derecha) y proyección perpendicular (izquierda).

Bibliografía.

- 1 Decurtins, S., Pellaux, R., Hauser, A.; Arx von, M.E.; *Magnetism: A Supramolecular Function*. Ed. O. Khan, *Kluwer Academic*. Press. NATO-ASI Series, Vol. C484, Nº1, 487, **1996**, C484.
- 2 Pellaux, R., Schamalle, H.W., Huber, R., Fisher, P., Hauss, T.Y., Ouladdiaf .B., Decurtins, S.; *Inorg.Chem.* **1997**, *36*, 2301.
- 3 Carling, S.G., Mathonière, P., Day, P., Abdul Malik; Coles, S.J., Hursthouse, M.B.; *J. Chem. Soc, Dalton trans.*, **1996**, 1839.
- 4 Farrel, R.P., Hambley, T. W., Lay, P A.; *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 759.
- 5 Coronado, E., Galán-Mascarós, J.R., Gómez-García, C.J., Güttlich, P.; *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 552.
- 6 Kahn, O.; *Struct. Bonding*, **1987**, *68*, 89.
- 7 Tamaki, H., Zhong, Z.J., Matsumoto, N., Kida, S., Koikawa, M., Achiwa, N., Hashimoto, Y., Okawa, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6974.
- 8 Nutall, C.J., Bellito, C., Day, P.; *J. Chem. Soc: Chem. Común.*, **1995**, 1513.
- 9 a) Okawa, H., Matsumoto, N., Tamaki, H., Okawa, H.; *M: Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *233*, 257; b) Mathonière, C., Carling, S.G., Yuscheng, D., Day, P.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1551; c) Mathonière, C., Nutall, J., Carling, S.G., Day, P.; *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1201.
- 10 Larionova, J., Monbelli, B., Sanchiz, J., Khan, O.; *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 679.
- 11 Coronado, E., Galán-Mascarós, J.R., Gastaldo-Martí, C.; *J. Mater. Chem.* **2006**, *10*, 1039.
- 12 Alberola, A., Coronado, E., Galán-Mascarós, J.R., Giménez-Saiz, C., Gómez-García, C.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10774.
- 13 a) Decurtins, S., Schmale, H.W., Schneuwly, P., Oswald, H.; *R. Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1888; b) Decurtins, S., Schmale, H.W., Schneuwly, P., Ensling, J., Güttlich, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9521.
- 14 Coronado, E., Galán-Mascarós, J. R., Gómez-García, C. J., Martínez-Agudo, J. M.; *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 113.
- 15 Pointillart, F., Train, C., Gruselle, M., Villain, F., Schmale, H. W., Talbot, D., Gredin, P., Decurtins, S., Verdaguer, M.; *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 832.
- 16 Coronado, E., Galán-Mascarós, J.R., Gómez-García, C.J., Güttlich, P.; *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 552.
- 17 Alberola, A., Coronado, E., Giménez-Saiz, C., Gómez-García, C.J., Tarazón, A.; *J.Inorg.Chem*, **2000**, *2*, 389.
- 18 a) Bénard, S., Yu, P., Audière, J.P., Rivière, E., Clément, R., Ghilhem, J., Tchertanov, L., Nakatani, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9444; b) Bénard, S., Rivière, E., Audière, J., Yu, P., Nakatani, K., Delouis, J.F.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 159; c) Lacroix, P.G., Malfant, I., Bénard, S., Yu, P., Rivière, E Nakatani, K.; *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 441.
- 19 Coronado, E., Galán-Mascarós, J. R., Gómez-García, C. J., Laukhin, V.; *Nature* , **2000**, *48*, 447.
- 20 Hernández-Molina, M., Lloret, F., Ruiz-Pérez, C., Julve, M.; *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4131.
- 21 Regula, S., Decurtins, S., Stoekli-Evans, H., Claire, W., Howard, J., Capelli, S., Hauser, A.; *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 361.
- 22 Ballester, G., Coronado, E., Gimenez-Saiz, C.J., Romero, F.M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 792.
- 23 Coronado, E., Galán-Mascarós, J.R., Martí-Gastaldo, C.; *Inorganic Chemistry*, **2006**, *45*, 1882.

1.2.- Inserción del catión $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ en una red 2D de oxalatos bimetalica

1.2.1.- Introducción

La estructura de las redes de oxalato resulta especialmente atractiva para el diseño de materiales híbridos formados por dos tipos de capas. La sustitución del catión $[\text{XR}_4]^+$, inocente desde el punto de vista electrónico, por otro electrónicamente "activo" permite preparar sistemas multicapa en las que se alternan capas magnéticas de oxalato con capas de cationes que aportan al sólido una segunda propiedad. Algunos ejemplos interesantes de estos materiales ya los describimos en la introducción de este capítulo como es el caso de la inserción de un catión magnético como el decametilferricinio, de moléculas fotocromicas, o de dadores electrónicos orgánicos.

Los complejos de transición de espín¹ representan un ejemplo destacado de sistemas magnéticos bistables. La mayoría de estos sistemas son complejos estables de Fe^{II} que pasan de la configuración paramagnética de alto espín (HS) con ($S = 2$) a una configuración diamagnética de bajo espín (LS) con ($S = 0$) por acción de una perturbación externa (irradiación con luz (efecto LIESST), presión o cambio de temperatura). La respuesta a dicha perturbación provoca un cambio en las propiedades ópticas y magnéticas que, en estado sólido, puede producirse de forma cooperativa y con histéresis.

El fenómeno de la transición de espín además de producirse en complejos de Fe^{II} , también puede producirse en complejos de Fe^{III} o de Co^{II} ^{2,3}.

Una posibilidad que ha sido poco explorada es la inserción de cationes de transición de espín entre las capas magnéticas de oxalato. El único antecedente conocido de inserción en una red magnética basada en el ligando oxalato de un complejo de transición de espín, es el compuesto, $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{MnCr}(\text{ox})_3]_2 \cdot \text{bpp} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ obtenido recientemente por nuestro grupo⁴. En este compuesto, un complejo de Fe^{II} de transición de espín el $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$ sirve de plantilla para la formación de una red 3D bimetalica de oxalato. En este sistema parece que la red 3D impide que se produzca la transición de espín. De hecho, se observa que en lugar de aumentar la proporción del estado de alto espín al aumentar la temperatura, ésta disminuye.

Utilizando un método de síntesis similar hemos estudiado la inserción del catión $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ que es un complejo de Fe^{III} que presenta transición de espín a distintas temperaturas dependiendo del contraión utilizado (Figura 1.2.1).

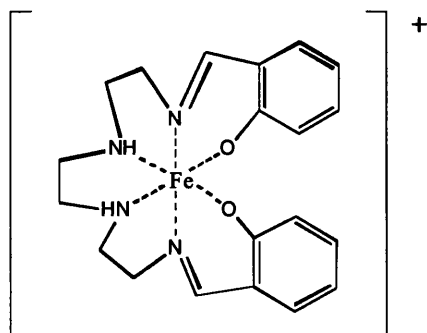


Figura 1.2.1. Representación del catión $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$.

Hemos escogido este catión porque tiene carga +1 con lo que podría dar lugar a la formación de una red 2D y además porque ya ha sido introducido con éxito en otras redes magnéticas y conductoras. Este complejo y sus derivados se han insertado en el interior del imán amorfo MnPS_3 ⁵. Las propiedades magnéticas resultantes de la intercalación del catión ha sido caracterizado por medidas magnéticas y espectroscopia Mössbauer. El compuesto inicial exhibe transición de espín entre 200-300 K pero sin presentar histéresis. Cuando se eliminan moléculas de agua del compuesto, se produce un cambio drástico en las propiedades y se observa la aparición de un ciclo de histéresis. Otro interés de este compuesto es la aparición de magnetización espontánea por debajo de la temperatura de ordenamiento del MnPS_3 (3 K) que da lugar a un cambio en el espectro Mössbauer del complejo de Fe^{III} (LS). Otro ejemplo es la combinación del $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ con el aceptor ditioleno $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{6-}$. En este caso, se obtiene la sal $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})][\text{dmit}]$ en la que el empaquetamiento de los cationes de $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ en la red cristalina da lugar por primera vez a la aparición de cooperatividad de la transición de espín a 240 K con un ancho ciclo de histéresis (30 K).

En nuestro caso, hemos estudiado la inserción de una red magnética distinta basada en el ligando oxalato con el objetivo de obtener monocristales en los que además de intentar modificar la transición de espín del catión $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ se pueda modificar el ordenamiento magnético de la red de oxalatos, de forma que además de la coexistencia de propiedades de transición de espín y

ordenamiento magnético, aparezca una influencia entre ambas. En concreto, se pretende controlar el orden magnético mediante la transición de espín del complejo, ya que el cambio de distancias de enlace del complejo intercalado entre las capas asociado a la transición de espín puede afectar a la distancia entre las capas magnéticas y modificar la temperatura de ordenamiento magnético. La transición de espín se podría inducir además con un estímulo externo como la luz, con lo que tendríamos una forma de modular el orden magnético.

En este capítulo desarrollamos la preparación de un sistema magnéticamente ordenado para estudiar este tipo de efectos. Se ha preparado el compuesto 1 de fórmula molecular $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]_2[\text{Mn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ formado por una red de oxalato aniónica bidimensional y homometálica con el catión $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ insertado entre estas capas. A continuación se describe la síntesis, estructura y propiedades magnéticas de este compuesto.

1.2.2.- Resultados y discusión

1.2.2.1.- Síntesis

Para preparar el compuesto 1 se mezclan dos disoluciones metanólicas. La primera contiene una mezcla de MnCl_2 y de $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{ox})_3$ y la segunda la sal $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]\text{Cl}$. La sal de $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{ox})_3$ se utiliza como fuente del anión $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ para evitar la presencia de iones alcalinos en la estructura. La mezcla de las dos disoluciones metanólicas da lugar a un precipitado de AgCl que se filtra. La disolución resultante se tiene una hora a reflujo dando lugar a la aparición de un precipitado de color marrón oscuro. El análisis de éste precipitado por microanálisis de microscopía electrónica de barrido (EDAX) nos indica que la proporción de metales Fe: Mn: Cr es 1: 1: 1. Se intentó preparar monocristales de este precipitado por difusión sin ningún resultado.

A la vista de que el precipitado marrón es parcialmente soluble en dimetilformamida (DMF), para obtener cristales se prepararon difusiones por difusión layering del metanol de éste compuesto disuelto en dimetilformamida. Al cabo de dos meses se obtienen cristales oscuros del compuesto $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]_2[\text{Mn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$.

La estructura de estos cristales ha sido resuelta por difracción de Rayos X de monocristal. La composición de este compuesto estudiada por microanálisis, nos indica un cambio respecto al

precipitado inicial, ya que, solamente se detecta la presencia de dos de los tres metales iniciales, Mn y Fe, en relación 1:1.

Un mecanismo posible, para explicar la formación del compuesto **1** es que al disolver el compuesto inicial en dimetilformamida se separan sus componentes en disolución. La descomposición lenta del complejo $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ del producto inicial en la disolución de dimetilformamida hace que los ligandos de oxalato libres puedan coordinar los iones libres de Mn^{2+} dando lugar a la formación de una nueva red aniónica 2D extendida formada únicamente por iones Mn^{2+} unidos a través de ligandos oxalato. Los intentos por obtener un producto similar sin utilizar el complejo de $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ no han dado resultados, por lo tanto parece que la descomposición lenta del complejo inerte de $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ en dimetilformamida / MeOH es el punto crucial para obtener cristales del compuesto **1**. El uso de otros iones M^{II} como Ni, Co o Fe u otros complejos de oxalatos más lábiles como el $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$ no nos ha permitido la formación de otros derivados análogos al complejo **1**.

1.2.2.2.- Estructura

La estructura del compuesto **1** está formada por capas aniónicas de $[\text{Mn}_2(\text{ox})_3]^{2-}$ que se extienden en el plano *ab* entre las que se intercala una bicapa de cationes de $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ junto con moléculas de agua, metanol y dimetilformamida (Figura 1.2.2).

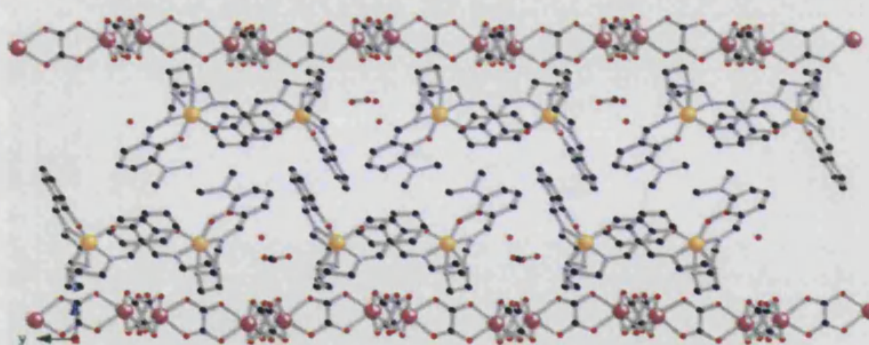


Figura 1.2.2. Proyección del compuesto **1** en el plano *bc*.

La capa aniónica está formada por iones de Mn^{2+} enlazados por ligandos oxalato (Figura 1.2.3).

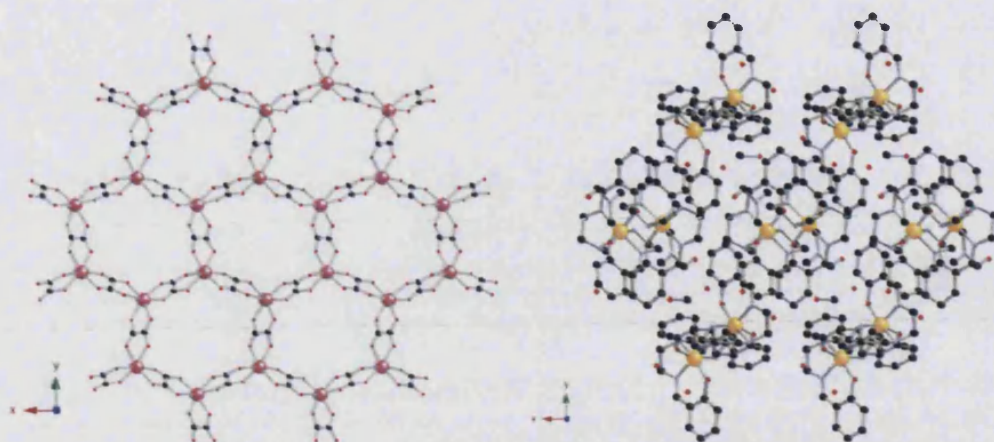


Figura 1.2.3. Representación de la capa aniónica (izquierda) en el plano ab y representación de la capa catiónica (derecha) en el plano ab .

La red extendida presenta la conocida estructura 2D de panal de abeja. Está formada por ligandos oxalato que conectan dos iones Mn^{II} cristalográficamente independientes ($\text{Mn}(1)$ y 2) de forma que cada $\text{Mn}(1)$ está rodeado por tres $\text{Mn}(2)$ vecinos (Figura 1.2.4).

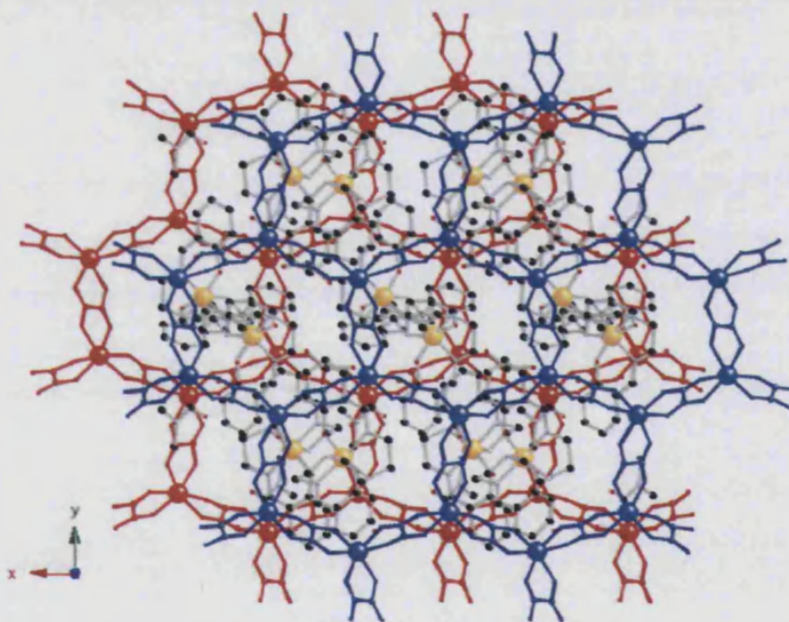


Figura 1.2.4. Representación del compuesto **1** en el plano ab . En azul se representa la capa de oxalato superior y en rojo la inferior.

Una selección de los datos cristalográficos más representativos del compuesto **1** se muestra en la tabla 1:

Fórmula Empírica	C ₄₆ H ₄₄ Fe ₂ Mn ₂ O ₁₆ N ₈	Z	4
Peso Fórmula	1186.47	Densidad	1.416 mg / m ³
Sist. Cristalino	Monoclínico	F(000)	2424
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	μ (Mo-K_α)(mm⁻¹)	1.024
a	10.2850(18) Å	Tamaño cristal	0.3 x 0.2 x 0.08 mm ³
b	15.605(2) Å	Temperatura	180(2) K
c	35.004(6) Å	Nº de reflex. Totales	3840
α	90°	Nº reflex [I > 2s (I)]	2239
β	97.749(7)°	R₁ [I > 2s (I)]	0.1835
γ	90(7)°	wR [I > 2s (I)]	0.1048
Volumen	1575.2(3) Å ³	S	1.178

$$R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; wR = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2}$$

$$w = 1 / [s^2(F_o^2) + (0.0825 P)^2 + 79.0740 P] \text{ donde } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$$

$$S = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - P)} \right]^{1/2}$$

F_o = factor de estructura observado, F_c = factor de estructura calculado, P = n° de parámetros, n = n° de reflexiones, S = parámetro de ajuste.

Tabla 1. Datos cristalográficos más representativos del compuesto 1.

Estas capas se apilan de forma extendida en el plano ABAB.... Las distancias medias Mn-O son del orden de 2.156(14) y 2.204(15) Å para el Mn(1) y de 2.133(14) y 2.220(14) Å para el Mn(2). Estos valores confirman la presencia de los iones Mn²⁺ en la capa 2D, ya que estos valores concuerdan con las distancias típicas de Mn²⁺-O. La novedad principal de esta estructura es que obtenemos una red 2D típica de panal de abeja pero homometálica, a diferencia de los ejemplos conocidos en la bibliografía en los que la red bimetalica posee la fórmula heterometálica M^{II}M^{III}. Se conocen otras dos redes 2D homometálicas con estructura de panal de abeja con oxalatos de Zn de fórmulas [(CH₃)₂NH(CH₂)₃NH₃][Zn₂(ox)₃]·2H₂O⁷ y K[C₆N₂H₁₃][Zn₂(ox)₃]·4H₂O⁸ que se obtienen por síntesis hidrotermal. En nuestro caso por primera vez este tipo de red contiene iones paramagnéticos. Otras redes de oxalatos de Mn^{II} conocidas la forman compuestos con estructura 3D de fórmula [Z(bpy)₃][Mn₂(ox)₃] (Z = Fe^{II}, Ni^{II}) en las que la carga -2 de la capa aniónica es compensada con la carga +2 del catión⁹.

Otra diferencia importante de esta estructura es la presencia de una doble capa del complejo catiónico inorgánico, en lugar de una única capa como ocurre en los compuestos con la estructura típica de panal de abeja M^{II}M^{III}. Esta diferencia viene impuesta por la necesidad de insertar una capa de cationes adicional para compensar la carga de la monocapa aniónica

$[\text{Mn}_2(\text{ox})_3]^{2-}$. Como consecuencia de esto, las distancias Mn-Mn entre capas adyacentes tiene un valor mínimo de 17.821(6) Å que son mucho más largas de las encontradas en la red $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}$ en otras estructuras 2D con valores típicos de 9.2-9.7 Å¹⁰.

La doble capa catiónica contiene dos complejos de $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ cristalográficamente independientes, una molécula de dimetilformamida, una molécula de metanol y tres moléculas de agua desordenadas. Los dos complejos de $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ forman una doble cadena que crece a lo largo del eje *a* (ver Figura 1.2.2). Los complejos de $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ se apilan a través de interacciones π - π . Así, cada anillo aromático de sal_2trien interactúa con uno de los dos anillos del ligando sal_2trien de una molécula de $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ vecina o con una molécula de dimetilformamida. En el caso de los dos ligandos fenolato del sal_2trien del Fe (1) tenemos dos tipos de interacciones π - π . Uno de los dos anillos presenta distancias muy cortas con una molécula de dimetilformamida ($d_{\text{C}14-\text{C}100} = 3.408\text{Å}$, $d_{\text{C}14-\text{N}100} = 3.278\text{Å}$, $d_{\text{C}15-\text{C}101} = 3.506\text{Å}$) mientras que el segundo presenta interacciones π - π con un anillo de fenolato vecino del Fe(2) ($d_{\text{C}2-\text{C}34} = 3.375\text{Å}$, $d_{\text{C}3-\text{C}34} = 3.277\text{Å}$) que pertenece a la misma cadena. Por otra parte los dos grupos fenolato del (sal_2trien) del Fe(2) presentan interacciones π - π con un anillo fenolato sal_2trien del Fe(1) vecino de la misma cadena y con un anillo fenolato (sal_2trien) del Fe(2) ($d_{\text{C}25-\text{C}27} = 3.388\text{Å}$) de la cadena vecina. La media de las distancias de enlace para el Fe-N y el Fe-O es de 2.134(18) y 1.916(16) Å para el Fe(1) y 2.121(19) y 1.912(16) Å para el Fe(2). Estos valores se encuentran dentro del intervalo propio de complejos de alto espín de $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$. Las medidas de espectroscopia Mössbauer realizadas sobre nuestro compuesto a 180 K, que es a la temperatura a la que hemos resuelto la estructura, nos indican que el 74% del Fe se encuentra en el estado de alto espín (HS).

Las moléculas de agua y metanol ocupan los huecos de la red entre los cationes de $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ y el oxalato. Las interacciones entre estas moléculas son del tipo puente de hidrógeno. Así, el átomo de O1W de una molécula de agua forma puentes de hidrógeno con el O2W de otra molécula de agua, un ligando oxalato y el grupo NH del (sal_2trien) mientras que el O2W forma enlaces de hidrógeno con el O1W, una molécula de dimetilformamida y una molécula de metanol. La tercera molécula de agua está desordenada entre dos posiciones con multiplicidad 0.5 (O3WA y O3WB). Al mismo tiempo la molécula de metanol está desordenada entre dos posiciones C200 y C201 con multiplicidad 0.6 y 0.4 respectivamente. Cuando el C está en la posición del C201, las distancias del O3WB son demasiado cortas (1,587) y entonces la molécula de agua está en la posición del O3WA.

1.1.2.3.- Propiedades magnéticas

En primer lugar, presentamos las propiedades magnéticas del precipitado marrón inicial suponiendo para el cálculo de la susceptibilidad molar la fórmula $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})][\text{MnCr}(\text{ox})_3]$.

La constante de Curie de este compuesto se calcula según la fórmula:

$$\chi T = \frac{N\beta^2}{3K} \sum_i g_i^2 (s_i (s_i + 1))$$

donde $g_i = 2$ y $S_{\text{Fe}^{3+}} = S_{\text{Mn}^{2+}} = 5/2$, $S_{\text{Cr}^{3+}} = 3/2$.

En nuestro caso el valor esperado de χT sería $10.625 \text{ emu K mol}^{-1}$. Este valor está de acuerdo con el valor encontrado experimentalmente a temperatura ambiente, $10.1 \text{ emu K mol}^{-1}$ (Figura 1.2.5).

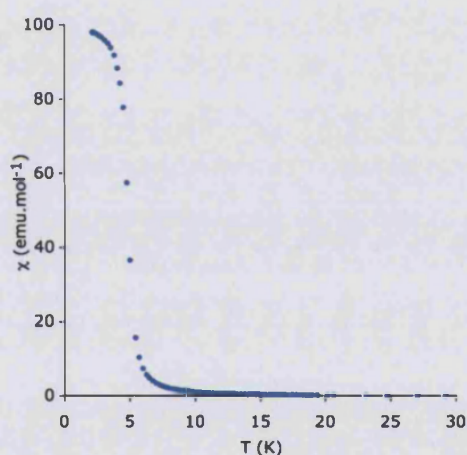


Figura 1.2.5. Representación de χ frente a la T.

Cuando representamos χT frente a la T observamos un incremento gradual. Por debajo de 10 K tenemos un aumento brusco en los valores de χ y χT . Esto nos indica la aparición de ordenamiento magnético de largo alcance por debajo de una temperatura crítica (Figura 1.2.6). Por otra parte χ aumenta por debajo de 6 K y tiende a saturar, lo que indica un ordenamiento de tipo ferromagnético.

Para confirmar la presencia de ordenamiento magnético se realizan las medidas AC. Obtenemos picos en la señal en fase, χ' , y fuera de fase, χ'' .

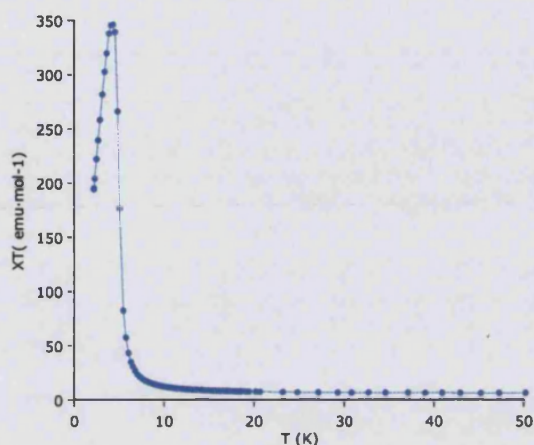


Figura 1.2.6. Representación de χT frente a la T para el precipitado inicial.

El valor de la T_c que en este caso es de 5.4 K que es un valor próximo al de otros sistemas 2D de $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$ (Figura 1.2.7). Esto indica que posiblemente es compuesto presente una estructura en capas.

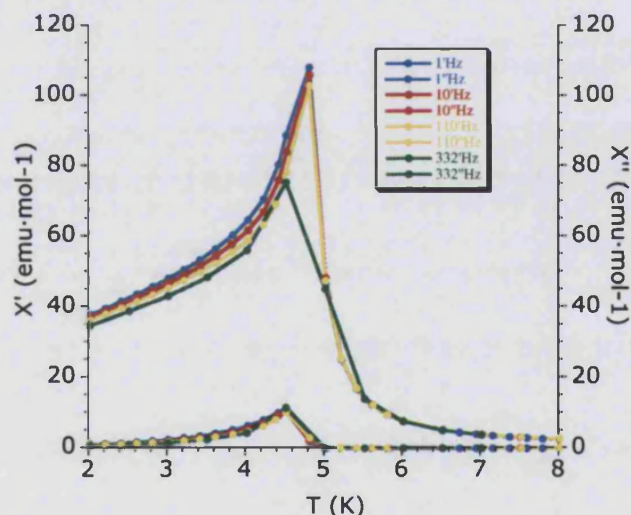


Figura 1.2.7. Representación de χ' y χ'' frente a la T a 1, 10, 110, 333 Hz de frecuencia del precipitado inicial.

El ordenamiento magnético se ha visto confirmado por medidas de magnetización en función del campo a 2 K (Figura 1.2.8). La magnetización muestra un aumento brusco al aumentar el campo como es de esperar para un comportamiento ferromagnético con una subida algo más gradual a campos altos. Esta subida más gradual se debe al comportamiento ferromagnético del

complejo de transición de espín. Obtenemos un ciclo de histéresis con un campo coercitivo prácticamente nulo. El valor de saturación a 2 K es próximo al esperado para un sistema formado por Mn^{II} , $S = 5/2$, Cr^{III} , $S = 3/2$ y Fe^{III} , $S = 1/2$, lo que podría indicar que a esta temperatura el Fe^{III} es de bajo espín.

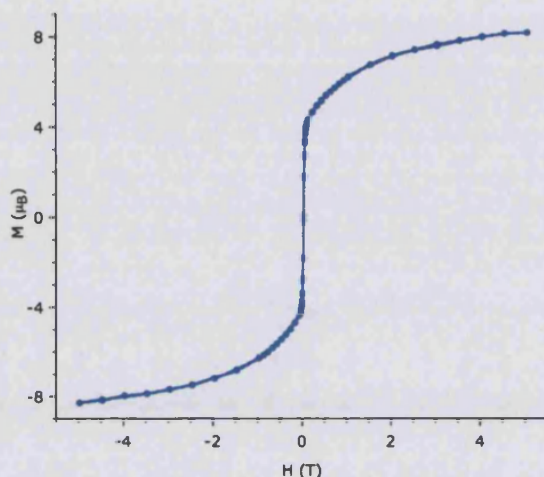


Figura 1.2.8. Ciclo de histéresis a 2K para el precipitado inicial de FeMnCr.

A falta de la estructura de este precipitado inicial podemos concluir que las propiedades magnéticas se ajustan a la fórmula propuesta. Presenta ordenamiento ferromagnético como otras redes 2D de oxalatos de MnCr. Además, como comprobaremos a continuación, el comportamiento magnético del precipitado inicial es totalmente distinto al de los cristales obtenidos al disolverlos en dimetilformamida y hacer un layering de MeOH, como ya se indicaba en la composición química de los dos compuestos.

Las medidas magnéticas de la muestra formada por los monocristales del compuesto $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]_2[\text{Mn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ presenta un comportamiento muy diferente. La variación con la temperatura del producto de susceptibilidad magnética con la temperatura se muestra en la Figura 1.2.9. El valor de χT muestra un valor constante de $17.1 \text{ emu K mol}^{-1}$ de 400 a 300 K. Este valor es aproximadamente igual a la suma de las contribuciones esperadas para los iones paramagnéticos aislados, considerando dos iones Fe^{III} de HS y dos iones Mn^{II} . Esto además coincide con las medidas de Mössbauer (ver en el apartado 1.1.2.4) que nos indican que a esta temperatura todo el Fe^{III} del $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{-trien})]^+$ es de HS. El valor de χT decrece gradualmente de 300 a 10 K siendo el descenso más acusado por debajo de 50 K. A 10 K el valor de χT es de $6.1 \text{ emu K mol}^{-1}$. Este valor es inferior al valor teórico esperado para un sistema formado por dos iones de Fe^{III} de LS y dos iones de Mn^{II} .

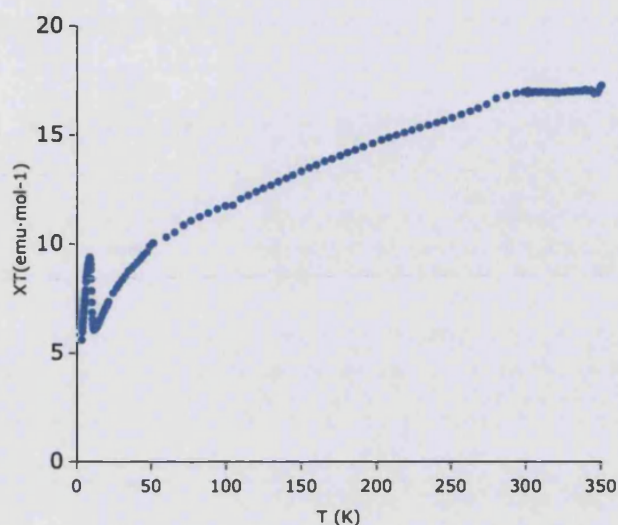


Figura 1.2.9. Representación de χT frente a la T de 1.

Si nos basamos en los datos proporcionados por la espectroscopia Mössbauer la proporción de Fe^{III} de bajo espín (LS) a 160 y 80 K es respectivamente de 26 y 52%. Por tanto, se puede atribuir la bajada de χT a una transición de espín parcial. Ahora bien, si calculamos los valores de χT suponiendo los porcentajes obtenidos por la espectroscopia Mössbauer de Fe^{III} en el estado de alto y bajo espín y dos Mn^{II} , los valores experimentales son siempre menores. Esto demuestra claramente la aparición de interacciones antiferromagnéticas entre los iones Mn^{II} a través de los ligandos oxalato. Por lo tanto, además de la transición de espín gradual de HS \rightarrow LS de los dos centros de Fe^{III} , que también se observa en la medida de Mössbauer, las interacciones antiferromagnéticas entre los iones de Mn^{II} de la red 2D-oxalatos también deben contribuir a la disminución observada del χT . De hecho, existen muchos ejemplos en la bibliografía, de redes de Mn^{II} unidas por oxalato con un acoplamiento antiferromagnético^{9, 11, 12}.

Por debajo de 10 K, χT muestra un aumento brusco hasta alcanzar un máximo a 7.1 K con un valor de χT 9.4 emu K mol⁻¹. Esto nos indica la presencia de un ordenamiento magnético con espines no compensados por debajo de esta temperatura.

Por otro lado, la dependencia de la susceptibilidad molar χ frente a la temperatura se muestra en la Figura 1.2.10. Observamos un aumento continuo con un salto brusco alrededor de 10 K. Por debajo de éste salto el valor de χ aumenta constantemente sin llegar a saturar. Una explicación a la falta de saturación de χ podría ser la presencia del catión $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ que da una

contribución paramagnética dominante que va subiendo al bajar la temperatura. La aparición de este salto a 10 K en χ y χT sugiere la presencia de un ordenamiento magnético de largo alcance.

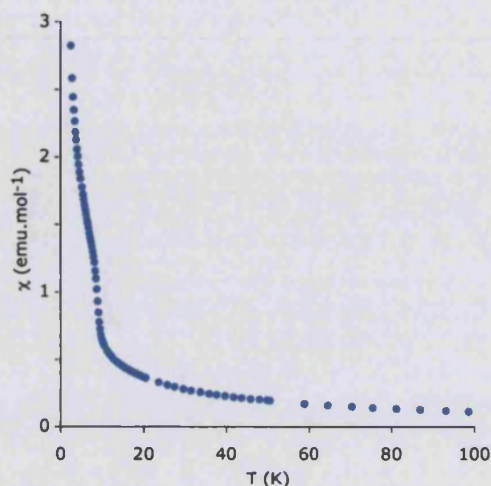


Figura 1.2.10. Representación de χ frente a la T.

Un comportamiento similar al anterior ya ha sido observado para otra red extendida basada en Mn^{II} unidos por ligandos oxalato con una estructura 3D del compuesto con fórmula $[\text{Fe}(\text{bpy})][\text{Mn}_2(\text{ox})_3]^9$.

Para confirmar la presencia de ordenamiento magnético se han realizado las medidas AC (Figura 1.2.11). Obtenemos picos en la susceptibilidad en la señal en fase χ' y fuera de fase χ'' cuya posición no cambia con la frecuencia.

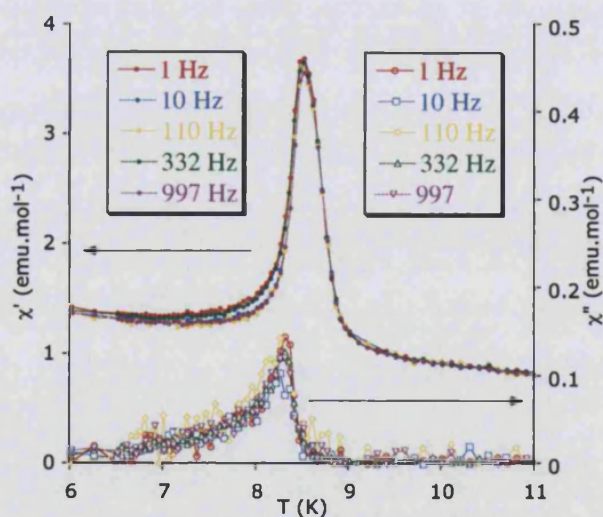


Figura 1.2.11. Representación de χ' y χ'' frente a la T a 1, 10, 110, 333 Hz de frecuencia.

La presencia de estas señales fuera de fase confirma la existencia de un ordenamiento magnético. La temperatura crítica de ordenamiento se puede estimar por la temperatura en la que χ'' se hace no nula o por la presencia del máximo en χ' . En este caso el valor es de 8.1 K.

El ordenamiento magnético se ha visto confirmado por medidas de magnetización en función del campo a 2 K (Figura 1.2.12). La magnetización muestra un aumento prácticamente lineal al aumentar el campo y no llega a saturar a un valor de 5 T, como es de esperar para un comportamiento antiferromagnético. Se observa un ciclo de histéresis con un campo coercitivo de 4.8 mT.

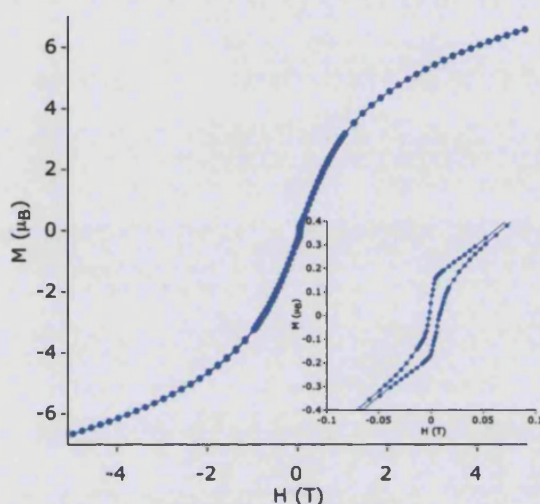


Figura 1.2.12. Ciclo de histéresis a 2 K para el compuesto 1.

Por otra parte, hemos realizado un estudio preliminar del comportamiento magnético de este compuesto después de eliminar el disolvente. La muestra ha sido deshidratada por calentamiento a 400 K durante 2 horas. Los primeros resultados indican que la deshidratación de la muestra afecta notablemente al comportamiento magnético. Las medidas de la variación térmica χ muestran un comportamiento distinto para la muestra inicial y la deshidratada (Figura 1.2.13). Para la muestra deshidratada los valores de χ están por encima de los encontrados para la muestra inicial. En la muestra deshidratada el valor de χT muestra un valor constante de $18.1 \text{ emu K mol}^{-1}$ a 400 K. Este valor es similar al del compuesto inicial e indica la presencia de 2 Fe^{III} de alto espín. El valor de χT decrece gradualmente de 400 a 10 K siendo el descenso menos acusado que el del compuesto inicial lo que indica una mayor proporción de Fe^{III} de alto espín. De nuevo, por debajo de 10 K aparece una subida brusca de χ y de χT , que indica la aparición de ordenamiento magnético.

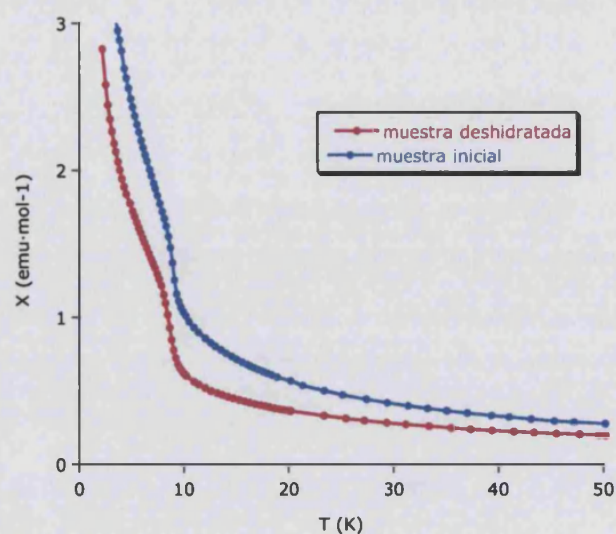


Figura 1.2.13. Representación de χ frente a la T para la muestra inicial (azul) y la deshidratada (rojo).

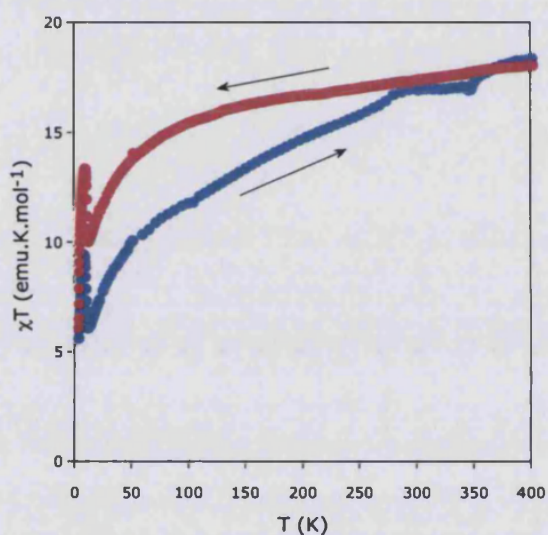


Figura 1.2.14. Representación de χ frente a la T para la muestra inicial (azul) y para la muestra deshidratada (rojo).

En las medidas AC observamos como los picos de χ' y χ'' se desplazan a temperaturas superiores y su intensidad disminuye con respecto al compuesto inicial (Figura 1.2.15).

La señal de χ'' se hace no nula a 8.5 K, a diferencia de la muestra inicial en la que lo hacía a 8.1 K. Por lo tanto, observamos un incremento de 0.4 K de la temperatura de ordenamiento después de la deshidratación.

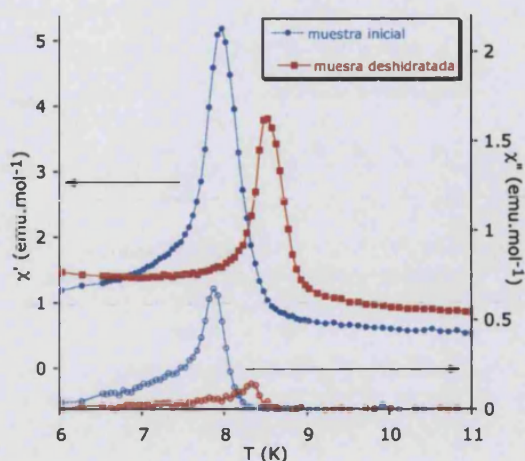


Figura 1.2.15. Representación de χ' y χ'' de la muestra inicial (azul) y de la muestra deshidratada (rojo).

Los cambios también afectan a las medidas de magnetización realizadas a 2 K (Figura 1.2.16). El aumento de la magnetización con el campo tiene una pendiente mayor para la muestra deshidratada que para la muestra inicial de manera que los valores de magnetización de la muestra deshidratada son superiores que los de la muestra inicial. Por ejemplo, a 5 T encontramos un valor de $10 \mu\text{B}$ para la muestra deshidratada mientras que para la muestra inicial el valor es de $6.6 \mu\text{B}$.

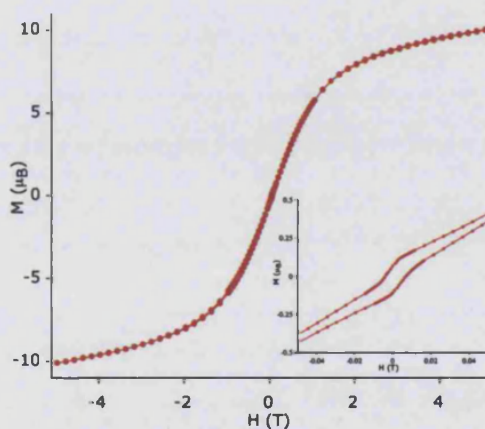


Figura 1.2.16. Ciclo de histéresis a 2 K para el compuesto.

Una posible explicación de todos los resultados anteriores indican que la proporción de Fe^{III} de alto espín es siempre superior que la de la muestra inicial, incluso a bajas temperaturas. Se ha previsto realizar medidas de Mössbauer de la muestra deshidratada para comprobar estas hipótesis.

Por otra parte, el campo coercitivo para la muestra deshidratada (5.3 mT) es superior al de la muestra inicial (4.8 mT) (Figura 1.2.17).

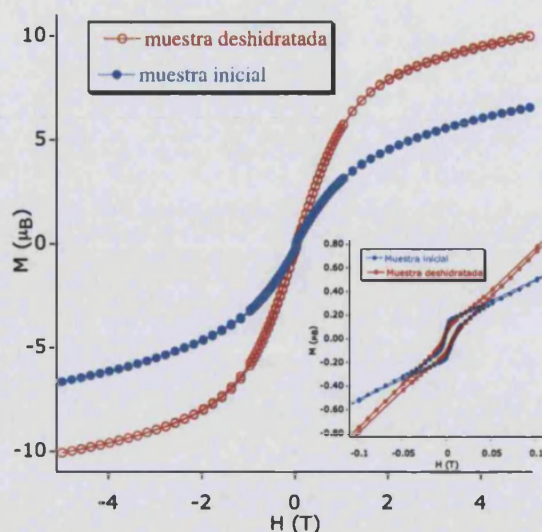


Figura 1.2.17. Ciclo de histéresis a 2 K para la muestra inicial (azul) y para la muestra deshidratada (rojo).

A falta de realizar más medidas magnéticas y completar la caracterización de la muestra deshidratada, hay dos posibles factores que pueden explicar los cambios de magnetismo con respecto a la muestra inicial:

La pérdida de disolvente puede afectar a la transición de espín del $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ como se ha observado en la bibliografía para otras sales de $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$. De hecho, el aumento de la magnetización a 2 K parece indicar que hay un aumento de la fracción de Fe^{III} de HS en la muestra deshidratada. Como el diámetro del complejo de HS de Fe^{III} es mayor que el complejo de LS, esto puede hacer que la distancia entre las capas vecinas de $[\text{Mn}_2(\text{ox})_3]^{2-}$ aumente en la estructura deshidratada, lo que puede afectar a la temperatura de ordenamiento.

Por otra parte, los cambios sufridos en el seno de la estructura 2D al deshidratarse también puede afectar a la T_c . Para detectar estos cambios estructurales se ha previsto realizar medidas de difracción de Rayos X en polvo y espectroscopia Mössbauer antes y después de la deshidratación.

1.2.2.4.- Espectroscopia Mössbauer

El espectro Mössbauer a temperatura ambiente del compuesto **1** presenta un doblete cuadrupolar mientras que el espectro obtenido a temperaturas más bajas muestra dos dobletes cuadrupolares (Figura 1.2.18). A 4 K tenemos un sextuplete y dos desdoblamientos distintos para Fe (HS). Estas medidas son preliminares ya que se han realizado con cantidades muy reducidas de muestra (15 mg) y sin tener ninguna precaución especial para evitar la deshidratación. Está previsto realizar otros espectros de Mössbauer con más cantidad de muestra y realizando la medida nada más filtrar los cristales para evitar su deshidratación.

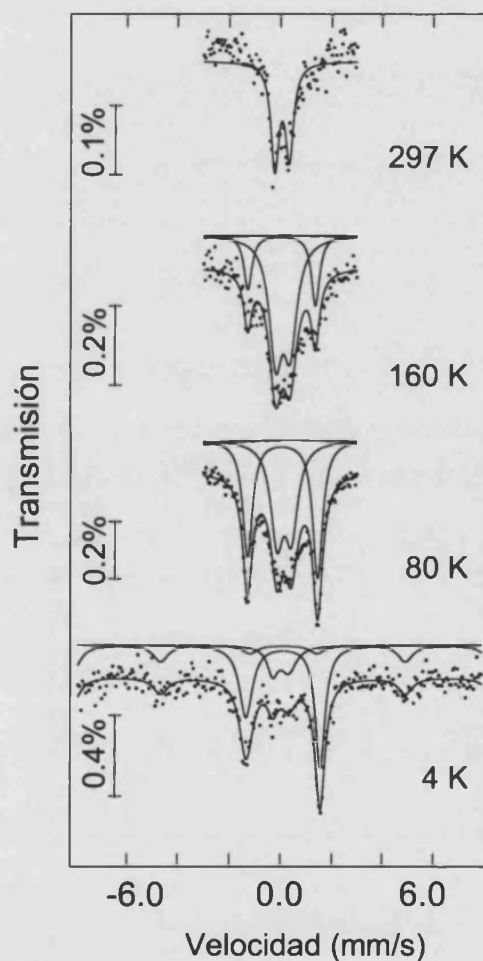


Figura 1.2.18. Espectro Mössbauer para el compuesto **1**.

Los parámetros hiperfinos estimados están resumidos en la tabla 2:

T	Estado del espín	IS	QS	B_{hf}	Γ	I
298 K	Fe H.S.	0.13	0.55	–	0.32	100%
160 K	Fe H.S.	0.22	0.56	–	0.62	74%
	Fe L.S.	0.16	2.64	–	0.38	26%
80 K	Fe H.S.	0.27	0.56	–	0.60	48%
	Fe L.S.	0.20	2.73	–	0.46	52%
4 K	Fe H.S.	0.23	0.62	–	0.50	16%
	Fe H.S.	0.27	0.06	51.3	0.69	34%
	Fe L.S.	0.14	2.90	–	0.62	49%

IS cambio relativo del isómero metálico del Fe a 298 K; QS desdoblamiento cuadrupolar; Γ anchura media del doblete en los picos; B_{hf} campo magnético hiperfino (T), I área relativa; el valor de la desviación estándar es < 0.2 mm/s para IS, QS y Γ , y < 2 % para I.

Tabla 2. Parámetros de espectroscopia Mössbauer para el compuesto $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]_2[\text{Mn}_2(\text{ox})_3]$ a diferentes temperaturas.

Las áreas relativas de los 2 picos en el doblete cuadrupolar no son similares debido posiblemente a efectos de textura del cristal. Estos efectos son previsibles ya que los cristales utilizados para la medida presentan una determinada orientación y las partículas obtenidas después de molturar los cristales mantienen una forma geométrica determinada, lo que puede dar lugar a orientaciones preferenciales. Como es característico para el Fe^{III} , el doblete con el desdoblamiento cuadrupolar más bajo, QS (Tabla 2) puede ser atribuido al estado de alto espín del Fe^{III} y el doblete con el QS más alto al de bajo espín. Al contrario de lo que ocurre con el Fe^{III} de bajo espín, el QS del Fe^{III} de alto espín con $S = 5/2$, ${}^6\text{A}_1$, no depende de la temperatura (Tabla 2).

Para un término ${}^6\text{A}_1$ cada orbital d está ocupado por un único electrón y no hay gradiente de campo eléctrico, efg , creado por la nube electrónica del átomo de Fe. El gradiente de campo eléctrico del núcleo de Fe se debe únicamente a la distribución de cargas en la red y si no hay transición estructural en el cristal en el rango de temperaturas medido, los cambios en QS son despreciables. Esto no ocurre para el Fe^{III} de bajo espín, donde la población de los orbitales d es diferente creando un gradiente de campo eléctrico no nulo cuyo principal componente V_{zz} tiene una señal opuesta al V_{zz} de la red. El efg electrónico es sin embargo mucho más intenso que el efg de la red aumentando QS con respecto al observado para el Fe^{III} en el término ${}^6\text{A}_1$. Las señales opuestas

del V_{zz} electrónico y de la red son consistentes con los efectos de textura siendo la causa de la asimetría de los dobletes de HS y LS. De hecho, para el doblete de bajo espín, donde predomina *efg* electrónico, el área mayor es observada por el pico de mayor velocidad, mientras que en el caso de bajo espín, donde predomina el *efg* de la red, observamos el efecto contrario. Además, los estados electrónicos excitados de baja energía son accesibles para el Fe^{III} de bajo espín. La población electrónica de estos estados aumenta con la temperatura en el rango de 4 a 300 K, y consecuentemente en ambos estados el *efg* y el QS dependen fuertemente de la temperatura.

El espectro Mössbauer confirma una transición gradual del estado de alto espín (${}^6\text{A}_1$) al estado de bajo espín del Fe^{III} en el compuesto 1 cuando la temperatura decrece. Como una primera aproximación, las áreas relativas estimadas pueden ser tomadas como la fracción de Fe^{III} en los estados de alto y bajo espín. Esta fracción varía desde un 100% en el estado de alto espín a temperatura ambiente, a un 50% a 4 K. El espectro Mössbauer por debajo de la temperatura de ordenamiento magnético presenta un comportamiento complejo. Se observa un desdoblamiento de la señal de Fe^{III} de alto espín que puede ser debido al campo magnético interno generado por las capas de $[\text{Mn}_2(\text{ox})_3]^{2-}$, aunque no se puede medir en un rango más amplio de velocidades para verificar la aparición de un sextuplete. Además, se observan los dos dobletes cuadrupolares del Fe^{III} de alto y bajo espín. Esta medida es incompleta ya que la cantidad de muestra no fue lo suficientemente grande para tener una buena estadística y además podría estar parcialmente deshidratada porque se realizó vacío a altas temperaturas. Por ello está previsto realizar nuevas medidas. En todo caso, podemos confirmar la existencia de un desdoblamiento hiperfino de los Fe^{III} de alto espín inducido por el ordenamiento magnético de la subred de oxalatos.

1.2.3.- Conclusiones

1.- Hemos obtenido por primera vez una estructura 2D homometálica en forma de panal de abeja con iones paramagnéticos de Mn^{II} entre las que se intercala un catión con transición de espín $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$, dando lugar al compuesto $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]_2[\text{Mn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$.

2.- Las propiedades magnéticas indican la coexistencia de un acoplamiento antiferromagnético entre los iones Mn^{II} de la red de oxalatos y una transición de espín gradual del complejo $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$. Además, por debajo de 8 K, la presencia de un espín canting entre los espines $S = 5/2$ de los iones Mn^{II} da lugar a la aparición de débil ferromagnetismo.

3.- El espectro Mössbauer confirma una transición gradual y parcial del Fe^{III} del $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ a 300 K con todo el Fe^{III} en alto espín (HS) mientras que a 10 K ya hay un 65% en forma de bajo espín (LS).

4.- El efecto de la inserción del $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ entre las capas de la red aniónica de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ox})_3]^{2-}$ en la transición del Fe^{III} es distinto al observado en otros ejemplos del catión $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ descritos en la bibliografía. Mientras que en el caso del $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ o $[\text{Fe-OMe-sal}_2\text{trien}]_{0.28}[\text{Mn}_{0.85}\text{PS}_3]$ deshidratado se produce un aumento en la cooperatividad de la transición de espín, en nuestro caso se observa una transición de espín gradual e incompleta. Esto puede ser explicado por la estructura de la doble capa del $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ en la que las interacciones π - π entre los $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ son debidas a la superposición parcial y no completa de los anillos fenólicos y además interrumpido por la presencia de moléculas de disolvente.

5.- Un efecto interesante es el aumento de la temperatura de ordenamiento magnético al deshidratar la muestra inicial. Son necesarias nuevas medidas para estudiar este proceso pero en el caso en que este efecto esté relacionado con el distinto estado de espín del $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ en la fase inicial y deshidratada, se podría intentar modular la temperatura de ordenamiento magnético mediante estímulos externos como por ejemplo la aplicación de luz, presión... En el caso de la aplicación de luz parece difícil inducir la transición de espín, ya que se conocen muy pocos ejemplos que presenten efecto LIESST^{13,14,15} y ninguno de ellos es con $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$, la presencia del campo magnético interno puede afectar a la relajación del Fe^{III} y producir nuevos comportamientos magnéticos.

1.2.4.- Método experimental

El complejo de $[\text{Fe}(\text{salztrien})\text{Cl}]$ se ha preparado según el método encontrado en la bibliografía¹⁶. La sal $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$ es utilizada para evitar la presencia de iones alcalinos en la estructura. Se prepara por metátesis con una sal de potasio¹⁷. El resto de materiales y disolventes son comerciales y se han utilizado sin purificar.

Síntesis de $[\text{Fe}(\text{salztrien})\text{Cl}]$

Se prepara una disolución de 1.46 g (10 mmol) de trietilentetramina (trien) en 10 mL de MeOH y se añade a otra disolución formada por 2.44 g (20 mmol) de salicilaldehído en 40 mL de MeOH. La mezcla resultante de color amarillo intenso, se deja en agitación a temperatura ambiente 10 min. Sobre esta disolución, se añade lentamente 1.08 g (20 mmol) de NaOCH_3 disueltos en 50 mL de MeOH. A continuación se adiciona gota a gota una disolución que contiene 4.04 g (10 mmol) de $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 50 mL de MeOH resultando una disolución de color negro. Tras agitación constante durante 10 min, la disolución es filtrada a gravedad y evaporada a seco. El residuo seco se extrae con 200 mL de agua caliente. Seguidamente, se adiciona 7.6 g (40 mmol) de KPF_6 disuelto en 100 mL de agua caliente. Se observa la formación de un precipitado marrón oscuro que se recoge por filtración a vacío y que se recristaliza con una mezcla de acetona / agua en proporción (3 / 7).

Síntesis de $\text{K}_3\text{Cr}(\text{ox})_3$

14 g de ácido oxálico $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.11 mol) son disueltos en 100 mL de agua a 90 °C en un vaso de precipitados de 250 mL. Añadimos 5 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.17 mol) con precaución y lentamente. A la disolución resultante, añadimos 6 g de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y dejamos en el refrigerador durante 3 h. Obtenemos cristales verde oscuro de $\text{K}_3\text{Cr}(\text{ox})_3$ que recogemos por filtración sobre Büchner.

Síntesis de $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{ox})_3$

Disolvemos 8 g de AgNO_3 en 40 mL de agua destilada en 100 mL. Añadimos a dicha disolución gota a gota otra de $\text{K}_3\text{Cr}(\text{ox})_3$ preparada con 4 g de $\text{K}_3\text{Cr}(\text{ox})_3$ disueltos en 40 mL de agua. La disolución resultante se deja en agitación durante 20 minutos. Obtenemos un producto negro $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{ox})_3$ que recogemos sobre Büchner y lavamos con agua.

Síntesis de $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})][\text{Mn}_2(\text{ox})_3]$

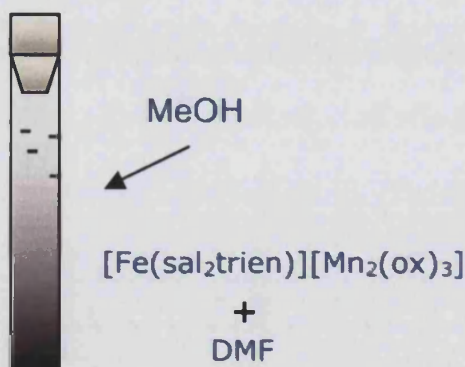
0.134 g (0.67 mmol) de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se añaden a una disolución de $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$ (0.321 g, 0.45 mmol) en 25 mL de metanol. El precipitado de AgCl formado es filtrado y la disolución transparente resultante se adiciona gota a gota sobre una disolución de $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]\text{Cl}$ (0.25 g, 0.45 mmol) en 75 mL de metanol. La suspensión resultante la ponemos a reflujo durante 4 horas a 100°C . El precipitado formado es recogido por filtración y lavado con metanol. La composición de las sales ha sido analizada por microanálisis. Los datos obtenidos son Fe:Mn:Cr de composición 1:1:1.

Para obtener el compuesto final, disolvemos 0.25 g del precipitado formado en 50 mL de dimetilformamida, filtramos y mediante la técnica de layering (explicada a continuación) preparamos varios tubos en los que rellenamos la mitad del tubo (3 mL) con la disolución filtrada del compuesto y la otra mitad con un disolvente precipitante que en este caso es el MeOH. En un plazo de 2 meses obtenemos cristales en forma de plaquetas muy pequeñas que nos permiten resolver la estructura. La composición del cristal ha sido analizada por microanálisis. Los resultados obtenidos son Fe:Mn:Cr de composición 1:1:0.

Difusión en layering.

Con ayuda de una pipeta pasteur, las disoluciones son añadidas gota a gota, clasificadas por densidad (el disolvente menos denso en la parte superior del tubo para asegurarnos una difusión lenta de las disoluciones presentes en el tubo).

Las especies difunden lentamente en el tubo y observamos la formación lenta de cristales a lo largo de las paredes del tubo:



Caracterización estructural y propiedades físicas

El compuesto 1 cristaliza en cristales finos en forma de plaquetas (0.3 x 0.2 x 0.08 mm). Recogemos estos cristales y los montamos en un difractor KappaCCD con un monocromador de grafito de radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Los datos de la difracción de Rayos X se obtuvieron a 180 K. Para refinar los parámetros de la celda unidad se usaron los programas de Denzo y Scalepack¹⁶. La estructura ha sido resuelta por método directo utilizando el programa SIR97¹⁸ y refinada en F² con el programa SHELX-97¹⁹. Debido al pequeño tamaño de los cristales, existen microfracturas que dan lugar a una moixicidad alta y una dispersión débil. Estos factores nos dificultan la obtención de todas las reflexiones necesarias para realizar un buen refinamiento anisotrópico de todos los átomos. Por eso, sólo se obtuvo el refinamiento anisotrópico de los átomos de Mn y Fe.

Las medidas de susceptibilidad magnéticas han sido realizadas sobre una muestra policristalina usando el magnetómetro (Quantum Design MPMS-XL-5) equipado con un sensor SQUID. La variación térmica frente a la temperatura fue llevada a cabo en un rango de temperaturas entre 2-300 K. Las medidas de AC fueron realizadas en un rango entre 2-20 K a distintas frecuencias con un campo magnético oscilante de 0.395 mT. Las medidas de magnetización e histéresis fueron realizadas entre 5 y -5T, enfriando la muestra antes de realizar la medida a campo cero. La proporción de los átomos Fe:Mn:Cr fue realizada en un microscopio electrónico de barrido (Philips ESEM X230 con una microsonda EDAX DX-4). Las medidas de espectroscopia Mössbauer han sido realizadas en el modo de transmisión usando un espectrómetro convencional de aceleración constante y una fuente de ⁵⁷Co de 25 mCi en una matriz de Rh. La escala de velocidad de barrido fue calibrada usando hojas de α -Fe a temperatura ambiente.

El espectro a baja temperatura se recogió usando un criostato en el que la muestra está inmersa en He líquido para las medidas a 4.1 K o usando un flujo de He gas para enfriar la muestra hasta dicha temperatura.

El rango de estabilidad de la temperatura es de 0.2 K.

El espectro fue ajustado a Lorentzianas mediante métodos de minimización no lineales²⁰. Los desplazamientos isoméricos tabla 2 (IS) se dan en relación al α -Fe a temperatura ambiente.

Bibliografía.

- 1 Gütlich, P., Hauser, A., Spiering, H.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, 33, pag. 2024.
- 2 a) Cambi, L., Szego, L.; *Ber.*, **1931**, 64, 2591; b) Cambi, L., Szego, L.; *Ber.*, **1933**, 66, 656; c) Cambi, L., Malatesta, L.; *Ber.*, **1937**, 70, 2067.
- 3 Galet, A., Gaspar, A.B., Muñoz, M.C., Real, J.A.; *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 4413.
- 4 Coronado, E., Galán-Mascarós, J.R., Giménez-López, M.C., Almeida, M., Waerenborgh, J.C.; *Polyhedron* in press.
- 5 Floquet, S., Salunke, S., Boillot, M.-L., Clément, R., Varret, F., Boukheddaden, K., Rivière, E.; *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4164-4171.
- 6 Vaidhyanathan, R., Natarajan, S., Rao, C.N.R.; *Solid State Sci.* **2002**, 4, 633.
- 7 Natarajan, S.; *Solid State Sci.* **2002**, 4, 1331.
- 8 Vaidhyanathan, R., Natarajan, S., Rao, C. N. R.; *Solid State Sci.* **2002**, 4, 633.
- 9 Decurtins, S., Schmalte, H.W., Schneuwly, P., Ensling, J., Gütlich, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9521.
- 10 Coronado, E., Galán-Mascarós, J. R., Gómez-García, C. J., Ensling, J., Gütlich, P.; *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 552.
- 11 García-Terán, J. P., Castillo, O., Luque, A., García-Couceiro, U., Beobide, G., Román, P.; *Dalton Trans.* **2006**, 902.
- 12 Manna, S.C., Zangrando, E., Drew, M.G.B., Ribas, J., Chaudhuri, N.R.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 481.
- 13 Hayami, S., Zhong-ze, G., Shiro, M., Einaga, Y., Fujishima, A., Sato, O.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7126.
- 14 Sato, O.; *Photochemistry Rev* **5**, **2004**, 203-223.
- 15 Enachescu, C., Hauser, A., Girerd, J.J., Boillot, M.L.; *Chem. Phys. Chem.*, **2006**, 7, 1127.
- 16 Otwinowski, Z., Minor, W., Carter, J.R., Sweet, R. M.; Eds., in *Methods in Enzymology* Academic Press, **1997**, 276, 307
- 17 Baylar, J.C., Jones, E.M., Booth, H.S.; *Inorg. Synthes.* Ed.; McGraw-Hill: New York, 1939; 1, 35.

18 SIR97: Altomare, A., Burla, M. C., Camali, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G., Spagna, R.; *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115.

19 SHELXL-97: Sheldrick, G. M. University of Göttingen, Germany, **1997**.

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



1.3.- Inserción del catión $[\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$ en una red 2D de oxalatos bimetalica

1.3.1.- Introducción

En el apartado anterior se ha hablado de la inserción de un catión con transición de espín en una red magnética bidimensional. En este apartado y en el siguiente vamos a estudiar la inserción de otro tipo de cationes electrónicamente activos pero que presentan otro tipo de propiedades. En concreto, vamos a estudiar la inserción de cationes quirales y luminiscentes. Como ya hemos descrito en la introducción general de este capítulo existen algunos antecedentes de la inserción de este tipo de complejos como son la formación de redes 3D bimetalicas de oxalato^{1,2} con complejos de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ o $[\text{Ru}(\text{ppy})\text{bpy}]^+$.

En este apartado hemos utilizado tres complejos con Ir y Rh de fórmula $[\text{M}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$, $[\text{M}(\text{ppy})_2\text{phen}]^+$, y $[\text{M}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$ ($\text{M} = \text{Ir}$ y Rh) como plantilla para formar redes bimetalicas con el ligando oxalato (Figura 1.3.1).

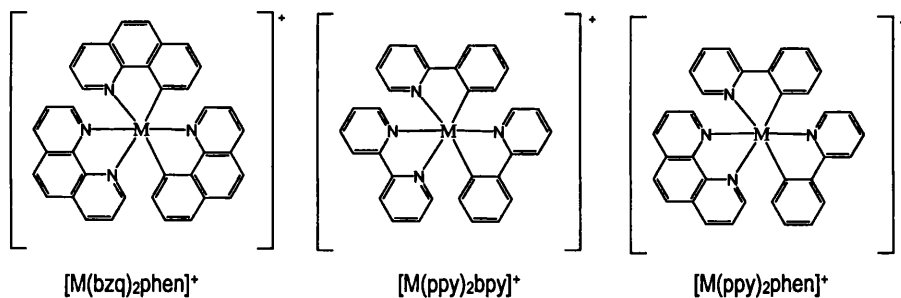


Figura 1.3.1. Estructura de los cationes.

Las razones por las que se han escogido estos complejos son :

Se trata de complejos monocatiónicos de tamaño variable. En el caso del catión más pequeño, la simetría (D_3), carga y tamaño, los hacen compatibles con la formación de una red 3D, del mismo modo que ocurre en otros casos similares como el complejo $[\text{Ru}(\text{ppy})\text{bpy}]^+$ descrito en la bibliografía². Por lo tanto, en el caso de estos complejos lo más probable es que se forme una red 3D. Cuando reemplazamos uno de los ligandos *bpy* por *phen* para obtener el complejo $[\text{M}(\text{ppy})_2\text{phen}]^+$ más voluminoso, o las dos ligandos *ppy* por un ligando *bzq* y el ligando *bpy* por *phen* para dar lugar al complejo $[\text{M}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$ que es el más voluminoso de los tres, el tamaño del catión resultante ya no permite la formación de una red 3D similar a la ya obtenida con el $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Por

tanto, el uso de estos cationes pueda dar lugar a la formación de una red 2D o a otro tipo de red nueva, de ahí su interés estructural.

En este apartado se describe la obtención de los compuestos del complejo $[\text{M}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$ de fórmula $[\text{M}(\text{bzq})_2\text{phen}]_{0.67}(\text{H}_3\text{O})_{0.33}[\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{MeOH})_{0.5}$ (M= Ir y Rh), cuya estructura ha sido resuelta por difracción de Rayos X de monocristal. En el caso del $[\text{M}(\text{ppy})_2\text{phen}]^+$ se han obtenido cristales pero no se ha podido resolver su estructura por lo que no se presenta en esta tesis. En todo caso, las medidas magnéticas de los compuestos de $[\text{M}(\text{ppy})_2\text{phen}]^+$ son muy similares a los compuestos análogos de $[\text{M}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$, lo que indica la formación de una estructura similar. El interés de estos compuestos, es que nos permiten estudiar el efecto del tamaño del catión utilizado como plantilla en la estructura de la red de oxalato obtenido. Adicionalmente, nos permiten introducir una segunda propiedad en el compuesto, además del orden magnético de la capa bimetalica de oxalatos, como puede ser la luminiscencia de estos complejos de Iridio. Además, el uso de este catión puede permitir por primera vez formar una red 2D con un complejo quirál. En este apartado se ha partido de mezclas racémicas de los complejos de Ir y Rh, pero en el futuro se pretende partir de disoluciones de los dos enantiómeros. Esto permitirá estudiar además del efecto del tamaño, el efecto de la quiralidad en la estructura obtenida.

1.3.2.- Resultados y discusión

1.3.2.1.- Síntesis

El método de síntesis que hemos utilizado para preparar los compuestos de $[\text{M}(\text{bzq})_2\text{phen}]_{0.67}(\text{H}_3\text{O})_{0.33}[\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{MeOH})_{0.5}$ (M = Ir y Rh) **2** y **3**; y $[\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{phen}]_{0.67}(\text{H}_3\text{O})_{0.33}[\text{FeCr}(\text{ox})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{MeOH})_{0.5}$ **4** es similar al utilizado para obtener las sales 3D de $[\text{M}(\text{bpy})_3][\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$ desarrollado por nuestro grupo¹. Se basa en la utilización de $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{ox})_3$ para evitar la presencia de iones Cl^- y K^+ . Así al añadir esta sal de Cr^{III} a una disolución conteniendo el ión Mn^{II} precipita el AgCl . Al añadir en una segunda etapa la disolución resultante a otra que contiene el complejo $[\text{M}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$ aparece un precipitado de color naranja que es el compuesto final.

En el caso de los compuestos **2** y **3** los cristales se obtienen por difusión lenta. La única diferencia en la síntesis, de los compuestos $[\text{M}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$ con respecto a los de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{phen}]^+$ descritos en el apartado siguiente, ha sido la utilización de dimetilformamida, además

de MeOH, para poder disolver el complejo $[\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$.

La estructura de **2** y **3** ha sido resuelta por difracción de Rayos X de monocristal mientras que en el caso del derivado de $[\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{phen}][\text{FeCr}(\text{ox})_3]$ **4** sólo ha sido posible obtener el compuesto en forma de polvo. Intentos de sintetizar derivados con otros metales o con $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$ en lugar de $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ no han dado compuestos puros cristalinos. El microanálisis de los compuestos de **2** y **3** nos muestra la proporción de Mn: Cr: M^{III} , 1: 1: 0.66 (M^{III} = Ir, Rh) y en el compuesto Fe: Cr: Ir, 1: 1: 0.66.

1.3.3.2.- Estructura

Se ha realizado la resolución de la estructura de Rayos X sobre monocristal para los compuestos **2** y **3**. La celda unidad del compuesto **3**, determinada por difracción de Rayos X de monocristal, es muy parecida a la del compuesto **2** lo que nos indica que los dos compuestos son isoestructurales. En el caso del compuesto **4** se han realizado medidas de difracción de Rayos X de polvo que muestran los mismos picos que los difractogramas de polvo simulados a partir de los datos de rayos X de monocristal de **2** por lo que se deduce que los tres compuestos son isoestructurales.

En esta estructura hay un átomo de Ir, un átomo de Mn y dos átomos de Cr. cristalográficamente independientes. La proporción de estos metales es Mn: Cr: Ir es 1: 1: 0.66. Esto nos indica que es necesario la entrada de los cationes H_3O^+ para mantener la electroneutralidad. Los resultados del microanálisis confirman esta estequiometría.

La estructura del compuesto **2** está formada por capas aniónicas de $[\text{MnCr}(\text{ox})_3]$ en el plano *ab*.

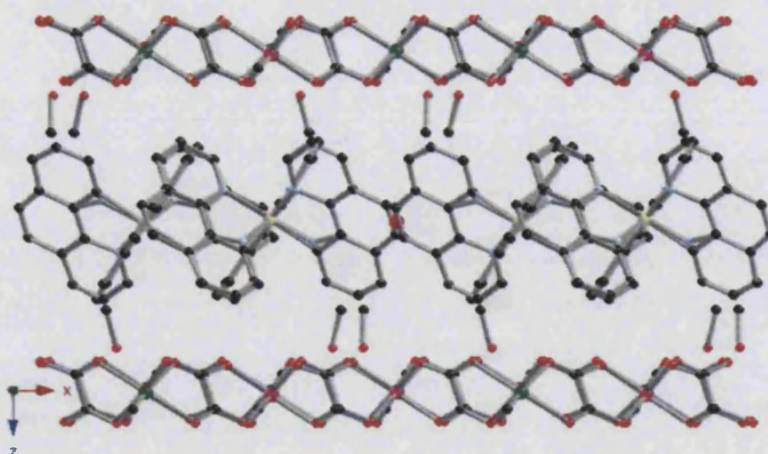


Figura 1.3.2. Proyección del compuesto 2 en el plano *ab*.

Entre las capas de oxalato tenemos intercaladas moléculas cationicas de $[\text{X}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$ y cationes H_3O^+ junto con moléculas de metanol y agua desordenadas (Figura 1.3.2). La capa aniónica es una red extendida formada por ligandos puentes oxalato uniendo iones de Mn^{2+} y Cr^{3+} . Ésta red extendida presenta la conocida estructura 2D de panal de abeja con celdillas hexagonales formadas por seis unidades $[\text{M}^n(\text{ox})_3]^{n-6}$, de las cuales tres están constituidas por metales trivalentes (Cr^{3+}) y las otras tres por metales divalentes, Mn^{2+} . Así, cada complejo de metal trivalente se encuentra unido a tres complejos de metales divalentes por medio de ligandos oxalato, y viceversa lo que resulta en la alternancia de unidades dentro de cada anillo hexagonal.

En el caso de la estructura cristalográfica de 2, la distancia promedio de enlace de Mn-O es 2.171(8) y para el Cr-O es 1.980(7). Estas distancias son del mismo orden que las encontradas en otras redes bimetalicas de Mn^{II} , Cr^{III} y oxalato descritas en la bibliografía^{3,4}. La distancia metal-metal es 5.417 Å para el Mn-Cr. Estas distancias son del mismo orden que las obtenidas para otros sistemas 2D como el compuesto $[\text{FeCp}_2^*][\text{MnCr}(\text{ox})_3]$ (5.462 Å). Estas distancias son inferiores a las obtenidas para sistemas 3D como podría ser para el caso del $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)[\text{MnCr}(\text{ox})_3]$ cuyo valor es de 5.548 Å o para el $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ que es de 5.503 Å. Las distancias metal-metal entre capas son de 12.702 Å. Las capas del polímero de coordinación del oxalato tienen un apilamiento de tipo *ABAB* (Figura 1.3.5). Las capas A y B presentan la misma quiralidad pero los metales presentan quiralidad distinta ($\text{Cr}(\Lambda)$ y $\text{Mn}(\Delta)$).

Una selección de los datos cristalográficos más representativos del compuesto **2** se muestra en la tabla 3:

Fórmula Empírica	$\text{C}_{31.3}\text{H}_{25}\text{Cr}_2\text{Ir}_{0.67}\text{MnN}_{2.67}\text{O}_{13.1}$	Z	6
Peso Fórmula	831.294	Densidad	1.507 mg / m ³
Sist. Cristalino	Hexagonal	F(000)	2600
Grupo Espacial	P-3c ₁	μ (Mo-Kα)(mm⁻¹)	2.981
a	16.2420(4) Å	Tamaño cristal	0.3 x 0.2 x 0.08 mm ³
b	16.2420(4) Å	Temperatura	180 K
c	25.4040(9) Å	Nº reflex.Total	3992
α	90°	Nº reflex [I > 2s (I)]	1607
β	90°	R₁ [I > 2s (I)]	0.804
γ	120°	wR [I > 2s (I)]	0.2183
Volumen	5803.8(3) Å ³	S	1.006

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; wR = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}}{w = 1 / [s^2(F_o^2) + (0.0788 P)^2 + 2.6396 P]} \text{ donde } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$$

$$S = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - P)]^{1/2}}{}$$

F_o = factor de estructura observado, F_c = factor de estructura calculado, P = n° de parámetros, n = n° de reflexiones, S = parámetro de ajuste.

Tabla 3. Datos cristalográficos más representativos del compuesto **2**.

Para el compuesto **3** la celda unidad a temperatura ambiente es muy similar:

a	16.219 (4) Å
b	16.219 (4) Å
c	25.36 (9) Å
α	90°
β	90°
γ	120°

Tabla 4. Datos celda unidad del compuesto **3**.

Los cationes $[\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$ y H_3O^+ se sitúan entre las capas de oxalato. A diferencia de otros compuestos 2D de oxalatos⁵ formados con cationes de tipo XR_4^+ , los cationes no penetran en la red inorgánica. Otro aspecto novedoso de esta estructura es que los cationes $[\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$ o H_3O^+ no se sitúan por debajo de los canales hexagonales definidos por la red de oxalatos sino que, tanto el átomo del Ir del $[\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$ como el H_3O^+ , se sitúan exactamente entre los iones Cr de

las capas de oxalato vecinas. Así el Ir se sitúa entre los dos Cr(1) de capas vecinas mientras que los H_3O^+ se sitúan entre dos Cr(2) de las capas vecinas. De esta forma, en la capa de $[\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$ y H_3O^+ se reproduce una estructura hexagonal de igual forma que en las capas de oxalato (Figura 1.3.3 y 1.3.4). Por otra parte, las moléculas de disolvente se sitúan en el hueco entre seis moléculas de $[\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$, un H_3O^+ y las capas de oxalato.

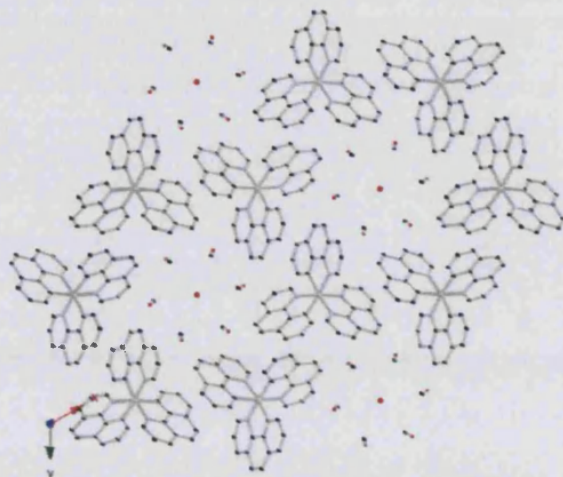


Figura 1.3.3. Proyección del plano ab de la estructura 2. Solo representamos por claridad el catión $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\text{phen})]^+$, las moléculas de H_3O^+ y las moléculas de MeOH .

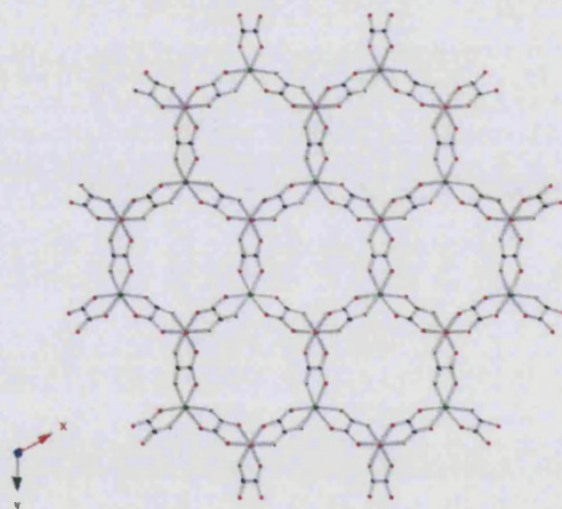


Figura 1.3.4. Proyección del plano ab de la red aniónica de oxalatos en 2.

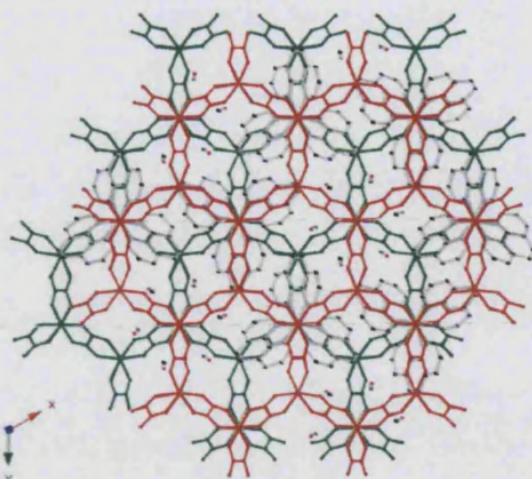


Figura 1.3.5. Representación del compuesto **2** en el plano *ab*. En rojo se representa la capa de oxalato superior y en verde la inferior.

El patrón de difracción sobre polvo del compuesto **4** es similar al simulado a partir de los de IrMnCr^6 . Esto confirma que este compuesto es isoestructural a los otros derivados (Figura 1.3.6).

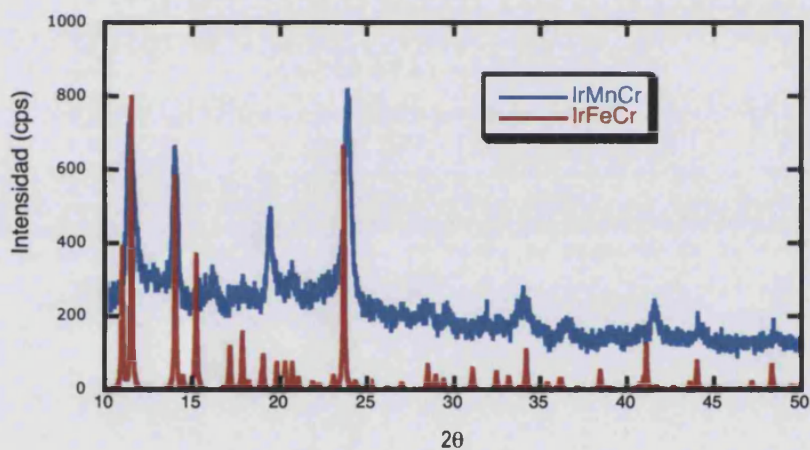


Figura 1.3.6. Difractograma de polvo para **2** y para el derivado con $[\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{phen}][\text{FeCr}(\text{ox})_3]$.

Para el cálculo de los parámetros de la celda unidad a partir del difractograma simulado utilizamos las siguientes fórmulas:

$$d = \left(\frac{1}{\sqrt{\left[\frac{h^2 + hK - k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2}}} \right) \quad (\text{A.1})$$

donde d es el valor del interespaciado y lo obtenemos de la fórmula :

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{A.2})$$

Una vez calculado el valor de d , volvemos a la fórmula (A.1) y tomamos los valores de $(0,0,l)$ de los picos más intensos $(2,-1,1)$, $(0,0,4)$, $(3,0,0)$ $(3,0,-4)$ y obtenemos los valores de a y c . Las celdas unidad calculadas a partir de las reflexiones de estos difractogramas son : $a = b = 25.2 \pm 0.1$ y $c = 16 \pm 0.1$.

1.3.2.3.- Propiedades magnéticas

Se han medido las propiedades magnéticas de **2**, **3** y **4**. En la Figura 1.3.7 se representa la variación de la susceptibilidad magnética χ en función de la temperatura de los compuestos de $\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$. En los tres casos la susceptibilidad magnética sigue una ley de Curie-Weiss entre 50 y 300 K. Los parámetros se resumen en la tabla 6.

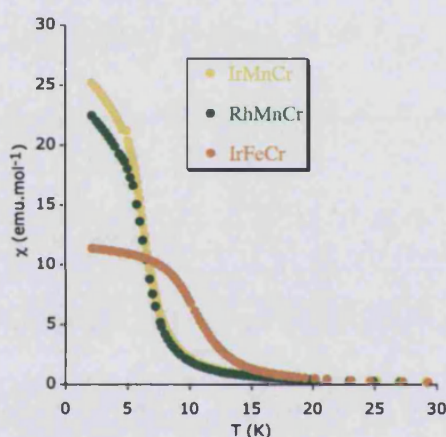


Figura 1.3.7. Representación de la susceptibilidad χ a 0.1 T para **2**, **3** y **4**.

Los tres compuestos presentan valores positivos de la constante de Weiss, lo cual indica, la presencia de interacciones ferromagnéticas entre los iones magnéticos vecinos $\text{M}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}}$. Los valores de la constante de Weiss son similares a otros sistemas 2D conocidos.

$\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$	$T_c(\text{K})$	$\Theta(\text{K})$	$C(\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1})$	$C_{\text{Solo}}(\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1})$	M 5T	$H_{\text{Coerc}}(\text{mT})$
RhMnCr	5.6	8.2	5.6	6.25	7.1	~ 0.3
IrMnCr	5.6	10.3	5.7	6.25	7.2	~ 0.1
IrFeCr	12	5.4	4.8	4.89	4.1	84

Tabla 6. Propiedades magnéticas de los compuestos **2**, **3** y **4**.

La presencia de interacciones ferromagnéticas se ve confirmada por el aumento gradual del producto de la susceptibilidad por la temperatura (χT) cuando la temperatura disminuye (Figura 1.3.8).

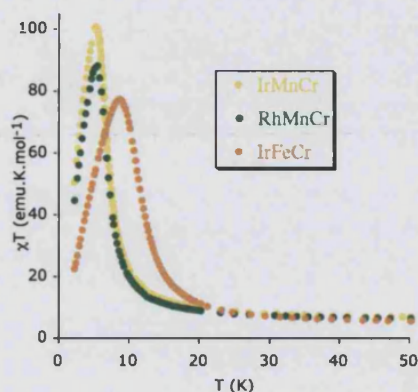


Figura 1.3.8. Representación de χT a 0.1 T para los compuestos 2, 3 y 4.

Los valores de χT a temperatura ambiente son iguales a la suma de las contribuciones esperadas de los iones paramagnéticos aislados. Por debajo de 10 K para el IrMnCr y el RhMnCr y por debajo de 20 K para el FeMnCr aparece un aumento brusco de los valores de χ y χT . Esto ya ocurría para otros compuesto 2D tipo $[\text{FeCp}^*_2][\text{MnCr}(\text{ox})_3]$ y nos indica, la aparición de un ordenamiento ferromagnético de largo alcance a través de los puentes oxalato por debajo de una temperatura de ordenamiento, T_c .

Para confirmar la presencia de ordenamiento magnético de largo alcance y determinar con precisión el valor de T_c se han efectuado medidas de susceptibilidad AC que se muestran en la figura 1.3.9. Los tres compuestos presentan picos en la susceptibilidad en fase χ' y la aparición de una señal fuera de fase χ'' no nula. La presencia de estas señales fuera de fase indican la existencia de ordenamiento magnético. Este comportamiento es similar al de otros derivados de MnCr con una estructura 2D de oxalatos^{7,8}. Las temperaturas de ordenamiento se pueden estimar por la temperatura en la que χ'' se hace no nula, siendo de 5.6 K para el caso del compuesto 2 y 3 y 12 K para el caso del compuesto 4.

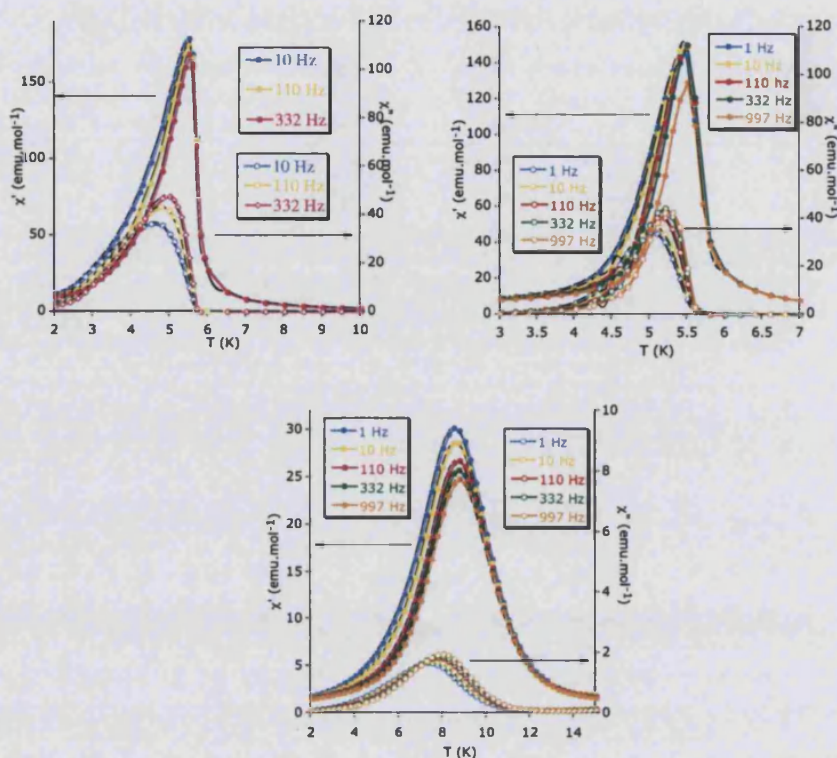


Figura 1.3.9. Representación de la susceptibilidad frente a la temperatura en fase AC χ' y fuera de fase χ'' para el compuesto IrMnCr (a la izquierda) y RhMnCr (a la derecha) e IrFeCr (centro).

Para confirmar el ordenamiento ferromagnético, se ha realizado un estudio de la variación de la magnetización (M) frente al campo a 2 K (Figura 1.3.10). Los tres compuestos presentan un aumento brusco de M a bajos campos que es mayor del esperado para centros M^{II} y M^{III} no interaccionantes. Este aumento, se hace más suave a campos altos y no se llega a observar una saturación a 5 T aunque los valores de magnetización son los esperados para un alineamiento paralelo de los espines.

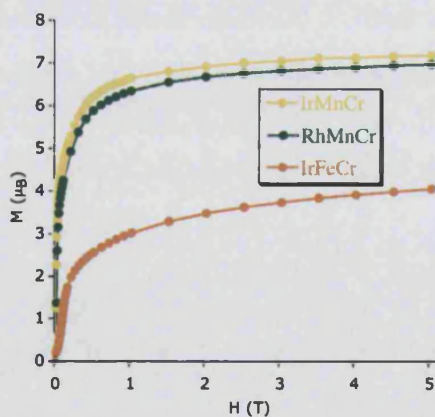


Figura 1.3.10. Dependencia de la magnetización (M) frente al campo (H) para el compuesto IrMnCr (amarillo), IrFeCr (rojo) y RhMnCr (verde).

De hecho, la magnetización para los compuestos de IrMnCr y RhMnCr a 5 T es de 7.2 y 7.1 μB respectivamente que es ligeramente inferior al valor esperado de espín solo de 8 μB . Este comportamiento ya ha sido observado en otros compuestos de la serie 2D y 3D y se ha atribuido a un fenómeno de "spin canting". En el caso del IrFeCr este efecto es mucho más acusado ya que el valor de la M a 5 T es de 4.18 μB que es un valor significativamente inferior al esperado (7 μB).

Los ciclos de histéresis a 2 K de estos compuestos muestran que son imanes blandos, aunque podemos diferenciar que para el caso del IrFeCr el campo coercitivo (H_c) es mucho mayor que en el caso del IrMnCr y del RhMnCr (Figura 1.3.11). Como vemos en la figura 1.3.11 el ciclo de histéresis para el IrMnCr y para el RhMnCr es prácticamente despreciable. Con valores de 0.2 mT para el IrMnCr, 4 mT para el RhMnCr mientras que en el caso del IrFeCr este valor es de 84 mT (Ver tabla 6).

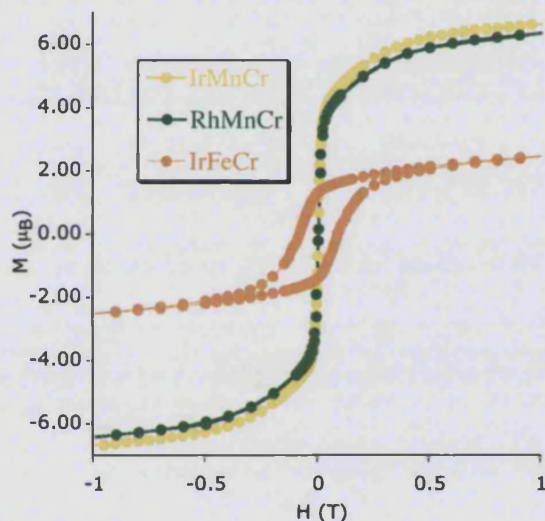


Figura 1.3.11. Ciclo de histéresis para los compuestos IrFeCr (rojo) e IrMnCr (amarillo) y RhMnCr (verde).

De estos resultados se deduce en primer lugar que el comportamiento del RhMnCr y del IrMnCr es muy parecido. Tanto los parámetros C y θ como de los valores de la temperatura de ordenamiento (ver tabla 6) los dos compuestos presentan valores similares. Esto nos indica que el cambio del tamaño del catión intercalado entre las capas de oxalato no afecta a las propiedades magnéticas.

Por otro lado, la temperatura de ordenamiento del IrFeCr es mucho mayor que las de los compuestos de MnCr. Esto ya ha sido observado en otros compuestos 2D de oxalatos y por lo tanto es un resultado esperado. Hay que señalar que las tres T_c de los tres compuestos 5.6, 5.6 y 12 K

Capítulo I. Redes 2D. Compuesto $[\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{phen}]_{0.67}(\text{H}_2\text{O})_{0.33}[\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5} \cdot (\text{MeOH})_{0.5}$

para IrMnCr , RhMnCr y IrFeCr son similares a las de otros compuestos 2D con los mismos metales descritos en la bibliografía como $[\text{FeCp}_2^*][\text{MnCr}(\text{ox})_3]^7$, (5.3 K), $[\text{NBu}_4][\text{MnCr}(\text{ox})_3]^3$, (6 K), $[\text{NBu}_4][\text{MnFe}(\text{ox})_3]^8$ (12 K), $[\text{FeCp}_2^*][\text{FeCr}(\text{ox})_3]^9$, (13 K). Por lo tanto, la inserción de los cationes $[\text{M}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$ no parece que tenga un efecto importante en las propiedades magnéticas con respecto a la inserción de otros cationes.

Por último, en el caso del compuesto $[\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{phen}][\text{FeCr}(\text{ox})_3]$ el valor de la magnetización es muy inferior al esperado $4.1 \mu\text{B}$ frente a $7 \mu\text{B}$. Una posible explicación aparte de un "espín canting" sería la presencia de impurezas de Fe^{III} en la red de oxalato. La presencia de estas impurezas disminuiría el valor de la M , ya que, generaría interacciones antiferromagnéticas en lugar de ferromagnéticas. Esto ya se ha observado por espectroscopia Mössbauer en los complejos $[\text{MCp}_2^*][\text{FeCr}(\text{ox})_3]^9$ por lo que está previsto realizar un estudio similar con nuestro compuesto. Además, la presencia de estas impurezas no nos ha permitido obtener un compuesto puro con el catión $[\text{Rh}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$. En este caso la presencia de Fe^{III} es tan importante que se llega a detectar un segundo pico en AC a temperaturas más elevadas (seguramente a la fase $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$) cosa que no ocurre con el derivado $[\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{phen}]_{0.67}(\text{H}_2\text{O})_{0.33}[\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.25} \cdot (\text{MeOH})_{0.5}$. Por esta razón no hemos incluido este compuesto en la tesis doctoral. Está previsto optimizar la síntesis para obtener este derivado, así como otros derivados con el resto de metales.

1.3.3.- Conclusiones

1.- En este apartado hemos preparado tres compuestos con fórmula $[\text{X}(\text{bzq})_2\text{phen}]_{0.67}(\text{H}_3\text{O})_{0.33}[\text{MCr}(\text{ox})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5} \cdot (\text{MeOH})_{0.5}$ ($\text{X} = \text{Ir}, \text{Rh}$), ($\text{M} = \text{Mn}$). Éstos presentan una estructura 2D. Hemos visto que la utilización como plantilla de un catión $[\text{M}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$, ($\text{M} = \text{Ir}$ y Rh) voluminoso y con carga +1 da lugar a la formación de una red de oxalato bidimensional. Esto puede ser explicado porque el tamaño de estos cationes no permite la inserción en las cavidades de una red 3D. Como se verá en el apartado siguiente, la utilización de un catión similar pero de un volumen menor como el $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$ da lugar a la formación de una red 3D.

2.- Las propiedades magnéticas de estos tres compuestos son similares a las de otros compuestos 2D. Desde este punto de vista, la inserción del catión $[\text{M}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$ no supone una gran ventaja. Sin embargo, puede ser de gran interés porque permite introducir una segunda propiedad, aparte del orden magnético de las capas de oxalatos. En concreto, permite introducir un complejo luminiscente y que puede presentar quiralidad.

3.- Los tres compuestos obtenidos no son quirales ya que se ha partido de una mezcla racémica del catión $[\text{M}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$. La introducción de un complejo con simetría D_3 en una red 2D puede permitir un interesante estudio estructural sobre el efecto de quiralidad en la formación de la estructura. Así, si se partiese de uno de los dos enantiómeros podría realizarse una síntesis similar a la realizada para ver si es posible obtener una red 2D quiral o si el uso de un catión quiral en lugar de la mezcla racémica es capaz por si mismo de inducir la formación de un nuevo tipo de red .

1.3.4.- Método experimental

La síntesis de estos precursores se realiza de acuerdo con la bibliografía¹⁰.

Síntesis de $[\text{Ir}(\text{bzq})_2]\text{Cl}$

0.5 g (1.42 mmol) de $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se mezcla con 1.25 g (6.97 mmol) de benzoquinoleína (bzq, 2,5 equivalentes) y se disuelven en 40 mL de etoxietanol y 6,5 mL de agua. Ponemos la disolución a reflujo a 170 °C durante 24 h y después enfriamos a temperatura ambiente. El sólido amarillo es recogido por filtración. El precipitado lo lavamos con 60 mL de una disolución de acetona y 60 mL de agua. A continuación lo disolvemos en 50 mL de diclorometano y lo filtramos. Preparamos una disolución de 25 mL de tolueno y 10 mL de hexano que adicionamos al filtrado. A continuación concentramos la disolución por evaporación hasta un volumen de 50 mL. El sólido recogido es $[\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{Cl}]_2$.

Síntesis de $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\text{phen})]\text{Cl}$

0.5 g (0.113 mmol) de $[\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{Cl}]$ y 0.25 g (0.131 mmol) de 1,10-fenantrolina (phen) se disuelven en 33 mL de diclorometano y se deja agitar durante 12 h. Evaporamos a seco el contenido del balón, y lavamos el sólido tres veces con 10 mL de éter y tres veces con 10 mL de hexano. El sólido recogido, lo recristalizamos disolviéndolo en la mínima cantidad de diclorometano y añadimos 20 mL de tolueno. Obtenemos un precipitado amarillo de $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\text{phen})]\text{Cl}$ que recogemos mediante filtración a gravedad.

Síntesis de $[\text{Rh}(\text{bzq})_2\text{Cl}]_2$

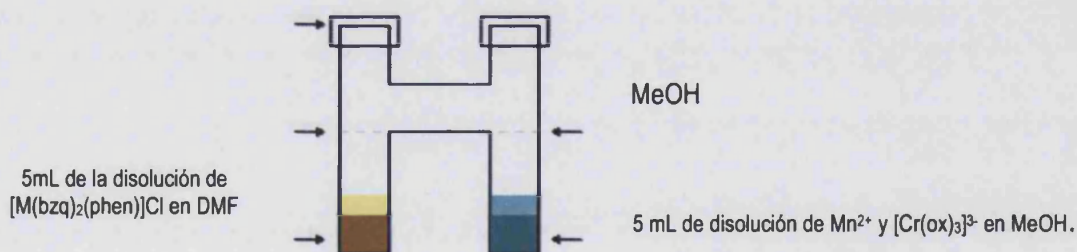
0.5 g (0.130 mmol) de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se mezcla con 0.75 g (0.152 mmol) de benzoquinoleína (bzq) en 8 mL de glicerol. El balón lo ponemos a reflujo a 170 °C durante 23 h y después lo enfriamos a temperatura ambiente. Añadimos, 30 mL de una disolución acuosa de HCl 1M y se deja el balón en el refrigerador toda la noche. Se obtiene un precipitado verdoso que se recoge por filtración. Se lava con 150 mL de HCl 1M y después con 40 mL de metanol y finalmente se redissuelve en 85 mL de diclorometano. Se añaden 75 mL de hexano y se produce la formación de un sólido negro que filtramos a gravedad. La disolución resultante la evaporamos en el rotavapor hasta la aparición de un sólido amarillo pálido que recogemos por filtración. Añadimos 25 mL de hexano sobre el sólido negro, y se forma igualmente un sólido amarillo que recogemos por filtración a gravedad. El sólido recogido es $[\text{Rh}(\text{bzq})_2\text{Cl}]_2$.

Síntesis de $[\text{Rh}(\text{bzq})_2(\text{phen})]\text{Cl}$

0.3 g (0.176 mmol) de $[\text{Rh}(\text{bzq})_2\text{Cl}]_2$ y 0.13 g (0.110 mmol) de 1,10-fenantrolina (phen) se disuelven en 14 mL de diclorometano y se deja agitar durante toda la noche. Evaporamos a seco el contenido del balón, y lavamos el sólido tres veces con 10 ml de éter y tres veces con 10 ml de hexano. El sólido recogido, lo recrystalizamos disolviéndolo en 20 ml de diclorometano y añadimos 20 mL de tolueno. Obtenemos un precipitado amarillo $[\text{Rh}(\text{bzq})_2(\text{phen})]\text{Cl}$ que recogemos mediante filtración a gravedad.

Síntesis de $[\text{M}(\text{bzq})_2\text{phen}]_{0.67}(\text{H}_3\text{O})_{0.33}[\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5} \cdot (\text{MeOH})_{0.5}$

Se añaden 0.0761 mmol de $\text{MnCl}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ a una disolución de $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$ (0.052 g, 0.075 mmol) en 10 mL de metanol. Filtramos el precipitado de AgCl que se forma y la disolución transparente resultante se adiciona gota a gota a una disolución de 0.110 mmol de $[\text{M}(\text{bzq})_2(\text{phen})]\text{Cl}$ en 5 mL de dimetilformamida. Después de mantener en agitación constante durante 30 min aparece un precipitado amarillo que filtramos y que lavamos con metanol. Para la obtención de cristales de los compuestos $[\text{M}(\text{bzq})_2\text{phen}]_{0.67}\text{K}_{0.33}[\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5} \cdot (\text{MeOH})_{0.5}$ (2 y 3) utilizamos otro procedimiento de difusión lenta en tubo en H en el que aparecen cristales después de tres semanas.



Preparamos una disolución de 0.0135 mmol de $[\text{M}(\text{bzq})_2(\text{phen})]\text{Cl}$ en 5 ml de DMF y la colocamos en uno de los lados del tubo en H. Al otro lado, introducimos una disolución de 0.0135 mmol de $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{ox})_3$ y 0.020 g de MnCl_2 filtrada para eliminar el precipitado de AgCl formado al mezclar ambas disoluciones. Una vez tenemos las dos disoluciones a cada lado del tubo en H, añadimos MeOH gota a gota en los dos lados del tubo de difusión.

Las especies difunden lentamente en el tubo en H y observamos la formación lenta de cristales a lo largo de las paredes del tubo en H.

Caracterización estructural y propiedades físicas

Los cristales de $[\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{phen}]_{0.67}(\text{H}_3\text{O})_{0.33}[\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5} \cdot (\text{MeOH})_{0.5}$ de color amarillo y forma de prisma se midieron en el difractor nonius Kappa CCDD equipado con un monocromador de grafito Mo-K α de radiación ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Los datos de difracción de Rayos X se midieron a 180 K. El programa utilizado para el refinamiento de la celda y la reducción de datos el Denzo y Scalepack¹¹. La estructura ha sido resuelta por método directo utilizando el programa SIR97¹² y refinada en F² con el programa SHELX-97¹³.

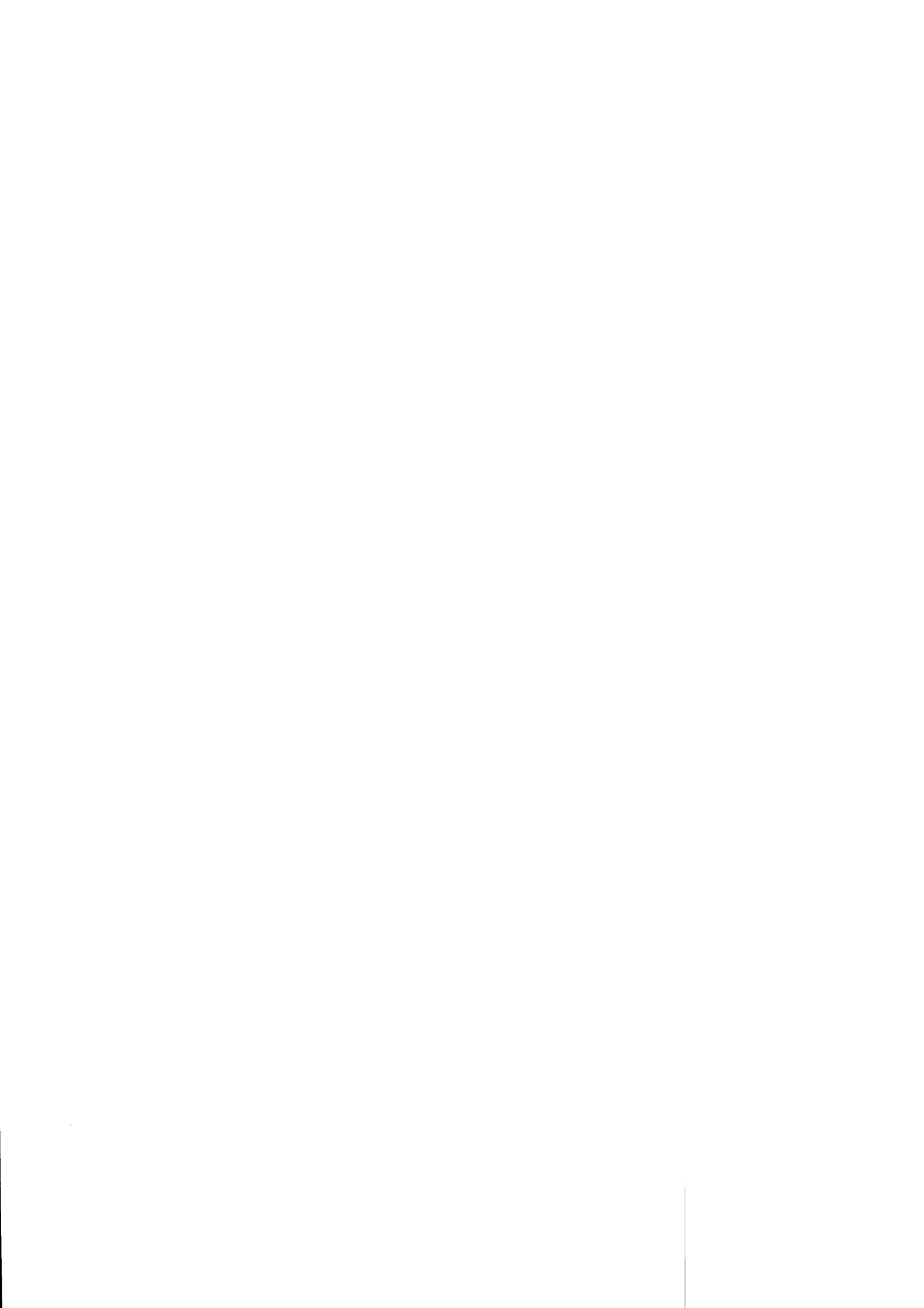
Todos los átomos aparte del hidrógeno y las moléculas de disolvente han sido refinados anisotrópicamente. Las moléculas de agua y metanol encontradas tiene desorden con una ocupación 0.25.

El patrón de difracción en polvo de Rayos X de polvo se ha realizado con un difractor de Rayos X Siemens D-500 de radiación (Cu-K α) donde $\lambda = 1.54184$ a temperatura ambiente.

Las medidas de susceptibilidad magnética sobre muestras policristalinas han sido realizadas en el magnetómetro (Quantum Design MPMS-XL-5) equipado con un sensor SQUID. La proporción de M^{III} : M^{II} : Cr^{III} ha sido medida en el microscopio de barrido electrónico Philips ESEM X230 equipado con una microsonda EDAX DX-4.

Bibliografía

- 1 Coronado, E., Galán-Mascarós, J.R., Gómez-García, C.J., Martínez-Agudo, J. M.; *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 113.
- 2 Pointillart, F., Train, C., Gruselle, M., Villain, F., Schmale, H.W., Talbot, D., Gredin, P. Decurtins, S., Verdaguer, M.; *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 832.
- 3 Coronado, E., Galán-Mascarós, J.R., Giménez-Saiz, C., Gómez-García, C.J., Ruiz-Pérez, C., Triki, S.; *Adv. Mat.* **1996**, *8*, 737.
- 4 Coronado, E., Galán-Mascarós, J.R., Marti-Gastaldo, J.R.; *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1882.
- 5 a) Pellaux, R., Schamalle, H.W., Huber, R., Fisher, P., Hauss, T., Ouladdiaf, B., Decurtins, S.; *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2301; b) Carling, S.G., Day, P., Nutall, C.J.; *Spectrochimica Acta A*, **2001**, *57*, 1971.
- 6 *CrystalDiffract 4.0.2* (CrystalMaker software).
- 7 Clemente-León, M., Coronado, E., Galán-Mascarós, J.R., Gómez-García, C.J.; *Chem. Común.* **1997**, 1727.
- 8 Carling, S.G., Mathonière, P., Day, P., Abdul Malik., Coles, S.J., Hursthouse, M.B.; *J. Chem. Soc, Dalton trans* **1996**, 1839.
- 9 Coronado, E., Galán-Mascarós, J.R., Gómez-García, C.J., Gütllich, P.; *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 552.
- 10 Oshawa, Y., Sprouse, S., King, K.A., DeArmond, M.K., HancK, K.W., Watts, R.J.; *J. Phys. Chem.* **1997**, *91*, 1047.
- 11 Otwinowski, Z., Minor, W.; in *Methods in Enzymology*, Carter, Jr., C. W.; Sweet, R. M.; Eds., Academic Press, **1997**, 276, 307.
- 12 SIR97: Altomare, A., Burla, M.C., Camali, M., Cascarano, G.L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A.G.G., Polidori, G.; Spagna, R.; *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115.
- 13 SHELXL-97: Sheldrick, G. M. University of Göttingen, Germany, **1997**.



1.4.- Inserción del catión $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$ en una red 3D de oxalatos bimetálicos

1.4.1.- Introducción

En el apartado anterior hemos visto que la utilización de un catión $[\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$ con simetría D_3 da lugar a la formación de una red bidimensional de oxalatos, en lugar de una red 3D que adoptan otros cationes con la misma simetría pero con menor tamaño como los del tipo $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Por otra parte, resultados preliminares del magnetismo obtenidos con una plantilla de un catión similar pero más pequeño, el $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{phen}]^+$ nos indica la posibilidad de que este catión forme redes 2D similares a las del $[\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$ ya que las temperaturas de ordenamiento son muy similares. Por último, siguiendo el orden decreciente en el tamaño de los complejos plantilla hemos utilizado un catión de fórmula $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$. En este caso, y como es de esperar al tener un tamaño similar al de otros cationes $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{2+}$ o $[\text{M}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ que forman redes 3D, se ha obtenido una estructura 3D. La razón principal que nos han llevado a utilizar este catión estriba en que éste presenta carga y tamaño diferentes a los cationes $[\text{Z}(\text{bpy})_3]^{2+}$ que se habían utilizado con anterioridad para formar los imanes basados en oxalatos con estructura 3D de fórmula $[\text{Z}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^{\cdot}$. Esto nos ha permitido estudiar los cambios estructurales y de las propiedades inducidos por la inserción de este catión en las redes 3D. En concreto, un cambio importante es que debido a la menor carga del catión $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$, el anión perclorato no es necesario en la estructura. Esto nos ha permitido estudiar los cambios causados en las propiedades magnéticas por la diferente "presión química" sobre las redes 3D de oxalatos.

Utilizando este compuesto hemos obtenido una familia de compuestos con la estructura 3D de fórmula $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$ y Zn , $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}$ y Fe). En este apartado presentamos la preparación, estructura y magnetismo de esta familia de compuestos. También vamos a explicar los cambios en las propiedades magnéticas con respecto a los compuestos análogos de $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}$ de fórmula $[\text{Z}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^{\cdot}$.

1.4.2.- Resultados y discusión

1.4.2.1.- Síntesis

El método utilizado para preparar los compuestos de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Co, Fe y Zn}$, $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr y Fe}$) es parecido al utilizado para preparar los compuestos 3D basados en el oxalato del tipo $[\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$ con cationes $[\text{Z}(\text{bpy})_3]^{2+}$ donde ($\text{Z}^{\text{II}} = \text{Ru, Fe, Co y Ni}$)¹.

En esta síntesis utilizamos la sal $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$ para evitar la presencia de iones alcalinos en la estructura. Mediante una difusión lenta en metanol, obtenemos cristales de buena calidad del compuesto $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. La estructura de este compuesto se ha resuelto por difracción de Rayos X de monocristal. El resto de compuestos de la familia $\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$ se ha obtenido por precipitación directa. Por difracción de Rayos X de polvo se ve que todos ellos son isoestructurales.

Para obtener el derivado de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{NiCr}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, necesitamos introducir un cambio en el método experimental. Obtenemos un precipitado de color amarillo de la misma forma que en el resto de derivados pero en la síntesis necesitamos una hora de reflujo. Para la obtención de los cristales de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnFe}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ también se ha utilizado una difusión lenta en metanol, pero se parte de la sal $\text{Ti}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]$ en lugar de la sal de $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$. Los cristales han sido obtenidos con un rendimiento muy bajo y con algunas impurezas. Con el objetivo de realizar la caracterización magnética del $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, se ha preparado una muestra en polvo mediante precipitación directa. El derivado de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ se ha sintetizado también por precipitación directa. En los dos casos, el método experimental ha sido modificado para obtener muestras más puras. Las únicas diferencias con respecto a la síntesis del compuesto de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ es que utilizamos una mezcla de disolventes de dimetilformamida / MeOH y con una proporción de metales Ir: M^{II} : Fe^{III} de 1: 1: 1 en lugar de una proporción 1: 1.5: 1 de los Ir: M^{II} : Cr^{III} .

1.4.2.2.- Estructura

La estructura de los dos compuestos ha sido resuelta para cristales con quiralidad opuesta (Figura 1.4.1 y 1.4.2). Así, la estructura del compuesto $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnFe}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ha sido resuelta en un cristal que contiene los enantiómeros Λ (grupo espacial $P4_132$), mientras que el

compuesto $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ha sido resuelto con un monocristal del enantiómero Δ (grupo espacial $P4_332$).

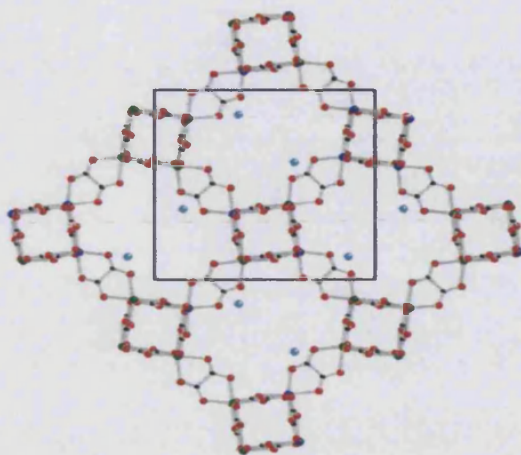


Figura 1.4.1. Proyección del plano ab de la estructura $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Solo representamos por claridad los átomos de Ir en negro y las moléculas de agua en azul claro.

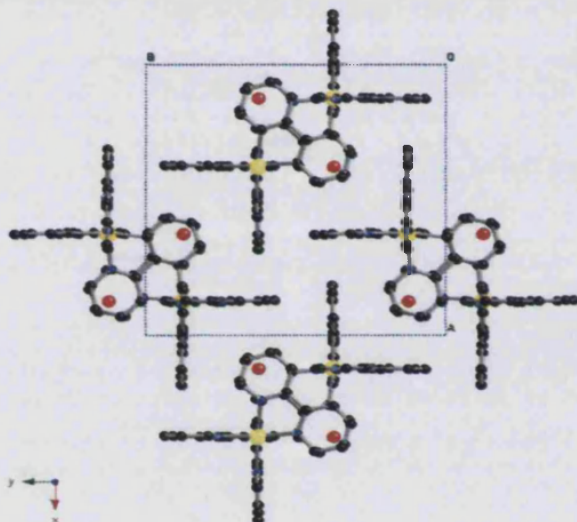


Figura 1.4.2. Proyección del plano ab del catión $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ y de las moléculas de agua en la misma estructura.

Una selección de los datos cristalográficos se muestra en tabla 7.

Fórmula Empírica	$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{CrIrMnN}_4\text{O}_{12}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{FeIrMnN}_4\text{O}_{12}$
Peso Fórmula	1027.75	959.54
Sistema Cristalino	Cúbico	Cúbico
Grupo Espacial	$P4_332$	$P4_132$
<i>a</i>	15.4360(6) Å	15.4830(6) Å
<i>b</i>	15.4360 (6) Å	15.4830 (6) Å
<i>c</i>	15.4360 (6) Å	15.4830 (6) Å

α	90	90
β	90	90
γ	90	90
Volumen	3677.9(2) Å ³	3711.6(2) Å ³
Z	4	4
Densidad	1.856 mg / m ³	1.717 mg / m ³
F(000)	2008	1872
μ (Mo-K α)(mm ⁻¹)	4.309	4.360
Tamaño del cristal	0,05 x 0,03 x 0,12 mm	(0,05 x 0,02 x 0,10)
Temperatura	293(2) K	293(2) K
Nº de reflex. Totales	1415	1431
Nº reflex [$I > 2s(I)$]	1059	1137
$R_1[I > 2s(I)]$	0.0575	0.0452
$wR_1[I > 2s(I)]$	0.1415	0.1113
S	1.176	1.025

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; wR = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)]^{1/2}}$$

$$w = 1 / [s^2(F_o^2) + (mP)^2] \text{ donde } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$$

$$m = 0.1032 \text{ (a), } 0.0868 \text{ (b)}$$

$$S = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - P)]^{1/2}}$$

Tabla 7. Datos cristalográficos más representativos del compuesto 3.

Los dos compuestos presentan la estructura 3D ya descrita en la introducción. Las redes aniónicas están formadas por los ligandos oxalato bidentados que conectan los metales divalentes con los trivalentes de tal manera que cada M^{II} está rodeado por tres M^{III} y viceversa, formando anillos de 10 unidades lo que da lugar a una topología (10, 3). Todos los centros metálicos poseen la misma quiralidad. Los cationes [Ir(ppy)₂(bpy)]⁺ estabilizan este tipo de red situándose con la quiralidad apropiada en los túneles formados por los anillos de oxalato. Las moléculas de agua rellenan los huecos dejados por los cationes.

Los dos metales son cristalográficamente equivalentes con distancias promedio de enlace de M-O de 2.112(7) y 2.130(6) Å para el compuesto de MnFe y 2.102(8) y 2.128(9) Å para el compuesto de MnCr. Estas distancias son intermedias entre las dos esperadas para el Fe^{III}-O y Mn^{II}-O y Cr^{III}-O y Mn^{II}-O respectivamente. Las distancias metal-metal son 5.503 Å en el compuesto de MnCr y 5.524 Å en el compuesto de MnFe. Estas distancias metal-metal son más cortas que las obtenidas en sus análogos de [Ru(bpy)₃]²⁺. Por ejemplo en el complejo MnCr esta distancia disminuye de 5.548 Å a 5.503 Å. Esta disminución se refleja en los valores de la celda unidad

calculados por difracción de rayos X en polvo de otros compuestos de ésta familia $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ (ver tabla 8 y 9).

$\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}$	a (Å)
MnCr ^a	15.436(6)
FeCr	15.30(5)
CoCr	15.34(2)
NiCr	15.26(4)
ZnCr	15.28(6)
FeFe	15.32(4)
MnFe ^a	15.483(6)

^aDatos cristalográficos a 180 K.

Tabla 8. Parámetros de celda unidad a para la serie $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Z}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}$	a (Å)	T_c (K)	$\text{Z}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}$	a (Å)	T_c (K)
RuMnCr	15.506(2)	< 2	NiMnCr	15.45(4)	2.3
RuFeCr	15.46(3)	2.5	NiFeCr	15.44(6)	4.0
RuCoCr	15.51(4)	2.8	CoMnCr	15.49(5)	2.2
RuNiCr	15.40(8)	6.4	RuMnFe	15.48(4)	17.4
FeMnCr	15.43(4)	3.9	FeMnFe	15.39(3)	20.0
FeFeCr	15.30(5)	4.7	RuFeFe	15.44(4)	7.9
FeCoCr	15.38(6)	6.6	FeFeFe	15.33(2)	9.1

Tabla 9. Parámetros de celda unidad y de magnetismo para la serie $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^{1,2}$.

En esta estructura la red bimetalica aniónica se estabiliza por el catión $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ de quiralidad adecuada (Figura 1.4.1). El grupo espacial requiere que haya una sola distancia de coordinación (Ir-N o Ir-C) alrededor del metal con un valor de 2.062(10) Å. Esto nos demuestra que los dos ligandos ppy y el ligando bpy son cristalográficamente equivalentes y están distribuidos aleatoriamente alrededor del Ir. La presencia del ppy o del bpy no se extrae directamente de la estructura de rayos X, pero se confirma sin ninguna duda por la ausencia de aniones ClO_4^- en la estructura. A diferencia de los compuestos análogos de $[\text{Z}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$ los aniones $[\text{ClO}_4^-]$, que ocupan los huecos que dejan los complejos catiónicos y compensan la carga catiónica del complejo, no son necesarios para compensar la carga. Así, los huecos que dejan los complejos catiónicos son ocupados por moléculas de agua con un factor de ocupación de 1/2. Ésta es la razón por la cuál, el parámetro a de la celda unidad en esta familia de compuestos es menor que en el

caso de los compuestos de $[Z(\text{bpy})_3]^{+2}$ (ver tabla 9). El otro compuesto que contiene un monocación en el interior de la red 3D de oxalato descrito en la bibliografía es el $[\text{Ru}(\text{ppy})(\text{bpy})_2][\text{ClO}_4][\text{MnCr}(\text{ox})_3]$, también presenta un tamaño de celda unidad menor a los compuestos análogos $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{MnCr}(\text{ox})_3]$ ($a = 15.368(5) \text{ \AA}$)¹. Esta disminución puede explicarse también por la ausencia del anión de $[\text{ClO}_4]^-$. Por otro lado, como es de esperar, el parámetro a de la celda unidad de este compuesto es menor que en el $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Esto se explica por el menor tamaño del catión, $[\text{Ru}(\text{ppy})(\text{bpy})_2]^+$, con respecto al $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$.

El resto de compuestos de la serie $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ se han obtenido por precipitación directa en forma de polvo fino (ver Figura 1.4.3 y tabla 10). En este caso el estudio estructural se ha realizado por difracción de rayos X de polvo. Los patrones de difracción obtenidos para todos los compuestos son muy similares.

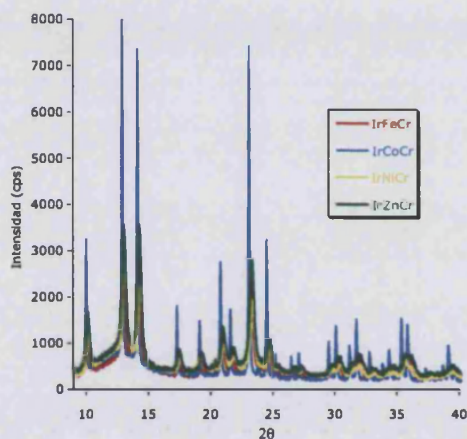


Figura 1.4.3. Patrón de difracción del patrón de Rayos X de polvo para los compuestos de IrFeCr (rojo), IrCoCr (azul), IrNiCr (amarillo) y IrZnCr (verde).

$\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}$	a (Å)
MnCr ^a	15.436(6)
FeCr	15.30(5)
CoCr	15.34(2)
NiCr	15.26(4)
ZnCr	15.28(6)
FeFe	15.32(4)
MnFe ^a	15.483(6)

^aDatos cristalográficos a 180 K.

Tabla 10. Parámetros de celda unidad a para la serie $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

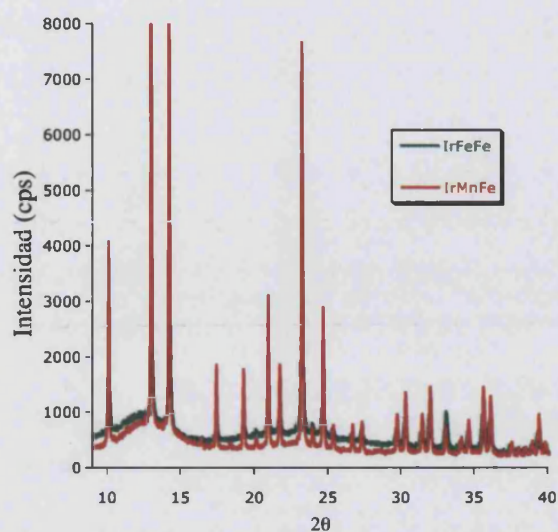
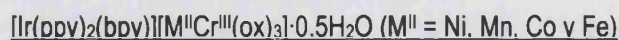


Figura 1.4.4. Difracción del patrón de Rayos X para los compuestos de IrMnFe (verde) y para el compuesto de IrFeFe (rojo).

Además los difractogramas presentan los mismos picos que el patrón de difracción simulado a partir de las coordenadas atómicas de la estructura cristalina de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnFe}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. La celda unidad de los derivados de la tabla 9 se calcula utilizando la siguiente expresión, que es válida para un sistema cúbico:

$$a = \sqrt{h^2 + K^2 + l^2} \cdot d^2 \quad (\text{A.3})$$

1.4.2.3.- Propiedades magnéticas


En la Figura 1.4.5 se representa la variación de la susceptibilidad magnética (χ) en función de la temperatura de los compuestos de $\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$. En todos los casos la susceptibilidad magnética sigue una la ley de Curie-Weiss entre 50 y 300 K. Los parámetros resultantes se resumen en la tabla 11.

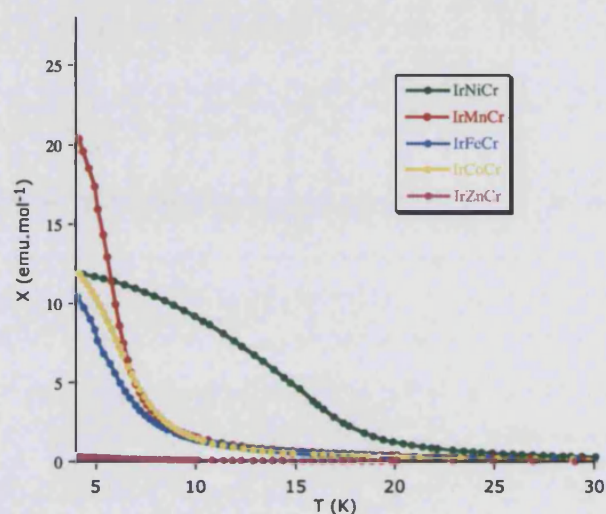


Figura 1.4.5. Representación de la susceptibilidad χ a 0.1 T frente a la temperatura para la serie IrMCr.

Todos los compuestos presentan valores positivos de la constante de Weiss excepto el compuesto de ZnCr. Esto indica que hay interacciones ferromagnéticas entre los iones magnéticos vecinos Cr^{III} y M^{II} .

$\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}$	T_c (K)	θ (K)	C (emu.K.mol ⁻¹)	$C_{\text{espín solo}}$ (emu.K.mol ⁻¹)	M (μ_B) a 5 T	H_{coer} (mT) a 2 K
MnCr	5.1	6.1	6.46	6.25	7.4	2
FeCr	5.0	6.1	5.29	4.89	4.9	4
CoCr	5.2	5.2	3.98	3.75	4.1	5
NiCr	13.0	15.7	2.83	2.88	4.1	3
ZnCr		-0.8	1.67	1.88	2.5	
FeFe	28.0	-79.1	8.27	7.375	1.4	30
MnFe	31.0	-93.6	8.46	8.75	0.8	24

Tabla 11. Propiedades magnéticas de los compuestos $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Este tipo de interacciones se ve confirmado por el incremento del producto χT en todos los compuestos al disminuir la temperatura (Figura 1.4.6).

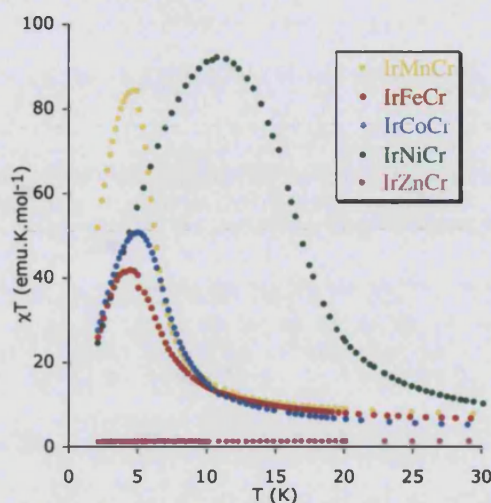


Figura 1.4.6. Representación de χT a 0.1 T para la serie IrMCR.

Los valores de χT a temperatura ambiente son iguales a la suma de las contribuciones esperadas de los iones paramagnéticos aislados (ver tabla 11). A bajas temperaturas (por debajo de 30 K) tenemos un aumento brusco de los valores de χ y χT . Esto ya ocurría para el compuesto de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ y nos indica, la aparición de un ordenamiento ferromagnético de largo alcance⁷. Hay que destacar que las temperaturas a las que aparece este aumento brusco de χ y χT son mayores que para los análogos correspondientes de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Para confirmar y determinar de forma precisa el valor de la temperatura de ordenamiento se ha llevado a cabo medidas de susceptibilidad AC. Como es de esperar para muestras que presentan un estado ordenado, el máximo de la señal en fase χ' está cerca de la T_c y el máximo de la señal fuera de fase χ'' empieza a aparecer a temperaturas justo por debajo de T_c (Figura 1.4.7).

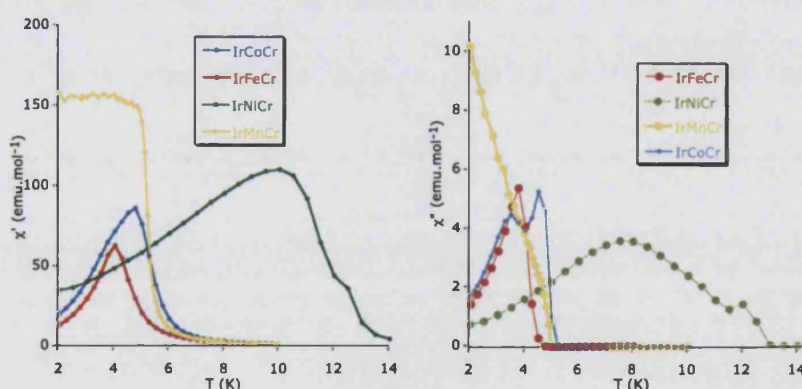


Figura 1.4.7. Representación de la susceptibilidad AC χ' frente a la temperatura en fase para la serie IrMCR a 10 Hz (izquierda) y de la susceptibilidad AC fuera de fase χ'' para la serie IrMCR a 10 Hz (derecha).

El valor de T_c para cada uno de los compuestos es: IrFeCr, 5.0 K ; IrMnCr, 5.1 K ; IrNiCr, 5.2 K y IrCoCr, 13 K. Estos valores son aproximadamente el doble de los de los análogos de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ y parecidos a los de los derivados de MnCr y NiCr de la serie $[\text{Ru}(\text{ppy})(\text{bpy})_2]^+$.

Otra característica importante es la variación con la frecuencia de las medidas AC. Todas las muestras presentan un aumento brusco de χ'' por debajo de la T_c y un pico a menores temperaturas que es independiente de la frecuencia, como se espera para un material ferromagnético (Figura 1.4.8).

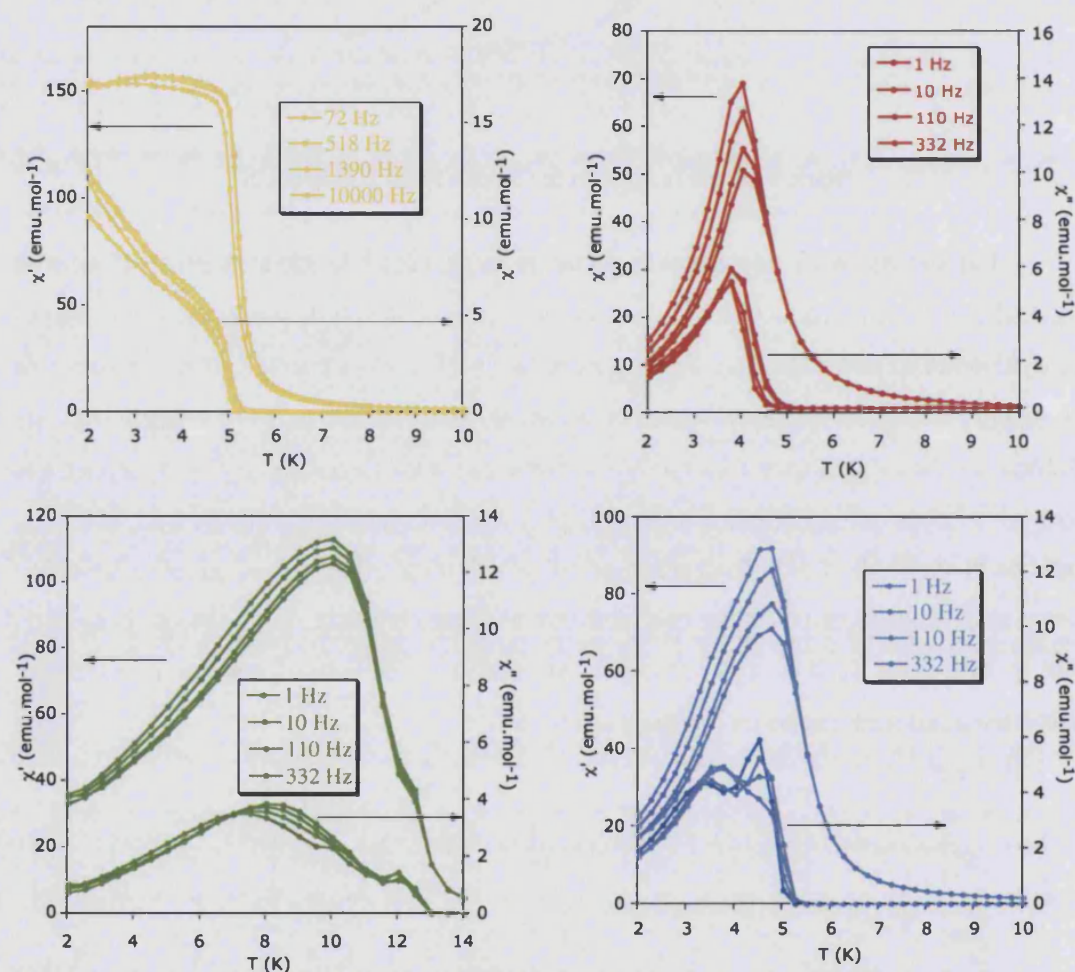


Figura 1.4.8. Representación de la susceptibilidad frente a la temperatura en fase AC (χ' , símbolos flecha izquierda) y fuera de fase AC (χ'' , símbolos flecha derecha) para el compuesto IrMnCr (arriba a la izquierda), IrFeCr (arriba derecha), IrCoCr (bajo izquierda) e IrNiCr (bajo derecha).

Sin embargo, en el caso del CoCr y del NiCr aparece un pico adicional en la fase ordenada a temperaturas menores que depende de la frecuencia, mientras que en el MnCr la χ'' muestra un

aumento por debajo de 3 K. En este caso no se puede observar el máximo porque aparece a temperaturas por debajo de 2 K. La aparición de otro pico en χ'' dependiente con la frecuencia se puede atribuir al movimiento de dominios magnéticos en la fase ordenada³. De hecho, el ajuste a la ecuación de Arrhenius (\ln vs T^{-1}) de estos picos muestra una línea recta que permite determinar las energías de activación de este proceso (175 K para CoCr y 343 K para NiCr). Esto ya ha sido observado en otros imanes de baja dimensionalidad como los imanes 2D de oxalatos de MnCr y algunos compuestos 2D de cianuros^{4,5}.

Para confirmar el ordenamiento ferromagnético de las especies de estos compuestos, se ha realizado un estudio de la variación de la magnetización (M) frente al campo a 2 K. Estos compuestos presentan un brusco aumento de M a campos bajos que es mayor del esperado para centros metálicos de M^{III} y M^{II} no interaccionantes. Este aumento es más gradual a campos altos y no llegan a saturar a 5 T, aunque los valores de M son cercanos a los esperados para un alineamiento paralelo de los espines (Figura 1.4.9).

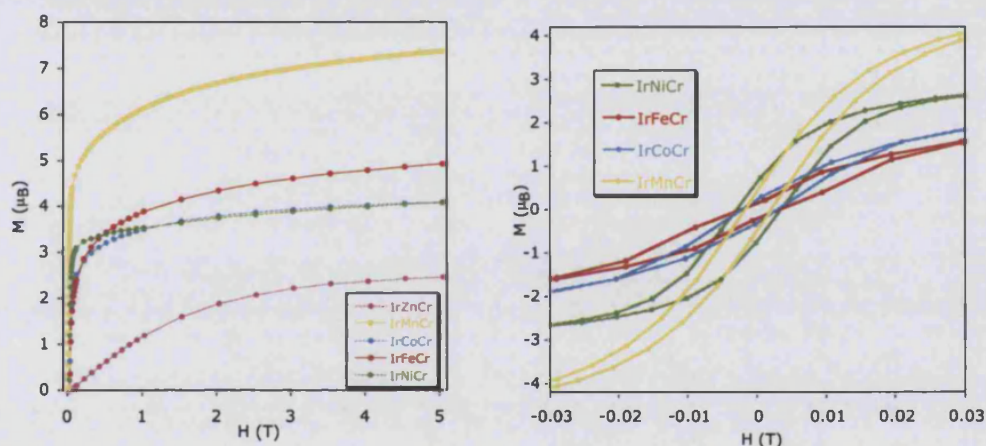


Figura 1.4.9. Variación de la magnetización (M) frente al campo H para la serie IrMnCr a 2 K (izquierda). Ciclo de histéresis para la serie IrMnCr, IrFeCr, IrNiCr y IrCoCr a 2 K (derecha).

Por ejemplo, la M para el compuesto IrMnCr a 5 T es de 7.4 μ_B que está próxima al valor esperado teóricamente que es de 8 μ_B . Este comportamiento ya ha sido observado en las series 2D y 3D y ha sido atribuida al "espín canting" de las fases ferromagnéticas^{1,9}.

Si se compara con los compuestos análogos 3D de $[M(\text{bpy})_3]^{2+}$, observamos que el incremento de la magnetización frente al campo es mucho más rápido en los compuestos 3D de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$. Esto es una consecuencia del mayor valor de T_c en estos compuestos. Los ciclos de histéresis a 2 K en estos compuestos muestran que son imanes blandos con campos coercitivos de

pocos mT (ver tabla 11), que son mayores que los de sus análogos de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$. Por ejemplo, el compuesto de IrCoCr presenta un campo coercitivo de 5 mT mientras que su análogo de RuCoCr presenta un campo coercitivo de 0.8 mT¹.

Una confirmación más del orden de largo alcance del compuesto $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ viene dada por la medida de capacidad calorífica (Figura 1.4.10). La medida de la capacidad calorífica en función de la temperatura para una muestra en monocristal muestra un pico característico λ con un máximo a 5.1 K que confirma la presencia de un orden magnético a esta temperatura, en completo acuerdo con las medidas magnéticas AC y DC.

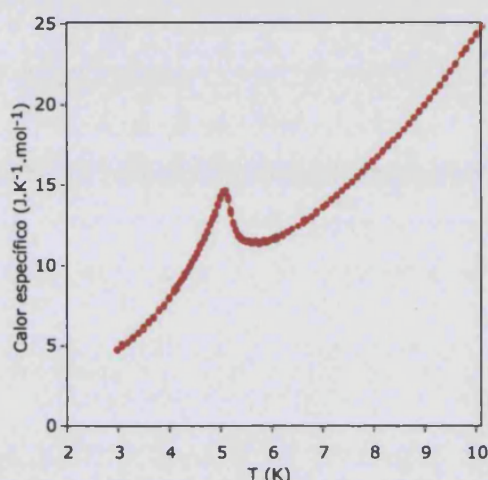


Figura 1.4.10. Calor específico para monocristales del compuesto IrMnCr.

El comportamiento magnético del compuesto de fórmula $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{ZnCr}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ es similar al esperado para iones de Cr^{III} aislados. Así, la variación con la temperatura del producto de χT presenta un valor constante (Figura 1.4.6) e igual al esperado para el Cr^{III} , mientras que la dependencia con el campo de la magnetización sigue una ley de Brillouin para $S = 3/2$ (Figura 1.4.11). Este resultado confirma que en la red 3D bimetalica unida por oxalatos los dos metales están dispuestos de tal forma que cada centro de Cr^{III} esta rodeado por tres centros no magnéticos del Zn^{II} .

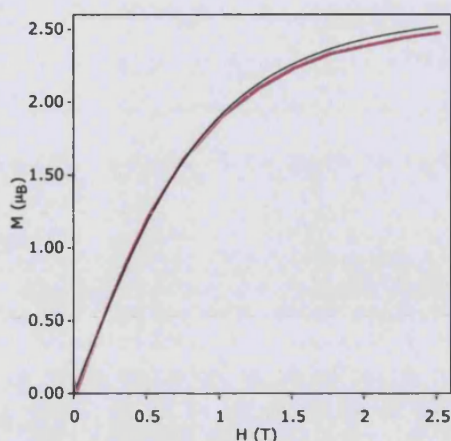
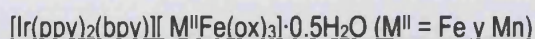


Figura 1.4.11. Variación con el campo de la magnetización (M) para el compuesto IrZnCr a 2 K. Ajuste con la función de Brillouin ($g = 1.7$, $S = 3/2$).



Las propiedades magnéticas de los compuestos de $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ indican la presencia de interacciones antiferromagnéticas (Figura 1.4.12). El comportamiento magnético es similar al de los compuestos análogos de $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{MnFe}(\text{ox})_3]$ ($\text{M} = \text{Fe}$ y Ru). Por encima de 50 K la variación de $\chi(T)$ de los dos compuestos sigue una ley de Curie-Weiss con constantes de Weiss grandes y negativas de acuerdo con la presencia de interacciones antiferromagnéticas entre iones vecinos^{1,7} (ver tabla 9).

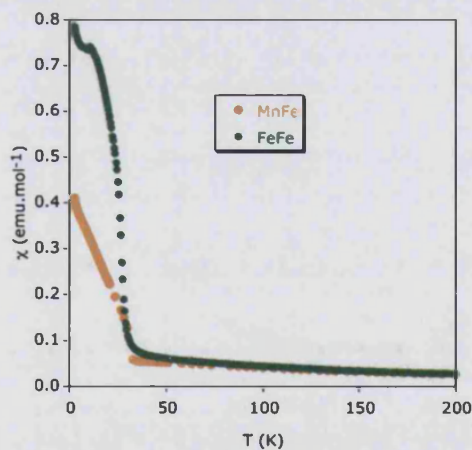


Figura 1.4.12. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura a 0.1 T χ para el compuesto IrMnFe y IrFeFe.

A bajas temperaturas observamos un salto en ambos compuestos en la χ alrededor de 30 K. Por debajo de este salto, χ aumenta continuamente y no llega a saturar (Figura 1.4.12). Por otra parte χT disminuye al bajar la temperatura con un salto brusco alrededor de 30 K (Figura 1.4.13).

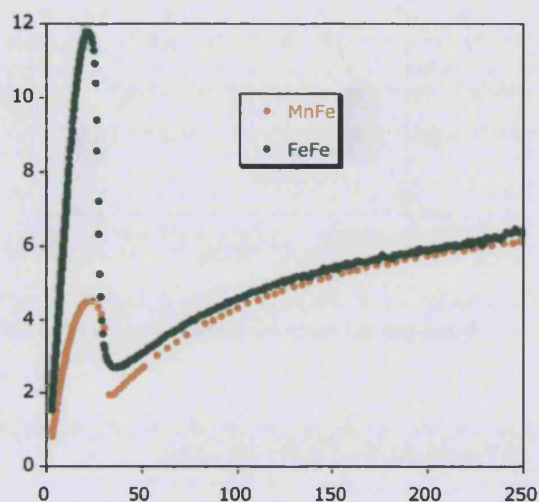


Figura 1.4.13. Representación de χT frente a la T para los derivados de IrMnFe y el IrFeFe.

Estas características sugieren la aparición de un ordenamiento magnético. Esto es confirmado por las medidas de susceptibilidad AC que muestran picos de χ' y χ'' que no dependen de la frecuencia. La señal fuera de fase aparece justo por debajo de 31 K para el compuesto de MnFe y alrededor de 28 K para el compuesto de FeFe (Figura 1.4.14). El compuesto de MnFe presenta otro pico en χ' que no depende de la frecuencia y que aparece a más bajas temperaturas (Figura 1.4.15).

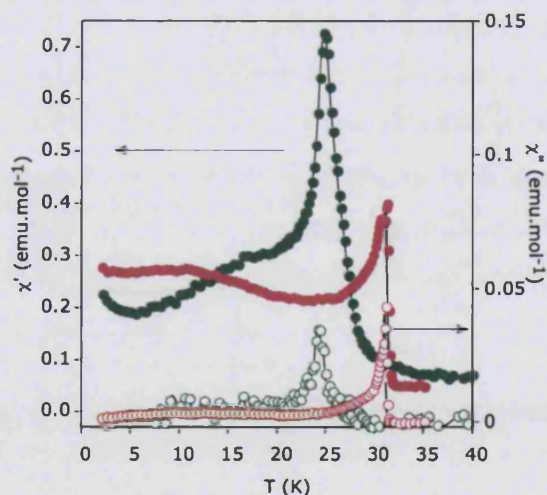


Figura 1.4.14. Susceptibilidad dependiente de la temperatura fuera de fase AC χ'' y en fase AC χ' para el compuesto IrMnFe y IrFeFe a 10 Hz.

Un comportamiento muy similar aparece para el compuestos $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{MnFe}(\text{ox})_3]$ y su origen no está claro⁷. Teniendo en cuenta la naturaleza de los espines interaccionantes, el compuesto de MnFe puede ser considerado como un débil ferromagneto con un momento magnético debido al canting de los espines $S(\text{Mn}^{\text{II}}) = S(\text{Fe}^{\text{III}}) = 5/2$, mientras que el compuesto FeFe es un ferrimagneto debido a la no compensación de los espines acoplados antiferromagnéticamente, $S(\text{Fe}^{\text{II}}) = 2$ y $S(\text{Fe}^{\text{III}}) = 5/2$.

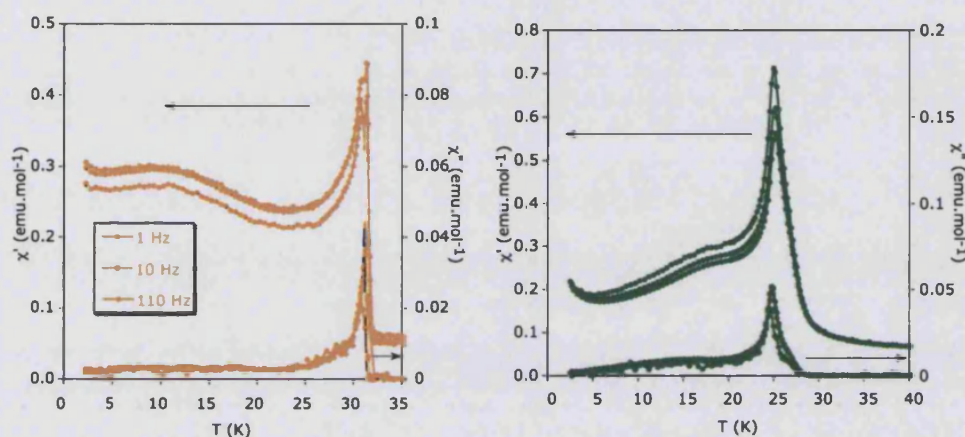


Figura 1.4.15. Susceptibilidad en función de la frecuencia en fase AC (χ') y fuera de fase AC (χ'') para el IrMnFe (izquierda) y IrFeFe (derecha).

De nuevo, el comportamiento magnético es similar al de los compuestos análogos de $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ con importantes aumentos de la temperatura crítica. Así, la temperatura de ordenamiento para el compuesto IrMnFe es mayor en un factor de aproximadamente 1.6-1.8 con respecto a los compuestos análogos $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (31.0 K, 20.0 K y 17.4 K para los derivados de Ir, Ru y Fe respectivamente). Lo mismo ocurre para el compuesto IrFeFe. En este caso el valor de T_c aumenta en un factor de aproximadamente 3.1-3.5 (28.0 K, 7.9 K y 9.1 K para los derivados de Ir, Ru y Fe respectivamente)⁷.

La variación de la magnetización frente el campo a 2 K para ambos compuestos muestra un aumento casi lineal que está lejos de la saturación a 5 T, como es de esperar para un acoplamiento antiferromagnético (Figura 1.4.16).

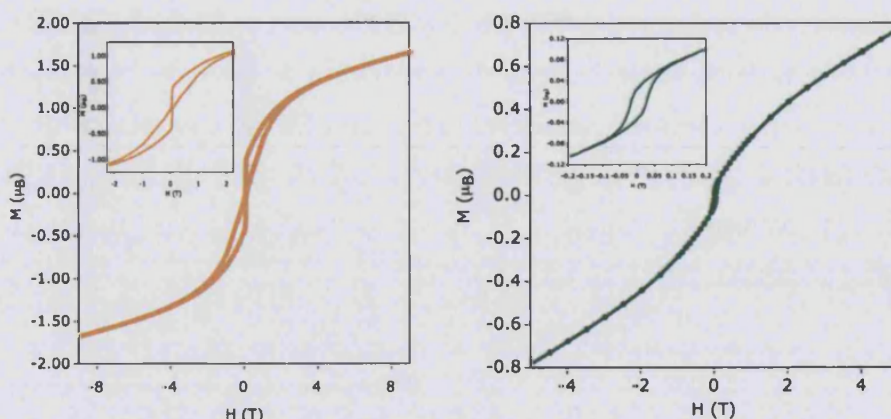


Figura 1.4.16. Ciclo de histéresis a 2 K para el compuesto IrMnFe (derecha) y para el compuesto IrFeFe (izquierda).

Los dos compuestos muestran un ciclo de histéresis de la magnetización con un campo coercitivo de 24 mT para el compuesto de IrMnFe y de 30 mT para el compuesto de IrFeFe .

3.4.2.4.- Análisis magneto-estructural

A la vista de estos resultados, podemos concluir que las familias de compuestos de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$ presentan interacciones magnéticas similares (ferromagnéticas en las series del $\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}$ y antiferromagnéticas en las del $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}$) pero con un aumento significativo de las temperaturas de ordenamiento magnético en los compuestos presentados en este apartado. La tendencia general es que las temperaturas de ordenamiento aumentan en un factor de 2 cuando pasamos de la serie $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$ a $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Una posible explicación a este fenómeno es la reducción de la celda unidad y de las distancias de enlace $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}$ en los compuestos de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ por la ausencia del anión $[\text{ClO}_4]^-$.

Este efecto, se observa claramente en la figura 1.4.17 donde se representan los parámetros de a y las temperaturas T_c para los compuestos de las familias $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$ y $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}(\text{ox})_3]$. Observamos un aumento del parámetro a , cuando pasamos de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ al $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^+$, $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{+2}$, $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{+2}$ y $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ que puede ser correlacionado con una disminución de la temperatura de ordenamiento. La única excepción la observamos en el compuesto IrCoCr, en el que se esperaba que la temperatura de ordenamiento fuese ligeramente mayor (alrededor 7 K, en lugar de 5.2 K).

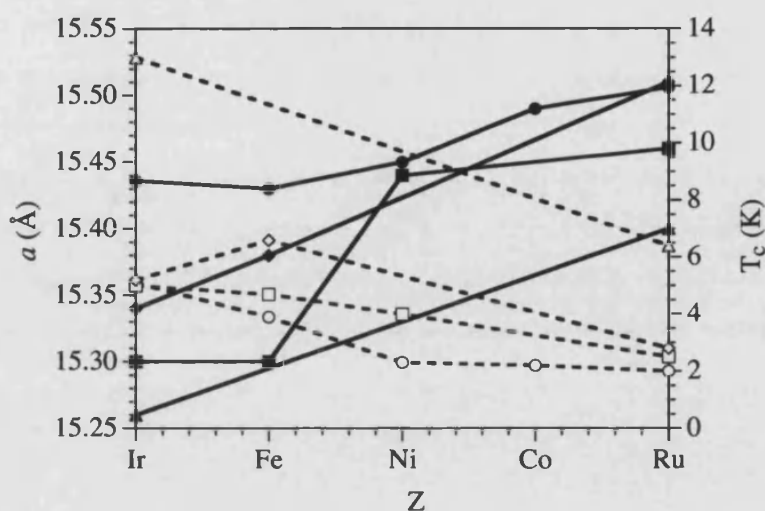


Figura 1.4.17. Variación del parámetro a (símbolos llenos, líneas continuas) y las temperaturas (T_c , líneas discontinuas y símbolos vacíos) para la serie de compuestos $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}(\text{ox})_3]$ con $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}$ (círculos), Fe (cuadrados), Co (rombos) y Ni (triángulos).

En el caso de los compuestos de MFe este efecto es mucho más pronunciado y se observa la misma tendencia que en la serie de MCr (un aumento de T_c al disminuir a) aunque en la serie MFe el acoplamiento sea antiferromagnético (Figura 1.4.18). Este efecto se ve claramente en las tablas 9 y 10.

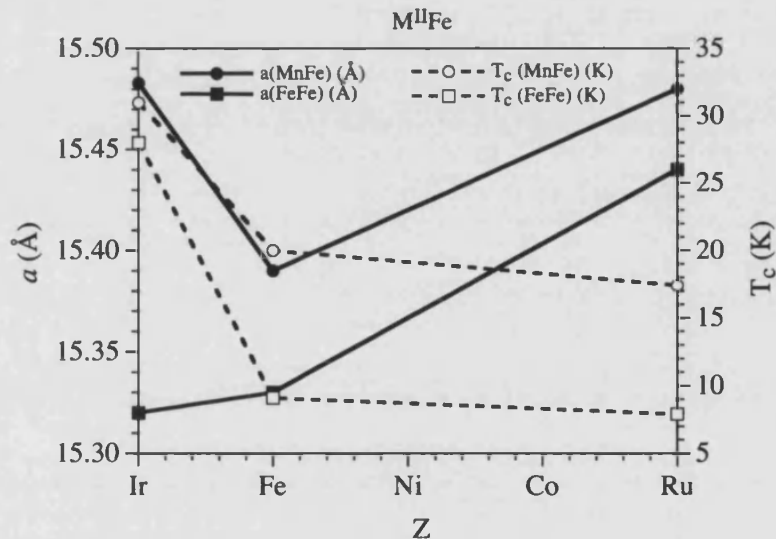


Figura 1.4.18. Variación del parámetro a (símbolos llenos, líneas continuas) y de las temperaturas de ordenamiento (líneas discontinuas y símbolos vacíos) para la serie de los compuestos 3D $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{ox})_3]$ con $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}$ (círculos) y Fe (cuadrados).

De hecho, la T_c aumenta en un factor superior a 3 cuando los cationes divalentes $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ son sustituidos por el monocación $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$, dando lugar a los valores más altos de

T_c conocidos hasta ahora en la estructura bimetalica del oxalato 3D (31 K en el compuesto de IrMnFe). El aumento en la T_c cuando el parámetro a disminuye no está tan claro en esta serie puesto que el número de ejemplos es sensiblemente más pequeño que en la serie de MCr. Además hay una notable excepción en la tendencia. Concretamente, la disminución del parámetro a al pasar de IrMnFe ($a = 15.483(6) \text{ \AA}$) a FeMnFe ($a = 15.39(3) \text{ \AA}$) origina una disminución en los valores de la T_c (desde 31 K a 20 K) (Figura 3.4.18) en lugar del aumento esperado. Estos dos factores no nos permiten obtener una correlación clara entre los parámetros de celda unidad y las temperaturas de ordenamiento en la serie MFe.

1.4.3.- Conclusiones

1.- Se ha preparado una nueva serie de compuestos con fórmula $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$ y Zn) y $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}$ y Fe). Estos compuestos presentan la estructura quiral 3D ya observada en la serie de fórmula $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$. La principal diferencia entre las dos estructuras es la presencia del catión monovalente $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ en lugar del dicatión $[\text{Z}(\text{bpy})_3]^{2+}$ que hace innecesaria la presencia del anión $[\text{ClO}_4]^-$ para compensar la carga en los huecos dejados por los cationes complejos y la red de oxalato.

2.- La presencia de media molécula de agua en lugar de los aniones de $[\text{ClO}_4]^-$ reduce el volumen de la celda unidad con respecto a la serie de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$ compensando el posible efecto del mayor tamaño $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ con respecto al $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

3.- Esta disminución en los parámetros de la celda y en las distancias intermetálicas $\text{M}^{\text{II}}-\text{M}^{\text{II}}$ tiene consecuencias significativas en las propiedades magnéticas; de hecho las temperaturas de ordenamiento de estos imanes aumenta en un factor de aproximadamente 2 y 3 en las series $\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}$ y $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}$ respectivamente, dando los valores máximos de temperatura de ordenamiento para todos los compuestos oxalato 3D conocidos. Hay que destacar que las propiedades magnéticas de las estructuras 3D son mucho más sensibles al tamaño y carga del catión que las estructuras 2D. Como hemos visto en el apartado anterior, la obtención de estructuras 2D con cationes muy diversos da lugar siempre a temperaturas de ordenamiento magnético del mismo orden.

4.- La quiralidad de estos compuestos, los hace excelentes candidatos para el estudio del efecto magneto-quiral en forma de monocristal⁶.

5.- Otra característica importante de esta familia de compuestos es la presencia del catión $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ presente en el interior de la red de oxalato 3D. Este compuesto presenta interesantes propiedades luminiscentes⁷ que pueden dar lugar a un proceso fotoinducido de transferencia energética y electrónica con los iones metálicos en la red de oxalatos como ha sido observado en otros compuestos de oxalatos 3D⁸.

1.4.4.- Método experimental

Síntesis de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$

0.388 g de tricloruro de Iridio trihidratado se mezcla con 0.76 g de 2-fenilpiridina y se disuelven en 30 mL de etoxietanol y 10 mL de agua. Lo ponemos a reflujo a 170 °C durante 24 h y después lo dejamos enfriar a temperatura ambiente. El sólido de color amarillo es recogido por filtración. El precipitado lo lavamos con 60 mL de una acetona y con 60 mL de agua. A continuación lo disolvemos en 75 mL de diclorometano y lo filtramos. Preparamos una disolución de 25 mL de tolueno y 10 mL de hexano que añadimos al filtrado. Seguidamente concentramos la disolución por evaporación hasta un volumen de 50 mL hasta la aparición de un precipitado. El sólido recogido es $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$.

Síntesis del $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]\text{Cl}$

Se mezclan 54.25 mg de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ y 18.6 mg de 2,2'-bipiridina (bpy) en 30 mL de diclorometano y se deja agitar durante 12 h. Evaporamos a sequedad el contenido del balón, y lavamos el sólido tres veces con 10 mL de éter y con 10 mL de hexano. El sólido recogido, lo recrystalizamos disolviéndolo en la mínima cantidad de diclorometano y añadimos 20 mL de tolueno. Obtenemos un sólido naranja de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{Cl}$ que recogemos mediante filtración a gravedad.

Síntesis de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}(\text{ox})_3]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$ y Zn)

Se añaden 0.114 mmol de $\text{MCl}_2\cdot\text{XH}_2\text{O}$ a una disolución de $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$ (0.052 g, 0.076 mmol) en 5 mL de metanol. Filtramos el precipitado de AgCl que se forma y la disolución transparente resultante se adiciona gota a gota a una disolución de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{Cl}$ (0.05 mg, 0.076 mmol) en 5 mL de metanol. Después de mantener una agitación constante durante 30 min aparece un precipitado amarillo que filtramos y que lavamos con metanol, diclorometano y agua. Para la obtención de cristales del compuesto $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnCr}(\text{ox})_3]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ utilizamos otro procedimiento de difusión lenta en tubo en H en el que aparecen cristales después de tres semanas (ver método experimental 1.3.4)

Preparamos una disolución de 0.05 g de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]\text{Cl}$ en 5 ml de MeOH y la colocamos en uno de los lados del tubo en H. Al otro lado, introducimos una disolución de 0.05 g de $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{ox})_3$ y

0.031 g de MnCl_2 filtrada para eliminar el precipitado de AgCl formado al mezclar ambas disoluciones y lo diluimos en 5 ml de MeOH . Una vez tenemos las dos disoluciones a cada lado del tubo en H, añadimos MeOH gota a gota en los dos lados del tubo de difusión.

Las especies difunden lentamente en el tubo en H y observamos la formación lenta de cristales a lo largo de las paredes del tubo en H.

Síntesis de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{NiCr}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Añadimos 0.077 mg (0.324 mmol) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a una disolución de $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$ (0.15 g, 0.228 mmol) en 15 mL de metanol. El precipitado de AgCl formado se filtra y la disolución transparente resultante se adiciona gota a gota sobre una disolución de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{Cl}$ (0.15 mg, 0.228 mmol) en 15 mL de metanol. La disolución resultante la ponemos a reflujo durante 1 hora. El precipitado formado se recoge por filtración y se lava con metanol.

Síntesis de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}$ y Mn)

En dos vasos de precipitados diferentes, se preparan dos disoluciones. La primera de ellas contiene $\text{Ti}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]$ (0.157 g, 0.17 mmol) y $\text{MCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.255 mmol) en 5 mL de metanol. Filtramos el precipitado de AgCl formado. La segunda de ellas contiene $\text{Ti}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]$ (0.079 g, 0.085 mmol) y $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{Cl}$ (0.176 g, 0.255 mmol) con una mezcla de disolventes de 15 mL de metanol y 15 mL de dimetilformamida. El TiCl precipitado se filtra en cada una de las mezclas de reacción. La primera disolución se añade gota a gota sobre la segunda disolución. Después de agitar durante 30 min, recogemos por filtración un precipitado de color naranja y lo lavamos con metanol.

Los cristales del compuesto $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnFe}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ se han obtenido de forma análoga a los del compuesto $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ usando la sal $\text{Ti}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]$ en lugar de la sal de $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$. Preparamos una disolución de 0.05 g de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{Cl}$ en 5 mL de MeOH y la colocamos en uno de los lados del tubo en H. Al otro lado, introducimos una disolución de 0.081 g de $\text{Ti}_3\text{Cr}(\text{ox})_3$ y 0.021 g de MnCl_2 filtrada para eliminar el precipitado de TiCl formado al mezclar ambas disoluciones y lo diluimos en 5 mL de MeOH . Una vez tenemos las dos disoluciones a cada lado del tubo en H, añadimos MeOH gota a gota en los dos lados del tubo de difusión.

La composición de las sales ha sido analizada por microanálisis utilizando un microscopio de barrido electrónico Philips ESEM X230 equipado con una microsonda EDAX DX-4. Las medidas obtenidas dan una relación de metales Ir: M^{II}: M^{III} de composición 1: 1: 1.

Caracterización estructural y propiedades físicas

Los cristales de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnFe}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ de color amarillo y forma de prisma se midieron en el difractor nonius Kappa CCDD equipado con un monocromador de grafito Mo-K α de radiación ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Los datos de difracción de Rayos X se midieron a 180 K. El programa utilizado para el refinamiento de la celda y la reducción de datos el Denzo y Scalepack⁹ La estructura ha sido resuelta por método directo utilizando el programa SIR97¹⁰ y refinada en F² con el programa SHELX-97¹¹. El parámetro absoluto (χ) de Flack's ha sido utilizado para determinar el grupo espacial de los dos compuestos¹². Los dos compuestos muestran un parámetro de (χ) próximo a 0 que está dentro del intervalo de valores que nos indica que la estructura absoluta es válida y que los dos cristales son enantiopuros¹².

Todos los átomos aparte del hidrógeno han sido refinados anisotrópicamente. Las moléculas de agua encontradas tiene desorden con una ocupación 0.5. Los datos cristalográficos aquí presentados se encuentran depositados en el Cambridge Crystallographic Data Center no. CCDC 270163. Las copias de los datos las podemos obtener libremente cargando la aplicación CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK(f.ax: (+44) 1223-336-033; e-mail: pdeposit @ccdc.cam.ac.uk.

El patrón de difracción en polvo de Rayos X de polvo se ha realizado con un difractor de Rayos X Siemens D-500 de radiación (Cu-K α) donde $\lambda_{\alpha} = 1.54184^{\text{a}}$ a temperatura ambiente.

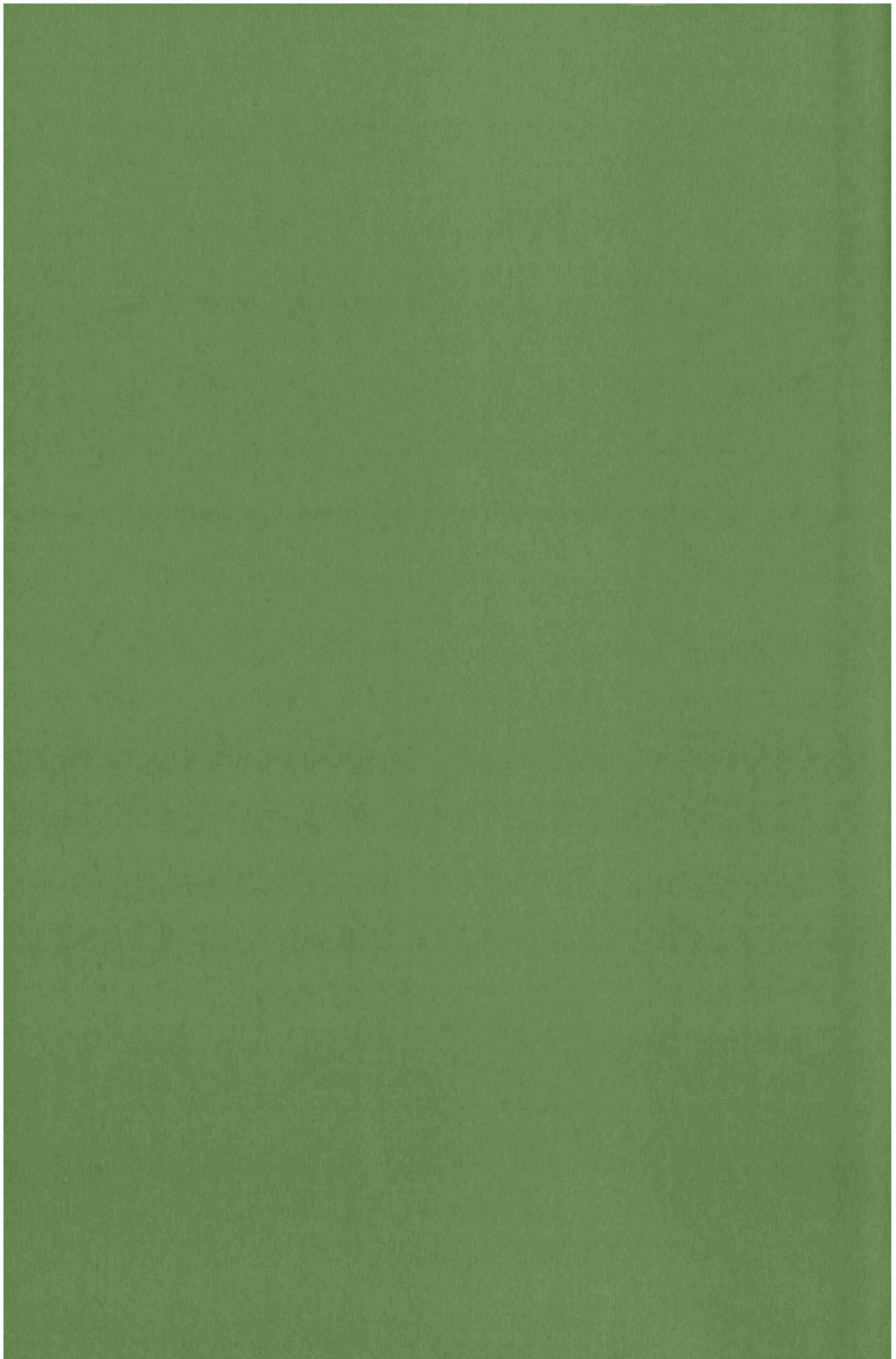
Las medidas de susceptibilidad magnética sobre muestras policristalinas han sido realizadas en el magnetómetro (Quantum Design MPMS-XL-5) equipado con un sensor SQUID. La variación térmica se lleva a cabo en un rango de temperatura entre 2-300 K. La histéresis y la magnetización estudiadas para los compuestos $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnFe}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ fue efectuada entre 9 y -9 T PPMS Quantum Design. Las medidas de calorimetría han sido efectuadas en pastillas prensadas con el Quantum Design PPMS-9 en el rango entre 2-40 K. La proporción de Ir: M^{II}: M^{III} ha sido realizada en el microscopio de barrido electrónico Philips ESEM X230 equipado con una microsonda EDAX DX-4.

Bibliografía

- 1 Coronado, E., Galán-Mascarós, J.R., Gómez-García, C.J., Martínez-Agudo, J. M.; *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 113.
- 2 Andrés, R., Brissard, M., Gruselle, M., Train, C., Vaisseman, J., Malézieux, B., Jamet, J.P., Verdaguer, M.; *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4633.
- 3 Chernova, N. A., Song, Y., Zavalij, P. Y., Wittingham, M. S.; *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 144405.
- 4 a) Coronado, E., Galán-Mascarós, J.R., Gómez-García, C.J., Enslin, J., Gutlich, P.; *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 552; b) Coronado, E., Galán-Mascarós, J.R., Gómez-García, C.J., Martínez-Agudo, J.M.; *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 558; c) Clemente-León, M., Galán-Mascarós, J. R., Gómez-García, C. J.; *Chem. Commun.* **1997**, 1727.
- 5 Coronado, E., Gómez-García, C.J., Nuez, A., Romero, F. M., Rusanov, E., Stoeckli-Evans, H.; *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4615.
- 6 Rikken, G.L., Raupach, E.; *Nature* **1997**, *390*, 493.
- 7 Oshawa, Y., Sprouse, S., King, K.A., DeArmond, M.K., Hanck, K.W., Watts, R.; *J. J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1047.
- 8 a) Decurtins, S., Schmalle, H.W., Pellaux, R., Schneuwly, P., Hauser, A.; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1451; b) Hauser, A., Riesen, H., Pellaux, R., Decurtins, S.; *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*, 313; c) Von Arx, M.E., Burattini, E., Hauser, A., Van Pieterse, L., Pellaux, R., Decurtins, S.; *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 883.
- 9 Otwinowski, Z., Minor, W. in *Methods in Enzymology*, Carter Jr., C.W., Sweet, R.M.; Eds., Academic Press, **1997**, 276, 307.
- 10 SIR97: Altomare, A., Burla, M. C., Camali, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G., Spagna, R.; *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115.
- 11 SHELXL-97: Sheldrick, G. M. University of Göttingen, Germany, **1997**.
- 12 Flack, H. D., Bernardinelli, G.; *J. Appl. Cryst.* **2000**, *33*, 1143.

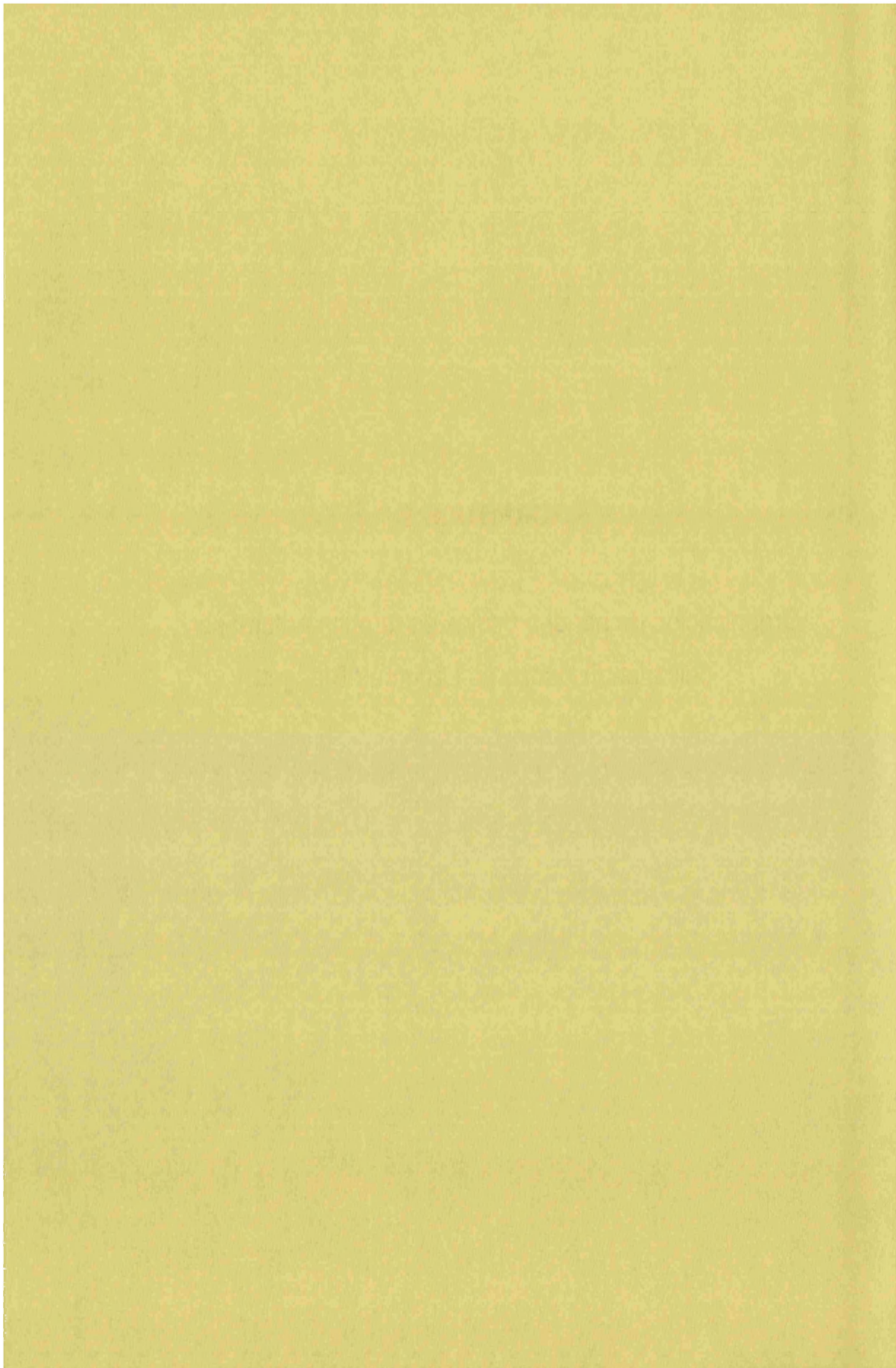
PARTE II

Procesado de materiales magnéticos como nanopartículas y como películas delgadas de Langmuir-Blodgett (LB).



CAPÍTULO 2

Organización de nanopartículas de ferritina natural en
películas delgadas de Langmuir-Blodgett



2.1.- Introducción

2.1.1.- Conceptos básicos

Las pequeñas dimensiones y el alto grado de orden molecular de las películas obtenidas mediante la técnica de Langmuir-Blodgett (LB) junto con el gran número de nuevos compuestos que pueden organizarse en películas LB, hacen que se hayan realizado numerosos estudios de posibles aplicaciones de esta técnica como física, química y biología¹, y en áreas como pueden ser la electrónica molecular², preparación de membranas separadoras de gases, la fabricación de sensores de gases³, biosensores⁴ o el desarrollo de dispositivos electrocrómicos⁵.

Formación de una película de Langmuir

El primer paso para la obtención de una película LB es la obtención de la monocapa de Langmuir. El estudio de estas monocapas se realiza en las llamadas cubetas de Langmuir que están constituidas por un recipiente hecho de un material hidrófobo (por ejemplo teflón) y relleno con una subfase que generalmente es agua pura o una disolución acuosa. Una barrera móvil hecha del mismo material que el recipiente se desplaza por la superficie de la interfase comprimiendo las moléculas presentes en la interfase y la disminución de la tensión superficial que se produce al hacerse más compacta la monocapa es registrada por un medidor de presión (Figura 2.1.1).

El primer paso para formar una monocapa de Langmuir es la **dispersión**. Consiste en depositar gota a gota una disolución orgánica de la molécula anfifílica en un disolvente volátil inmiscible en agua (por ejemplo cloroformo). La disolución se extiende por toda la superficie del agua y al evaporarse el disolvente las moléculas quedan atrapadas en la interfase dispersas aleatoriamente, pero orientadas de acuerdo con su naturaleza, es decir, con su parte hidrófila en contacto con el agua y la parte hidrófoba apuntando en dirección contraria. Decimos que se forma una película de Langmuir.

El siguiente paso es la **compresión** que supone la disminución del área disponible para las moléculas anfifílicas mediante una barrera móvil que se desplaza sobre la superficie de la subfase cambiando la organización molecular y la densidad de las moléculas anfifílicas en la interfase.

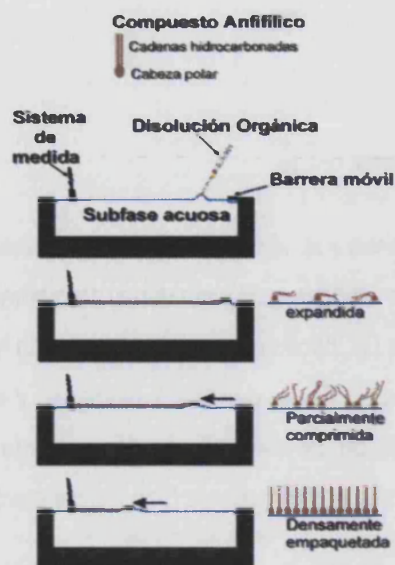


Figura 2.1.1. Etapas de formación de una película de Langmuir.

Esta reducción del área hace que se aproximen unas moléculas a otras y surjan interacciones entre ellas. La densidad superficial de las moléculas se incrementa, disminuye la tensión superficial (γ) y aumenta la presión superficial (π) que se define como $\pi = \gamma - \gamma_0$, donde γ_0 es la tensión superficial del agua. De esta forma, π aumenta cuando el área por molécula disminuye. La representación de π frente al área por molécula (A), se denomina isoterma de compresión (Figura 2.1.2), siendo la analogía bidimensional de una isoterma presión-volumen.

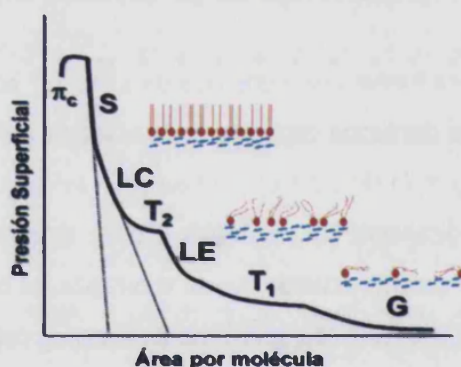


Figura 2.1.2. Representación de la presión superficial frente al área por molécula

Formación de una película de Langmuir-Blodgett.

A partir de una película de Langmuir bidimensional es posible construir una película LB tridimensional mediante un proceso de transferencia. Este método consiste en sumergir lentamente un sustrato sólido en el agua perpendicularmente a la interfase y manteniendo constante la presión

superficial. Al ir descendiendo el sustrato se transfiere la monocapa desde la interfase al sustrato. A medida que se transfiere la monocapa, la barrera móvil avanza para mantener constante la presión superficial. Una vez concluida la primera inmersión se inicia la emersión del sustrato y una segunda monocapa se depositará sobre la monocapa anterior (Figura 2.1.3). De esta forma se puede formar una multicapa ordenada con un número controlado de monocapas en función del número de ciclos de inmersión / emersión. Este es el método de transferencia utilizado más ampliamente pero existen otros métodos (ver más información en los anexos).

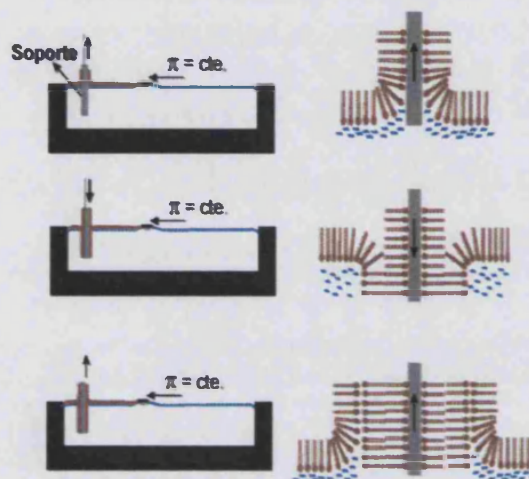


Figura 2.1.3. Etapas de formación de una película de Langmuir-Blodgett.

Moléculas utilizadas para formar películas LB. Películas LB magnéticas

Clásicamente los tipos de moléculas utilizadas para formar películas de Langmuir son moléculas anfífilas con una parte hidrófoba (típicamente la cadena alquílica de un ácido graso) y una parte hidrófila (el grupo polar COOH del ácido graso). Posteriormente se ha producido una gran diversificación del tipo de moléculas utilizado para formar películas de Langmuir y LB y mediante síntesis orgánica se han sintetizado una gran variedad de moléculas anfífilas en función de la propiedad que se espera obtener.

Se conoce un gran número de compuestos que pueden formar películas de Langmuir basadas en moléculas anfífilas tanto naturales como sintéticas. Entre las naturales hay que destacar los fosfolípidos constituyentes de las membranas de los seres vivos, mientras que la variedad es mucho mayor entre las moléculas anfífilas sintéticas. En este grupo se ha producido una gran diversificación gracias al desarrollo de síntesis orgánicas. Esto ha permitido la utilización de moléculas cada vez más complejas concebidas en función de las propiedades deseadas para cada película. Esta diversificación ha afectado tanto a la parte hidrófila como a la parte hidrófoba.

Es importante señalar que para formar una película de Langmuir no es suficiente que la molécula sea anfifílica. Es además necesario que exista un equilibrio entre la parte hidrófoba y la hidrófila. Si este equilibrio no se cumple no es posible formar una monocapa estable. Por ejemplo, si la interacción con la parte hidrófila es demasiado fuerte, no será posible construir una película de Langmuir estable, al producirse la disolución de la película en la subfase acuosa. Hasta hace muy pocos años la técnica de LB solamente había sido utilizada para organizar moléculas orgánicas. Por esta razón no debe sorprendernos que la mayoría de las películas LB que presentan propiedades electrónicas interesantes, sean puramente orgánicas.

Nosotros estamos interesados en películas LB con propiedades magnéticas interesantes, por ejemplo películas que presentan histéresis magnética. Para obtener películas con histéresis magnética se conocen dos métodos:

A) El primero consiste en la preparación de monocapas de complejos poliméricos metálicos en los que la estructura extendida de las redes inorgánicas facilita la existencia de fenómenos magnéticos cooperativos. El problema de este método es la dificultad para controlar la formación de redes extendidas en la interfase aire-agua.

Melvin Pomerantz y col. llevaron a cabo la primera investigación de magnetismo en películas LB de este tipo a finales de los 70^{6,7,8,9}. Este grupo realizó medidas de EPR para demostrar el comportamiento antiferromagnético en una monocapa de estearato de manganeso y poner en evidencia el estado ordenado magnéticamente a baja temperatura.

Otro ejemplo son las redes extendidas basadas en organofosfonatos de metales divalentes^{10,11}.

Las primeras medidas magnéticas de este tipo de películas fueron realizadas por Talham y col. Su trabajo se basa en un tipo de sólidos lamilares híbridos inorgánicos / orgánicos bien conocidos como son los organofosfonatos de metales divalentes de fórmula $M(O_3PR)$ ($M^{2+} = Mn, Cd, Mg; R = C_{17}H_{37}$) y $Ca(HO_3PR)_2$. El procedimiento empleado consiste en formar monocapas de octadecilfosfonato en una subfase que contiene iones Mn^{2+} al pH adecuado. Las películas LB obtenidas son isoestructurales a los organofosfonatos correspondientes. La estructura consta de capas de los iones metálicos unidos por oxígenos de los ligandos fosfonato (ver figura 2.1.4). Al igual que los fosfonatos de manganeso de estado sólido, las películas LB se ordenan

antiferromagnéticamente a 13.5 K con cancelación incompleta de los espines debido a un "espin canting". Este fenómeno puede ser detectado por las medidas de magnetización y de EPR¹². La película muestra un débil ferromagnetismo con un ciclo de histéresis a 2 K y un campo coercitivo de 200 G¹⁰. Una posibilidad muy interesante es generalizar este método y cambiar la composición de la parte orgánica del fosfonato para poder separar "a medida" las capas magnéticas. Sin embargo no es una tarea fácil debido a la rigidez impuesta por la red inorgánica¹³.

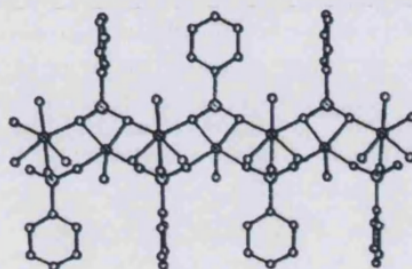


Figura 2.1.4. Monocapa de fenilfosfonato de manganeso en estado sólido, $Mn(O_3PC_6H_5)H_2O$, visto en paralelo al plano del ión manganeso.

Otro ejemplo de películas LB de redes extendidas son las basadas en ligandos cianuro (Figura 2.1.5). Por ejemplo, al hacer reaccionar una monocapa de Langmuir de un pentacianoferrato (III) anfifílico con iones Ni^{2+} , Co^{2+} o Mn^{2+} de la subfase se forma en la interfase aire-agua una red bidimensional cuadrada con puentes cianuros entre los metales Fe-M.

En el caso de las redes bimetalicas de Fe-Ni las medidas de susceptibilidad magnética de la muestra en multicapas indican un ordenamiento ferromagnético por debajo de 5.4 K^{11,14,15}.

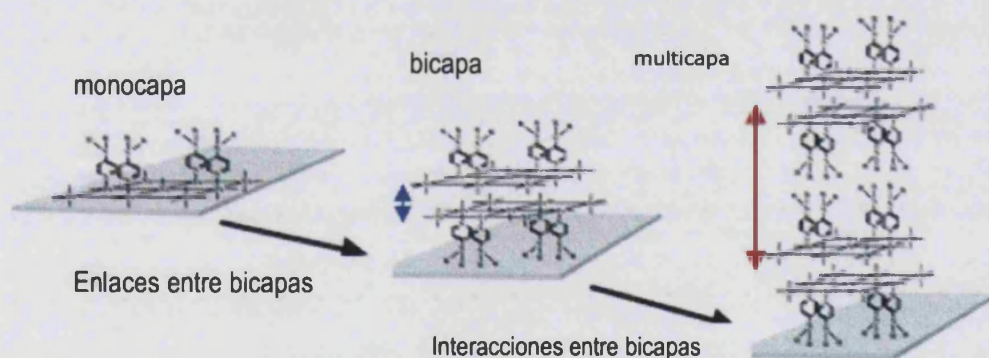


Figura 2.1.5. Formación de una película LB en la interfase formada por una red bidimensional cuadrada con puentes cianuros entre los metales Fe-M.

B) El segundo método consiste en formar monocapas de sistemas discretos (clusters magnéticos) que presentan histéresis magnética.

El descubrimiento reciente de que algunos clusters magnéticos presentan histéresis magnética ha abierto esta posibilidad, sin el problema de tener que construir películas LB con estructuras extendidas. En este tipo de clusters que se denominan imanes unimoleculares la histéresis magnética no tiene un origen cooperativo sino molecular. Los primeros imanes unimoleculares conocidos son los clusters de manganeso de valencia mixta basados en un tipo de Mn_{12} de fórmula $Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4$, ($R = CH_3, C_6H_5, CH_2CH_3$). Estos clusters se comportan como imanes por debajo de 4 K y presentan ciclos de histéresis comparables a los de los imanes duros¹⁶. Para organizar estas moléculas en películas LB se necesitó utilizar una matriz orgánica anfifílica como es el ácido behénico ($CH_3(CH_2)_{20}COOH$) que es capaz de formar películas mixtas con los clusters de Mn_{12} . De esta forma se obtuvieron películas LB con ciclos de histéresis por debajo de 5 K^{17,18}.

Otra posibilidad es utilizar nanopartículas magnéticas. Un ejemplo destacado es la ferritina que es la proteína que almacena el hierro en animales, plantas y bacterias (Figura 2.1.6).

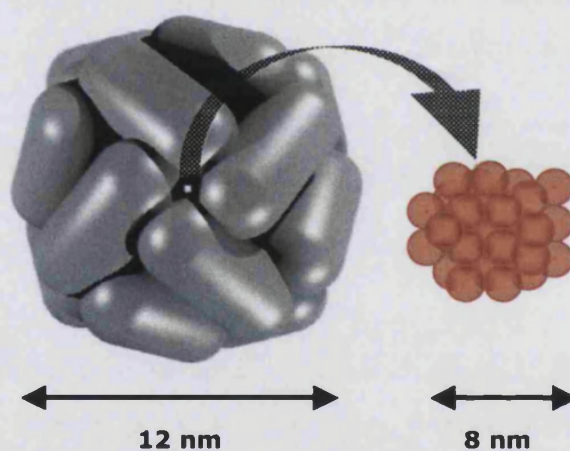


Figura 2.1.6. Representación de la ferritina natural.

La ferritina natural tiene 12 nm de diámetro y está compuesta por 24 subunidades peptídicas que se disponen alrededor de un núcleo de hierro (ferrihidrita) de aproximadamente 8 nm de diámetro capaz de acomodar 4500 átomos de hierro¹⁸, logrando alcanzar concentraciones de hierro de 0.25 M, que es 10^{16} veces la concentración de Fe^{III} en sangre. La composición del mineral de ferrihidrita es $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$.

Con un proceso químico apropiado es posible usar el armazón de la proteína vacía, apoferritina, como un entorno reducido donde podemos construir diferentes nanopartículas. La construcción de esta esfera genera dos tipos de poros o canales, que conectan la cavidad interior con el medio exterior: 6 de naturaleza hidrofóbica y 8 hidrofílica. Estos últimos, de aproximadamente 5 Å, permiten la entrada y salida de la cavidad al medio exterior de moléculas de agua, iones metálicos y moléculas orgánicas de tamaño adecuado. Esta proteína presenta un comportamiento superparamagnético con temperaturas de bloqueo superiores a las observadas en los clusters de Mn_{12} .

Estas nanopartículas son solubles en agua. Debido a la presencia de la capa proteica que envuelve a las nanopartículas, éstas puedan ser manipuladas para la obtención de películas delgadas del tipo Langmuir-Blodgett o nanocristales, aumentándose enormemente su potencialidad para aplicaciones tecnológicas. Por esa razón la hemos escogido para preparar películas LB.

2.1.2.- Organización de la ferritina en superficies, antecedentes

La posibilidad de organizar la ferritina en diferentes superficies resulta un paso importante para la búsqueda de posibles aplicaciones. Muchos de los ejemplos descritos en la bibliografía han estudiado la absorción de la proteína en diferentes electrodos como ITO (Óxido de Indio y Estaño) ó sobre un electrodo en superficies de oro.

D.C. Zapien y col. mostraron que la ferritina puede ser inmovilizada por absorción sobre la superficie de ITO sin llegar a formar una monocapa¹⁹. La interacción hidrofóbica entre la ferritina y el ITO parece ser la responsable en dicho proceso de absorción²⁰. Recientemente se han preparado monocapas autoensambladas sobre superficies de oro modificado, en las que se puede controlar la entrada y salida de átomos de Fe variando los potenciales²¹. T. Yoshinbu y col. han logrado la inmovilización de ferritina en moldes de óxidos de silicio sobre una superficie de Si preparados mediante microscopía de fuerza atómica (AFM)²².

Otra estrategia muy diferente es la organización de la ferritina en la interfase aire-agua por absorción en monocapas de Langmuir de moléculas anfifílicas. Estas monocapas pueden ser transferidas a sustratos sólidos utilizando el método de contacto horizontal.

Kobayashi y col.²³ utilizaron como matriz lipídica un derivado de ciclodextrina que colocado en la interfase aire-agua absorbe la ferritina a través de la formación de puentes de hidrogeno y/o interacciones electrostáticas con los 14 grupos hidroxilo que posee en su cara secundaria.

Johnson y col.²⁴ utilizaron como matriz lipídica una mezcla de surfactantes SME / STAB (estearato de metilo/ bromuro de trimetil amonio esteárico) en relación 3:1.

Britt y col.²⁵ realizaron un estudio de absorción utilizando como matriz lipídica bromuro de dioctadecilamonio (DODA), estearato de metilo (SME), eicosilamina (EA) y distintas proporciones de estas moléculas, observando que la mayor absorción se producía con SME / DODA en proporción 6:1 que es la proporción en la que nosotros nos hemos basado para la primera parte de este trabajo.

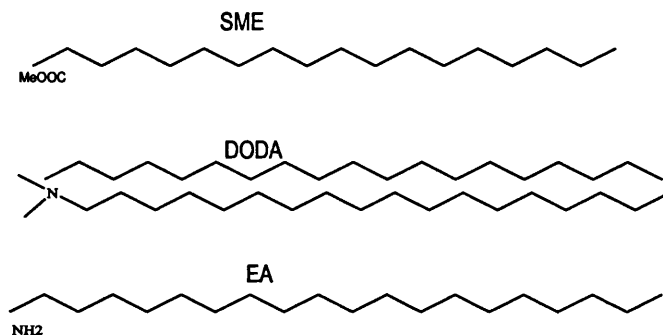


Figura 2.1.7. Esquema de estearato de metilo (SME), bromuro de dioctadecilamonio (DODA), eicosilamina (EA).

En todos estos casos la deposición de monocapas de ferritina se limita a una sola monocapa, sin embargo, para algunas aplicaciones puede ser útil aumentar la densidad de esta proteína en sustratos e ir más allá de una organización en monocapa. Por ejemplo, M. K. Beissenhirtz y col. han presentado recientemente la preparación de multicapas de otra proteína, el citocromo C, mediante el método de monocapa a monocapa (layer by layer). La presencia de una mayor cantidad de esta molécula electroactiva puede ser muy útil para aplicaciones como biosensores²⁶.

Un método interesante para organizar a las moléculas en películas multicapa bien organizadas es la técnica de Langmuir-Blodgett. Esta técnica que ha sido ampliamente utilizada para crear películas ultrafinas, ofrece un nivel de control sobre la orientación y la posición de las

moléculas que no es posible con otras técnicas. También hemos ampliado este estudio a una familia de derivados de ferritina con distintos contenido en hierro basándonos en la proporción SME / DODA (6:1)^{27,28}.

En el primer apartado de este capítulo hemos estudiado la formación de películas LB de una familia de derivados de ferritina con distinto contenido en Fe utilizando una mezcla lipídica SME / DODA en proporción 6:1.

En el apartado siguiente de la tesis explicaremos la formación de películas de LB para un derivado de la familia en concreto el 3 (2200 átomos de Fe) utilizando como matriz lipídica la mezcla SME / EA en proporción (4:1). La razón de probar estas condiciones es intentar obtener películas LB con una distribución más homogénea de la ferritina.

2.2.- Organización de cuatro derivados de ferritina utilizando como matriz lipídica SME / DODA

2.2.1.- Preparación de derivados de ferritina

Se ha desarrollado un nuevo método para preparar cuatro derivados de ferritina con diferentes cantidades de hierro.

1.- Por un lado al variar el contenido de Fe de la ferritina podemos modular las propiedades magnéticas de las películas LB (T_B y valores del campo coercitivo).

2.- Por otro lado, la extensión del método para preparar películas LB a otros derivados de la ferritina además de la ferritina natural nos permite demostrar que es un método general que puede ser válido para cualquier derivado de ferritina.

Otros grupos ya han preparado con anterioridad derivados de ferritina con un contenido variado de Fe utilizando otros métodos. Así el grupo de S. Mann desarrolló un método para la preparación de una serie de ferritinas artificiales mediante la reconstitución del núcleo de hierro en el interior de la cavidad vacía de la apoferritina²⁹ (Figura 2.2.1). Este método consiste en la remineralización de la apoferritina mediante la introducción de una sal de hierro(II) $NH_4Fe(SO)_4$ en alícuotas a la disolución de la proteína a un pH 6.5 y dejar que se produzca la oxidación al aire. De esta forma reconstituimos artificialmente el núcleo de apoferritina con un contenido en Fe que varía de 100 a 4000 átomos de Fe.

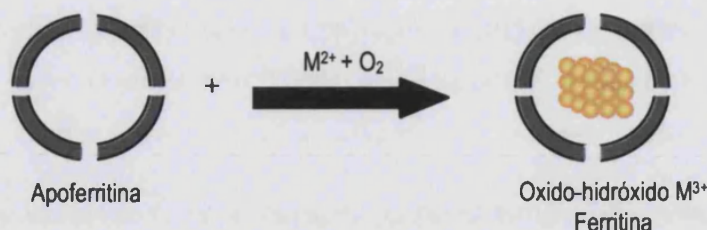


Figura 2.2.1. Formación de los derivados de ferritina a partir de apoferritina.

Nosotros hemos realizado el proceso contrario, es decir, hemos ido eliminando átomos de hierro (III) de forma controlada por reducción química.

Este proceso consiste en el tratamiento de la ferritina con ácido tioglicólico ($\text{HS-CH}_2\text{-COOH}$) durante una hora. El ácido tioglicólico reduce el hierro (III) a hierro (II).

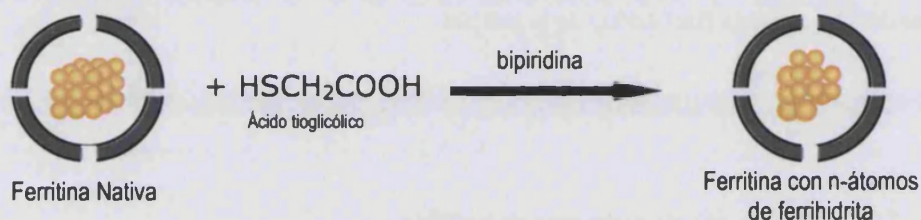


Figura 2.2.2. Formación de derivados de ferritina a partir de ferritina nativa.

A continuación, añadimos 2,2'-bipiridilo para formar un complejo con el Fe(II) y así retirarlo del interior de la apoferritina. En este punto dializamos con cambios de agua cada 6 horas hasta que la disolución es incolora. Los derivados de ferritina obtenidos por éste método presentan diferentes contenidos de hierro pero similar composición química a los de la ferritina natural. En nuestro caso hemos preparado cuatro derivados de ferritina con diferentes contenidos de Fe que hemos llamado 1, 2, 3, 4 y que contienen 4220, 3062, 2200 y 1200 átomos de hierro respectivamente. A partir del derivado 1 comercial y saturado en átomos de hierro se prepara el derivado 2 con el método explicado anteriormente, y a partir del derivado 3 comercial se prepara el derivado 4 (Figura 2.2.2). Este procedimiento fue desarrollado por la doctora Natividad Gálvez y el profesor José María Domínguez de la Universidad de Granada.

Un método similar al nuestro fue usado por R. B. Frankel y col. para preparar 5 derivados de la ferritina con cantidades de hierro entre 2100 y 400 átomos³⁰.

2.2.2. Preparación de películas de LB.

2.2.2.1.- Preparación de la monocapa de Langmuir

Para preparar monocapas de ferritina hemos utilizado las mismas condiciones descritas por Britt y col²⁴. Este método se basa en la adsorción de ferritina disuelta en una subfase acuosa sobre

una mezcla de SME y DODA en una proporción 6:1. El pH de la ferritina en la subfase es de 5.5 con lo cual la ferritina está cargada negativamente. Britt y col. mostraron que la adsorción de ferritina es mayor en monocapas mixtas que en monocapas de los dos componentes por separado^{24,31}. La adsorción máxima se alcanza para la mezcla SME / DODA en proporción 6:1. Nosotros hemos conseguido utilizando estas condiciones preparar películas LB de los cuatro derivados de ferritina descritos en el apartado anterior.

La caracterización de las monocapas de Langmuir en presencia de ferritina sobre la mezcla de SME / DODA en proporción 6:1 se realizó sobre el derivado con 2200 átomos de Fe (3). No se encontraron diferencias con respecto al comportamiento de las monocapas de Langmuir de los otros derivados.

2.2.2.2.- Isotermas de compresión

Como paso previo a la transferencia de multicapas de SME / DODA sobre un sustrato sólido, se registraron las isotermas presión superficial-área (π -A) de las diferentes películas formadas en la interfase aire-agua. De esta forma, se prepararon como referencia películas de SME, DODA y SME / DODA en relación 6:1 sobre una subfase acuosa en ausencia de ferritina. Posteriormente, se prepararon películas mixtas sobre una subfase acuosa con ferritina a distintas concentraciones (0.001 mg/ml y 0.01 mg/ml). Los resultados se muestran en la Figura 2.2.3. La relación de mezcla seleccionada tiene como base los trabajos previos realizados por Britt y col. sobre este sistema²⁴.

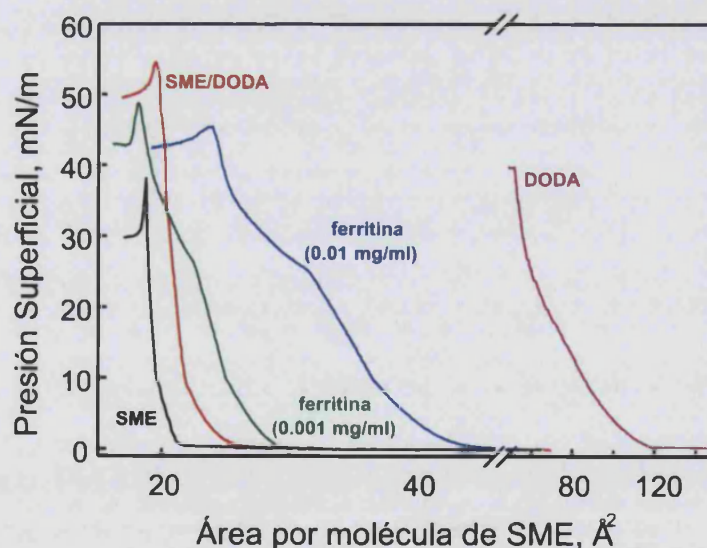


Figura 2.2.3. Isotermas π -A de monocapas preparadas en la interfase aire-agua. SME (línea negra), DODA (línea rosa), SME / DODA (6:1) (línea roja) sobre una subfase acuosa en ausencia de ferritina, y SME / DODA (6:1) sobre una subfase acuosa en presencia del derivado de ferritina 3 de concentración 0.001 mg / ml (línea verde) y del derivado 3 0.01 mg / ml (línea azul).

Estos autores comprobaron mediante isothermas $\Delta V-A$ (presión superficial-área) y espectroscopía de reflexión que esta relación de mezcla era óptima para la retención máxima de ferritina bajo la matriz mixta.

Las isothermas mostradas en la figura indican:

1) La mezcla de lípidos muestra una desviación negativa de la regla de aditividad ($\Delta A_{mix}(\pi) = A_{SME/DODA}(\pi) - (\chi_{SME} A_{SME}(\pi) + \chi_{DODA} A_{DODA}(\pi)) < 0$), lo que podría indicar la miscibilidad de ambos componentes.

2) La presencia de la proteína en la interfase, como una expansión del área a bajas presiones superficiales. Este efecto es mayor conforme aumenta la concentración de ferritina en la subfase. El aumento del área por molécula a cualquier presión superficial de estas isothermas es menor que el área de la ferritina ($d = 120 \text{ \AA}$, $A_{ferritina} \approx 11300 \text{ \AA}^2 / \text{molécula}$) y por lo tanto, esto podría indicar que la ferritina está localizada bajo de la matriz lipídica. En este caso obtenemos una desviación positiva de la regla de aditividad.

3) El pequeño cambio de pendiente a 10 mN/m se aprecia en todas las monocapas debido seguramente a una transición de fase. Además aparece un menor cambio de pendiente a 25 mN/m para la monocapa mixta en presencia de ferritina.

2.2.2.3.- Microscopía de ángulo de Brewster y elipsometría

Con objeto de observar directamente, sin artefacto alguno, la morfología de la monocapa mixta, en ausencia y presencia de ferritina, se utilizó la microscopía de ángulo Brewster sobre las diferentes monocapas a distintas presiones superficiales. Las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 2.2.4a y 2.2.4b. Como puede apreciarse en el conjunto de imágenes obtenidas durante el proceso de compresión de las dos películas en la interfase aire-agua existe una diferencia significativa en la morfología de las mismas en ausencia y presencia de ferritina en la subfase. Britt y col. han mostrado alguna imagen de estos sistemas, si bien en ellas no se aprecian con nitidez algunos fenómenos ya detectados en las isothermas $\pi-A$, así como detalles de la morfología lateral.

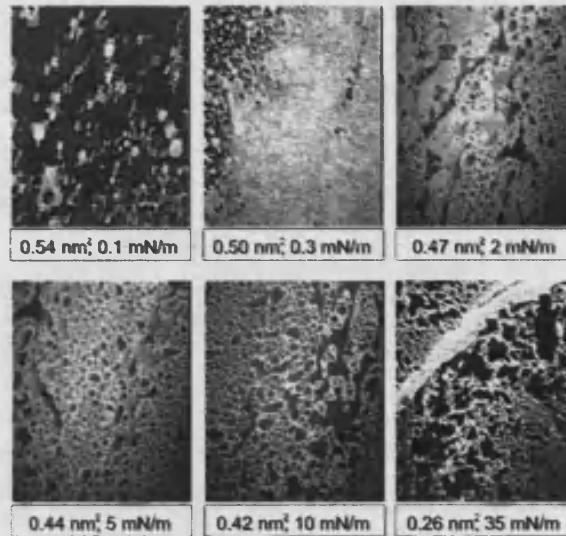


Figura 2.2.4a. Imágenes de BAM de una monocapa mixta de SME / DODA en relación molar 6:1, sobre la interfase aire-agua. Ancho de imagen: 430 μm

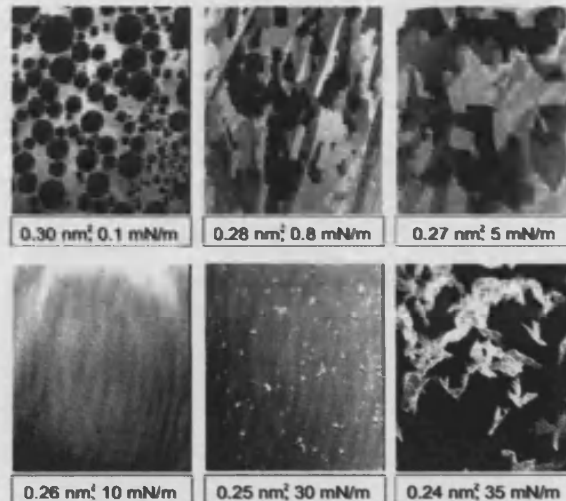


Figura 2.2.4b. Imágenes de BAM de una monocapa mixta de SME / DODA en relación 6:1 en la interfase aire-agua con una subfase conteniendo ferritina 3 0.01 mg/ml. Ancho de imagen: 430 μm .

La figura 2.2.4a muestra los cambios morfológicos producidos al aumentar la presión superficial de la monocapa mixta SME / DODA 6:1 en agua pura. Estas imágenes muestran el comportamiento típico de una monocapa de lípidos. Así pues a bajas presiones superficiales, por ejemplo a $\pi = 0.1$ mN/m, encontramos la coexistencia de 2 fases, una fase gaseosa y una fase gaseosa-líquido expandido. A medida que aumenta la presión superficial, las moléculas de lípido se organizan en dominios con las cadenas alquílicas orientadas y van desapareciendo los huecos que no reflejan luz cubriéndose todo el área de moléculas de la matriz. En este caso, además, dichas moléculas van formando dominios donde las cadenas alifáticas presentan una orientación preferente, tal y como puede apreciarse en los diferentes tonos de reflectividad en las imágenes

mostradas a 0.8 y 5 mN/m de la Figura 2.2.4a. Este hecho fue comprobado rotándose el analizador de la cámara de 0° a 60° respecto al polarizador, observándose que las regiones invertían su tonalidad, es decir, se aprecia anisotropía de las cadenas alquílicas de las moléculas lipídicas. Cuando la monocapa mixta fue comprimida por encima de 10 mN/m, presión superficial a la cual se distingue un cambio de pendiente, posiblemente correspondiente a un cambio de fase (véase la isoterma π -A de la matriz (Figura 2.2.3, línea roja)), se aprecia claramente como desaparece la anisotropía descrita anteriormente en la película.

Ahora las cadenas alquílicas están orientadas preferencialmente y podemos decir que la monocapa mixta ha pasado a una fase sólida, lo cual además se confirma con la gran pendiente en la isoterma a partir de este punto. Bajo mayor compresión, la película muestra algunos pequeños puntos brillantes que pueden ser zonas a partir de las cuales bajo mayor compresión se produzca el colapso de la película. Una muestra de dicho colapso se presenta en la imagen tomada a 35 mN/m ($\approx 0.24 \text{ nm}^2$) en la Figura 2.2.4a.

Como conclusión podemos decir que estas imágenes confirman que existe una buena miscibilidad de los dos lípidos utilizados para la formación de esta matriz tal y como predecía la desviación negativa de la regla de aditividad.

La película mixta sobre una subfase con ferritina presenta un comportamiento morfológico distinto al descrito anteriormente, es decir, en ausencia de ferritina. La Figura 2.2.4b nos muestra las características de esta película a diferentes presiones superficiales. La concentración de proteína en la subfase fue de 0.01 mg/ml. Desde el comienzo de la compresión de la película ($\pi = 0.1 \text{ mN/m}$) se observa la presencia de pequeños dominios irregulares muy brillantes, que conforme se comprime la película tienden a fundirse y cubrir toda la superficie, tal y como puede apreciarse en la imagen tomada a 0.3 mN/m (0.50 nm²). En el margen izquierdo de esta fotografía puede detectarse dicho fenómeno de condensación. Bajo mayor compresión se observa que la película no forma dominios regulares, de hecho, se aprecian dos regiones. Una primera donde existe anisotropía, probablemente debido a la formación de dominios de lípidos en fase líquido condensado, y una segunda zona sin anisotropía que es mucho más brillante. Estas diferencias con respecto a las imágenes en ausencia de ferritina indican claramente la presencia de moléculas de ferritina en la interfase, adsorbida a los grupos polares de la matriz lipídica. Sin embargo no parece que dichas moléculas formen una monocapa completa bajo la matriz. Además la transición de fase a 10 mN/m se detecta también en las imágenes en presencia de ferritina pero sólo en la zona que antes

mostraba anisotropía. Así en la Figura 2.2.4b, a 10 mN/m, podemos apreciar que los dominios con anisotropía desaparecen. Bajo mayor compresión, lo único que se detecta es el aumento de reflectividad de la zona más brillante, así como la fusión de dichas regiones a 35 mN/m. La morfología observada para la matriz lipídica en presencia de ferritina indica una heterogeneidad en la película que no fue observada en ausencia de la misma.

Posiblemente, la ferritina se absorbe a la matriz lipídica en las zonas de mayor reflectividad mientras que las zonas oscuras corresponden a zonas sin ferritina formadas solamente por la matriz. Para verificar esta hipótesis hicimos medidas de elipsometría (Figura 2.2.5).

Además de la microscopía de ángulo Brewster, el sistema presenta la posibilidad de medir los ángulos elipsométricos sobre regiones de interés de la película que se forma bajo compresión en la interfase aire-agua.

Esta técnica se denomina elipsometría de imagen, ya que combina la elipsometría clásica con la obtención de imágenes del microscopio BAM. La principal ventaja de la técnica es la capacidad de medir espesores de películas en distintas interfases, combinado con la alta resolución lateral (1 μm) proporcionada por el sistema óptico de imagen y el uso de la cámara como detector.

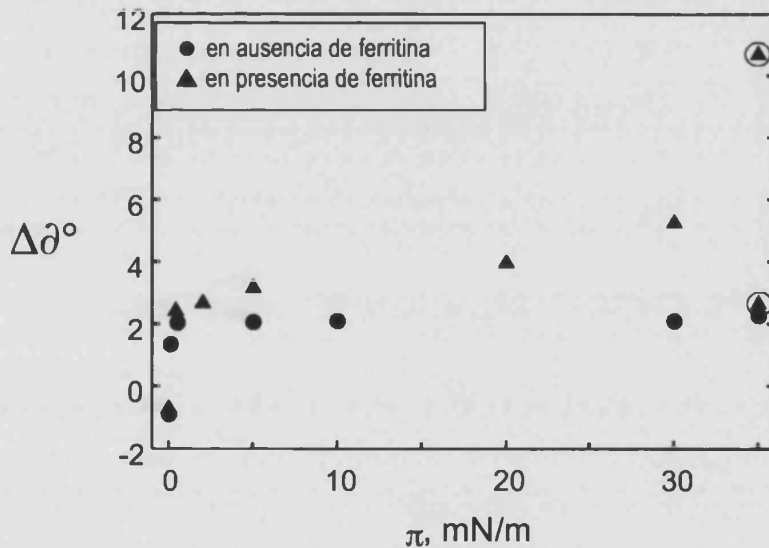


Figura 2.2.5. Variación de los ángulos elipsométricos, $\Delta\delta$ con la presión superficial: en el caso de la matriz SME / DODA en proporción 6:1 en agua $\Delta\delta$ (●) y en el caso de la ferritina $\Delta\delta$ (▲).

Así, bajo un ángulo de incidencia de 50° y a una longitud de onda de 532 nm, se midieron los ángulos elipsométricos, Δ , en las dos películas en diferentes regiones de interés (ROI). La variación de dichos ángulos se muestra en la Figura 2.2.5, siendo $\delta\Delta = \Delta - \Delta_0$ (donde Δ se obtiene

en presencia de la película y Δ_0 en ausencia de ésta, por ejemplo, sobre la superficie acuosa). Los valores mostrados en la figura representan la media de aquellos tomados sobre diferentes regiones de la película a esa determinada presión superficial.

La mezcla en ausencia de ferritina muestra un incremento en los valores de $\Delta\delta$. El valor es constante a presiones bajas, entre 5-10 mN / m. Cuando se alcanza la fase condensada las propiedades ópticas (índice de refracción y reflectividad) no varían. La película mixta en ausencia de ferritina muestra un comportamiento similar al obtenido por Tronin y col.³² para una película de DODA, es decir, una variación de $\Delta\delta$ de aproximadamente 3° a altas presiones, próximo al obtenido para el agua, en ausencia de película, por lo que podemos decir que el espesor de nuestra película mixta corresponde con el obtenido para una película de lípido de 18 carbonos de longitud. Sin embargo, cuando medimos sobre la película mixta en presencia de ferritina en la subfase se observan valores más altos de los ángulos elipsométricos. Si en lugar de medir la media en toda la imagen nos concentramos en distintas regiones de interés, a partir de 30 mN / m encontramos dos regiones con distintos ángulos elipsométricos. Una de estas regiones, presenta datos elipsométricos similares a los medidos para la película en ausencia de proteína ($\Delta\delta \approx 3^\circ$) y correspondería a las regiones más oscuras detectadas en las imágenes medidas por BAM (Figura 2.2.4b), mientras que las regiones más brillantes (BAM en Figura 2.2.4b) presentan valores elipsométricos más altos, siendo indicativo de la presencia de la ferritina en la interfase que produce cambios en el índice de refracción y el espesor de la película formada en la interfase aire-agua. Estos resultados confirman la presencia de la ferritina en las zonas más brillantes de la interfase, y por tanto su distribución no homogénea bajo la matriz compacta de lípidos.

2.2.2.4.- Preparación de Películas de Langmuir-Blodgett de Ferritina

El siguiente paso en este estudio fue transferir, mediante el método de Langmuir-Blodgett, las películas mixtas, en presencia de ferritina en la subfase (0.01 mg / ml) sobre soportes sólidos con el objeto de estudiar sus propiedades magnéticas. En un trabajo previo, Britt y colaboradores transfirieron una monocapa con este sistema mixto por el método de contacto²⁴. Utilizando las mismas condiciones y trabajando a una presión de 35 mN / m hemos conseguido transferir multicapas por el método de desplazamiento vertical. Repetidos ciclos de inmersión / emersión nos permitieron preparar por primera vez películas LB multicapa de los cuatro derivados de ferritina **1**, **2**, **3** y **4** que contienen respectivamente 4220, 3062, 2220 y 1200 átomos de Fe. La relación de transferencia fue del orden de la unidad de la primera a la última capa. Las películas LB presentan

un fuerte color rojo. Si bien esta coloración nos indica la presencia de ferritina en la película transferida, desconocemos si la organización de la proteína retenida en la interfase aire-agua bajo la matriz lipídica, tal y como hemos detallado anteriormente, se mantiene durante el proceso de transferencia. Las imágenes de AFM y su análisis nos permitirán estudiar con mayor profundidad la estructura de las películas LB. Por otra parte, las medidas de espectroscopia infrarroja y ultravioleta-visible junto con las medidas magnéticas nos permitirán conocer si las moléculas de ferritina son efectivamente transferidas sobre los sustratos al formarse la película LB y si se mantienen sus propiedades.

2.2.2.5.- Espectroscopia infrarroja

El espectro de infrarrojo de la película LB es muy parecido en los 4 derivados. Este se realizó sobre un sustrato de CaF_2 en el que se depositaron 20 monocapas. Todos ellos presentan además de las bandas a 2915, 2849 y 1466 cm^{-1} asociadas a las vibraciones de las cadenas alquílicas de DODA y SME, bandas a 1737 cm^{-1} asignadas a la vibración de C=O de SME y bandas intensas asociadas a la ferritina a 1654 y 1549 cm^{-1} (Figura 2.2.6). Las bandas a 1654 cm^{-1} están asociadas al C=O junto con la banda de flexión del OH. La banda a 1549 cm^{-1} se asigna al N-H de la proteína³³.

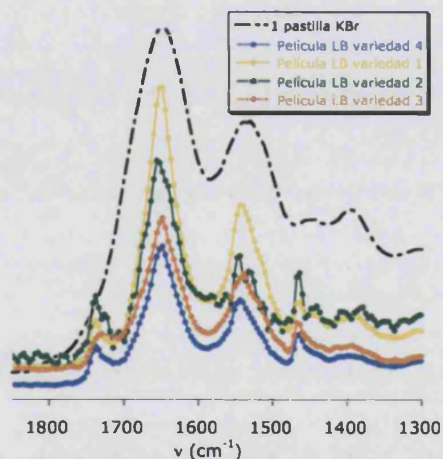


Figura 2.2.6. IR de la ferritina natural 1 y las películas LB de las variedades 1, 2, 3 y 4 con 19 monocapas sobre un sustrato de CaF_2 .

Estas bandas son más estrechas y están ligeramente desplazadas en la película LB en comparación con el espectro de ferritina en pastilla de KBr. Este efecto se observa también en otras películas LB de aniones inorgánicos y se puede explicar por la particular organización de las

moléculas en el interior de películas LB y a la presencia de moléculas anfífilas cargadas positivamente³⁴.

2.2.2.6.- Espectroscopia ultravioleta-visible

El espectro de absorción de UV-Vis de las películas LB de los 4 derivados de ferritina en sustratos de cuarzo presenta la típica banda de absorción centrada por debajo de 500 nm que corresponde al núcleo de ferritina y un hombro alrededor de 280 nm, característico de la cápsula polipeptídica de la apoferritina.

La absorbancia a una longitud de onda determinada aumenta linealmente con el número de monocapas para películas LB de 1. Esto nos indica que estas películas LB se transfieren de forma regular (Figura 2.2.7). Suponiendo que las moléculas de ferritina presentan una distribución isotrópica en el interior de las películas LB, se puede estimar a partir de la absorbancia a 420 nm, el número de moléculas de 1 atrapadas en el interior de la película LB. Podemos estimar una concentración de $4 \pm 2 \cdot 10^{-13}$ mol / cm² por monocapa para películas LB de 1 con 20, 25 y 30 monocapas. La inversa de este valor nos da el área por molécula de ferritina. Obtenemos un área por molécula media de 30000 ± 5000 Å² que es mayor que la sección eficaz ocupada por la ferritina (11300 Å² suponiendo tamaño esférico y un diámetro de 120 Å). Este resultado nos indica que el número de moléculas de ferritina no es suficiente para formar una monocapa continua. Este resultado es coherente con los resultados de BAM que muestran que la mezcla SME / DODA con la ferritina absorbida en la interfase aire-agua no cubre completamente la superficie. Este mismo efecto es observado cuando transferimos la monocapa de Langmuir sobre un sustrato sólido. Esto se ve también confirmado en los resultados de AFM y de las propiedades magnéticas que explicaremos en los siguientes apartados.

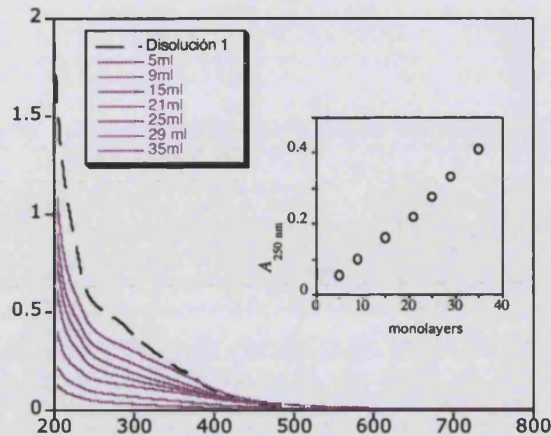


Figura 2.2.7. Espectro UV-visible de la película LB de 1 con 5, 9, 15, 21, 25, 29 y 35 monocapas en un sustrato de cuarzo y de la disolución 1. Variación de la absorbancia a 250 nm frente al número de monocapas.

2.2.2.7.- Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

Las imágenes de TEM de una película LB de ferritina de 1 monocapa depositada sobre una rejilla de Cu, nos permite tener una imagen directa de la distribución de la ferritina en la película LB. Como observamos en la figura 2.2.8, las moléculas de ferritina están distribuidas por toda la superficie pero no llegan a formar una monocapa completa porque hay bastante espacio libre entre ellas de acuerdo con el cálculo hecho a partir de los espectros de absorción en el apartado 2.2.2.6.

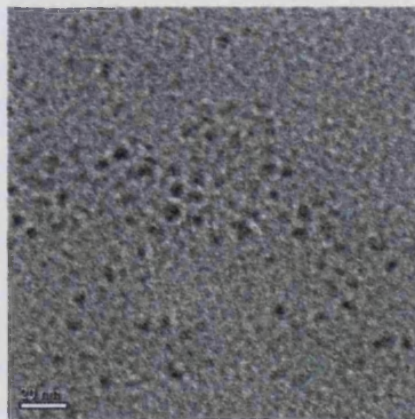


Figura 2.2.8. Imagen de TEM de la variedad 3 con SME / DODA en proporción 6:1 en las que se ha depositado 1 monocapa sobre una rejilla de Cu con capas de carbón activo.

2.2.2.8.- Microscopia de fuerza atómica (AFM)

Las películas LB se estudiaron mediante AFM con objeto de estudiar su morfología y determinar su espesor.

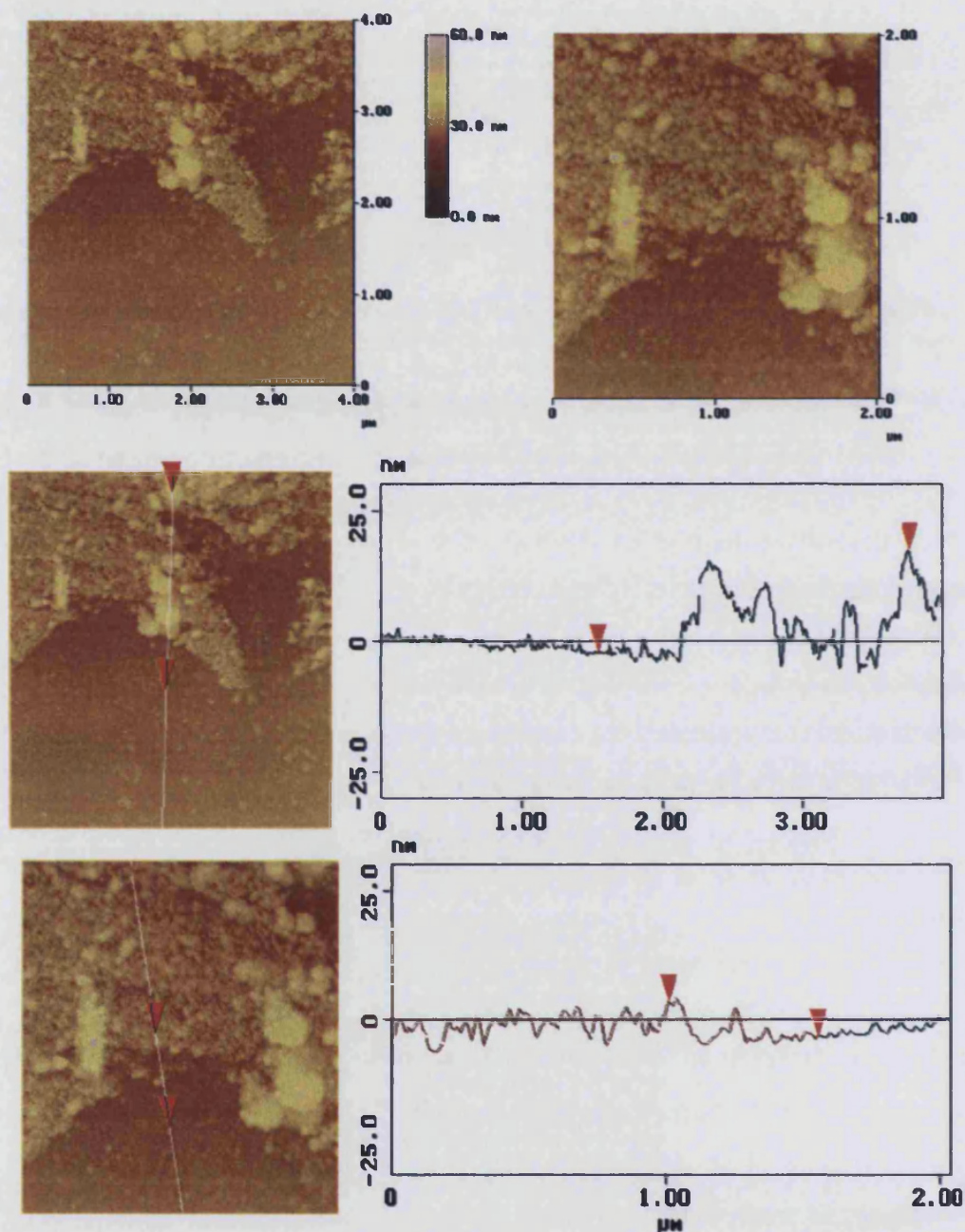


Figura 2.2.9. Imágenes de AFM sobre una multicapa (11 monocapas) de SME / DODA en relación 6:1, preparada previamente en la interfase aire-agua en presencia de ferritina (0.01 mg / ml) en la subfase, y transferida sobre vidrio. Las medidas mostradas se han realizado sobre una región central del soporte.

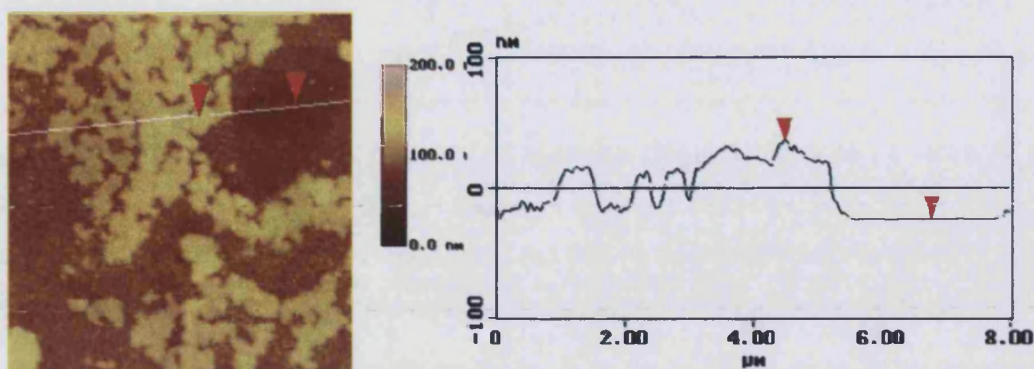


Figura 2.2.10. Imagen de AFM sobre una multicapa (19 monocapas) de SME / DODA en relación 6:1, preparada previamente en la interfase aire-agua en presencia de ferritina (0.01 mg / ml) en la subfase, y transferida sobre vidrio. Las medidas mostradas se han realizado sobre la región del menisco.

Las Figuras 2.2.9 y 2.2.10 muestran las imágenes recogidas sobre dos multicapas (de 11 y 19 capas, respectivamente) de película LB de 3. Asimismo, estas figuras muestran algunos perfiles de espesores de algunas regiones analizadas. Hay que indicar que las imágenes de la Figura 2.2.9 fueron tomadas sobre una región central del sustrato modificado con las multicapas, mientras que aquellas de la Figura 2.2.10 se hicieron en la zona en la que se acaba la película LB y empieza el sustrato vacío para intentar determinar la altura total (zona del menisco).

Como puede apreciarse en ambas figuras, la transferencia de las monocapas no fue regular a lo largo de todo el soporte, sino que durante dicho proceso de inmovilización parece haberse formado tres regiones con diferente espesor. Así, en la figura 2.2.9 se pueden apreciar diferencias de altura de hasta 20 nm. Dichas diferencias pueden deberse a la mayor presencia de ferritina en algunos dominios (regiones más altas) o bien a monocapas de SME / DODA (≈ 2 nm) que durante el proceso de transferencia han perdido la proteína que retenían en la interfase aire-agua. Por otra parte, esta morfología irregular coincide con lo observado en la monocapa en la interfase aire-agua a altas presiones superficiales (ver Figura 2.2.4b).

Si bien estos datos nos permiten realizar una valoración cualitativa de la organización de la película durante el proceso de transferencia, no podemos conocer el espesor total de la multicapa si no tenemos como referencia la zona correspondiente al soporte limpio. Esas valoraciones han podido hacerse a partir de las imágenes de la figura 2.2.10 en la zona del menisco, donde se consiguió zonas de vidrio limpio (regiones más oscuras). De esta forma, se obtuvieron tres regiones de 62-72 nm, 40-42 nm y 6-9 nm. Teóricamente, para esta multicapa de ~ 19 capas, si el proceso de

transferencia hubiese resultado regular se esperarían zonas de unos 266 nm ($d_{\text{ferritina}} = 12$ nm y $d_{\text{SME}} / \text{DODA} \approx 2$ nm) donde la película mixta retuviese a la proteína, y ~ 38 nm en ausencia de la ferritina. De esta forma, podemos concluir que si bien ha habido retención de la ferritina durante el proceso de transferencia, ésta no ha sido uniforme a lo largo del mismo, de ahí que sólo se consigan dominios con un 25 % de ferritina respecto a lo esperado. Por otra parte, las regiones intermedias de unos 40-42 nm concuerdan bastante bien con lo esperado para multicapas de SME/ DODA en ausencia de proteína. Por último, hay que indicar la detección de zonas con tan sólo 3 o 4 capas de SME / DODA, posiblemente debidas a imperfecciones del propio sustrato.

2.2.2.9.- Propiedades magnéticas

El núcleo de óxido de hierro de la ferritina es antiferromagnético por debajo de 140 K pero presenta un momento magnético neto debido a espines no compensados situados sobretodo en la superficie del núcleo. Se ha demostrado que la ferritina se comporta como un superparamagneto por encima de 20 K^{33,35,36}. Por debajo de esta temperatura, las partículas superparamagnéticas de ferritina no poseen suficiente energía térmica para atravesar la barrera magnética anisotrópica y los momentos magnéticos se bloquean. Debido a esto aparecen picos de la susceptibilidad AC dependientes de la frecuencia y un marcado ciclo de histéresis de magnetización por debajo de 15 K. Otra característica de la ferritina es la variación de la susceptibilidad con la temperatura enfriando a campo nulo (ZFC) y en presencia de campo (FC). Las medidas de susceptibilidad representan principalmente la respuesta de los espines no compensados. Por encima de la temperatura de bloqueo (T_B) las curvas de susceptibilidad ZFC y FC se superponen y siguen la ley de Curie-Weiss. Por debajo de T_B , la curva de ZFC presenta un máximo ancho que indica la existencia de una distribución amplia de la barrera de energía mientras que la curva de FC aumenta de forma continua. La posición del máximo de la curva ZFC es proporcional a la T_B .

Propiedades magnéticas de los cuatro derivados de ferritina.

Como el método de preparación de los cuatro derivados de ferritina utilizados por nosotros para preparar las películas LB es nuevo, ha sido necesario realizar su caracterización magnética. Hay que tener en cuenta además que a los derivados de ferritina con contenido variable de Fe preparados por un método similar al nuestro por R. B. Frankel y col. no se les realizó medidas magnéticas y fueron caracterizados mediante espectroscopia Mössbauer²⁹.

El efecto de las cantidades de hierro del núcleo de la ferritina en las medidas magnéticas si que ha sido estudiado previamente en las muestras de ferritina reconstituidas preparadas por Mann y col.^{28,33}. Estos autores obtuvieron que la temperatura del máximo de la susceptibilidad ZFC decrece al disminuir el tamaño de las nanopartículas del núcleo de la ferritina y encontraron una relación lineal entre estos dos valores. Por tanto, como paso previo, hemos medido las propiedades magnéticas de disoluciones evaporadas de los cuatro derivados de ferritina utilizados para preparar las películas LB. En los cuatro casos se obtiene un comportamiento superparamagnético similar al descrito en la bibliografía³⁴. Así en los derivados 1, 2, 3 y 4 aparece un máximo en la curva de la susceptibilidad de ZFC mientras que las curvas de ZFC y de FC se superponen por encima de 30 K. Los máximos de las curvas de la susceptibilidad de ZFC se desplazan hacia una temperatura más baja conforme disminuye la cantidad de átomos de Fe. Así, los máximos de las curvas de ZFC de 1, 2, 3 y 4 aparecen en 14.6, 14.0, 12.2 y 11.5 K respectivamente (Figura 2.2.11).

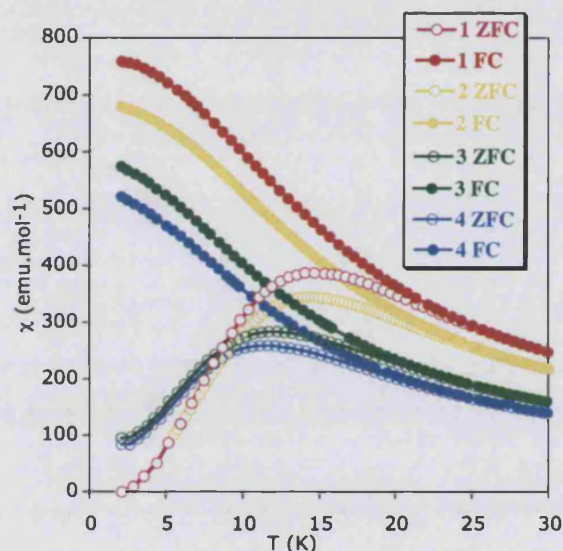


Figura 2.2.11. Curvas de la susceptibilidad (ZFC) y (FC) frente a la temperatura a 50 G de las muestras evaporadas 1, 2, 3 y 4.

Si comparamos estas temperaturas con las observadas para los derivados de ferritina reconstituidos artificialmente con cantidades de Fe similares preparadas por S. Mann y col. vemos que presentan un comportamiento parecido²⁸. Al representar la susceptibilidad AC a distintas frecuencias de las variedades 1, 2, 3, 4 frente a la temperatura, aparecen picos por debajo de 30 K con un máximo entre 10 y 15 K (Figura 2.2.12).

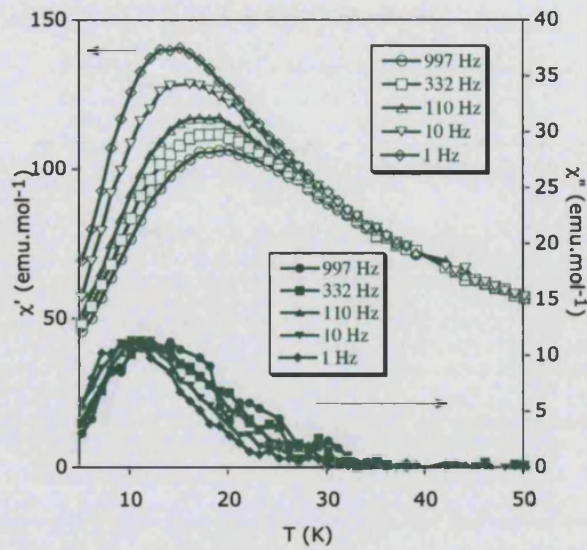


Figura 2.2.12. Representación de la susceptibilidad AC frente a la temperatura para el derivado 3 en fase (χ') y fuera de fase (χ'').

El cambio del máximo de χ' y χ'' sigue una buena aproximación de la ley de Néel-Arrhenius ($\ln(1/f) = \ln(\tau_0) + E_a/(k_B T)$) donde f mide la frecuencia, τ_0 , el tiempo de relajación y E_a la energía de activación. A partir del ajuste de esta ecuación se pueden calcular los valores de las energías efectivas para E_a' y E_a'' y el tiempo de relajación que (τ_0) ($E_a'/k_B = 360$ K, $E_a''/k_B = 250$ y $t_0 = 9 \times 10^{-12}$ s). Estos valores son del mismo orden de magnitud que los de la ferritina³⁴⁻³⁷. Debemos señalar que la E_a' o la E_a'' no son iguales a la barrera media de la energía de la muestra puesto que pueden depender de la anchura de la distribución del tamaño de las nanopartículas³⁵.

Por otra parte, se obtiene un marcado ciclo de histéresis de magnetización con campos coercitivos de 2500, 2700, 2400 y 2200 G a 2 K para las variedades 1, 2, 3 y 4 respectivamente (Figura 2.2.13). Este ciclo de histéresis es similar al encontrado en otros derivados de la ferritina y es el característico de los compuestos antiferromagnéticos, muy diferente al de los compuestos ferro o ferrimagnéticos. El ciclo de histéresis permanece abierto hasta campos mucho más altos (alrededor de 20000 G). Además, la saturación no se alcanza a campos altos debido a la contribución antiferromagnética que aumenta linealmente con el campo²⁷.

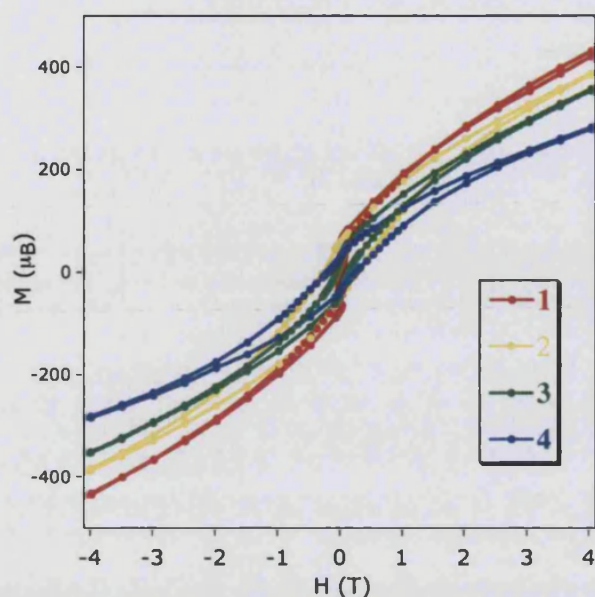


Figura 2.2.13. Ciclo de histéresis a 2 K de las muestras evaporadas de 1, 2, 3 y 4 .

2.2.2.10.- Propiedades magnéticas de las películas LB

Se han medido las propiedades magnéticas de películas LB de los cuatro derivados de ferritina con 80 monocapas depositadas sobre un sustrato de mylar diamagnético. Para completar la caracterización magnética de la película LB de la variedad 3 se depositaron 390 monocapas sobre el sustrato de mylar. En general las propiedades magnéticas en las películas LB son similares a las propiedades magnéticas medidas en disolución o en las muestras en polvo de ferritina. Nosotros empezamos la discusión de las propiedades magnéticas de la película LB de la variedad 3 con 390 monocapas porque es sobre la que se ha realizado una caracterización magnética más completa. La variación con la temperatura de la susceptibilidad magnética de esta película LB es muy similar a las medidas en polvo (Figura 2.2.14).

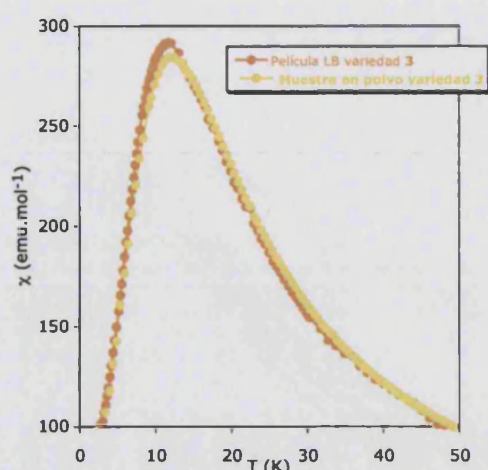


Figura 2.2.14. Representación de la susceptibilidad (ZFC) frente a la temperatura de la película LB de 3 con 390 monocapas depositado sobre mylar y de la variedad 3 medido en polvo a 50 G.

La curva ZFC presenta un máximo de susceptibilidad a 11 K y las curvas ZFC y FC se superponen por encima de 22 K (Figura 2.2.15). Esto muestra claramente que las moléculas de ferritina están presentes en el interior de la película LB. Aunque no se detecta la señal de susceptibilidad AC se obtiene un amplio ciclo de histéresis de magnetización con un campo coercitivo de 2300 G (Figura 2.2.16).

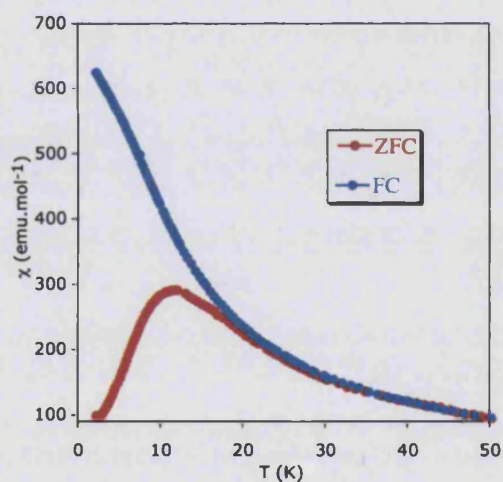


Figura 2.2.15. Curvas de ZFC y FC para la variedad de la película LB de 3.

Una posible explicación de la ausencia de la señal de susceptibilidad AC es que es demasiado débil para la sensibilidad del magnetómetro SQUID. La forma del ciclo de histéresis de magnetización y el campo coercitivo (2300 G) son muy similares a los obtenidos para las medidas en polvo.

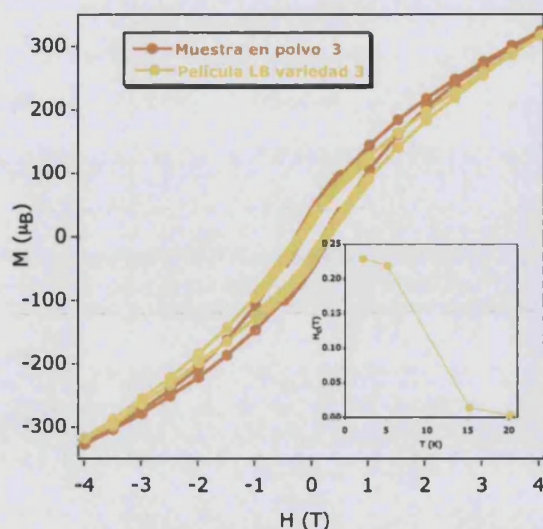


Figura 2.2.16. Ciclo de histéresis a 2 K de la muestra evaporada **3** (naranja) y de la película LB de **3** (amarillo) con 390 monocapas depositadas sobre un sustrato de mylar. En el interior: dependencia de la temperatura con el campo coercitivo de la película de la variedad **3** con 390 monocapas.

Hemos observado que el campo coercitivo disminuye al aumentar la temperatura. A 5 K el campo coercitivo ($H_c = 2200$ G) es muy similar al encontrado a 2 K ($H_c = 2300$ G) mientras que a 15 K disminuye notablemente ($H_c = 150$ G) y a 20 K ($H_c = 40$ G) prácticamente desaparece.

Hemos calculado el número de moléculas de ferritina atrapadas en el interior de la película LB de **3** por comparación con las muestras en polvo. Comparando los datos de las medidas de susceptibilidad y de magnetización obtenemos los mismos resultados, es decir, $4 \cdot 10^{-10}$ moles de ferritina dentro de la película LB de la variedad **3**. Como el área del sustrato es de 1 cm^2 y el número de monocapas (390) es conocido, resulta sencillo estimar la densidad de las moléculas de ferritina dentro de la monocapa y el área media por molécula de ferritina presente en la película LB. Obtenemos un área media de 30000 \AA^2 que es similar a la obtenida a partir de las medidas de absorbancia. Este resultado es mayor que el área media de la ferritina natural (11300 \AA^2). Por tanto, este resultado confirma que el número de moléculas atrapadas en el interior de la película LB no es suficiente para formar una monocapa homogénea como demuestra también las medidas de AFM.

Las películas de 80 monocapas de los otros derivados de la ferritina presentan el mismo comportamiento. Todos ellos presentan un marcado ciclo de histéresis de magnetización con campos coercitivos que decrecen con el número de átomos de hierro. Las películas LB de **1**, **2**, **3**, y **4**, presentan campos coercitivos de 3400, 2400, 2300 y 900 G respectivamente. Estos campos

coercitivos de las películas LB de los derivados de ferritina 1, 2, 3 y 4 son del mismo orden de magnitud que los encontrados en las medidas en polvo (Figura 2.2.17).

Las propiedades magnéticas de estos derivados de la ferritina son muy similares a las observadas para las muestras evaporadas. Esto se puede explicar por el buen aislamiento del núcleo magnético de la ferritina debido a las paredes diamagnéticas de la apoferritina que anula la posible interacción magnética entre distintas moléculas de ferritina.

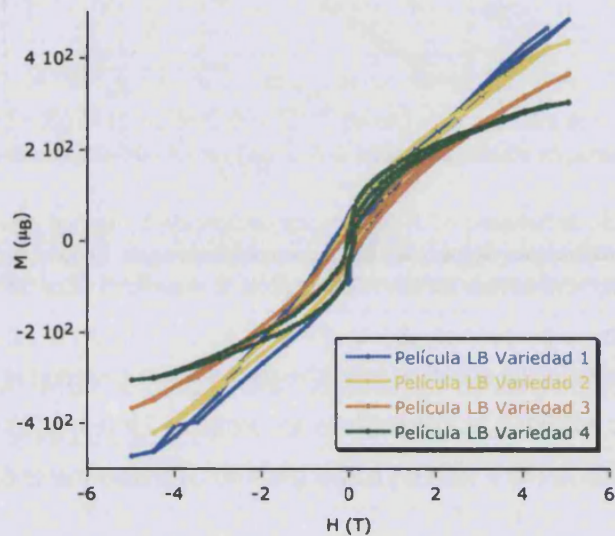


Figura 2.2.17. Ciclo de histéresis a 2 K de las películas LB de 1, 2, 3 y 4 con 80 monocapas depositadas sobre un sustrato de mylar.

2.2.3.- Conclusiones

1) Hemos demostrado que es posible preparar monocapas de Langmuir y multicapas LB de derivados de ferritina con diferentes contenidos de hierro utilizando como matriz lipídica una mezcla SME / DODA en relación 6:1.

2) Las imágenes de BAM revelan la heterogeneidad de la monocapa mixta en la interfase aire-agua. Pensamos que la ferritina se adsorbe bajo la matriz mixta en las regiones donde la reflectividad es mayor mientras que la región oscura corresponde a la matriz. Las medidas de ángulo elipsométrico de estas zonas de distinta reflectividad de la monocapa mixta confirman esta distribución heterogénea de la proteína bajo la matriz lipídica. La transferencia de la monocapa en diferentes sustratos permite por primera vez la preparación de películas LB de ferritina en multicapas. La espectroscopia de UV-Visible e infrarroja indica que las moléculas de ferritina se han incorporado a la película LB.

3) Las medidas de AFM muestran que la distribución heterogénea de la ferritina en la interfase aire-agua se mantiene cuando ésta se transfiere sobre un sustrato sólido. Las películas LB presentan dominios de diferentes alturas. Los dominios más profundos corresponden a zonas con muy poca cantidad de película debido probablemente a los defectos en el sustrato, los dominios intermedios corresponden a zonas que sólo poseen SME / DODA y los dominios más altos contienen multicapas con ferritina. En éste último caso, la altura es un 25% menor de lo esperado confirmando que no hay un recubrimiento total del sustrato por multicapas de ferritina.

4) Las medidas magnéticas muestran que las propiedades superparamagnéticas de estas moléculas se conservan al organizarlas en la película LB. Éstas muestran un comportamiento similar al observado en las muestras evaporadas debido probablemente al buen aislamiento de los clusters magnéticos.

5) Este es un método general que podría extenderse a otros derivados de la ferritina que contengan diferentes nanopartículas en el núcleo de la misma con propiedades magnéticas, eléctricas u ópticas. En el caso de los derivados de la ferritina usados en este trabajo, el principal interés de este método es que permite la preparación de películas finas con memoria magnética de una forma controlada. El grosor de la monocapa puede ser controlado a escala nanométrica. Así,

hemos podido preparar películas delgadas con un grosor entre 1 y 7 nm. Por otra parte, el uso de los derivados de la ferritina con distinto contenido en hierro ha permitido modular los valores del campo coercitivo de estas películas desde 3400 a 900 G.

6) Este es uno de los pocos ejemplos de películas LB conocidas que presentan memoria magnética. Estas películas LB con memoria magnética han sido preparadas siguiendo una estrategia similar a la que se desarrolló para preparar películas LB de Mn_{12} , es decir, utilizar moléculas que por sí mismas presentan histéresis magnética, con lo que se evita la complejidad de formar redes extendidas en la interfase aire-agua. El principal problema asociado a esta propuesta molecular es que las temperaturas de bloqueo son todavía muy bajas. Hemos demostrado que el uso de la ferritina abre una posibilidad para aumentar la temperatura de bloqueo desde 5 K (en las películas de Mn_{12}) hasta 15 K. Además se pueden esperar un aumento de estos valores en el futuro jugando con la posibilidad de reemplazar el óxido de hierro antiferromagnético del núcleo de la ferritina natural por otras nanopartículas con interacciones ferromagnéticas (por ejemplo, nanopartículas de azules de prusia, o de metales ferromagnéticos como el cobalto). Actualmente estamos explorando esta posibilidad.

7) El procesado de la ferritina en estas películas finas transparentes es muy interesante para la irradiación con luz. Una correcta elección de las nanopartículas del interior de la ferritina nos permitiría preparar películas LB en las que las propiedades magnéticas pueden ser moduladas por la luz.

8) La limitación de nuestro método es que no se consigue una distribución homogénea de ferritina. En el siguiente apartado de ésta tesis se demuestra que con otras moléculas anfífilicas es posible obtener películas LB de ferritina más homogéneas.

2.2.4.- Método experimental

Los derivados saturado **1** y no saturado **3** de ferritina provienen del bazo de caballo. Se obtienen de la casa comercial Sigma y se dializan con agua varias veces usando un Espectro / Por Float-A-Lyzer con un peso molecular límite (MWCO) de 300000 Da. Los derivados **2** y **4** se obtuvieron por reducción parcial de **1** y **3** con ácido tioglicólico (0.1 ml, 0.1 M / acetato de rodio (pH = 4.5)) en presencia de biperidina. Después de una hora se les sometió a un proceso de dialización exhaustivo. Mediante el análisis de absorción atómica de las muestras de ferritina **1, 2, 3** y **4** obtenemos una concentración de hierro de 0.24, 0.17, 0.12 y 0.07 M respectivamente. La concentración de apoferritina en **1, 2, 3** y **4** fue determinada en las muestras completamente demetalada mediante el micrométodo de Lowry de proteína (diagnóstico Sigma) y confirmado por la absorbancia a 280 nm por UV-visible ($\epsilon^{280} = 46800 \text{ M}^{-1}$). Los valores obtenidos son $5.69 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ para los derivados **1** y **2** y $5.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ para los derivados **3** y **4**. Las concentraciones de hierro y apoferritina obtenidas de esta forma son 4220, 3062, 2200 y 1200 átomos de hierro para las variedades **1, 2, 3** y **4** respectivamente.

Para la obtención de la película LB hemos utilizado una disolución de SME / DODA en CHCl_3 como matriz lipídica en relación 6:1. Una cantidad estequiométricamente calculada de esta disolución es dispersada en una subfase acuosa que contiene 0.01 mg / ml de ferritina a pH 5.7 y 21°C , y el disolvente (CHCl_3) se deja evaporar durante 10 minutos. Una vez transcurrido este tiempo iniciamos el proceso de compresión. La monocapa de Langmuir se lleva hasta una presión de 35 mN / m. Se obtiene una película de tipo Y con índice de transferencia próximo a la unidad utilizando el método de deposición vertical. Después de cada ciclo de inmersión-emersión el sustrato se seca durante 2 minutos con una corriente de aire. Las películas se transfieren sobre sustratos de CaF_2 para espectroscopia infrarroja, sustratos de cuarzo para espectroscopia UV-Visible, sustratos de vidrio para medidas de AFM y sobre sustratos de mylar para las medidas magnéticas.

Los experimentos de LB se realizan en un aparato KSV3000 para las muestras preparadas para la espectroscopia infrarroja, ultravioleta visible y propiedades magnéticas. Para el estudio de las isothermas de compresión de la monocapa de Langmuir hemos utilizado un aparato NIMA 611D (Nima technology, Coventry, England) provisto de un sistema dinamométrico del tipo Wilhelmy que usa una tira de papel de filtro para conseguir un buen mojado y una barrera móvil. La superficie total es aproximadamente 505 cm^2 . La velocidad de compresión es de $10\text{-}20 \text{ \AA}^2 \text{ molécula}^{-1} \text{ min}^{-1}$, lo cual

facilita la medida de la isoterma presión superficial-área (π -A). Las muestras utilizadas para las medidas de AFM se prepararon en esta cubeta. Para dichas experiencias hemos utilizado agua ultrapura con una resistividad de 18 M Ω cm. Los espectros de infrarrojo se realizan en un espectrofotómetro FTIR 320 Nicolet.

Las imágenes de microscopía de ángulo Brewster (BAM) se recogieron en un (I-Elli2000 suministrado por NFT, Nanofilm Technologie, Göttingen, Germany) con una resolución lateral de 1 μ m. El procedimiento de procesado de imágenes incluye una corrección geométrica de la imagen, así como una operación de filtrado para reducir las interferencias de ruido y de contorno. Además el brillo de cada imagen se escaló para mejorar el contraste. El tamaño de las imágenes es de 430 μ m de ancho. El microscopio y la cubeta están situadas sobre una mesa antivibraciones (anti-vibration system MOD-2 S, Halcyonics, Göttingen, Germany) en una habitación limpia de clase 100. Estas experiencias fueron realizadas por la Dra. María Teresa Martín y la Dra. Marta Pérez de la Universidad de Córdoba.

Las medidas de elipsometría se han realizado en un Elipsómetro de Imagen I-Elli2000 de *Nanofilm* (Göttingen, Alemania) que funciona en configuración PCSA (elipsometría de anulación). El dispositivo está acoplado al BAM y se compone de un láser verde (Nd:YAG, 50 mW, 532 nm). La precisión del aparato es 0.02° en $\Delta\delta$. El ángulo de incidencia para medidas en la interfase aire-agua fue $\phi = 50^\circ$. Los ángulos elipsométricos se midieron en diferentes regiones de interés (ROI) con un tamaño mínimo de aproximadamente 20 μ m, evitando así defectos estructurales existentes dentro del área superficial iluminada por el láser.

Para el estudio de AFM hemos utilizado un Nanoscope IIIa Multimode scanning probe microscope, equipado con un escáner tipo "J" (digital instruments, Santa Barbara, CA). En primer lugar el microscopio se calibró usando una muestra patrón de superficie cuadrada de 10x10 μ m² y 180 nm de profundidad. Las imágenes se obtuvieron a temperatura y humedad ambiental. El método utilizado para estas medidas es el método de contacto, usando un brazo *cantilever* de 125 μ m de longitud, a una frecuencia de 300 kHz y con una constante de elasticidad de 40 mN / m. Generalmente utilizamos un voltaje con un valor cuadrático medio de aproximadamente 2-2.5 V y ajustamos el voltaje *set-point* para obtener una imagen con calidad óptima, el cual es de aproximadamente 0.5-1 V menor que el voltaje cuadrático medio. Los datos de altura y fase se recogieron con una velocidad de barrido de 0.5-1 Hz y se almacenaron en un formato de 256- x 256- ó 512- x 512-píxeles. Las imágenes se procesaron usando una versión 4.20 del programa

Nanoscope. Las únicas correcciones que se realizaron para las imágenes utilizadas para determinar alturas fueron un aplanamiento de orden cero. Para cada imagen la altura fue analizada en al menos tres regiones diferentes de la estructura que se analizó. Para obtener una buena calidad de imagen que permitiera analizar distintos aspectos de la superficie (y por lo tanto para usar en imágenes), se utilizó un aplanamiento de orden uno. Los otros ajustes que se realizaron fueron el del rango de alturas de la imagen y el contraste de color para mejorar la apariencia de los detalles estructurales. Estas medidas fueron realizadas por el Dr. Rafael Madueño de la Universidad de Córdoba.

Las medidas de TEM fueron realizadas en la Universidad de Granada. Las imágenes de TEM han sido realizado con un equipo Philips CM-20 HR que trabaja a 200 KeV.

Los espectros de UV-Visible se midieron con Shimadzu UV-2401PC. Las medidas magnéticas se efectúan con el magnetómetro Quantum Design MPMS-XL SQUID. Para estas últimas medidas se depositan 80 o 390 monocapas en un sustrato de mylar de medidas 0.075 x 5 x 15 mm.

Bibliografía

- 1 Rodríguez-Méndez, M.L.; *III Escuela Nacional de Materiales Moleculares*. Jaca **1997**.
- 2 a)Tieke, B.; *Adv. Mat.* **1999**, 2, 222; (b)Tieke, B.; *Adv. Mat.* **1991**, 3, 532.
3. a)Gu, C., Sun, L., Zhang, T., Li, T.; *Thin Solids Films* **1996**, 285-285, 863; (b) Lloyd, J.P., Pearson, C., Petty, M.C.; *Thin Solids Films* **1988**, 160, 431.
- 4 Reichert, W.M., Bruckner, C.J., Joseph, J.; *Thin Solids Films* **1987**, 152, 345.
- 5 a)Lukas, B., Lovett, D.R., Silver, J.; *Thin Solids Films* **1992**, 210-211, 213; b) Petty, M., Lovett, D.R., Townsed, P., O'Connors, J.M., Silver, J.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1989**, 22, 1604.
- 6 Pomerantz, M., Pollak, R. A.; *Chem. Phys. Lett* **1975**, 31, 602.
- 7 Pomerantz, M.; *Soild State Commun.* **1978**, 27, 1413.
- 8 Pomerantz, M.; *Surf. Sci* **1984**, 142, 556.
- 9 Pomerantz, M.; *In NATO ASI series-Phase Transitions in Surface films*; Dash, J. G., Ruvalds, J., Eds.; Plenum Press: New York, **1980**, pp 317-346.
- 10 Seip, C.T., Granroth, G.E., Meisel, M.W., Talham, D.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7084.
- 11 Culp, J. T., Park, J.H, Stratakis, D, Meisel, M.W, Talham, D.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10083.
- 12 a) Seip, CT., Byrd, H., Talham, D.R.; *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3479; b) Petruska, M.A., Fanucci, G.E., Talham, D.R.; *Chem. Mater.* **1998**, 10, 177.
- 13 Petruska, M.A., Talham, D.R.; *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3672.
- 14 Culp, J.T., Park, J.H., Meisel, M.W., Talham, D.R.; *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2842.
- 15 Park, J.H., Culp, J.T., Hall, D.W., Meisel, M.W., Talham, D.R.; *Physica B: Condens. Matter* **2003**, 329, 1152.
- 16 .Sessoli, R., Tsai, H.L., Schake, A.R., Wang, S.Y., Vincent, J.B., Folting, K., Gatteschi, D., Christou, G., Hendrickson, D.N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1804.
- 17 Clemente-León, M., Mingotaud, C., Agricole, B., Gómez-García, C.J., Coronado, E., Delhaès, P.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37** **1998**, 2842.
- 18 Harrison, P.M., Andrews, S.C., Artymuik, P.J., Ford, G.C., Guest, J.R., Hirzmann, J., Lawson, D.M., Livingstone, J.C., Smith, J.M.A., Treffery, A., Yewdall, S.J.; *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, 36, 449.
- 19 Martin, T.D., Monheit, S.A., Niichel, R.J., Peterson, S.C., Campbell, C.H., Zapien, D.C.; *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 420, 279.
- 20 a)Cherry, R.J., Bjornsen, A.J., Zapien, D.C.; *Langmuir* **1998**, 14, 1971; b) Pyon, M.S., Cherry, R.J., Bjornsen, A.J., Zapien, D.C.; *Langmuir* **1999**, 15, 7040; c) Martin, K.C., Villano, S.M., McCurdy, P.R., Zapien, D.C.; *Langmuir* **2003**, 19, 5808.

- 21 Tominaga, M., Ohira, A., Yamaguchi, Y., Kunitake, M.; *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 566, 323.
- 22 Yoshinobu, T., Suzuki, J., Kurooka, H., Moon, W.C., Iwasaki, H.; *Electrochimica Acta* **2003**, 48, 3131.
- 23 Kobayashi, K., Ishii, N., Sasabe, H., Knoll, W.; *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2001**, 65, 176.
- 24 Johnson, C.A., Yuan, Y., Lenhoff, A.M.; *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 223, 261.
- 25 Britt, D. W., Möbius, D., Hlady, V.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 4594.
- 26 Beissenhertz, M.K., Scheller, F.W., Stöcklein, W.F.M., Kurth, D.G., Möhwal, H., Lisdat, F.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4357.
- 27 Soriano-Portillo, A., Clemente-León, M., Gómez-García, C.J., Coronado, E., Gálvez, N., Colacio, E., Domínguez-Vera, J.M.; *Synth. Met.* **2005**, 148, 7.
- 28 Clemente-León, M., Soriano-Portillo, A., Gómez-García, C.J., Coronado, E., Gálvez, N., Colacio, E., Domínguez-Vera, J.M., Madueño, R., Martín-Romero, M.T.; *Langmuir*, **2006**, 22, 6993.
- 29 Gider, S., Awschalon, D.D., Douglas, T., Mann, S., Chaparala, M.; *Science* **1995**, 268, 77.
- 30 Frankel, R.B., Papaefthymiou, G.C., Watt, G.D.; *Hyperfine Interactions* **1991**, 66, 71.
- 31 Britt, D.W., Goodman, Th., Selle, C.; *Mat.-wiss. u. Werkstoffech.* **2003**, 34, 1133.
- 32 Tronin, A., Shapovalov, V.; *Thin Solid Films* **1998**, 313, 785.
- 33 Chua-anusorn, W., Webb, J.; *J. Inorg. Biochem.* **2000**, 79, 303.
- 34 a) Clemente-León, M., Mingotaud, C., Agricole, B., Gómez-García, C.J., Coronado, E., Delhaes, P.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1114. b) Clemente-León, M., Agricole, B., Mingotaud, C., Gómez-García, C.J., Coronado, E., Delhaes, P.; *Langmuir* **1997**, 13, 2340. c) Clemente-León, M., Coronado, E., Gómez-García, C. J., Mingotaud, C., Delhaes, P., Ravaine, S., Romualdo-Torres, G.; *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3979.
- 35 Kilcoyne, S. H., Cywinski, R.; *J. Magn. Magn. Mat.* **1995**, 140-144, 1466.
- 36 Luis, F., del Barco, E., Hernández, J. M., Remiro, E., Bartolomé, J., Tejada, J.; *J. Phys. Rev. B* **1999**, 59, 11837.
- 37 Allen, P.D., St Pierre, T.G., Chua-anusorn, W., Ström, V., Rao, K.V.; *Biochim. Biophys. Acta* **2000**, 1500, 186.

2.3.- Organización de ferritina utilizando como matriz lipídica SME / Eicosilamina

2.3.1.- Introducción

En este apartado, explicaremos la formación de películas LB de la variedad 3 (comercial) con 2200 átomos de Fe y utilizaremos una matriz lipídica diferente a la del apartado anterior. El objetivo es obtener películas LB de ferritina con una distribución más homogénea de la proteína sobre la superficie que en el caso del SME / DODA y aumentar la densidad de la ferritina. Una posible aplicación de este tipo de películas es la construcción de dispositivos de almacenamiento de información magnética. El uso de la ferritina para este tipo de aplicaciones no es nuevo ya que nanopartículas magnéticas de CoPt encapsuladas en la apoferritina han sido utilizadas con éxito para formar este tipo de dispositivos con técnicas como "spin coating" o "dip coating"^{1,2}. El uso de la técnica de LB para formar este tipo de dispositivos presenta la ventaja frente a otras técnicas de que hay un control mucho más preciso del espesor a nivel molecular. Para poder utilizar la técnica LB para este tipo de aplicaciones es importante mejorar la homogeneidad y la densidad de la ferritina sobre el sustrato y por ello en este apartado, se ha utilizado otra mezcla de surfactante en lugar del SME y el DODA del apartado anterior. En concreto, hemos elegido la Eicosilamina (EA) ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{NH}_2$) (ver Figura 2.1.7), ya que Britt y col.³ demostraron que una monocapa de EA en la interfase aire-agua adsorbe más ferritina que las mezclas SME / DODA.

Sin embargo, los primeros intentos nos han mostrado que no es posible formar una película LB utilizando EA pura en la matriz lipídica, y por ello ha sido necesario realizar mezclas con varias proporciones. Al final la dilución mínima de EA en el SME para formar una película LB tiene una proporción 4:1 de SME / EA.

2.3.2.- Resultados y discusión

2.3.2.1.- Preparación de la monocapa de Langmuir

En este caso como en el apartado anterior la subfase acuosa contiene ferritina con una concentración 0.01mg / mL. Como matriz lipídica hemos utilizado una mezcla SME / EA en proporción 4:1.

2.3.2.2.- Isotermas de compresión

De la misma forma que en el apartado anterior, antes de la transferencia de multicapas en un soporte sólido, se han registrado las isotermas (π -A) de la variedad 3 del SME / EA en la interfase aire-agua. Preparamos como referencia, una monocapa de Langmuir de SME / EA en relación 4:1 sobre una subfase acuosa en ausencia de ferritina. Seguidamente, preparamos las monocapas de Langmuir sobre una subfase acuosa con ferritina con una concentración 0.01 mg / ml. Los resultados se muestran en la Figura 2.3.1.

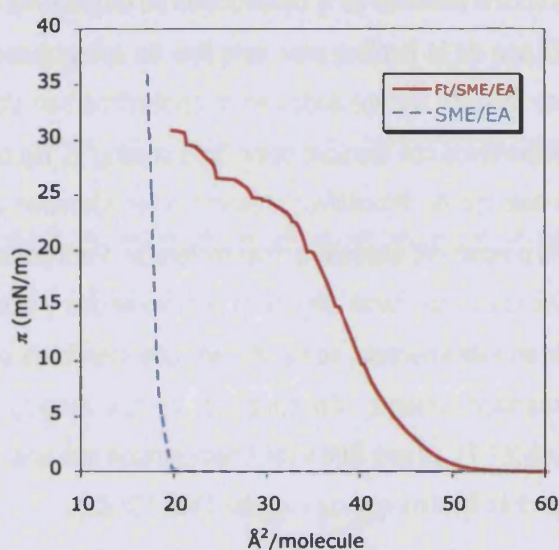


Figura 2.3.1. Isotermas π -A de monocapas preparadas en la interfase aire-agua. SME / EA (4:1) (línea azul) sobre una subfase acuosa en ausencia de ferritina, y sobre una subfase acuosa en presencia del derivado de ferritina 3: 0.01 mg / ml (línea roja).

La presencia de la proteína en la interfase provoca una expansión del área a bajas presiones superficiales. El aumento del área por molécula a cualquier presión superficial es menor que el área de la ferritina ($d = 120 \text{ \AA}$, $A_{\text{ferritina}} \approx 11300 \text{ \AA}^2 / \text{molécula}$), lo cual indica que, como en el caso del apartado anterior, la ferritina no penetra totalmente en la matriz lipídica, si bien, en este caso nos desplazamos a áreas por molécula mayores que utilizando la mezcla SME / EA. Observamos un cambio de pendiente a 10 mN / m en las dos monocapas debido seguramente a una transición de fase y aparece un cambio de pendiente menor a 20 mN / m para la monocapa mixta en presencia de ferritina.

2.3.2.3.- Microscopía de ángulo de Brewster y elipsometría

Para el estudio de la morfología de la monocapa mixta, en ausencia y presencia de ferritina, se utiliza la microscopía de ángulo de Brewster sobre las dos monocapas a distintas presiones superficiales. Las imágenes obtenidas se muestran a continuación (Figura 2.3.2 y 2.3.3).

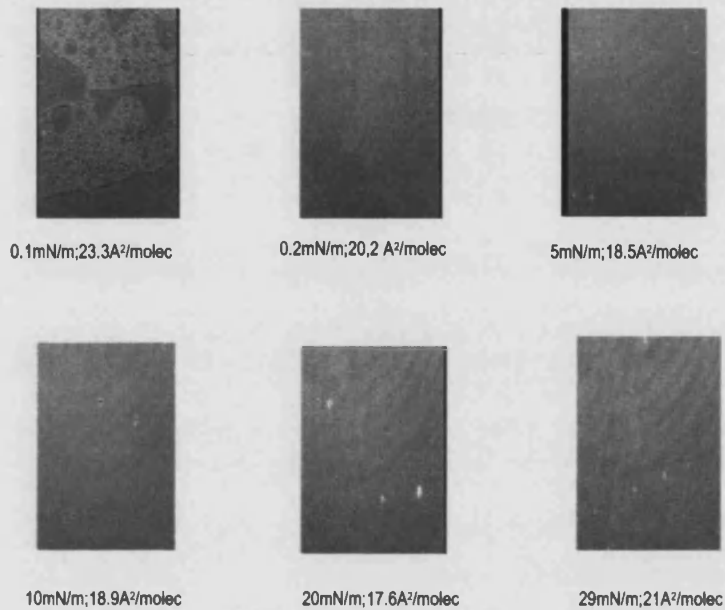


Figura 2.3.2. Imágenes de BAM de una monocapa mixta de SME / EA en relación molar 4:1, sobre la interfase aire-agua. Ancho de imagen: $430 \mu\text{m}$.

En la figura 2.3.2 observamos que para la mezcla 4:1 de SME / EA en agua los cambios bajo presión son los típicos que experimentan las moléculas de lípido. Así, a baja presión superficial, por ejemplo $\pi = 0.1 \text{ mN / m}$, tenemos coexistencia de la fase gas y de fases líquida dispersada. A presiones superiores, los dominios de fase líquida empiezan a fundirse. Así, a 1 mN / m se observa una monocapa homogénea. Cuando aumentamos la presión gradualmente observamos un aumento de la reflectividad en toda la superficie y el inicio de puntos más brillantes que corresponden a la transición de fase hacia el colapso.

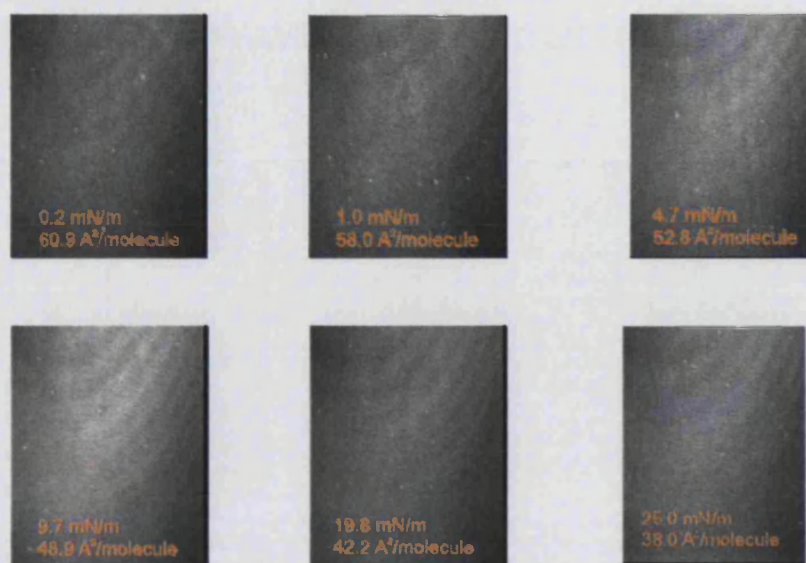


Figura 2.3.3. Imágenes de BAM de una monocapa mixta de SME / EA en relación 4:1 en la interfase aire-agua con una subfase conteniendo ferritina 3 0.01 mg / ml. Ancho de imagen: 430 μm .

En el caso de la monocapa con ferritina en la subfase, las características morfológicas de la película (Figura 2.3.3) son relativamente diferentes. Desde el inicio del proceso de la compresión observamos la formación de una monocapa homogénea. Al aumentar la compresión, se observa un aumento de la reflectividad en toda la superficie. Estos resultados nos permiten asegurar un aumento de la homogeneidad con respecto a la monocapa de SME / DODA.

Además de la microscopía de ángulo Brewster, se han medido los ángulos elipsométricos (Figura 2.3.4). Como la mezcla SME / EA = 4:1 es homogénea cuando pasa de líquido expandido a sólido los ángulos elipsométricos tomados son promedio de toda la imagen. La reflectividades prácticamente son iguales en toda la monocapa.

Los valores de $\Delta\delta$ en presencia de ferritina aumentan con la presión superficial y son mayores que en agua pura aumentando más la diferencia al aumentar la presión superficial. Esta observación corrobora que cuando utilizamos el SME / EA la distribución de ferritina es más homogénea en la monocapa sin presentar zonas con dominios con mayor cantidad de ferritina absorbida, como ocurría con el SME / DODA.

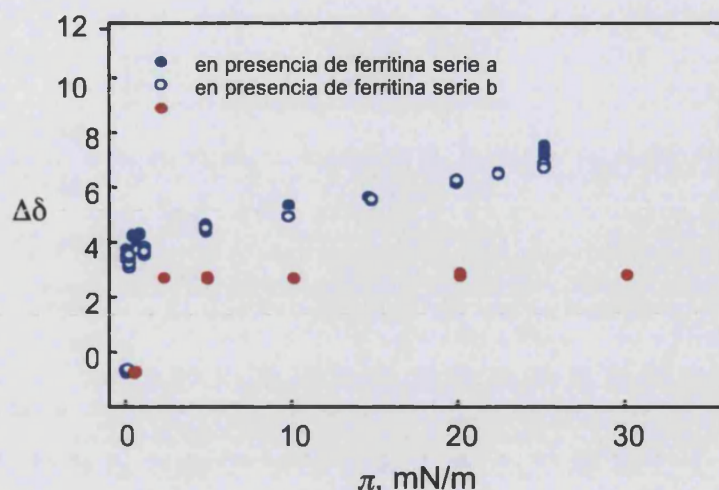


Figura 2.3.4. Variación de los ángulos elipsométricos, $\Delta\delta$ con la presión superficial: en el caso de la matriz SME/ EA en proporción 4:1 en ausencia de ferritina a $\Delta\delta$ (●) y en el caso de la ferritina $\Delta\delta$ (●). Los colores azul con círculos llenos y vacíos y rojo corresponden a dos experiencias distintas.

2.3.2.4.- Preparación de películas LB de ferritina

El siguiente paso en este estudio ha sido la transferencia de las monocapas, en presencia de la ferritina sobre soporte sólido para poder estudiar sus propiedades magnéticas. De igual forma que en el apartado anterior pero utilizando una presión de 30 mN / m hemos transferido multicapas con el método de transferencia vertical. La relación de transferencia en los sucesivos ciclos de inmersión / emersión es del orden de la unidad. La película presenta un color rojo, indicándonos la presencia de ferritina en la película transferida. Mediante medidas de espectroscopia infrarroja y ultravioleta-visible y medidas magnéticas se ha determinado que las moléculas de ferritina han sido transferidas sobre los sustratos al formarse la película y mantienen sus propiedades. Las medidas de TEM y AFM nos han permitido estudiar la estructura de estas películas.

2.3.2.5.- Espectroscopia infrarroja

El espectro de infrarrojo de la película LB se ha llevado a cabo sobre un sustrato de CaF_2 en el que se depositan 30 monocapas. Presenta las bandas a 2916, 2849 y 1466 cm^{-1} asociadas a las vibraciones de las cadenas alquílicas CH_2 del SME y de EA. Además tenemos unas bandas a 1738 cm^{-1} asignadas a la de vibración del $\text{C}=\text{O}$ y bandas intensas asociadas a la ferritina⁴ a 1654 y 1549 cm^{-1} . El espectro IR confirma la presencia de ferritina en las películas LB⁵. Por otra parte, no hay diferencias significativas con respecto al IR de las películas de SME / DODA del apartado anterior (Figura 2.3.5).

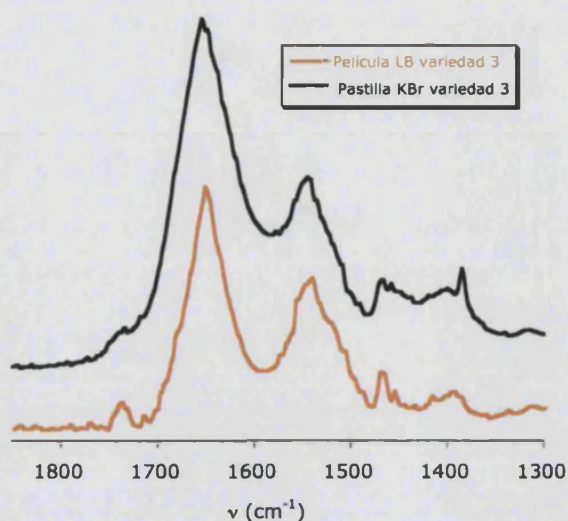


Figura 2.3.5. IR de la ferritina natural y de la película del derivado **3** con 30 monocapas sobre un sustrato de CaF_2 .

2.3.2.6.- Espectroscopia ultravioleta-visible

El espectro de absorción de UV-Vis de la película **3** depositada sobre cuarzo nos muestra la banda de absorción a 500 nm correspondiente al núcleo de la ferritina y el hombro a 280 nm característico de la apoferritina, como vimos en el apartado anterior.

Observamos que la absorbancia aumenta linealmente con el número de monocapas para películas de **3** con distinto número de monocapas y esto nos demuestra una vez más, que la película se transfiere de forma regular (Figura 2.3.6).

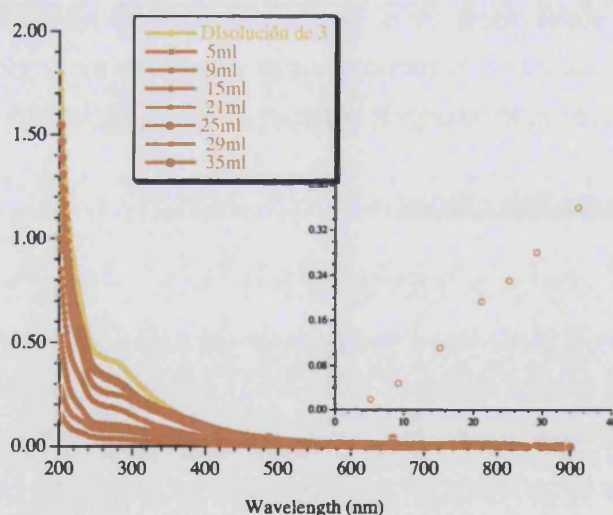


Figura 2.3.6. Espectro UV-Vis de la película LB de **3** con 5, 9, 15, 21, 25, 29 y 35 monocapas en un sustrato de cuarzo y de la disolución **3**. Incremento de la absorbancia de **3** a 250 nm frente al número de monocapas.

Suponiendo que las moléculas de ferritina presentan una distribución isotrópica en el interior de la película LB, podemos estimar a partir de la absorbancia a 420 nm, el número de moléculas de **3** atrapadas en el interior de la película LB. En este caso, el valor de la concentración es de $6 \pm 0.5 \cdot 10^{-13}$ mol / cm² por monocapa. Este valor es superior al obtenido para el caso de la mezcla SME / DODA que es de $4 \cdot 10^{-3}$ mol / cm². Esto nos indica que el uso de la mezcla SME / EA en lugar de SME / DODA produce un aumento en el número de moléculas absorbidas en la película LB. Sin embargo, este aumento no es lo suficientemente grande para formar una monocapa completa de ferritina ya que el valor del área por molécula calculada es de 28500 ± 2000 Å² que es superior a la sección eficaz ocupada por la ferritina (11300 Å² suponiendo tamaño esférico y un diámetro de 120 Å).

2.3.2.7.- Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

Las imágenes de TEM de una película LB de ferritina de una monocapa depositada sobre una rejilla de Cu, nos permite tener una imagen directa de la distribución de la ferritina en la película LB. Como observamos en la figura 2.3.7, las moléculas de ferritina están distribuidas de manera uniforme por toda la superficie pero no llegan a formar una monocapa completa porque hay bastante espacio libre entre ellas de acuerdo con el cálculo hecho a partir de los espectros de absorción en el apartado 2.3.2.5. Sin embargo, la homogeneidad de la película es mayor que la que se observa en las imágenes de TEM de las películas LB de SME / DODA (apartado 2.2.2.7).

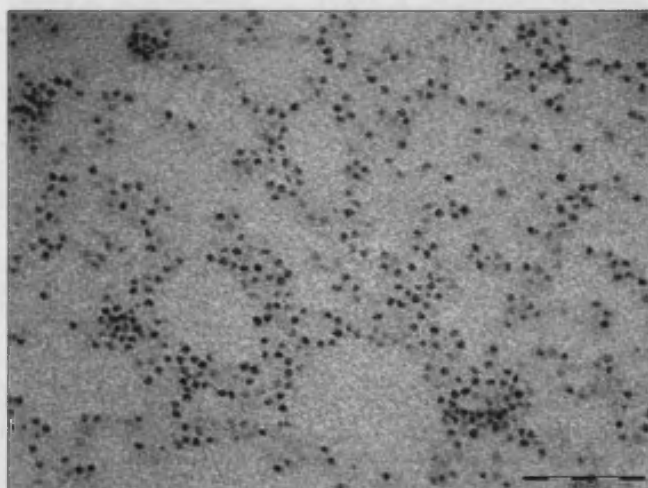


Figura 2.3.7. Imagen de TEM de la variedad **3** con SME/ EA en proporción 4:1 en las que se han depositado 3 monocapas sobre una rejilla de Cu con capas de carbón activo.

2.3.2.8.- Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Se ha realizado el estudio de AFM en la película LB para poder estudiar su morfología y determinar su espesor. Para este estudio, hemos realizado varias experiencias en dos microscopios distintos, el de la Universidad de Sevilla en el que las medidas fueron realizadas por el Dr. Francisco Prieto y el de nuestro instituto en el que las medidas fueron realizadas por el Dr. Diego Repetto.

En una primera aproximación, con el microscopio de Sevilla, realizamos unas medidas sobre un sustrato con 19 monocapas. Observamos una monocapa más homogénea que en el caso del SME / DODA. Del análisis del perfil de la superficie observamos que las mayores diferencias de alturas corresponden a 25 nm que es del orden de dos moléculas de ferritina, pero esta morfología se mantiene en toda la superficie sin llegar a presentar dominios como en el caso del SME / DODA (Figura 2.3.8). Para determinar la altura eliminamos parte de la película en una zona del sustrato de la muestra y obtuvimos un valor de 70 nm de espesor para una muestra con 20 monocapas (Figura 2.3.8 derecha).

Estos valores implican que con la matriz lipídica SME / EA el espesor por monocapa corresponde a un valor de 3.6 nm.

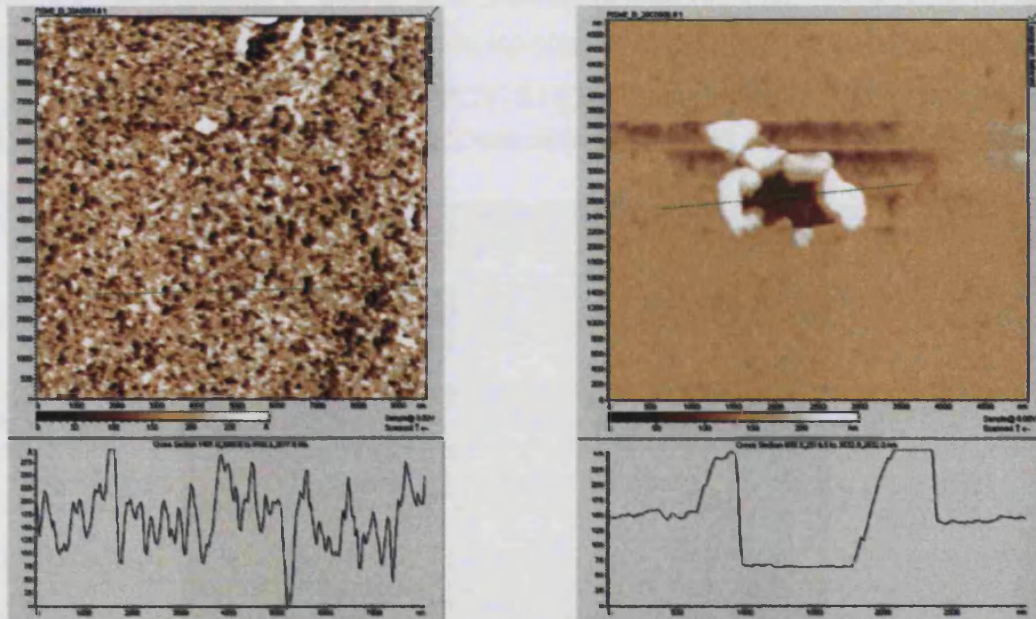


Figura 2.3.8. Imágenes de AFM sobre una multicapa (19 monocapas) de SME / EA en relación 4:1, preparada previamente en la interfase aire-agua en presencia de ferritina (0.01 mg / ml) en la subfase, y transferida sobre vidrio. Las medidas mostradas se han realizado sobre una región central del soporte (derecha) y sobre la misma región pero haciendo un agujero (izquierda).

Para hacer un estudio más preciso de la morfología de las películas LB, realizamos otras medidas de AFM en Valencia. Este estudio se ha realizado en las mismas condiciones experimentales depositando sobre un sustrato de vidrio 3, 9 y 15 monocapas (Figura 2.3.9). En las siguientes figuras se detalla las imágenes de rugosidad y de homogeneidad en 3D y las medidas de los perfiles de la zona central del sustrato.

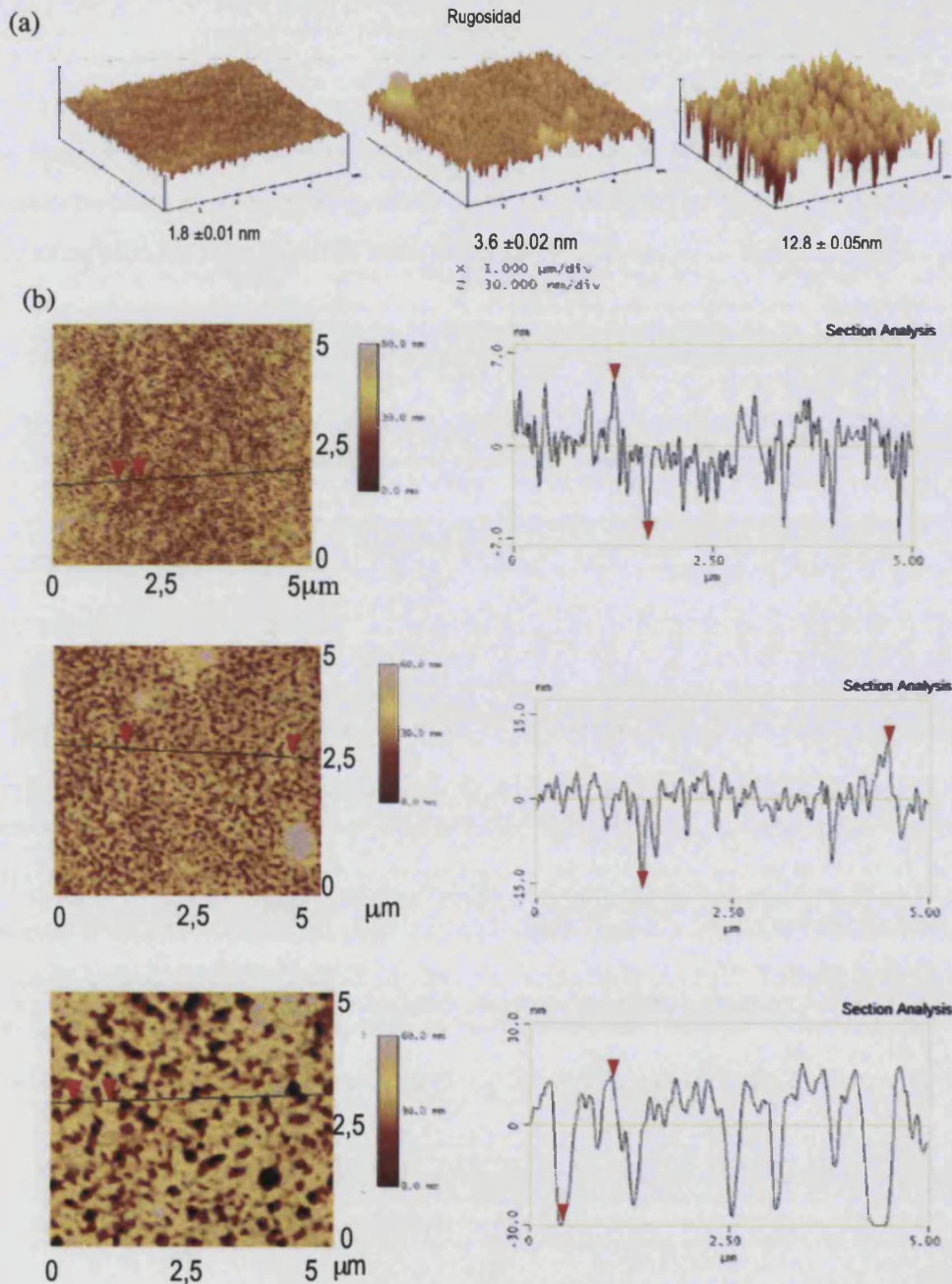


Figura 2.3.9. a) Representación rugosidad 3D de sustratos con 3, 10 y 15 monocapas; b) Representación del perfil para sustratos con 3, 10 y 15 monocapas. Las medidas se han realizado en una región central del soporte.

En la figura 2.3.9.a) tenemos la imagen de los tres sustratos con 3, 9 y 15 monocapas y observamos el aumento de rugosidad cuando aumenta el número de monocapas. Estas imágenes fueron capturadas con una altura de $z = 30$ nm y una superficie de 5×5 μm . En las figuras del perfil 2.3.9.b) observamos que la rugosidad aumenta con el número de monocapas. No ha sido posible, encontrar una zona desnuda del sustrato dónde poder medir el espesor por diferencia de altura.

Para determinar el espesor con un perfilometro, realizamos un corte transversal en la película con ayuda de una cuchilla muy fina y eliminamos en esa zona la muestra. Después se realiza un barrido de la superficie con la punta del perfilometro y a partir de la diferencia de altura entre la zona en la que hemos eliminado la película y las otras zonas alejadas del corte podemos determinar el espesor (Tabla 12).

Número de monocapas	Espesor (nm)	Espesor / bicapa(nm)
11	38	6.9
29	120	8.3
39	186	9.5

Tabla 12. Valores de espesor de 3 muestras con 11, 29 y 39 monocapas para una muestra de SME / EA en relación 4:1 con ferritina de 0,1mg / ml de la variedad 3.

Teóricamente, para una bicapa completa, si el proceso de transferencia hubiese sido regular se esperarían zonas de 16 nm ($d_{\text{ferritina}} = 12$ nm y $d_{\text{SME / EA}} = 4$ nm) en las cuales tendríamos una bicapa de SME / EA y entre ellas una molécula de ferritina. En nuestro caso, el espesor por bicapa encontrado es del orden de 8 nm. Podemos concluir que si bien ha habido retención de la ferritina durante el proceso de transferencia, ésta no ha sido uniforme a lo largo del mismo, de aquí que sólo obtengamos un 40% de ferritina respecto a lo esperado. Esto indica que el cambio de matriz lipídica ha mejorado el proceso de transferencia, ya que, en el caso de SME / DODA resultaban dominios de 25% de ferritina, pero se sigue sin conseguir monocapas completas de ferritina.

2.3.2.9.- Magnetismo de las películas de LB

Se han medido las propiedades magnéticas de la película LB del derivado **3** de 260 monocapas depositadas sobre mylar. Las propiedades magnéticas de la película LB son muy similares a las de la muestra **3** evaporada confirmando que la ferritina mantiene sus propiedades superparamagnéticas en la película LB al igual que ocurría con el SME / DODA. La variación térmica de χ en función de la temperatura enfriando en presencia y ausencia de campo se muestra en la figura 2.3.10.

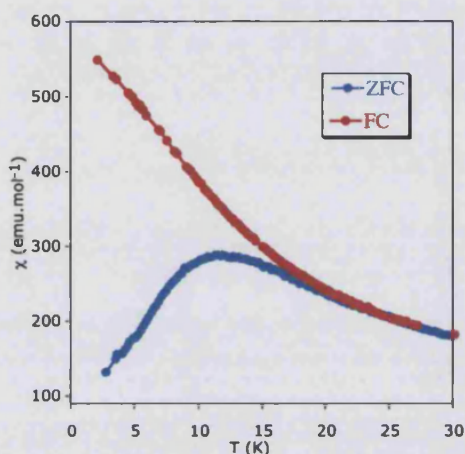


Figura 2.3.10. Curvas de ZFC y FC para la película LB del derivado **3**.

La curva de ZFC presenta un máximo a 11 K y las curvas ZFC y FC se separan por encima de 30 K (Figura 2.3.10). Esto indica una vez más que las moléculas de ferritina están presentes en el interior de la película LB. Por otra parte, la medida en polvo es muy similar a la de la película como observamos en la figura 2.3.11.

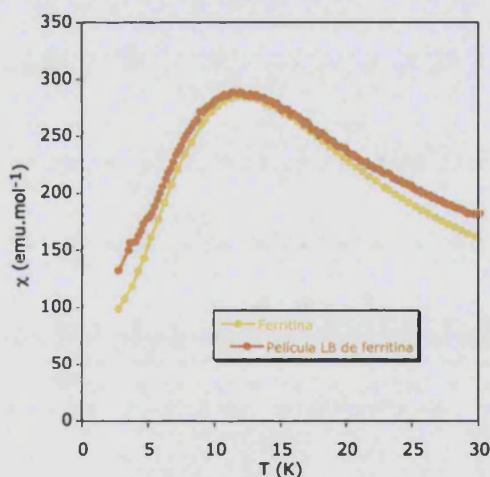


Figura 2.3.11. Representación de la susceptibilidad (ZFC) frente a la temperatura de la película LB de **3** con 260 monocapas depositado sobre mylar y de la variedad **3** medido en polvo a 50 G.

La medida de la magnetización frente al campo se muestra en la figura 2.3.12. De nuevo la forma de la curva es muy similar a la medida de la muestra en polvo y aparece un ciclo de histéresis con un campo coercitivo a 2400 G que es prácticamente idéntico al de la muestra evaporada.

Por tanto, las propiedades magnéticas de la película LB nos indica que al utilizar la matriz SME / EA se conservan también las propiedades superparamagnéticas de la ferritina. Esto también ocurría con las películas LB de SME / DODA y es un resultado del buen aislamiento magnético proporcionado por la apoferritina.

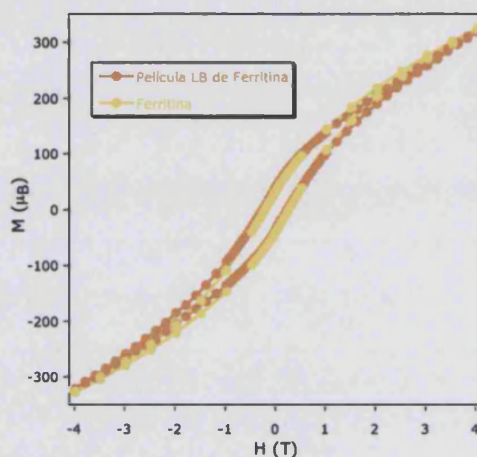


Figura 2.3.12. Ciclo de histéresis a 2 K de la muestra evaporada **3** (naranja) y de la película LB de **3** (amarillo) con 260 monocapas depositadas sobre un sustrato de mylar.

2.3.3.- Conclusiones

1.- En este apartado hemos comprobado que la utilización de una monocapa mixta de SME / EA permite la absorción de la ferritina disuelta en la subfase. Las medidas de BAM nos muestran la ausencia de dominios de ferritina en la interfase aire-agua, a diferencia del caso de SME / DODA.

2.- La transferencia sobre sustratos sólidos permite la obtención de películas LB. Las medidas de IR, UV-Visible y magnetismo indican que la ferritina se ha incorporado en la película LB. El cálculo del número de moléculas de ferritina a partir de las medidas de absorbancia, nos indica que existe un aumento sensible de la densidad de ferritina con respecto a las películas obtenidas con SME / DODA aunque no es lo suficientemente grande como para formar una monocapa.

3.- Las medidas de AFM y TEM nos muestran que la distribución homogénea de la ferritina en la interfase aire-agua se conserva al ser transferido a un sustrato sólido. El espesor de las películas LB calculado por AFM es menor que el esperado para la inserción de una monocapa de ferritina entre las monocapas de SME / EA, lo que confirma la no formación de una monocapa.

4.- En vista de estos resultados, el uso de SME / EA aumenta la homogeneidad y la densidad de la ferritina en las películas LB obtenidas. Sin embargo, no se consigue formar una monocapa de ferritina. Parece que el uso de una amina (EA) en lugar de un amonio cuaternario (DODA) permite mejorar la absorción de ferritina. La utilización de otras aminas podría dar lugar a películas LB con mayor proporción de ferritina sin recurrir a mezclas de dos surfactantes. Otra posibilidad de aumentar la cantidad de ferritina en la interfase aire-agua sería intentar enlazarla químicamente a las moléculas de la monocapa en la interfase aire-agua. Esto se podría hacer funcionalizando los residuos aminoácidos de la superficie de la ferritina y escogiendo el surfactante adecuado.

2.3.4.- Método experimental

El derivado **3** de ferritina proviene del bazo de caballo. Se obtienen de la casa comercial Sigma y se dializa con agua varias veces usando un Espectro / Por Float-A-Lyzer con un peso molecular límite (MWCO) de 300000 Da. Mediante el análisis de absorción atómica de las muestras de ferritina **3** obtenemos una concentración de hierro de 0.12 M. La concentración de apoferritina en **3** fue determinada en la muestra completamente demetalada mediante el micrométodo de Lowry de proteína (diagnóstico Sigma) y confirmado por la absorbancia a 280 nm por UV-visible ($\epsilon^{280} = 46800\text{M}^{-1}$). El valor obtenidos para el derivado (**3**) es de $5,5 \cdot 10^{-5}$ M.

Para la obtención de la película LB hemos utilizado una disolución de SME/ EA en CHCl_3 como matriz lipídica en relación 4:1. Una cantidad estequiométricamente calculada de esta disolución es dispersada en una subfase acuosa que contiene 0.01 mg / ml de ferritina a pH 5.7 y 21°C y el disolvente (CHCl_3) se deja evaporar durante 10 minutos. Una vez transcurrido este tiempo iniciamos el proceso de compresión. La monocapa de Langmuir se lleva hasta una presión de 30 mN / m. Se obtiene una película de tipo Y con índice de transferencia próximo a la unidad utilizando el método de deposición vertical. Después de cada ciclo de inmersión-emersión el sustrato se seca durante 60 segundos con una corriente de aire. Las películas se transfieren sobre sustratos de CaF_2 para espectroscopia infrarroja, sustratos de cuarzo para espectroscopia UV-Visible, sustratos de vidrio para medidas de AFM, rejillas de Cu recubiertas de carbono para medidas de TEM y sobre sustratos de mylar diamagnéticos para las medidas magnéticas. Los experimentos de LB se realizan en los mismos aparatos que los que utilizamos para el apartado anterior (ver apartado 4).

Las medidas de la Universidad de Sevilla se realizaron con un microscopio modelo Pico Plus de Molecular Imaging, controlado por una unidad Pico Scan 2500 de 24 bits. Se empleó un escáner de 10 micras de rango de barrido y se usó la cámara ambiental para (con flujo de argón) evitar la condensación de agua en la superficie de la muestra. Las sondas empleadas fueron suministradas por Nanosensors, del tipo NCH, de silicio, con una constante de fuerza nominal de 25-50 N / m y una frecuencia de resonancia nominal de 280-365 kHz. El modo de trabajo empleado fue el de contacto intermitente (Tapping). El equipo de AFM de la Universidad de Valencia es un Nanoscope IVa de la casa comercial Veeco. El microscopio trabaja a temperatura ambiente y la resolución de las imágenes en el rango lateral (x-y) es de $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ y la resolución vertical (z) de $2.5\ \mu\text{m}$.

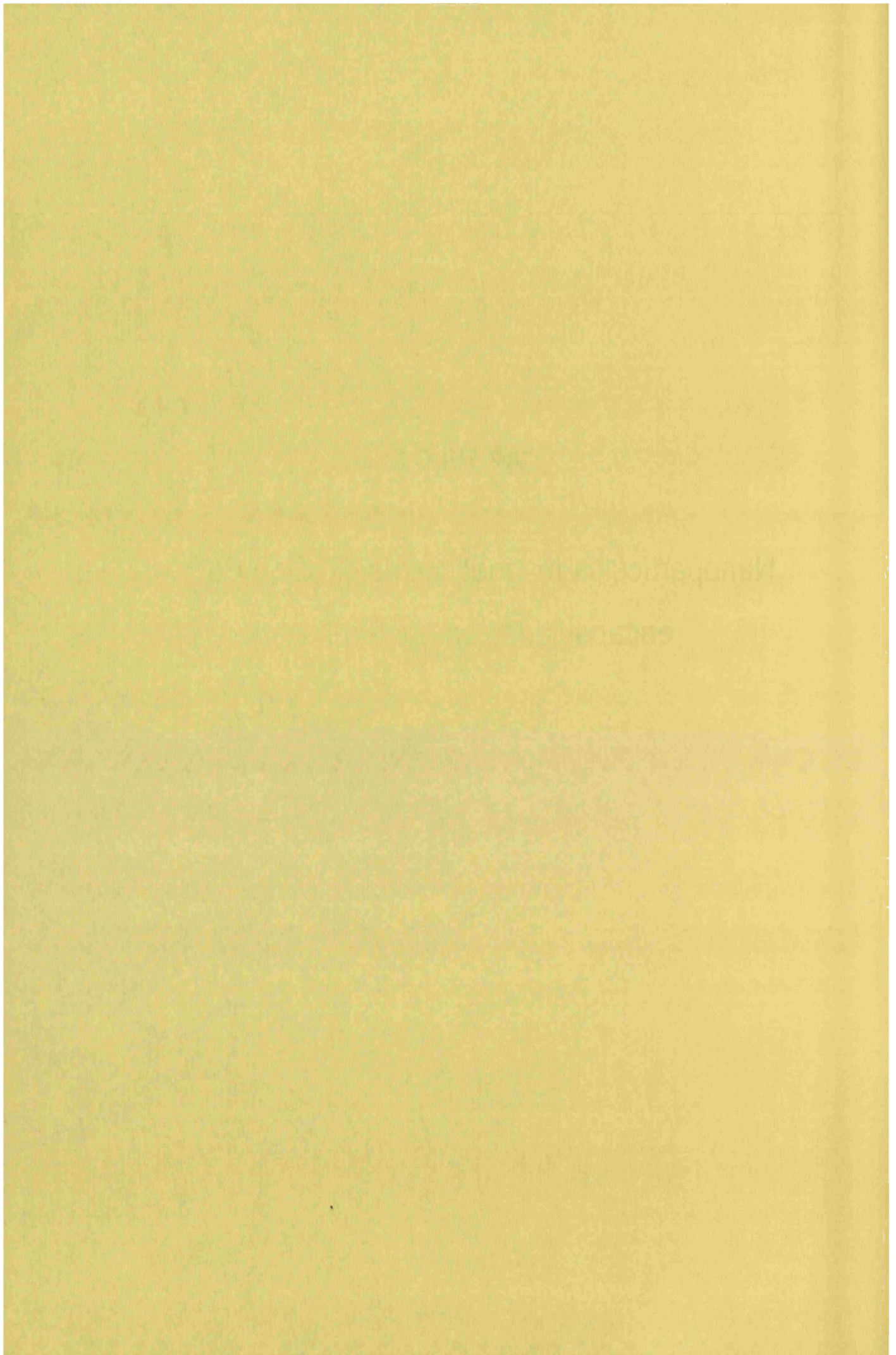
Para calcular el espesor de las película utilizamos un perfilómetro superficial XP-1 de la casa comercial Ambios ASME B46 1-1995. Este aparato está equipado con un mecanismo óptico para la medida de diferencia de altura y con una punta que permite el contacto con la superficie de la muestra. El proceso de medida consiste en realizar un corte transversal en el sustrato con ayuda de una cuchilla muy fina eliminando la muestra en esta zona de forma que la punta va barriendo la superficie y cuando llega a la zona sin muestra traza un escalón en el gráfico de forma que obtenemos información de la altura existente entre la zona dónde está la muestra y la zona limpia dónde sólo está el sustrato. Con este perfil podemos calcular el espesor de nuestra película. Las medidas de TEM fueron realizadas en la Universidad de Granada. Las imágenes de TEM han sido realizado con un equipo Philips CM-20 HR que trabaja a 200 KeV.

Bibliografía

- 1 Klem, M.T., Young, M, Douglas, T; *Mater. Today.*, **2005**, 8, 28.
- 2 Hoinville, J., Bewick, A., Gleeson, D., Jones, R., Kasyutich, O., Mayes, E., Nartowski, A., Wame, B., Wiggins, J., Wong, K.; *J. Appl. Phys.*, **2003**, 93, 7187.
- 3 Britt, D.W., Möbius, D., Hlady, V.; *Phys. Chem. Phys.* **2000**, 2, 4594.
- 4 Chua-anusorn, W., Webb, J.; *J. Inorg. Biochem.* **2000**, 79, 303.
- 5 a) Clemente-León, M., Mingotaud, C., Agricole, B.; Gómez-García, C.J., Coronado E., Delhaes, P.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1114. b) Clemente-Leon, M., Agricole, B., Mingotaud, C., Gómez-García, C.J., Coronado, E., Delhaes, P.; *Langmuir* **1997**, 13, 2340. c) Clemente-León, M., Coronado, E., Gómez-García, C.J., Mingotaud, C., Delhaès, P., Ravaine, S., Romualdo-Torres, G.; *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3979.

CAPÍTULO 3

**Nanopartículas magnéticas de Ni, Co y Pd
encapsuladas en apoferritina.**



3.1.- Introducción general

En los últimos 10 años, la preparación de materiales nanoestructurados ha despertado un gran interés. Uno de los sistemas de interés nanopartículas magnéticas, especialmente de hierro, cobalto o níquel, por sus potenciales aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de memoria magnética de alta densidad¹. Se han empleado numerosos métodos físicos y químicos para producir nanopartículas magnéticas². Debido a que en la escala nanométrica las propiedades magnéticas son muy sensibles, el desarrollo de métodos que permitan obtener nanopartículas con tamaño y forma uniforme es de extrema importancia. Una ruta posible para obtener nanopartículas no agregadas y con tamaño y forma controlada es la utilización de una matriz molecular preorganizada como nanoreactor químico que confine a la nanopartícula. Ejemplos de estos tipos de moléculas son la apoferritina y otros derivados similares a la apoferritina³.

Como se ha visto en el capítulo 2 la ferritina es una proteína globular formada por un armazón polipeptídico con un diámetro de 12 nm y una cavidad interna con un diámetro de 8 nm en la que se sitúa un núcleo de óxido de hierro. Con un proceso químico apropiado es posible usar el armazón de la proteína vacía, apoferritina, como un entorno reducido donde podemos construir diferentes nanopartículas. La construcción de esta esfera genera dos tipos de poros o canales, que conectan la cavidad interior con el medio exterior: 6 de naturaleza hidrofóbica y 8 hidrofílica. Estos últimos, de aproximadamente 5 Å, permiten la entrada y salida de la cavidad al medio exterior de moléculas de agua, iones metálicos y moléculas orgánicas de tamaño adecuado. Numerosos grupos, han preparado nanopartículas de compuestos inorgánicos en el interior de la cavidad de la ferritina (apoferritina) para aplicaciones como sensores biomédicos, catálisis y magnetismo^{4,5,6,7}.

Para obtener nanopartículas encapsuladas en la proteína se conocen tres métodos:

- a) El primero utiliza la cavidad vacía de la apoferritina para reacciones de hidrólisis oxidativa (Figura 3.1.1). De esta forma se obtienen apoferritinas reconstituidas con compuestos inorgánicos no nativos, normalmente en forma de óxido o hidróxido^{3,8}.

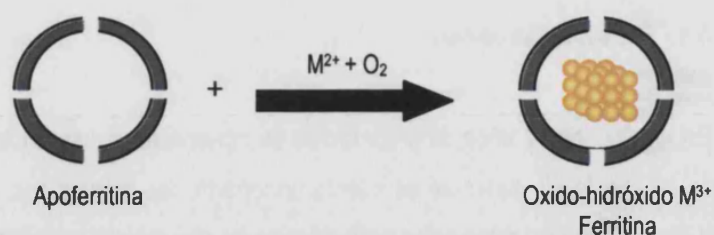


Figura 3.1.1. Formación de los derivados de ferritina a partir de apoferritina.

b) Otro método es la utilización de la apoferritina para preparar nanopartículas bimetálicas de complejos de coordinación. Un ejemplo destacable es la preparación de nanopartículas de Azul de Prusia obtenidas por reacción de Fe^{2+} con aniones de tipo $\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}\}^4$.



Figura 3.1.2. Preparación de nanopartículas bimetálicas (M^mN^n) encapsuladas en apoferritina.

c) El tercer método se basa en la introducción de iones metálicos en el interior de la apoferritina⁹ y en la capacidad que poseen estos iones para formar enlaces con las paredes de la apoferritina. Estos iones también tienen la posibilidad de reaccionar con reactivos reductores como el borohidruro sódico, NaBH_4 para dar lugar al crecimiento de la nanopartícula metálica¹¹. Este último método, puede permitir la preparación de una amplia variedad de nanopartículas metálicas de valencia cero (Figura 3.1.3). La gran flexibilidad de este método sólo ha podido ser demostrada recientemente con la preparación de nanopartículas de $\text{Cu}(0)$ ¹⁰ y de $\text{Pd}(0)$ ¹¹.

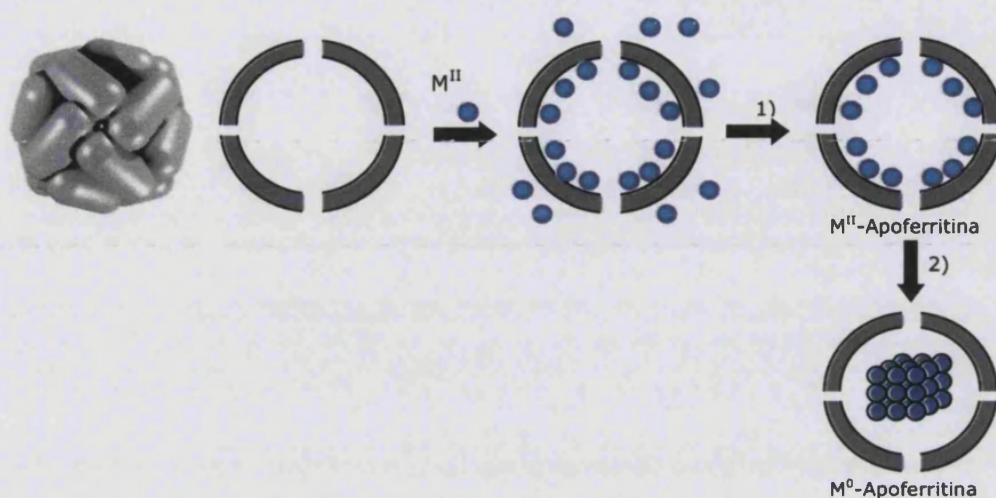


Figura 3.1.3. Representación esquemática de la preparación de las nanopartículas encapsulada en apoferritina de Ni y Co. M^{II} = Ni o Co. 1) Cromatografía y diálisis, 2) $NaBH_4$.

Este capítulo consta de dos apartados. En el primer apartado presentamos la preparación de nanopartículas magnéticas encapsuladas en apoferritina de dos metales ferromagnéticos (Ni y Co) que presentan un comportamiento superparamagnético. En el segundo apartado de este capítulo, extendemos el método a un sistema que ha suscitado gran interés y es la preparación de nanopartículas de un metal no magnético (Pd) que presenta cierta inestabilidad ferromagnética en estado masivo y que cuando es encapsulado en apoferritina formando nanopartículas pasa a ser ferromagnético.

Bibliografía

- 1 a) O'Handley. R.C., in *Modern Magnetic Materials*, Wiley, New York, **1999**; b) Sun. S., Murray. C.B, Weller. D., Folks. L., Moser. A.; *Science* **2000**, *287*, 1989; c) Hoinville., J., Bewick, A., Gleeson. D., Jones, R., Kasyutich, O., Mayes. E., Nartowski. A., Warne. B., Wiggins. J., Wong.K.; *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 7187.
- 2 a) Hyeon. T.; *Chem. Comm.* **2003**, 927; b) Crushing, B.L., Kolesnichenko, V.L., O'Connor, C.J.; *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893.
- 3 a) Douglas. T; *Biomimetic Materials Chemistry*, ed. Mann. S., Wiley, New York, **1996**, 91-115; b) Douglas. T., Strable. E., Willits. D., Aitouchen. A., Libera, M. Young, M.; *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 415; c) Douglas, T., Stark, V.T.; *Inorg. Chem*, **2000**, *39*, 1828; d) Wong. K.K.W., Douglas. T., Gider. S., Awschalom. D.D. Mann. S.; *Chem. Mater*, **1998**, *10*, 279.
- 4 Meldrum, F.C., Heywood, B.R., Mann, S.; *Science*, **1992**, *257*, 522.
- 5 Douglas, T., Dickson, D.P.E., Betteridge. S., Charnock. J., Garner. C.D., Mann. S.; *Science*, **1995**, *269*, 54.
- 6 Domínguez-Vera, J.M., Colacio, E.; *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6983.
- 7 Zhang.Y., Li Y., Kim.W., Wang.D., Dai H.A.; *App. Phys*, **2002**, *74*, 325.
- 8 a) Wong.K.K., Mann.S.; *Adv. Mater.*, **1996**, *8*, 928; b) Allen, M., Willits, D., Young.M., Douglas.T.; *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6300; c) Okuda.M., Iwahori.K., Yamashita.I., Yoshimura.H.; *Biotechnol. Bioeng.*, **2003**, *84*, 187; d) Zhang.Y., Li .Y., Kim .W., Wang, W., Dai, W.; *Appl. Phys. A*, **2002**, *74*, 325-328.
- 9 Pead. S., Durrant .E., Webb. B., Larsen. B., Heaton. D., Johnson. D., Watt .G.D.; *J. Inorg. Biochem.*, **1995**, *59*, 15.
- 10 Galvez, N., Sanchez, P., Domínguez-Vera, J.M.; *Dalton Trans.*, **2005**, 2492.
- 11 Ueno. T., Suzuki. M., Goto. T., Matsumoto.T., Nagayama.Y., Watanabe.Y.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2527.

3.2.- Nanopartículas de Ni y Co

3.2.1.- Introducción y objetivos

En este apartado se describe la preparación y caracterización de nanopartículas de Ni y Co en el interior de la apoferritina. El objetivo de este trabajo es en primer lugar demostrar que es posible utilizar la apoferritina para crecer en su interior nanopartículas magnéticas. Se escogió el Ni y el Co por tratarse de metales ferromagnéticos que dan lugar a un comportamiento superparamagnético al formar nanopartículas. En este apartado se han caracterizado las nanopartículas por diversas técnicas (Difracción de Rayos X y TEM) y se han medido sus propiedades magnéticas. El siguiente paso sería intentar controlar el tamaño de las nanopartículas cambiando la cantidad de metal M^{2+} introducido en la apoferritina y ver como afecta éste a las propiedades magnéticas.

3.2.2.- Resultados y discusión

3.2.2.1.- Preparación

En este apartado explicamos de forma muy esquemática, la preparación de nanopartículas de Ni y Co encapsulados en la apoferritina (Figura 3.2.3). El primer paso consiste en introducir el metal cargado M^{II} en el interior de la apoferritina. Para ello la tratamos con disoluciones de Ni^{II} y Co^{II} . A continuación, siguiendo el paso 1) del esquema, la disolución se dializa para eliminar los iones Co^{II} y Ni^{II} del exterior de la apoferritina y se cromatografía para quedarnos con la fracción que contiene M^{II} -apoferritina. Éste último paso se confirma por espectroscopia UV. El Ni^{II} -apoferritina y el Co^{II} -apoferritina pueden actuar como nanoreactor para la preparación de nanopartículas metálicas porque estos iones divalentes son capaces de reaccionar con agentes reductores metálicos que son lo bastante pequeños para atravesar los canales de la apoferritina como el $NaBH_4$. Así, cuando hacemos reaccionar bajo Ar, las disoluciones verde y rosa de $Ni(II)$ y Co^{II} -apoferritina con $NaBH_4$ se forma una disolución negra de nanopartículas encapsuladas de Ni y Co como indica el paso 2) del esquema de la figura 3.2.3. Las disoluciones obtenidas son dializadas exhaustivamente con agua milliQ a 4°C.

La ventaja de éste método radica en que los iones metálicos $M^{(II)}$ (Co ó Ni) del exterior de la cavidad de la apoferritina quedan eliminados con el segundo paso mediante un proceso de diálisis y de cromatografía. De esta forma, evitamos la precipitación del material del exterior de la cavidad de

la apoferritina cuando añadimos el reductor que dará lugar a la precipitación del $M^{(0)}$ en el interior de la apoferritina.

Las fracciones aisladas en el interior de la apoferritina de Ni^{II} y Co^{II} ha sido determinadas por absorción atómica a 280nm ($\epsilon = 468000 M^{-1}$)¹², respectivamente.

La presencia del armazón de la apoferritina evita la agregación de las partículas metálicas y su precipitación. Este hecho ha sido verificado durante sucesivos experimentos en el intento de preparación de nanopartículas de Ni y Co sin apoferritina que dan lugar a la precipitación de sólidos negros.

3.2.2.2.- Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

En la figura 3.2.4 se muestran dos imágenes típicas de estos materiales. Estas figuras muestran núcleos discretos con densidad electrónica que presentan generalmente una forma esférica. La medida estadística de diámetro en una muestra de 100 nanopartículas es de 3.5 ± 0.5 nm para el Ni y de 3.5 ± 0.5 nm para el Co. La espectroscopia de energía dispersada (EDS) confirma que las nanopartículas contienen Ni y Co, y no detectamos estos metales fuera de las nanopartículas. El tamaño de las partículas metálicas es menor que el de la cavidad de la apoferritina (≈ 8 nm). Esta es la razón por la cual el tamaño de las nanopartículas no es uniforme.

Las imágenes de TEM de las muestras contrastadas con tinción negativa en acetato de uranilo se muestran en la figura 3.2.5.

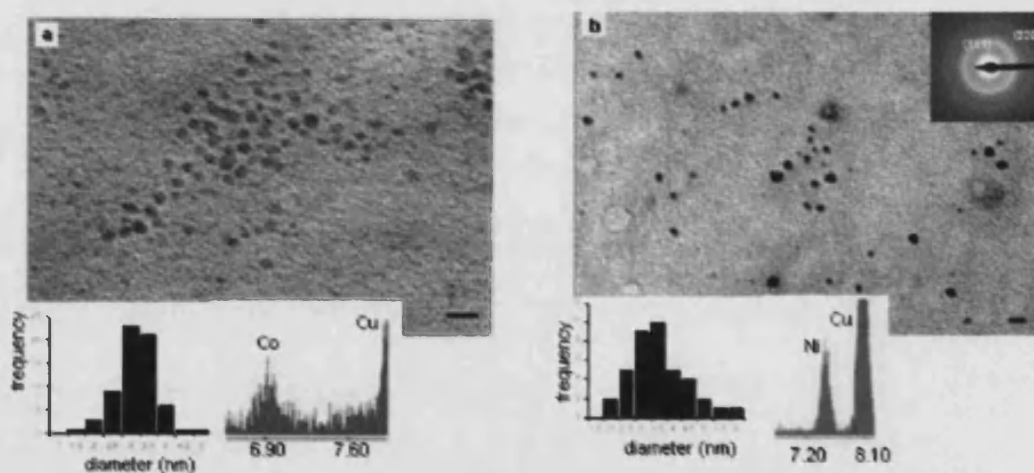


Figura 3.2.4. Imágenes de TEM de nanopartículas Co (a) y de Ni (b) con su distribución de tamaño correspondiente. La escala de la barra es de 20 nm (a) y 50 nm en (b). Las muestras han sido preparadas en rejillas de Cu con capas de carbón activo dispersando una gota de una dispersión en agua milliQ y secadas a vacío.

Para estas medidas una vez depositada la muestra sobre la rejilla y secada a vacío, se contrasta con acetato de uranilo que se absorbe sobre la parte orgánica de la muestra y permite visualizar el armazón proteico.

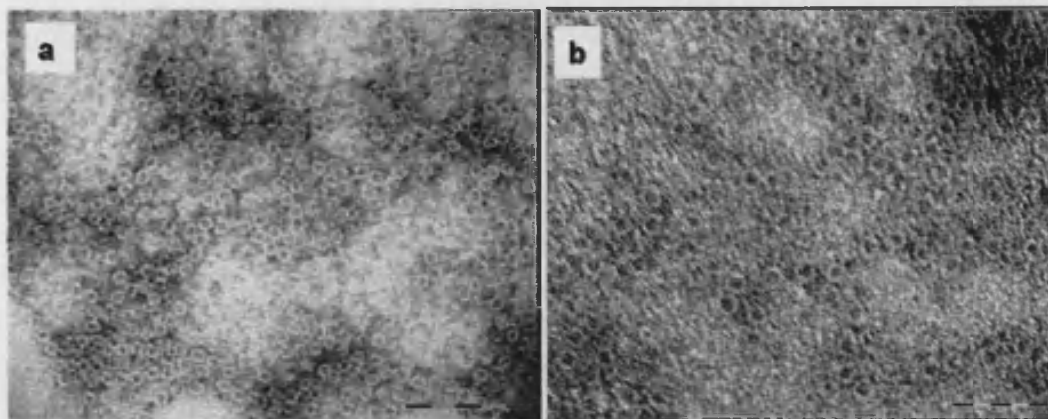


Figura 3.2.5. Imágenes de TEM para las nanopartículas de cobalto (a) y de níquel (b) con tinción negativa en acetato de uranilo. Muestran el armazón de la proteína en círculos esféricos blancos. La escala es de 100 bares para las nanopartículas de Co (a) y de 50 nm para las nanopartículas de Ni (b).

En la imagen de la Figura 3.2.5 se observa claramente el armazón de la proteína para nanopartículas de Ni y Co. El tamaño coincide con el esperado para la apoferritina. Por tanto, la figura 3.2.4 nos muestra que el tamaño de las nanopartículas es menor que el de la apoferritina.

3.2.2.3.- Difracción de rayos X de polvo

Se han realizado los difractogramas en polvo de las muestras liofilizadas de las nanopartículas Ni y Co. Aunque el patrón de difracción de Rayos X de polvo de la muestra de las nanopartículas de Ni muestra dos picos anchos característicos de un sistema amorfo, podemos identificar e indexar la posición del pico centrado alrededor de $2\theta = 46^\circ$ (Figura 3.2.6) como Ni (111)¹. De igual forma, el patrón de difracción de electrones muestra dos anillos difusos correspondientes al Ni (111) y Ni (220) (ver figura 3.2.4).

Un comportamiento similar se ha observado en el patrón de difracción de nanopartículas de Ni obtenidas por descomposición térmica de complejos de Ni-alquilamina². El patrón de difracción de las partículas de Ni calcinadas en N₂ a 677 K se muestra en la figura 3.2.6.b. Aparecen 3 picos

claramente definidos que corresponden a las reflexiones (111), (200) y (220) del Ni de la estructura centrada en las caras (fcc)¹³.

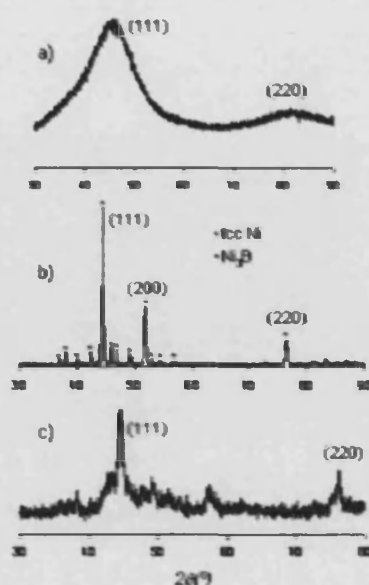


Figura 3.2.6. a) Difractograma en polvo DRX de nanopartículas de Ni, b) difractograma en polvo de las nanopartículas de Ni calcinadas, c) difractograma en polvo de las nanopartículas de Co calcinadas.

De la misma forma, también observamos una serie de picos de baja intensidad atribuible a Ni_3B^3 . Ningún pico de difracción puede ser asociado a NiO . El hecho de que no haya una cantidad significativa de Ni_3B en la muestra, incluso después de calcinar, nos permite concluir que las nanopartículas preparadas inicialmente puedan ser consideradas como nanopartículas puras de Ni. Para el caso de las nanopartículas de Co las medidas de difracción de rayos X en polvo permiten llegar a conclusiones parecidas. Así, aunque el sólido negro de la muestra de Co es amorfo, el patrón de difracción obtenido después del tratamiento bajo N_2 a 667 K corresponde a Co (fcc) (Figura 3.2.6c).

3.2.2.4.- Propiedades magnéticas

Hemos medido las propiedades magnéticas de las dos muestras liofilizadas y ambas presentan un comportamiento superparamagnético. En la Figura 3.2.7 se muestra la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura al enfriar en presencia de campo (FC) y a campo nulo (ZFC) para las nanopartículas de Ni. La curva de ZFC presenta un máximo a 5.9 K que se atribuye generalmente a la T media de bloqueo del momento magnético. Las curvas de FC y ZFC se separan en la temperatura máxima de bloqueo que es de 7.5 K.

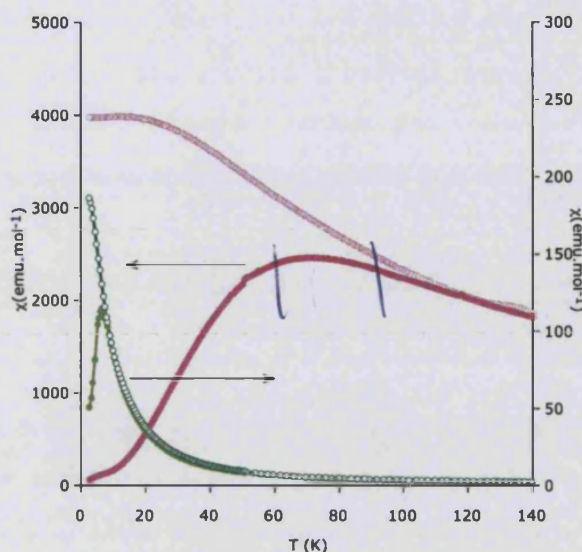


Figura 3.2.7. Dependencia térmica de ZFC y FC a 50 G para una muestra evaporada de nanopartículas de Ni (verde) y una muestra evaporada de nanopartículas de Co (morado).

Una evidencia clara del bloqueo del momento magnético de las nanopartículas de Ni son las medidas de susceptibilidad magnética AC. En la figura 3.2.8 se muestran las medidas de susceptibilidad AC en fase χ' y fuera de fase χ'' . En ambos casos, los valores de χ' y χ'' presentan un máximo con la temperatura y un desplazamiento de este máximo hacia temperaturas superiores al aumentar la frecuencia. Para un conjunto de partículas aisladas se espera que el tiempo de relajación de la magnetización (τ) siga la ley de Arrhenius: $\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$, donde T es el valor de la temperatura absoluta, E_a es la energía de anisotropía efectiva y τ_0 es el factor pre-exponencial que es del orden de 10^{-8} - 10^{-12} s para sistemas superparamagnéticos. Los vidrios de espín, también presentan una variación de χ' con la frecuencia pero al ajustar a una ley de Arrhenius se obtienen valores muy inferiores a τ_0 que no tiene sentido físico. Por otra parte, estos dos comportamientos pueden ser distinguidos también, calculando el parámetro

$$\phi = \frac{(T_{\max} - T_{\min})}{(T_{\max} (\log v_{\max} - \log v_{\min}))} \quad (\text{A.4})$$

donde T_{\max} y T_{\min} son los valores del máximo y mínimo de la temperatura de χ'' máximo y v_{\max} y v_{\min} son los valores máximo y mínimo de la frecuencia en el experimento. Un comportamiento superparamagnético presenta un valor de $\phi > 0.1$, mientras que un valor de $\phi \ll 0.1$ es característico de un vidrio de espín⁴. En las nanopartículas de Ni hemos encontrado una dependencia lineal de $\ln(\tau)$ frente a $1/T_m$ (donde T_m es la T del máximo de χ''). Del ajuste de la ecuación de Arrhenius obtenemos que $\tau_0 = 1 \times 10^{-13}$ s y el valor de $E_a/k = 147$ K. Cuando calculamos el valor de ϕ para el sistema de las nanopartículas de Ni obtenemos un valor de $\phi = 0.11$. Por lo

tanto, podemos determinar que nuestro sistema se comporta como un material superparamagnético. Además, el valor de la energía de activación es del mismo orden de magnitud que el encontrado en la bibliografía para nanopartículas de Ni aisladas con radios comprendidos entre 3-4 nm ($\tau_0 = 8 \times 10^{-10}$ s y $E_a/k = 282$ K)⁵ y para radios de 2 nm ($\tau_0 = 2.8 \times 10^{-10}$ s y $E_a/k = 187$ K)⁶. Los valores obtenidos de τ_0 también entran en el intervalo de valores observados para otras nanopartículas superparamagnéticas que no interaccionan indicándonos así, que las nanopartículas de Ni están magnéticamente aisladas por el armazón de la apoferritina.

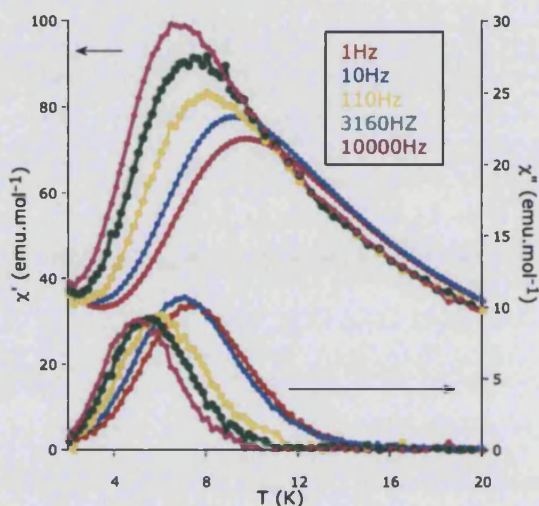


Figura 3.2.8. Representación de la dependencia de la susceptibilidad AC en fase (χ') y fuera de fase (χ'') con la temperatura de una muestra evaporada de nanopartículas de Ni.

El comportamiento superparamagnético también se confirma por la variación de la magnetización con el campo. A temperaturas por encima de la T_B no observamos ciclo de histéresis. En cambio por debajo de la T_B , se observa un ciclo de histéresis claro con campos coercitivos de 39 mT a 2 K y 7 mT a 4 K (Figura 3.2.9). Por otra parte se observa una superposición de las medidas de magnetización frente al campo después de enfriar en presencia de campo (desde 300 K a 2 K a 5 T) y en ausencia de campo. Esto excluye la formación de una capa antiferromagnética de NiO en la superficie de las nanopartículas, de acuerdo con los datos de la difracción de polvo.

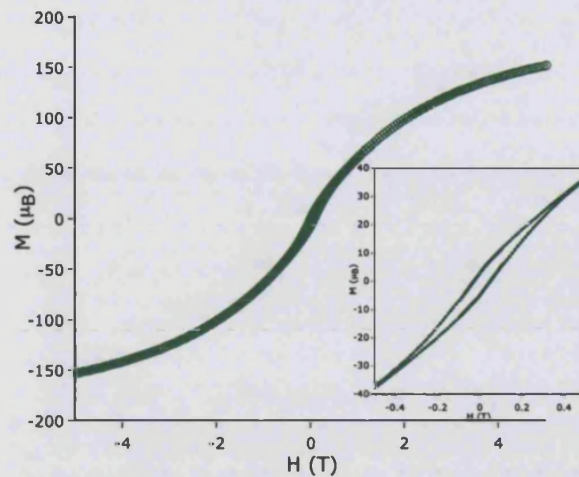


Figura 3.2.9. Representación del ciclo de histéresis a 2 K de nanopartículas de Ni.

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas de Co también muestran un comportamiento superparamagnético a temperaturas superiores a la T_B . Así, el máximo de la susceptibilidad en la curva de ZFC aparece a 70.2 K y las curvas de ZFC y FC se separan a ~ 120 K (Figura 3.2.7). Por otra parte, la variación frente a la T de la susceptibilidad AC muestra máximos de χ' y χ'' a 94 y 61 K, respectivamente (a una frecuencia de 10 Hz) que se desplaza a T superiores al aumentar la frecuencia (Figura 3.2.10). El valor de la energía de activación estimado, $E_a/k = 2300$ K, es del mismo orden de magnitud que el encontrado para nanopartículas de Co de tamaño similar⁷.

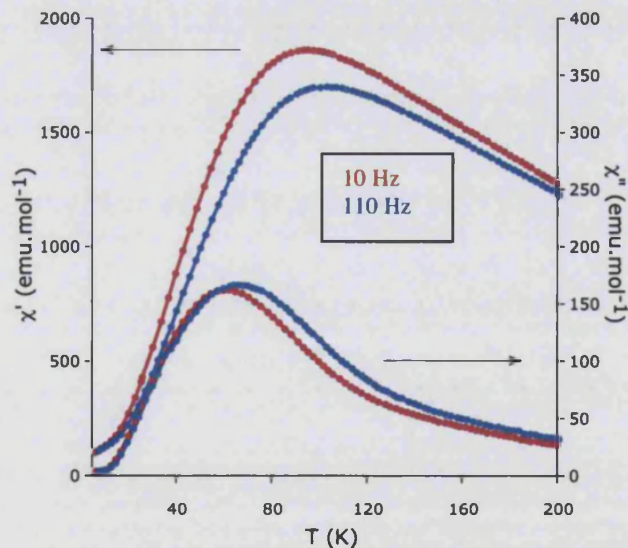


Figura 3.2.10. Representación de la dependencia de susceptibilidad AC en fase (χ') y fuera de fase (χ'') con la temperatura de una muestra evaporada de nanopartículas de Co.

Finalmente, observamos un ciclo de histéresis de magnetización a 2 K con un campo coercitivo de 125 mT, el cual satura casi completamente a 5 T (Figura 3.2.11). Este comportamiento es muy similar al encontrado para otras nanopartículas de Co de tamaño similar preparadas por una ruta organometálica⁸.

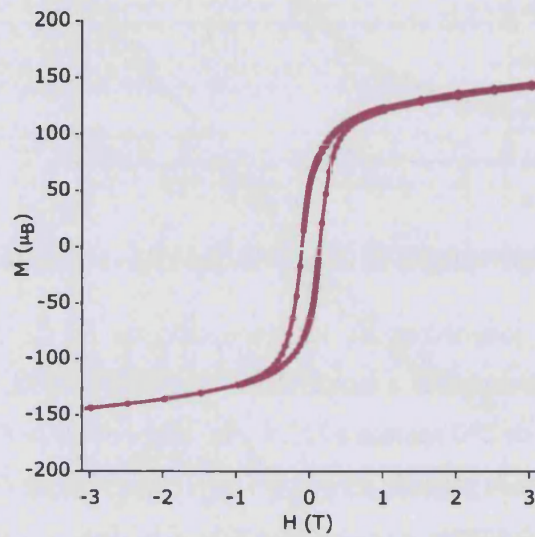


Figura 3.2.11. Representación del ciclo de histéresis a 2 K de nanopartículas de Co.

3.2.3.- Conclusiones

1.- Se han encapsulado nanopartículas superparamagnéticas de níquel y de cobalto dentro de la cavidad de la apoferritina. El armazón de la proteína evita de una posible agregación de las partículas del metal.

2.- Se han conseguido nanopartículas monodispersas en la disolución. La cantidad inicial de iones del metal inyectados en la cápsula de la apoferritina desempeña un papel importante que influye en el tamaño y, por lo tanto, en las características magnéticas de las partículas. Estas variables podrían ser modificadas químicamente cambiando la concentración molar de los iones metálicos en la apoferritina.

3.- Las imágenes de TEM nos permiten determinar que el tamaño de las nanopartículas es menor que el de la apoferritina. Cuando las muestras son contrastadas con acetato de uranilo se observa el armazón proteico que rodea a estas nanopartículas y en su interior a la propia nanopartícula. El tamaño medio de las nanopartículas es 3.5 ± 0.5 nm para Ni y 3 ± 0.5 nm para el Co.

4.- Las medidas magnéticas muestran que las propiedades superparamagnéticas de las nanopartículas encapsuladas en la apoferritina se conservan.

Bibliografía

- 1 X-ray Powder Diffraction File JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA) 04-850.
- 2 Park, J., Kang, E., Son, S.U., Park, H.M., Lee, M.K., Kim, J., Kim, K.W., Noh, H., Park, J., Bae, C.J., Park, J., Hyeon.T.; *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 429.
- 3 X-ray Powder Diffraction File JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA) 73-1792.
- 4 Brinzei, D., Catala, L., Louvain, N., Rogez, G., Stéphan, O., Gloter, A., Mallah, T.; *J. Mater. Chem*, **2006**, 16,2593.
- 5 Goya, G.F., Fonseca, F.C., Jardim, R.F., Muccillo, R., Carreño, N.L.V., Longo.E., Leite, E.R.; *J. Appl. Phys.*, **2003**, 93, 6531.
- 6 Fonseca, F.C., Ferlauto, A.S., Alvarez, F., Goya, G.F., Jardim, R.; *J. Appl. Phys.*, **2005**, 97, 044313.
- 7 Denardin, J.C., Brandl, A.L., Knobel, M., Panissod, P., Pakhamov, A.B., Liu, H , Zhang, X.X.; *Phys. Rev., B*, **2002**, 65, 064422.
- 8 Margeat, O., Amiens, C., Chaudret, B., Lecante, P., Benfield, R.E.; *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 107.

3.3.- Nanopartículas magnéticas de Pd

3.3.1.- Introducción y objetivos

Recientemente, el magnetismo de las nanopartículas de paladio ha provocado gran interés. La aparición de ferromagnetismo en materiales normalmente no magnéticos como el paladio y los metales de transición con configuración electrónica 4d está atrayendo una gran atención desde los puntos de vista teórico y experimental. El paladio es un caso muy especial porque se encuentra muy cerca de presentar una inestabilidad ferromagnética. El elemento en estado masivo no presenta magnetización espontánea. Así, el Pd se ha definido como un material "casi ferromagnético". En un metal los electrones de conducción están ocupando los estados de menor energía hasta un cierto nivel que recibe el nombre de nivel de Fermi. En principio hay el mismo número de electrones con el espín "hacia arriba" que "hacia abajo" (las dos sub-bandas están igualmente pobladas) por lo que el momento magnético neto es cero. Si un electrón quiere cambiar su espín tiene que pasar de una sub-banda a otra. Este cambio disminuirá su energía magnética ya que pasaría a tener mas electrones con el espín paralelo que con el espín antiparalelo; pero su energía cinética aumentaría puesto que, para cambiar su espín, el electrón tiene que desplazarse a un estado libre de la otra sub-banda (el principio de exclusión de Pauli prohíbe que dos electrones ocupen el mismo estado de energía con el mismo espín). Si la disminución de energía magnética es mayor que el aumento de energía cinética, este cambio de espín se producirá de manera espontánea, y el material tendrá un momento magnético permanente (comportamiento ferromagnético)¹. Este es el llamado "criterio de Stoner" para el ferromagnetismo y esta situación ocurre, cuando la separación de niveles de energía próximos al nivel de Fermi es muy pequeña, o lo que es lo mismo, cuando el material tenga una densidad de estados muy elevada en el nivel de Fermi. En este ultimo caso, el aumento de energía cinética cuando el electrón cambia su espín es muy pequeña y puede verse compensada por la disminución de energía magnética. Cuantitativamente el criterio de Stoner se puede expresar como $N(E_F) \cdot I > 1$, donde $N(E_F)$ corresponde a la densidad de estados en el nivel de Fermi, e I es la integral de canje del metal.

En el Pd masivo, la densidad de estados en el nivel de Fermi no es lo suficientemente alta como para satisfacer el criterio de Stoner, pero está muy próxima al valor límite. Aunque en el caso del Pd, un átomo libre presenta la configuración [Kr] 4d¹⁰ no magnética, en estado masivo (estructura de la fcc) su estructura electrónica es tal que la densidad de los estados, $N(E)$, muestra un pico agudo justo por debajo del nivel de Fermi, E_F , con $N(E_F) = 1.23$ estados eV⁻¹ spin⁻¹atomo⁻¹. Para el Pd $I = 0.71$ eV. Por tanto, el producto $N(E_F) \cdot I$ es menor a 1 pero próximo.

Consecuentemente este metal está cerca de satisfacer el criterio de Stoner. No obstante, el paladio masivo muestra solamente paramagnetismo de Pauli, pero no el ferromagnetismo. Para observar el ferromagnetismo la densidad de estados tiene que ser aumentada. Los cambios en la estructura electrónica necesarios para aumentar esta densidad de estados se pueden corregir en los sistemas de baja dimensionalidad (nanopartículas o películas ultrafinas). En estos sistemas, se favorece el confinamiento, la simetría local no cubica y los efectos de anisotropía inducidos por la superficie².

En 1997, Taniyana y col. encontraron una evidencia experimental de ferromagnetismo en nanopartículas de Pd obtenidas por evaporación con tamaños inferiores a 7 nm³. Estos autores realizaron un estudio en el año 2003 más completo en el que encontraron ferromagnetismo en nanopartículas de Pd de dimensiones entre 14 y 5.9 nm⁴. La temperatura de Curie de estas nanopartículas es superior a 400 K.

El grupo de B. Sampedro y col. encontró ferromagnetismo en nanopartículas de Pd protegidas por grupos alquilamonio⁵ y en nanopartículas de Pd encapsuladas por grupos tiol^{6,7}. Se obtuvieron distintos comportamientos magnéticos. Las nanopartículas encapsuladas en surfactante con un diámetro de 2,4 nm presentan un comportamiento ferromagnético claro con una temperatura de Curie de 340 K. En el caso de las nanopartículas encapsuladas por grupos tioles de 1,2 nm aparece un comportamiento de tipo ferromagnético con una temperatura de bloqueo de 300 K. Los valores de magnetización de estas nanopartículas son un orden de magnitud mayor que las encapsuladas por surfactantes.

Estas diferencias pueden explicarse por dos mecanismos diferentes:

- 1) El ordenamiento ferromagnético está relacionado con los factores que aumentan la densidad de estados justo debajo del nivel de Fermi para el caso de nanopartículas de Pd protegidas por un surfactante de tipo el alquilamonio.
- 2) Un comportamiento de tipo ferromagnético debido al aumento de la densidad de huecos en la banda 4d localizado en los átomos enlazados (S u O) tanto en las nanopartículas de Pd protegidas por grupos tioles como en las oxidadas parcialmente en la superficie⁷.

Estos fenómenos magnéticos son muy recientes y han suscitado una importante discusión. Hay muy pocos ejemplos estudiados, por lo que resulta muy interesante el estudio magnético de nanopartículas de Pd preparadas por otros métodos. Una posible ruta para obtener nanopartículas

metálicas es el uso de la apoferritina como un espacio químico en forma de nanocaja para su construcción⁸ como ya hemos visto en el apartado anterior.

T.Ueno y col.⁹ han sintetizado nanopartículas de Pd encapsuladas en apoferritina pero sus propiedades magnéticas no han sido medidas. A la vista de las interesantes propiedades magnéticas que presentan estos sistemas, hemos realizado una caracterización estructural y magnética completa de las nanopartículas de Pd encapsuladas en apoferritina, siguiendo el método de síntesis desarrollado por el grupo del profesor José Manuel Domínguez Vera de la Universidad de Granada.

3.3.2.- Resultados y discusión

3.3.2.1.- Preparación

Las nanopartículas de Pd han sido sintetizadas por un método similar al desarrollado por T. Ueno y col.⁹ con algunos cambios. La apoferritina puede actuar como reactor para la preparación de nanopartículas de metal porque el ión Pd puede reaccionar con un reductor químico como el NaBH₄ y es bastante pequeño para atravesar los canales de apoferritina. Con el mismo método experimental que utilizamos para preparar las nanopartículas de Ni y Co (ver Figura 3.2.2 del apartado anterior), preparamos una disolución de Pd^{II} que presenta un color marrón y añadimos el NaBH₄. Pasados unos minutos, observamos la formación de una disolución negra con nanopartículas de Pd. Esta disolución es dializada durante 1h en NaCl y después se cromatografía y se vuelve a dializada en agua milliQ a 4° C .

3.3.2.2.- Microscopía de transmisión electrónica

En la figura 3.3.1 se muestra una imagen de TEM de las nanopartículas. En esta figura mostramos los núcleos discretos con densidad electrónica que presentan generalmente una forma esférica. La medida estadística de diámetro en una muestra de 100 nanopartículas es de 2.4 ± 0.3 nm. La espectroscopia de energía dispersada (EDS) confirma que las nanopartículas contienen Pd, y no detectamos estos metales fuera de las nanopartículas.

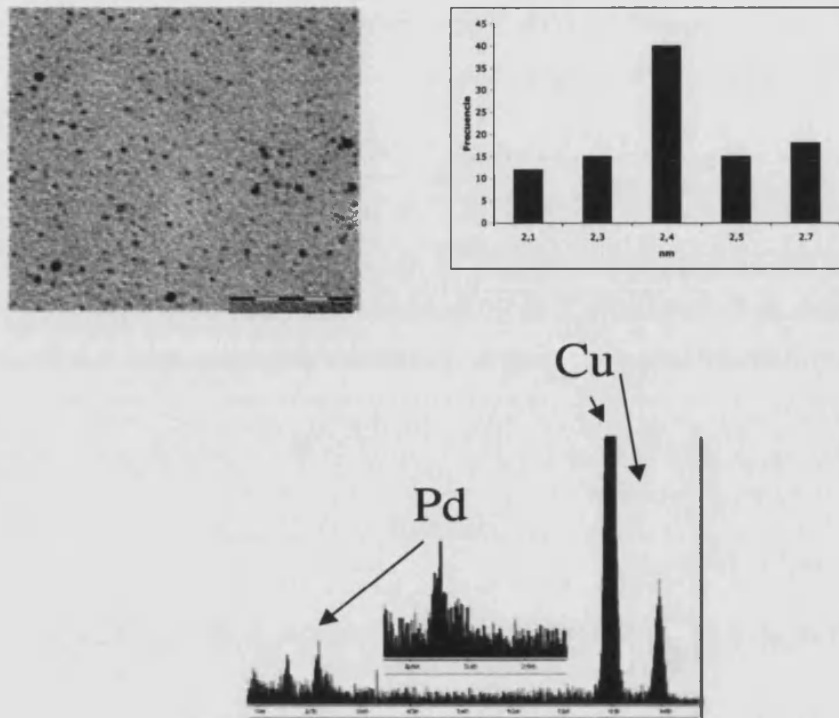


Figura 3.3.1. Imágenes de TEM de nanopartículas Pd con 500 equivalentes. Las muestras han sido preparadas en rejillas de Cu con capas de carbón activo dispersando una gota de una dispersión en agua milliQ y secadas a vacío.

En la imagen de TEM de la muestra contrastada con tinción negativa en acetato de uranilo observamos claramente el armazón de la proteína y las nanopartículas en su interior, lo que confirma que las partículas se encuentran en el interior y no en la superficie de la apoferritina (Figura 3.3.2). La presencia de la apoferritina impide la agregación de las nanopartículas de Pd y su precipitación. El tamaño coincide con el esperado para la apoferritina.

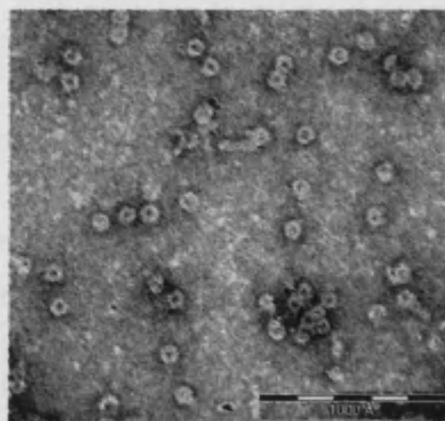


Figura 3.3.2. Imágenes de TEM para las nanopartículas de Paladio con tinción negativa en acetato de uranilo. Muestran el armazón de la proteína en círculos esféricos blancos.

3.3.2.3.- Difracción de rayos X de polvo

La difracción de Rayos X de polvo para una muestra con 500 Pd nos muestra tres picos anchos claramente definidos, típicos de un sistema cristalino, (100), (200) y (220), que aparecen a valores de $2\theta = 40^\circ$, 46° (hombro), y 68° (Figura 3.3.3) y que corresponden a las reflexiones de una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), respectivamente⁹. Además se distinguen otros dos picos anchos ($2\theta = 10^\circ$ y 20°) que pueden atribuirse a la apoferritina. No se detecta ningún pico característico de PdO por lo que las nanopartículas pueden ser consideradas como nanopartículas puras de Pd. La anchura de los 3 picos permite calcular un diámetro de 2.4 ± 0.3 nm a partir del ancho de los picos, utilizando la fórmula de Scherrer¹⁰. Estos valores concuerdan con los obtenidos por TEM.

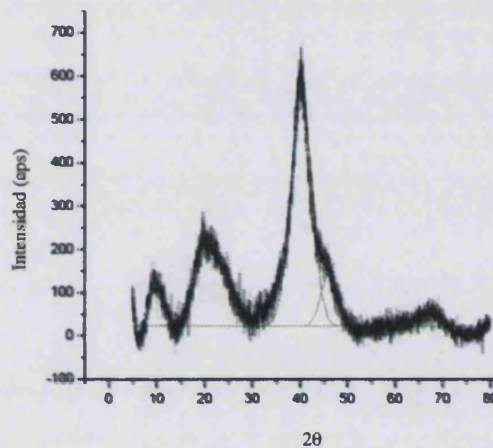


Figura 3.3.3. Difractograma en polvo DRX de nanopartículas de Pd.

3.3.2.4.- Propiedades magnéticas

Hemos sintetizado cuatro tamaños de nanopartículas de Pd en el interior de la apoferritina con 100, 250, 500 y 1000 átomos de Pd y tamaños (1.4, 1.9, 2.5 y 3.2 nm) respectivamente. Hemos realizado medidas magnéticas de muestras liofilizadas con los cuatro tamaños y se observa que sólo la de 500 y 100 Pd presentan una histéresis magnética clara a 2 K. La muestra de 500 Pd se ha caracterizado de forma más exhaustiva. En la figura 3.3.4 se representan las propiedades magnéticas de las muestras en polvo de las nanopartículas con 500 Pd. Se observa un marcado ciclo de histéresis entre 2-300 K que indica la presencia de magnetismo permanente incluso a temperatura ambiente. Las curvas de magnetización frente al campo por encima de 100 K muestran

un aumento brusco de magnetización a campos bajos con tendencia a la saturación a campos altos. Este efecto es más pronunciado en las medidas realizadas a temperaturas más altas (200-300 K). En este intervalo estas curvas no cambian apreciablemente con la temperatura. Por debajo de 100 K, la magnetización no llega a saturar en los campos más altos y las curvas presentan una dependencia significativa con la temperatura. Así, en el intervalo de 2-100 K los valores máximos de magnetización disminuyen en un orden de magnitud cuando aumenta la temperatura. Estos resultados indican la coexistencia de entidades ferromagnéticas que dominan el comportamiento de la región de altas temperaturas, con partículas superparamagnéticas y entidades paramagnéticas que son las responsables del comportamiento a bajas temperaturas.

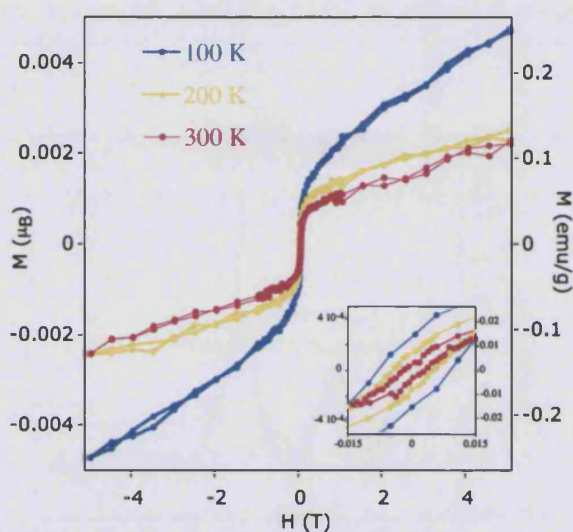


Figura 3.3.4. Representación de la magnetización M (μB) frente a la T a 100, 200 y 300 K.

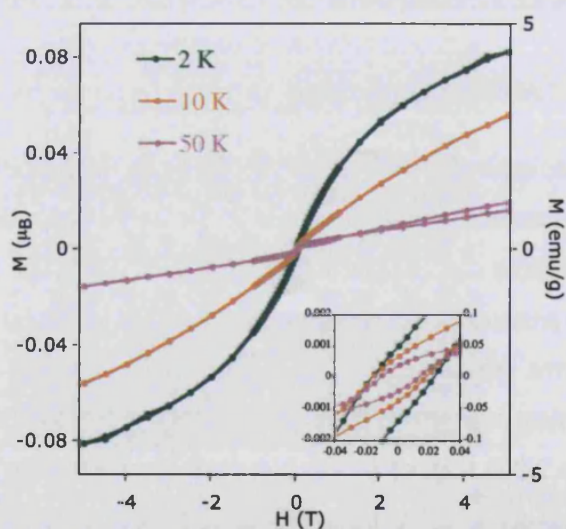


Figura 3.3.5. Representación de la magnetización M (μB) frente a la T a 2, 10 y 50 K.

La variación con la temperatura de los campos coercitivos, (H_c) muestra una disminución de H_c con la T desde 197 G a 2 K hasta 26 G a 300 K. A 350 K el campo coercitivo desaparece, por tanto, 350 K parece corresponder aproximadamente a la temperatura de bloqueo (T_B). Se observa una dependencia lineal del H_c con $T^{1/2}$ (Figura 3.3.6). Estos resultados concuerdan con el comportamiento esperado para nanopartículas superparamagneticas por debajo de T_B . En este caso, la dependencia del campo coercitivo con la temperatura debe cumplir la ecuación¹¹

$$H_c = H_{ci} \left[1 - \left(\frac{T}{T_b} \right)^{1/2} \right] \quad (\text{A.5})$$

donde H_c es el campo coercitivo y H_{ci} es el valor del campo coercitivo a temperatura 0. Del ajuste de ecuación obtenemos un valor de 353 K, el cual está muy próximo al valor experimental. Utilizando la relación $T_B = \frac{K\langle V \rangle}{30K_B}$, donde K_B es la constante de Boltzman, $\langle V \rangle$ es el volumen medio de la partícula ($8 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$ para un diámetro de 2.5 nm), se puede estimar que la anisotropía efectiva K de las nanopartículas de Pd tendría un valor de $K = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ Jm}^{-3}$, que es del mismo orden de magnitud que el obtenido para nanopartículas de Pd protegidas por moléculas de surfactante⁶.

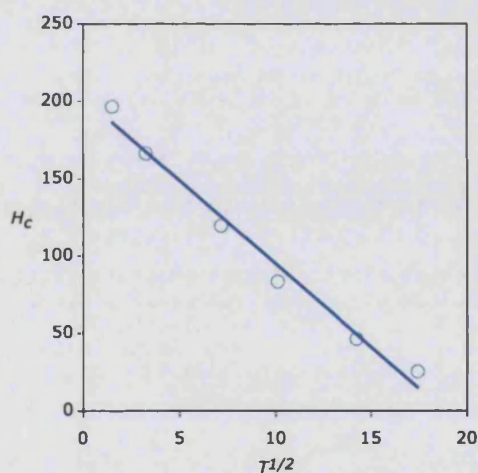


Figura 3.3.6. Representación de H_c frente a la T .

Otro parámetro de interés es el momento magnético permanente de la nanopartícula. Este valor puede ser determinado aproximadamente asumiendo que se distribuye uniformemente sobre todas las partículas y sobre todos los átomos de Pd de cada partícula. Se obtiene un valor cercano a 10^{-3} magnetones de Bohr por Pd para la saturación de la magnetización a 300 K. Un valor tan bajo parece indicar que solo una pequeña fracción de átomos muestra momento magnético permanente.

La variación de la susceptibilidad magnética (χ) de las nanopartículas muestra una clara dependencia con la temperatura presentando un aumento continuo al enfriar (Figura 3.3.7). Este comportamiento es diferente del observado para el Pd masivo y para las nanopartículas de 2.4 nm protegidas con alquilamonio preparadas por A.Hernando y col.^{6,7,8}, las cuales exhiben valores de χ prácticamente constantes. Esto constituye una prueba adicional de la presencia de contribuciones superparamagnéticas y paramagnéticas en el magnetismo de nuestra muestra.

Todos los resultados anteriores son una clara evidencia de magnetismo permanente en las nanopartículas de Pd-apoferritina.

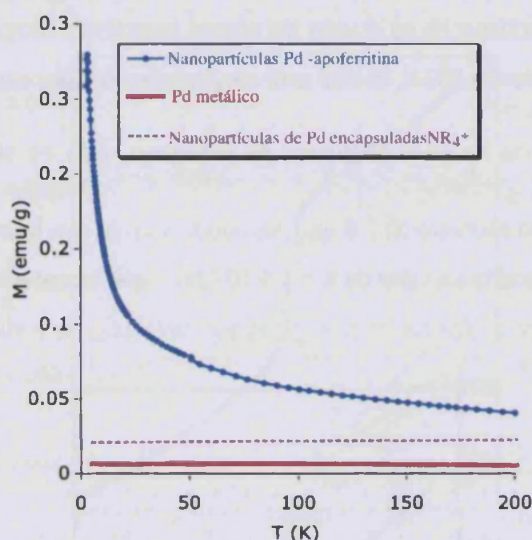


Figura 3.3.7. Representación de la magnetización frente a la temperatura del Pd metálico (rojo), nanopartículas de Pd encapsuladas en NR₄⁺ (violeta)⁴ y nanopartículas de apoferritina-Pd (azul). Las unidades se representan en emu/g para poder compararlas con las de los artículos publicados.

En vista de que el ferromagnetismo en nanopartículas de Pd es un fenómeno poco conocido, puede ser interesante comparar nuestros resultados con los recientemente publicados por T. Taniyama y col.⁵, A. Hernando y col. y R. Litrán y col.^{6,7,8}. La principal diferencia entre nuestros resultados y los publicados anteriormente es la dependencia con la temperatura de los ciclos de histéresis. Así, en contraste con lo observado en las nanopartículas de Pd, los ciclos de histéresis de la mayoría de las nanopartículas de Pd publicadas no cambian apreciablemente con la temperatura. Se ha observado una excepción a esta regla en las nanopartículas de Pd de 2 nm rodeadas por una capa de óxido en la superficie. En este caso particular el valor de la magnetización aumenta en un orden de magnitud al enfriar de 300 a 5 K⁸.

Esta variación es similar a las nanopartículas de Pd-apoferritina. Otra similitud es el valor del momento magnético permanente que en ambos casos es de 10^{-3} magnetones Bohr por Pd a temperatura ambiente, aumentando a 10^{-2} a bajas temperaturas. Estas observaciones sugieren que las nanopartículas de Pd encapsuladas por la apoferritina están rodeadas por una pequeña capa de óxido de Pd. Así, a pesar de que los datos de difracción de rayos X de polvo indican que las nanopartículas están formadas básicamente por Pd (fcc), la presencia de una capa de pasivación no puede ser completamente descartada ya que no hay ningún grupo protector alrededor de la nanopartícula. De hecho, el tamaño de las nanopartículas de (Pd, 2.5 nm) es mucho más estrecho que el de la cavidad interior de la apoferritina. Por lo tanto, la mayoría de los átomos de Pd de la superficie deben de estar en el centro con respecto a la cubierta de la apoferritina. Por lo tanto, la mayoría de los átomos de Pd de la superficie deben de estar en contacto con moléculas de agua de disolvente y no con las paredes de la apoferritina.

De acuerdo con las características de tamaño y de estructura de las nanopartículas, el mecanismo propuesto para explicar el magnetismo permanente de las nanopartículas de Pd, recubiertas por una capa de óxido debe ser válido también para nuestras nanopartículas. Así, a bajas temperaturas, el momento magnético permanente aparece como consecuencia del aumento de la densidad de huecos cerca del nivel de Fermi localizados cerca de los átomos de oxígeno enlazados, mientras que a altas temperaturas los factores que aumentan la densidad de estados cerca del nivel de Fermi, se hacen más importantes y explican el ferromagnetismo observado a temperatura ambiente.

Hemos estudiado también el efecto de cambiar el tamaño de partícula en las propiedades magnéticas. En el caso de la variedad con 1000 Pd, observamos un ciclo de histéresis de 40 G a 2 K (Figura 3.3.8).

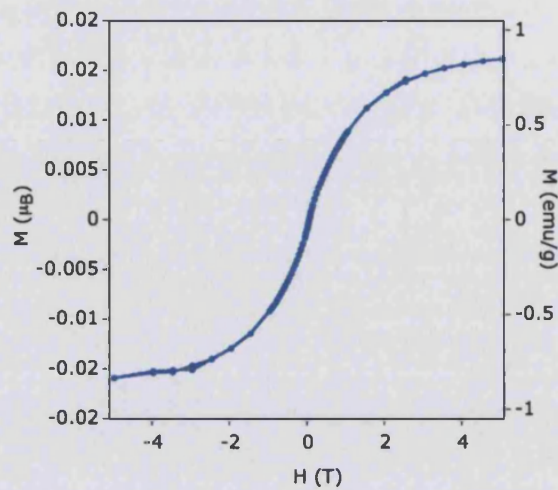


Figura 3.3.8. Representación de M (μ_B) frente a la temperatura para una muestra con 1000 Pd.

En la variedad con 250 Pd, la medida de la magnetización frente a la temperatura a 2 K no muestra ciclo de histéresis (Figura 3.3.9).

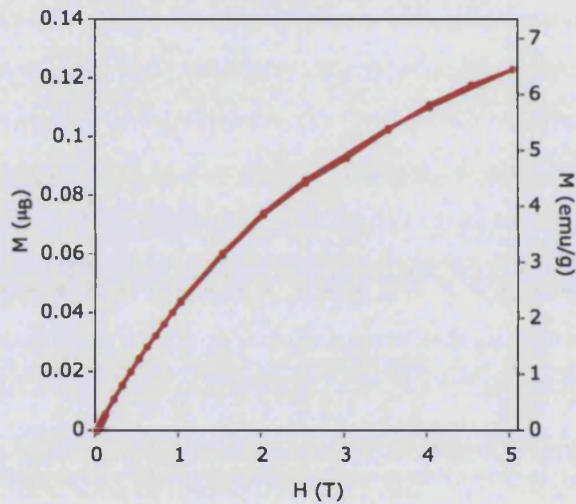


Figura 3.3.9. Representación de M frente a la T de una muestra con 250 Pd.

Por el contrario la variedad con 100 Pd, muestra un ciclo de histéresis claro entre 100 y 2 K. A temperaturas superiores a 100 K, el ciclo de histéresis es prácticamente despreciable (Figura 3.3.10).

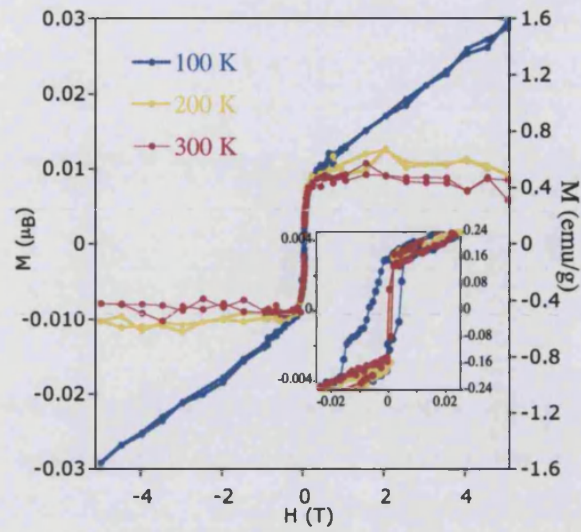


Figura 3.3.10. Representación de M frente a la T de una muestra con 100 Pd a 100, 200 y 300 K.

El comportamiento magnético de las nanopartículas con 100 Pd es el más parecido al de las de 500 Pd.

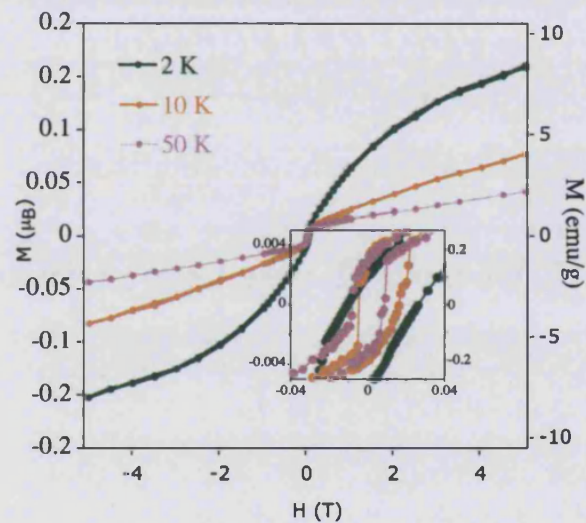


Figura 3.3.11. Representación de M frente a la T de una muestra con 100 Pd a 2, 10 y 50 K.

Para comprender totalmente este comportamiento es necesario realizar un estudio más completo de la estructura con Rayos X de polvo, HR-TEM y de la composición por otras técnicas como XPS o EXAFS que nos indiquen la proporción de la capa de óxido de paladio en el caso de que exista para cada uno de los derivados.

3.3.3.- Conclusiones

1) Se han encapsulado nanopartículas magnéticas de Pd en la cavidad de la apoferritina con un método similar al realizado por T. Ueno y col⁹. con cuatro tamaños diferentes (1000 Pd, 500 Pd, 200 Pd y 100 Pd) y se ha realizado una caracterización mediante difracción de Rayos X de polvo, TEM y magnetismo más exhaustiva para la variedad con 500 Pd.

2) Hemos demostrado que nanopartículas que contiene aproximadamente 500 átomos de Pd encapsulados en la apoferritina y de un tamaño de 2,5 nm muestran magnetismo permanente hasta temperatura ambiente, mientras que en el caso de las muestras con 100 átomos de Pd, de 1.2 nm observamos un ciclo de histéresis permanente sólo hasta 100 K.

3) El sistema de Pd-apoferritina constituye uno de los escasos ejemplos publicados en el que se presente ferromagnetismo para nanopartículas de Pd.

4) La flexibilidad de este método molecular para preparar nanopartículas de Pd bien aisladas de tamaño y composición variable puede ofrecer la oportunidad de estudiar las variables que afectan a este fenómeno poco comprendido hasta la fecha.

Bibliografía

- 1 Chen, H., Bremer, N.E., Callaway, J.; *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 1443 y referencias relacionadas.
- 2 a) Zhu, M.J., M. Bylander, D., Kleinman, L.; *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 2874; b) Eriksson, O., Alberts, R.C., Boring, A.M.; *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 1350; c) Blügel, S.; *Europhys. Lett.* **1992**, *18*, 257.
- 3 Taniyama, T., Ohta, E., Sato, T.; *Europhys. Lett.* **1997**, *38*, 195.
- 4 Shinohara, T., Sato, T., Taniyama, T.; *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 197201.
- 5 Sampedro, B., Crespo, P., Hernando, A., Litrán, R., Sánchez-López, J.C., López-Cartes, C., Fernández, A., Ramírez, J., González-Calbet, J., Vallet, M.; *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 23203.
- 6 Hernando, A., Sampedro, B., Litrán, R., Rojas, T.C., Sánchez-López, J.C., Fernández, A.; *Nanotechnology*, **2006**, *16*, 1449.
- 7 Litrán, R., Sampedro, B., Rojas, T.C., Multigner, M., Sánchez-López, J.C., Crespo, P., López-Cartes, C., García, M.A., Hernando, A., Fernández, A.; *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 054404.
- 8 Pead, S., Durrant, E., Webb, B., Larsen, C., Heaton, D., Johnson J., Watt, G.D.; *J. Inorg. Biochem.*, **1995**, *59*, 15.
- 9 X-ray Powder Diffraction File JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA) 46-1043 for Pd fcc and 46-1211 for PdO.
- 10 $L = \frac{0.9\lambda}{b \cdot \cos\theta}$, donde L es el diámetro de la nanopartícula, λ es la longitud de onda utilizada, b es la anchura del pico y θ es el ángulo de Bragg.
- 11 McHenry, M.E., Majetich, S.A., Artman, J.O., DeGraef, M., Staley, S.W.; *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 11358.

3.4.- Método experimental

Nanopartículas de Ni y Co

La apoferritina del bazo de caballo se trata con una disolución 0.1 M de Ni^{II} o de Co^{II}. El pH se ajusta hasta un valor de 8 con una disolución 0.01 M de NaOH obteniendo así dos disoluciones homogéneas de colores verde y rosa respectivamente. Ambas disoluciones son dializadas en agua y después cromatografiadas en columnas de Sephadex G-25 (1.5 cm x 5.5 cm). La presencia de la apoferritina es monitorizada con espectroscopia UV en una banda muy característica que presenta este compuesto a 280 nm. El contenido de metal de las fracciones aisladas de Ni^{II} y Co^{II} y el de proteína se ha determinado por absorción atómica y por la absorbancia a 280 nm. Los valores encontrados han sido ($\epsilon = 468000 \text{ M}^{-1}$)¹, para ambos casos.

Nanopartículas de Pd

La apoferritina del bazo de caballo (5mg / ml) se trata con una disolución de 500 equivalentes de K₂PdCl₄. El pH se ajusta hasta un valor de 8.8 con una disolución 0.01 M de NaOH obteniendo así una disolución de color marrón. Dicha disolución se deja en digestión durante 30 min con agitación suave y constante. Transcurrido este tiempo la dializamos durante 1 hora. Seguidamente, preparamos una disolución de NaBH₄ (20 equivalentes). La adición sobre la disolución marrón de Pd^{II} produce una disolución de color negro. Dejamos reaccionar durante 30 min y la ponemos a dializar en NaCl 0.15 M y después la cromatografiamos en columnas de Sephadex G-25 (1.5 cm x 5.5 cm). La presencia de la apoferritina es monitorizada con espectroscopia UV en una banda muy característica que presenta este compuesto a 280 nm. El contenido de metal de las fracciones aisladas de Pd^{II} y el de proteína no ha sido determinado por absorción atómica como ocurría en el caso de las nanopartículas de Ni y Co, sino por una estimación estadística en la cuál a partir del número de átomos utilizando un programa numérico se determina el tamaño de las mismas.

Ambos sistemas de Co^{II}-apoferritina, Ni^{II}-apoferritina y Pd^{II}-apoferritina presentan idénticos perfiles de elución de cromatografía, lo cual, nos indica que la estructura de la proteína permanece intacta.

La adición de NaBH₄ (4 mg) sobre las disoluciones verde, rosa y marrón de Ni^{II}, Co^{II} y Pd^{II}-apoferritina, produce tres disoluciones de color negro de Ni, Co y Pd-apoferritina. El color negro de

la disolución permanece estable varias semanas si lo conservamos en atmósfera inerte y a 4° C. No obstante, la exposición prolongada al aire de dichas disoluciones, provoca la desaparición del color negro debido muy probablemente a la oxidación de ambos metales. Las disoluciones son finalmente liofilizadas y se obtiene un polvo de color negro de nanopartículas de Ni, Co y Pd. No observamos cambios significativos en el tamaño de las nanopartículas cuando adicionamos gota a gota el NaBH₄ (4 mg, 0.5 mL) sobre las disoluciones de Ni^{II} y Co^{II}-apoferritina. Las muestras utilizadas para el estudio de la microscopía de transmisión electrónica (TEM) se han preparado diluyendo las disoluciones dializadas de Ni, Co y Pd-apoferritina en agua milliQ. En el proceso de preparación dispersamos 1 gota de dicha suspensión sobre una rejilla de carbono recubierta de Cu y la dejamos evaporar en la caja seca.

Las medidas de TEM contrastadas con acetato de uranilo, se preparan en ausencia de luz y una vez realizado el tratamiento habitual explicado anteriormente, se deposita una gota de acetato de uranilo y se deja evaporar en caja seca y en oscuridad.

El tamaño de las partículas y su desviación estándar ha sido estimada por el análisis de imágenes por microscopía electrónica de transmisión TEM de 100 nanopartículas. Las imágenes de TEM han sido realizado con un equipo Philips CM-20 HR que trabaja a 200 KeV.

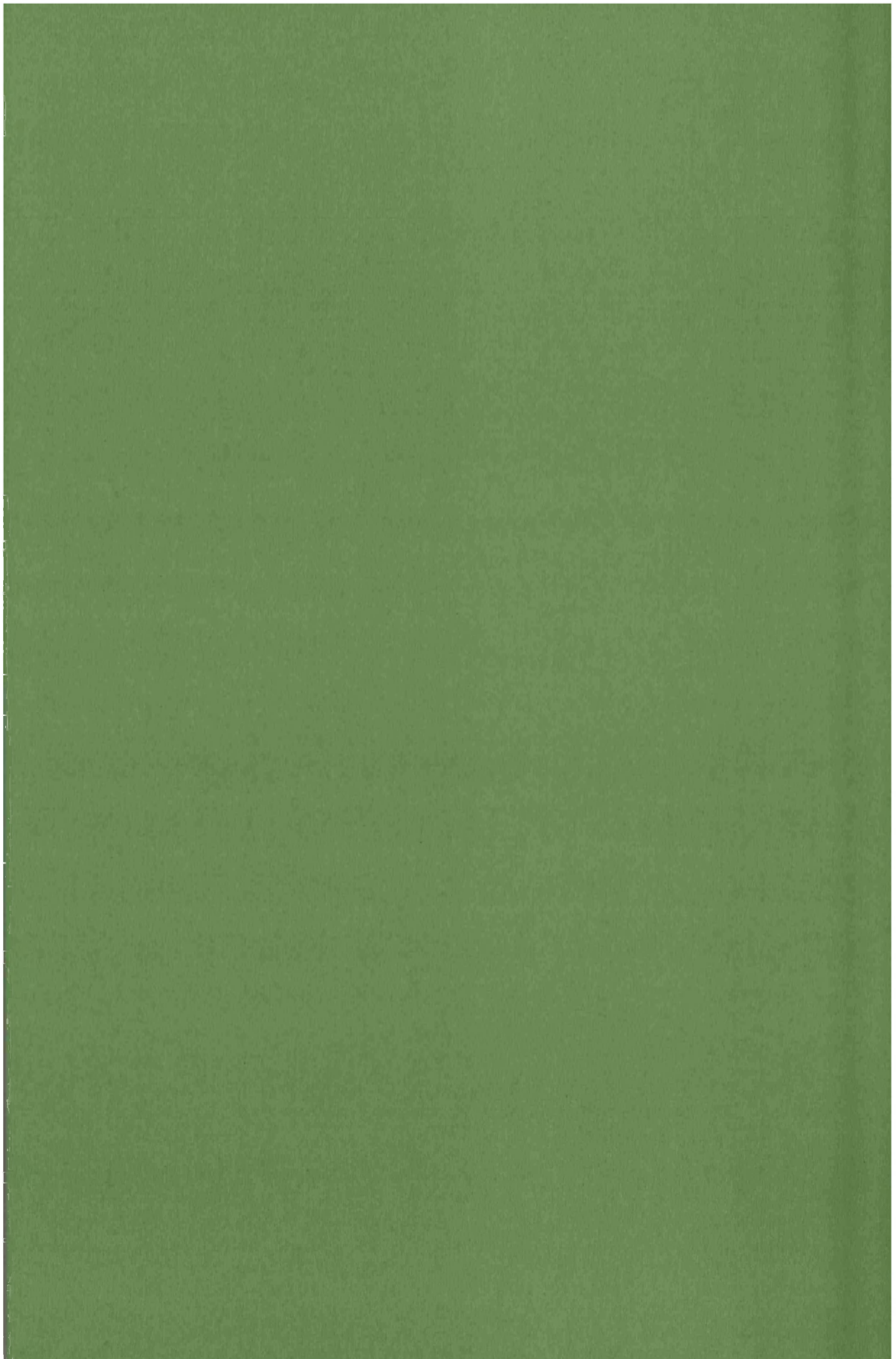
Las nanopartículas obtenidas han sido caracterizadas por difracción de rayos X de polvo con un difractómetro ADVANCE Bruker D8 usando radiación Cu K α con velocidades de barrido de 0.08 y 0.6° 2 θ min⁻¹ para las muestras inicial y calcinada, respectivamente. El tratamiento térmico de las nanopartículas se realiza en tubos de cuarzo bajo N₂.

Las medidas de susceptibilidad magnética han sido realizadas sobre muestras evaporadas usando un magnetómetro SQUID (Quantun Design MPMS-XL-5).

Bibliografía

- 1 Stiefel. E.I., Watt. G.D.; *Nature*, 1979, 279, 81.

Conclusiones finales y perspectivas



Conclusion générale et perspectives

Les principaux résultats obtenus dans chacun des chapitres de cette thèse sont rapportés dans les paragraphes qui suivent :

Dans le premier chapitre, nous avons obtenu de nouveaux matériaux hybrides à base moléculaire 2D et 3D dans lesquels nous avons combiné les propriétés du cation inséré avec l'ordre magnétique du réseau de l'oxalate.

Dans le premier alinéa, nous avons introduit le cation $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ dans un réseau homométallique 2D avec des ions Mn^{II} paramagnétiques. Dans le composé, coexistent un ordre magnétique dû à un ferromagnétisme faible du réseau d'oxalate avec une transition de spin graduelle due au cation. La déshydratation de l'échantillon implique une élévation de la température d'ordre magnétique.

Dans le second alinéa, nous présentons trois composés 2D, en utilisant comme patron le cation $[\text{M}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$ ($\text{M} = \text{Ir}$ et Rh). La dimension de ce cation empêche la formation d'un réseau 3D obtenu avec d'autres cations de même symétrie mais plus petits, du type $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{+2}$. D'un point de vue magnétique, le comportement de ces composés est similaire à celui d'autres réseaux 2D. La caractéristique essentielle de l'insertion de ce cation réside dans ses propriétés de luminescence et dans sa chiralité.

Dans le troisième alinéa, nous obtenons une famille de composés 3D en utilisant comme patron le cation $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$. L'utilisation de ce cation monovalent, évite la nécessité d'introduire d'autres anions dans le réseau en provoquant une diminution des paramètres de maille et des distances $\text{M}^{\text{II}}-\text{M}^{\text{III}}$, donnant ainsi les valeurs maximales de températures d'ordre de tous les composés oxalates 3D connus. De plus ce cation donne au composé des propriétés de luminescence qui peuvent donner lieu à des processus de transfert électronique et d'énergie photoinduite avec les ions magnétiques du réseau d'oxalates.

Dans le deuxième chapitre, nous avons démontré qu'il est possible de préparer des monocouches de Langmuir et des multicouches LB de quatre dérivés différents de ferritine en utilisant comme matrice lipidique SME/DODA dans la proportion 6:1. Son transfert, à un support solide, nous a

permis de mesurer ses propriétés magnétiques qui nous indiquent que la ferritine conserve ses propriétés superparamagnétiques lorsqu'elle est sous forme de couches LB grâce au bon isolement des clusters magnétiques. L'utilisation de quatre dérivés de ferritine nous a permis de moduler les températures de blocage et les champs coercitifs des couches obtenues. L'intérêt principal de cette méthode réside dans la capacité de préparer des couches fines possédant une mémoire magnétique et ceci de façon contrôlée. Par ailleurs, dans ce chapitre nous avons aussi mis en évidence que le changement de matrice lipidique est une stratégie adéquate pour l'obtention de couches plus homogènes.

Dans le troisième chapitre, nous avons pu montrer qu'il est possible d'enfermer des nanoparticules magnétiques de métaux comme le nickel, le cobalt et le palladium à l'intérieur de la cavité de l'apoferritine. La présence de l'apoferritine, évite l'agrégation des nanoparticules et facilite leur solubilité dans l'eau. La dimension des nanoparticules a été déterminée par TEM tandis que la diffraction des RX a démontré que la composition des trois types de nanoparticules est essentiellement le métal pur.

L'étude des propriétés magnétiques a mis en évidence un comportement superparamagnétique pour le Ni et le Co avec des températures de blocage de 5.9 et 70 K. Nous devons mettre en relief l'obtention d'un comportement ferromagnétique dans le cas des nanoparticules de Pd jusqu'à 300 K. On notera également, que ce comportement des nanoparticules de Pd a été découvert très récemment et seuls deux autres cas sont connus dans la bibliographie. L'originalité de ce phénomène fait qu'il n'est pas encore compris dans sa totalité. Par ailleurs, les propriétés magnétiques des nanoparticules de Palladium présentées dans cette thèse montrent d'importantes différences par rapport à celles des deux autres cas. Ces différences peuvent être dues à la différence de degré de cristallinité du Pd au sein de l'apoferritine, à la différence d'environnement de la nanoparticule et à la possible oxydation partielle de la surface de la nanoparticule.

Ces résultats laissent présager la possibilité de multiples perspectives de travail :

En ce qui concerne les réseaux magnétiques d'oxalate, pour le complexe 2D de $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})][\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ plus précisément, nous envisageons la réalisation

d'une étude plus approfondie. En effet, une caractérisation Mössbauer de l'échantillon avant et après déshydratation d'une part et l'application de stimulations externes: irradiation lumineuse (effet LIESST) et application de pression d'autre part, pourraient moduler la température d'ordre magnétique. De plus, nous tenterons d'introduire d'autres complexes de transition de spin dans le réseau d'oxalate.

Dans le cas des complexes 2D de formule $[M(\text{bzo})_2\text{phen}]_{0.67} [\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5} (\text{MeOH})_{0.5}$ ($M = \text{Ir}$ y Rh), l'utilisation de précurseurs $[M(\text{bzo})_2\text{phen}]^+$ pourrait permettre l'obtention d'un composé 2D chiral ou ayant un autre type de structures.

Pour les complexes chiraux 3D de formule $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($M^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$ y Zn) et $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($M^{\text{II}} = \text{Mn}$ et Fe), nous proposons l'étude des propriétés de luminescence pouvant donner lieu à un effet de transfert énergétique et électronique photoinduit par les ions métalliques du réseau d'oxalates, ainsi comme l'application de pression pour moduler la température d'ordre magnétique.

En ce qui concerne la formation des couches LB, notre premier objectif est d'optimiser les meilleures conditions d'obtention de couches de ferritine à partir de ferritine naturelle. En effet, ceci nous mènera à tenter d'utiliser d'autres types de nanoparticules enfermées dans la ferritine comme celles des métaux magnétiques décrits dans le premier chapitre, voire même un autre type de nanoparticules possédant des propriétés différentes. De façon concrète, nous envisageons d'organiser dans des couches LB de dérivés de ferritine avec des fluorophores incorporés dans l'apoferritine. Une autre possibilité, non moins intéressante, serait de profiter de l'organisation de ces nanoparticules en couches minces pour les irradier et d'en étudier les propriétés magnétooptiques. Enfin, nous pourrions étudier l'utilisation des couches LB pour obtenir des dispositifs d'emménagement magnétique et les comparer avec ceux obtenus à partir d'autres méthodes.

Pour finir, tenter de contrôler la dimension des nanoparticules enfermées dans la ferritine en changeant la concentration des ions métalliques. Tenter de remplacer l'oxyde de fer du noyau de la ferritine naturelle par d'autres nanoparticules métalliques, par des alliages (FePt/CoPt), par du bleu de Prusse ou par de la ferite pour pouvoir augmenter la température de blocage ce qui permettrait d'obtenir des nanoparticules jouissant d'une mémoire magnétique à plus haute température.

Conclusiones finales y perspectivas

Los resultados más significativos obtenidos en cada uno de los capítulos de esta tesis se detallan a continuación:

En el capítulo 1, hemos obtenido nuevos materiales híbridos de base molecular 2D y 3D, en los cuales combinamos las propiedades del catión insertado con el ordenamiento magnético de la red de oxalato.

En el primer apartado, introducimos el catión $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ en una red homometálica 2D con iones Mn^{II} paramagnéticos. En el compuesto coexisten un ordenamiento magnético debido a un débil ferromagneto de la red de oxalato con una transición de espín gradual debido al catión. La deshidratación de la muestra inicial, implica un aumento de la temperatura de ordenamiento magnético.

En el segundo apartado, presentamos tres compuestos 2D, utilizando como plantilla el catión $[\text{M}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$ ($\text{M} = \text{Ir}$ y Rh). El tamaño de este catión impide la formación de una red 3D obtenida con otros cationes de la misma simetría pero más pequeños del tipo $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Desde el punto de vista magnético el comportamiento de estos compuestos es similar al de otras redes 2D. La característica más importante de la inserción de este catión se basa en sus propiedades luminiscentes y en su quiralidad.

En el tercer apartado, obtenemos una familia de compuestos 3D utilizando como plantilla el catión $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$. El uso de este catión monovalente, evita la necesidad de introducir otros aniones en la red provocando una disminución de los parámetros de la celda unidad y de las distancias intermetálicas $\text{M}^{\text{II}}-\text{M}^{\text{II}}$, dando los valores máximos de temperatura de ordenamiento de todos los compuestos oxalato 3D conocidos. Además este catión, aporta al compuesto propiedades luminiscentes que pueden dar lugar a procesos de transferencia electrónica y de energía fotoinducida con los iones magnéticos de la red de oxalatos.

En el Capítulo 2, hemos demostrado que es posible preparar monocapas de Langmuir y multicapas LB de cuatro derivados distintos de ferritina utilizando como matriz lipídica SME/DODA en proporción 6:1. La transferencia a un soporte sólido nos ha permitido medir sus propiedades magnéticas que nos indican que la ferritina conserva sus propiedades superparamagnéticas al organizarlas en películas LB debido al buen aislamiento de los cluster magnéticos. La utilización de

cuatro derivados de ferritina nos ha permitido modular las temperaturas de bloqueo y los campos coercitivos de las películas obtenidas. El principal interés de este método es que podemos preparar películas finas con memoria magnética de forma controlada. En el siguiente apartado de este capítulo, hemos demostrado que cambiando la matriz lipídica conseguimos películas más homogéneas.

En el Capítulo 3, se ha demostrado que es posible encapsular nanopartículas magnéticas de metales como níquel, cobalto y paladio en el interior de la cavidad de la apoferritina. La presencia de la apoferritina evita la preparación evita la agregación de las nanopartículas y las hace solubles en agua. El tamaño de las nanopartículas ha sido determinado por TEM mientras que por difracción de Rayos X se ha demostrado que la composición de los tres tipos de nanopartículas es mayoritariamente el metal puro. Las propiedades magnéticas nos muestran un comportamiento superparamagnético para Ni y Co con temperaturas de bloqueo de 5.9 y 70 K. Hay que destacar la obtención de un comportamiento ferromagnético en las nanopartículas de Pd hasta 300 K. Este tipo de comportamiento de las nanopartículas de Pd ha sido descubierto muy recientemente y sólo se conocen otros dos casos en la bibliografía por lo que es un fenómeno novedoso y todavía no comprendido en su totalidad. Las nanopartículas de Paladio presentadas en esta tesis muestran importantes diferencias en sus propiedades magnéticas con respecto a las de los otros dos casos que pueden ser explicadas por el distinto grado de cristalinidad del Pd en el interior de la apoferritina, la diferencia en el entorno de la nanopartícula y la posible oxidación parcial de la superficie de la nanopartícula.

Las posibles líneas de trabajo más inmediatas que se plantean a partir de los resultados obtenidos son:

en referencia a las redes magnéticas de oxalato, para el complejo 2D de $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})][\text{MnCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}]$ la realización de una caracterización Mössbauer de la muestra antes y después de deshidratar así como la aplicación de estímulos externos mediante la aplicación de luz (efecto LIESST) y de presión para modular la temperatura de ordenamiento magnético. Además intentar introducir otros complejos de transición de espín en la red de oxalato.

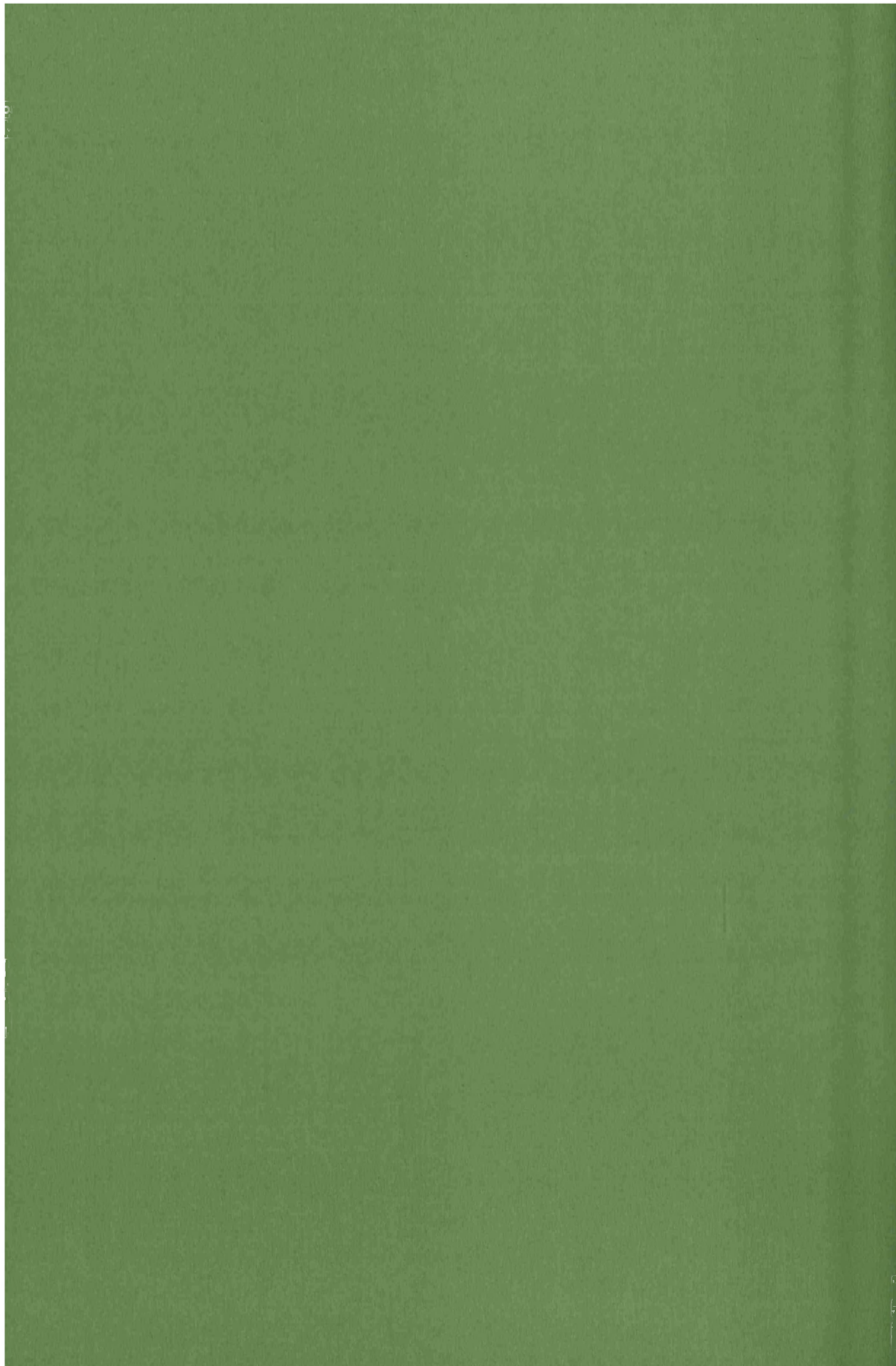
Para los complejos 2D de fórmula $[\text{M}(\text{bzq})_2\text{phen}]_{0.67}[\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5} \cdot (\text{MeOH})_{0.5}$ ($\text{M} = \text{Ir}$ y Rh), la utilización de precursores $[\text{M}(\text{bzq})_2\text{phen}]^+$ puede permitir la obtención de un compuesto 2D quiral o de otro tipo de estructuras.

Para los complejos quirales 3D de fórmula $Ir(ppy)_2(bpy) [M^{II}Cr(ox)_3] \cdot 0.5H_2O$ ($M^{II} = Ni, Mn, Co, Fe$ y Zn) y $[Ir(ppy)_2(bpy) [M^{II}Fe(ox)_3] \cdot 0.5H_2O$ ($M^{II} = Mn$ y Fe) se propone la caracterización de las propiedades luminiscentes que pueden dar lugar a un efecto de transferencia energética y electrónica fotoinducida con los iones metálicos en la red de oxalatos, así como la aplicación de presión para modular la temperatura de ordenamiento magnético.

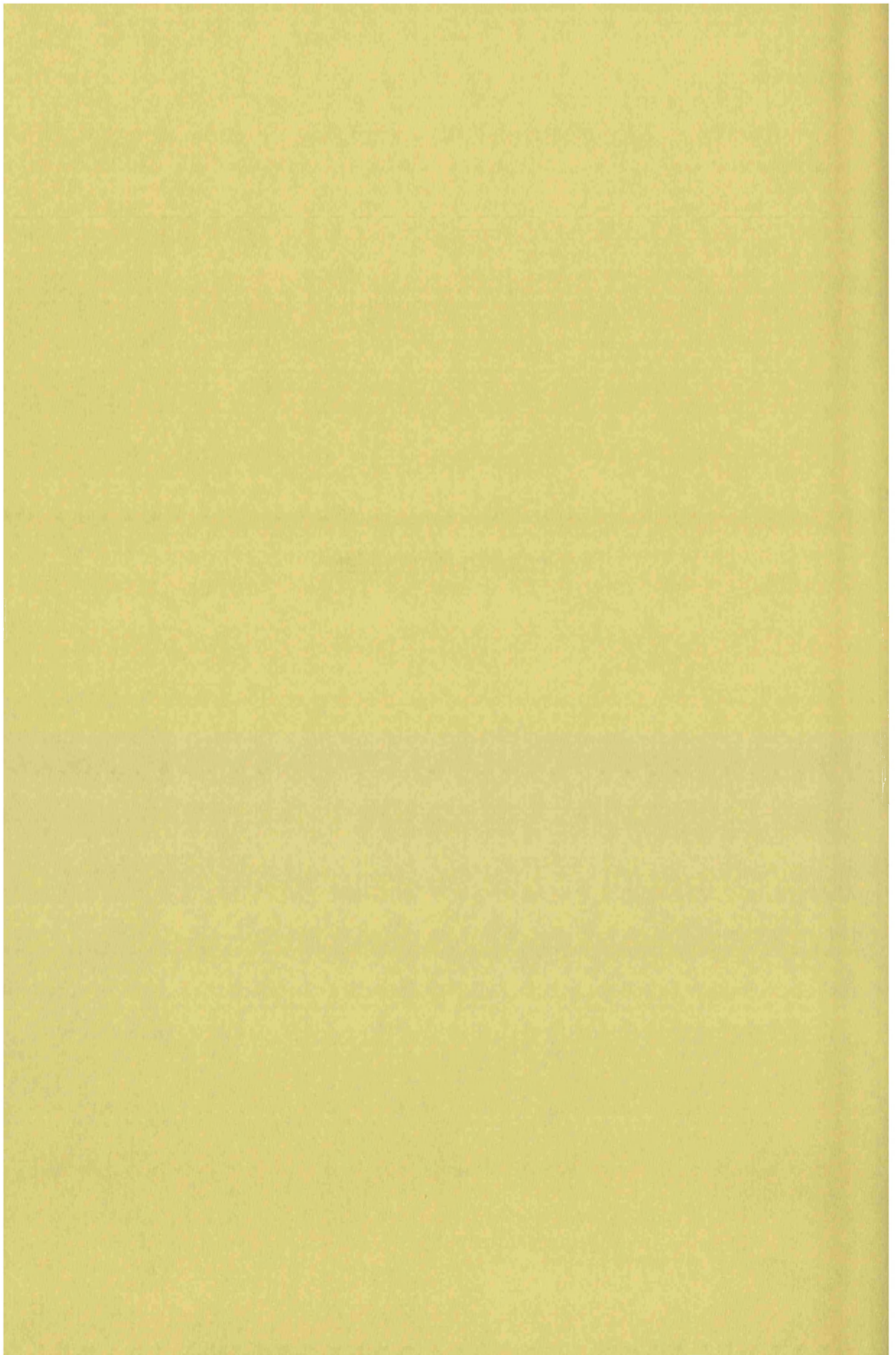
Con respecto a la formación de películas LB nos planteamos una vez optimizadas las mejores condiciones para obtener películas de ferritina utilizando para ello la ferritina natural, utilizar otro tipo de nanopartículas encapsuladas en la ferritina como las de metales magnéticos descritos en el capítulo 1 u otro tipo de nanopartículas con otro tipo de propiedades. En concreto, está previsto organizar en películas LB derivados de ferritina con fluoróforos incorporados en la apoferritina. Otra interesante posibilidad sería aprovechar la organización de estas nanopartículas en forma de películas delgadas para irradiarlas y estudiar la existencia de fenómenos magnetoópticos. Por último se podría estudiar el uso de las películas LB para obtener dispositivos de almacenamiento magnético y compararlos con los obtenidos por otros métodos.

Por último, intentar controlar el tamaño de las nanopartículas encapsuladas en ferritina cambiando la concentración de iones metálicos.

Intentar reemplazar el óxido de hierro del núcleo de la ferritina natural por otras nanopartículas metálicas o aleaciones ($FePt/CoPt$), azul de Prusia o ferrita para poder aumentar los valores de la temperatura de bloqueo y así tener nanopartículas con memoria magnética a mayor temperatura.



Técnicas experimentales



A. Técnica de Langmuir y Langmuir-Blodgett

A.1. Conceptos básicos

Las primeras experiencias relacionadas con la formación de monocapas en la interfase aire-agua siguiendo un método científico se remontan a los estudios llevados a cabo por Benjamin Franklin (1706-1790), los cuales estimularon a posteriores científicos a investigar de manera más profunda en este nuevo campo.

Sin duda, la aportación más importante la realizó Irving Langmuir (1881-1957), que destacó por su trabajo en Química de Superficies, el cual le llevó a conseguir el Premio Nobel de Química en 1932. Su trabajo, junto con el de Lord Rayleigh (1842-1919), llega a confirmar que las capas de moléculas anfífilas dispersadas sobre superficies acuosas (*películas de Langmuir*) tienen el espesor de una capa molecular simple y concluyó que las moléculas estaban orientadas en la superficie acuosa, con un grupo funcional polar inmerso en el agua y una cadena alifática situada casi verticalmente respecto a la superficie. Sus experimentos apoyaron la hipótesis de la existencia de interacciones de corto alcance, y dieron la base sobre los tipos de moléculas que podían formar este tipo de películas.

Katherine Blodgett (1898-1979), bajo la dirección de Irving Langmuir, fue la primera persona capaz de transferir monocapas de ácidos grasos desde la superficie acuosa a soportes sólidos tales como vidrio hidrofílico, formándose así las denominadas *películas de Langmuir-Blodgett* (LB).

Las pequeñas dimensiones y el alto grado de orden molecular en las películas LB junto con el gran número de nuevos compuestos que pueden organizarse en películas LB, hacen que se hayan realizado numerosos estudios de posibles aplicaciones de esta técnica en física, química y biología¹, como pueden ser la electrónica molecular², preparación de membranas separadoras de gases, la fabricación de sensores de gases³, biosensores⁴ o dispositivos electrocrómicos⁵.

Clásicamente los tipos de moléculas utilizadas para formar películas de Langmuir son moléculas anfífilas con una parte hidrófoba (típicamente la cadena alifática de un ácido graso) y una parte hidrófila (el grupo polar COOH del ácido graso). Posteriormente se ha producido una gran diversificación del tipo de moléculas utilizado para formar películas de Langmuir y LB y mediante síntesis orgánica se han sintetizado una gran variedad de moléculas anfífilas en función de la propiedad que se espera obtener.

A.2. Formación de una película de Langmuir

El primer paso para la obtención de una película LB es la obtención de la monocapa de Langmuir. El estudio de estas monocapas se realiza en las llamadas cubetas de Langmuir que están constituidas por un recipiente hecho de un material hidrófobo (por ejemplo teflón) y relleno con una subfase que generalmente es agua pura o una disolución acuosa. Una barrera móvil hecha del mismo material que el recipiente se desplaza por la superficie de la interfase comprimiendo las moléculas presentes en la interfase y la disminución de la tensión superficial que se produce al hacerse más compacta la monocapa es registrada por un medidor de presión (Figura 1).

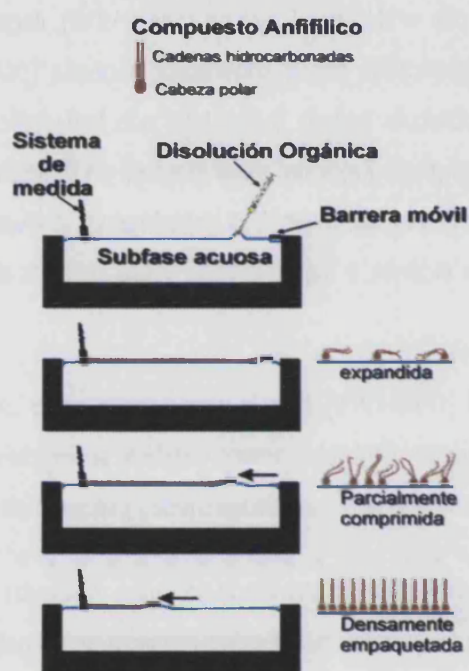


Figura 1. Etapas de formación de una película de Langmuir.

La presencia de una monocapa induce una disminución de la tensión superficial. La reducción de la tensión superficial del líquido puro debido a la monocapa es la presión superficial que por definición siempre es positiva:

$$\gamma = \gamma_0 - \gamma$$

donde γ_0 es la tensión superficial del líquido puro y γ es la tensión superficial de la superficie cubierta por la película.

El primer paso para formar una película de Langmuir es la **dispersión**. Consiste en depositar gota a gota una disolución orgánica de la molécula anfifílica en un disolvente volátil inmiscible en

agua (por ejemplo cloroformo). La disolución se extiende por toda la superficie del agua y al evaporarse el disolvente las moléculas quedan atrapadas en la interfase aleatoriamente dispersas, pero orientadas de acuerdo con su naturaleza, es decir con su parte hidrófila en contacto con el agua y la parte hidrófoba apuntando en dirección contraria. Decimos que se forma una película de Langmuir.

El siguiente paso es la **compresión** que supone la disminución del área disponible para las moléculas anfífilas mediante una barrera móvil que se desplaza sobre la superficie de la subfase cambiando la organización molecular y la densidad de las moléculas anfífilas en la interfase. Esta reducción del área hace que se aproximen unas moléculas a otras y surjan interacciones entre ellas. La densidad superficial de las moléculas se incrementa, disminuye γ y aumenta π . De esta forma, π aumenta cuando el área por molécula disminuye. La representación de π frente al área por molécula (A), se denomina isoterma de compresión (Figura 2), siendo la analogía bidimensional de una isoterma presión-volumen.

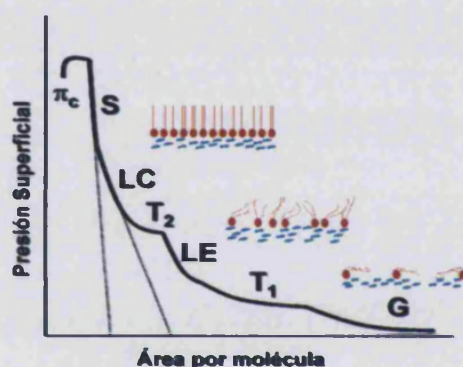


Figura 2. Representación de la presión superficial frente al área por molécula

Las isothermas π - A dan información acerca de la estabilidad de la monocapa en la interfase aire-agua, de la organización de las moléculas en la monocapa y de las interacciones entre ellas.

A partir de las isothermas π - A se obtienen dos parámetros muy importantes. Por una parte, el valor del área límite, obtenido por extrapolación del tramo de mayor pendiente de la isoterma a presión superficial cero, que corresponde al área ocupada por una molécula en una situación de máximo empaquetamiento (líneas de puntos en la Figura 2). Por otra, el valor máximo de presión superficial al cual la monocapa pierde su estabilidad, conocido con el nombre de *presión de colapso* (π_c) en la figura 2.

Las isothermas de presión superficial-área muestran distintas regiones que corresponden a los diferentes estados de organización o fases en los que se encuentra la monocapa, así como regiones en las que coexisten dos fases⁶.

En la isoterma π -A mostrada en la figura 2 se indican de forma idealizada las distintas fases para una sustancia anfifílica simple, descritas brevemente a continuación:

A.- Gaseosa (G): A muy bajas presiones superficiales, las moléculas se encuentran bastante diluidas en el seno de la monocapa y las interacciones entre ellas son débiles, constituyendo una fase denominada gas bidimensional.

B.- Líquida: Cuando la presión superficial aumenta se llega a una fase fluida muy compresible, en la que las moléculas experimentan unas fuerzas atractivas lo suficientemente intensas como para que empiecen a adoptar una estructura compacta, formándose lo que se llama líquido expandido (LE). Entre estas dos fases descritas ocurre un proceso parecido a la condensación de un gas, es decir, una zona de coexistencia de ambos estados, G + LE (T_1). Aumentos posteriores de presión dan lugar a un estado menos compresible y más ordenado, conocido como líquido condensado (LC). La organización de la monocapa es compacta y la parte hidrófoba de las moléculas se orienta perpendicularmente a la interfase. De nuevo, puede observarse una segunda transición de fase entre la situación de líquido expandido y la de líquido condensado, LE + LC (T_2).

C.- Sólida (S): Al continuar comprimiendo la monocapa, y antes de que ésta llegue al colapso, se alcanza un estado sólido (S) donde la película es muy rígida y las cadenas hidrófobas forman un apilamiento compacto.

No obstante, hay que indicar que el número y la complejidad de las fases observadas en una isoterma varían en función del sistema estudiado y de las condiciones experimentales bajo las cuales se realizan las isothermas.

La morfología originada por la coexistencia de estados en una monocapa puede visualizarse usando microscopía de fluorescencia⁷, o mediante microscopía de ángulo Brewster (BAM)⁸, técnica de gran versatilidad desarrollada en los últimos años.

La microscopía de ángulo Brewster (BAM) es una herramienta excelente para el estudio de monocapas, ya que sólo registra la reflectividad debida a las moléculas situadas en la interfase aire-

agua⁹.

La reflectividad en la interfase de dos medios se define como la relación entre la fracción de intensidad reflejada e intensidad incidente. Esta relación depende de la polarización de la radiación y del ángulo de incidencia. El fenómeno de polarización por reflexión se produce cuando un haz de luz no polarizada incide desde un medio con índice de refracción n_1 en un medio de mayor índice de refracción n_2 , con un ángulo i tal que el rayo refractado forma un ángulo recto con el reflejado. Además, la polarización producida por este fenómeno es siempre perpendicular al plano de incidencia (polarización s). Aplicando la condición anterior a la ley de Snell ($n_1 \text{sen} i = n_2 \text{sen} r$), se obtiene la ley de Brewster ($\text{tg} i = n_2 / n_1$, $n_2 > n_1$), esquematizada en la figura 3.

La microscopía de ángulo Brewster se basa en este principio. Cuando se hace incidir un haz de luz en la interfase aire-agua con polarización paralela al plano de incidencia (polarización p) y con el ángulo Brewster de esta interfase ($i = 53.1^\circ$), toda la radiación es transmitida, no produciéndose reflexión alguna. Si ahora se dispersa una monocapa de moléculas sobre la subfase acuosa se forma una nueva interfase, donde los índices de refracción son n_{aire} y n_{monocapa} , y en la que el ángulo Brewster disminuye ligeramente. En estas condiciones, y si mantenemos el ángulo de incidencia original, parte de la luz se refleja, debido únicamente a la presencia de la monocapa. Si a continuación, esta radiación es recogida por una cámara, podemos observar directamente la morfología de la película durante su proceso de formación. Además, su posterior análisis puede aportar valiosa información acerca de la organización molecular dentro de la película. Así, por ejemplo, teniendo en cuenta que la polarizabilidad de una cadena hidrocarbonada extendida es mayor a lo largo del eje que perpendicular al mismo, la anisotropía óptica de los dominios puede ser observada mediante BAM.

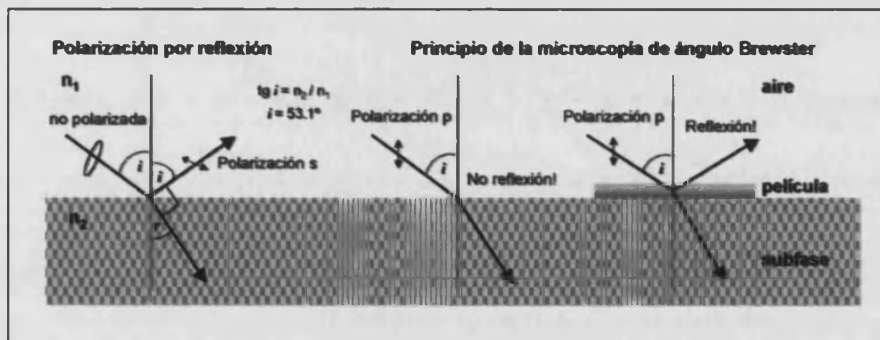


Figura 3. Esquema de la microscopía de ángulo Brewster (BAM).

Esta técnica, frente a otras como la microscopía de fluorescencia, ofrece mayor contraste en aquellos dominios con diferente orientación azimutal^{viii}, además de no necesitar una sonda fluorescente que añadir a la película.

A.3. Formación de una película de Langmuir-Blodgett

A partir de una película de Langmuir bidimensional es posible construir una película LB tridimensional mediante un proceso de transferencia. Este método consiste en sumergir lentamente un sustrato sólido en el agua perpendicularmente a la interfase y manteniendo constante la presión superficial. Al ir descendiendo el sustrato se transfiere la monocapa desde la interfase al sustrato. A medida que se transfiere la monocapa, la barrera móvil avanza para mantener constante la presión superficial. Una vez concluida la primera inmersión se inicia la emersión del sustrato y una segunda monocapa se depositará sobre la monocapa anterior (Figura 4). De esta forma se puede formar una multicapa ordenada con un número controlado de monocapas en función del número de ciclos de inmersión / emersión. Este es el método de transferencia utilizado más ampliamente pero existen otros métodos.

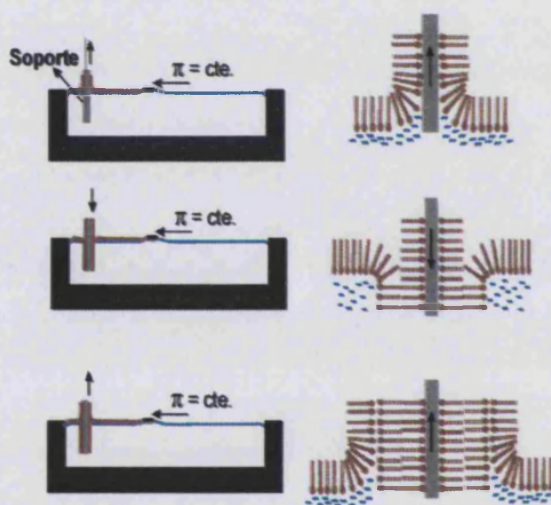


Figura 4. Etapas de formación de una película de Langmuir-Blodgett.

Otros métodos de transferencia descritos en la bibliografía son la técnica de deposición horizontal introducida por Langmuir y Schaefer¹⁰, el método de contacto de Schulman¹¹, el método de Kossi y Leblanc¹² que combina la deposición vertical y de contacto, y por último la deposición ultra-rápida, variación del método LB recientemente introducida que permite obtener películas no homogéneas e irregulares muy útiles en el campo de sensores de gases tóxicos¹³.

En la transferencia de una película de Langmuir mediante la técnica de Langmuir-Blodgett, es muy importante la adecuada selección del sustrato sobre el que se deposita la película. Normalmente se clasifican por su naturaleza hidrófoba o hidrófila. El depósito de la primera monocapa va a depender de la naturaleza del sustrato. Si éste es hidrófilo, en la primera inmersión no hay transferencia porque por la forma del menisco son los grupos hidrófobos de las moléculas de la monocapa los que están en contacto con el sustrato hidrófilo, y por tanto, no podrán ser transferidos. En la primera emersión si que habrá transferencia ya que, por la forma del menisco, los grupos hidrofílicos están colocados frente al sustrato. La correcta deposición de la primera monocapa es de gran importancia para que también lo sea el de las sucesivas monocapas que transfiramos encima de ella. Por otra parte, un sustrato tiene que ser lo mas homogéneo posible y se elige también en función de la propiedad que queramos medir. Por ejemplo, para medidas de espectroscopía infrarroja se utilizan sustratos de CaF_2 o ZnSe (en función de la zona del espectro que nos interese); para medidas de EPR se utilizan sustratos de cuarzo; para medidas magnéticas sustratos de mylar; para medidas de difracción de rayos X sustratos de vidrio; para medidas electroquímicas se emplea un sustrato recubierto de una película conductora de ITO (óxido de estaño e indio). También se puede convertir un sustrato hidrófilo en hidrófobo mediante la deposición de tres o más monocapas de ácido behénico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$) o por modificación química del sustrato, como es el caso del vidrio silanizado.

En la actualidad no se conocen todos los mecanismos por los que las monocapas en la interfase aire-agua se transfieren a los sustratos sólidos^{8,9}. Las interacciones moleculares implicadas en la deposición de la primera capa pueden ser muy responsables de la transferencia de las siguientes. Además, para algunos materiales, la deposición de la película parece estar asociada con un cambio de fase al cambiar de interfase. Sin embargo, no siempre pueden explicarse fenómenos como los diferentes modos de transferencia y la adecuada velocidad a la que los materiales pueden depositarse. La fabricación de películas LB de alta calidad requiere de un alto grado de experimentación, así como de un control cuidadoso de todas las variables experimentales, como son: estabilidad y homogeneidad de las moléculas que forman la monocapa, propiedades de la subfase (composición, fuerza iónica, pH y temperatura), naturaleza del sustrato (estructura y carácter hidrofóbico o hidrofílico), velocidad de inmersión y emersión del soporte, ángulo de penetración del sustrato en la subfase, presión de compresión durante el proceso de deposición, y número de monocapas transferidas.

En la figura 4 se muestra la deposición de una monocapa sobre un soporte sólido. En este

caso, el sustrato es hidrofílico y la primera monocapa se transfiere cuando el sustrato es sacado de la subfase, por lo que dicho sustrato tendría que estar localizado dentro de la subfase antes de dispersar la monocapa. En este caso hay transferencia a la bajada y subida del sustrato obteniéndose así una película centrosimétrica, tipo Y (Figura 5).

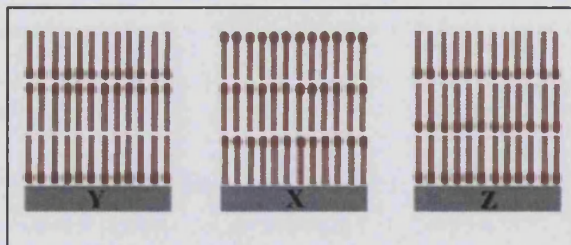


Figura 5. Tipos de películas de Langmuir-Blodgett.

En la bibliografía^{9,10} se encuentra además la deposición tipo X, en la cual la monocapa se transfiere únicamente durante la inmersión del soporte a través de la interfase, y la deposición tipo Z, en la que la monocapa se deposita solamente al emerger el sustrato de la subfase. En ambos casos se obtienen películas no centrosimétricas (Figura 5).

Tendría que indicarse que el ordenamiento molecular final en una capa LB no siempre es como aparece en la Figura 5, ya que en muchos casos se produce una reorganización de las moléculas en la película depositada.

El uso de esta clasificación caracteriza cualitativamente la deposición de una monocapa. No obstante, podemos complementar la descripción de este proceso mediante la denominada *relación de transferencia*, τ , dada por Langmuir y colaboradores:

$$\tau = \frac{A_L}{A_S}$$

donde A_L es la disminución del área ocupada por la monocapa sobre la interfase aire-agua, a presión constante, y A_S es el área cubierta del sustrato sólido.

A.3.1. Moléculas utilizadas para formar películas LB. Películas LB magnéticas.

Se conoce un gran número de compuestos que pueden formar películas de Langmuir basadas en moléculas anfifílicas tanto naturales como sintéticas. Entre las naturales hay que destacar los fosfolípidos constituyentes de las membranas de los seres vivos, mientras que la variedad es mucho mayor entre las moléculas anfifílicas sintéticas. En este grupo se ha producido una gran diversificación gracias al desarrollo de síntesis orgánicas. Esto ha permitido la utilización

de moléculas cada vez más complejas concebidas en función de las propiedades deseadas para cada película. Esta diversificación ha afectado tanto a la parte hidrófila como a la parte hidrófoba.

Es importante señalar que para formar una película de Langmuir no es suficiente que la molécula sea anfifílica. Es necesario que exista un equilibrio entre la parte hidrófoba y la hidrófila. Si este equilibrio no se cumple no es posible formar una monocapa estable. Por ejemplo, si la parte hidrófila es demasiado fuerte, no será posible construir una película de Langmuir estable, al producirse la disolución de la película en la subfase acuosa.

Hasta hace muy pocos años la técnica de LB solamente había sido utilizada para organizar moléculas orgánicas. Por esta razón no debe sorprendernos que la mayoría de las películas LB que presentan propiedades electrónicas interesantes, sean puramente orgánicas.

Nosotros estamos interesados en películas LB con propiedades magnéticas interesantes. A la hora de buscar posibles aplicaciones, la aparición de memoria magnética es fundamental. En el caso de las películas LB hay dos métodos que permiten preparar películas magnéticas:

El primero consiste en la preparación de monocapas ordenadas estructuralmente de los complejos poliméricos metálicos en los que la estructura extendida de las redes inorgánicas facilita la existencia de fenómenos magnéticos cooperativos. Algunos ejemplos son las películas LB organofosfonatos de metales divalentes y de redes extendidas basadas en ligandos cianuro^{14,15,16}. El problema de este método de preparación es la dificultad para controlar la formación de redes extendidas en la interfase aire-agua. Melvin Pomerantz y col. llevaron a cabo la primera investigación de magnetismo en películas LB cuando trabajaban para el centro de investigación T. J. Watson de IBM a finales de los 70^{17,18,19,20}. Ellos realizaron medidas minuciosas de EPR para demostrar el comportamiento antiferromagnético en una monocapa de estearato de manganeso y poner en evidencia el estado ordenado magnéticamente a baja temperatura.

El ácido octadecilfosfónico forma películas LB con una gran variedad de metales iónicos divalentes, trivalentes o tetravalentes dando capas de iones metálicos dentro de las bicapas de los organofosfatos^{21,22}. El intercambio magnético dentro de las capas es antiferromagnético y el ordenamiento magnético en el sólido $(C_nH_{2n+1}PO_3)Mn \cdot H_2O$ ($n = 2-6$) se da entre 13 y 15 K. La película LB de octadecilfosfonato de manganeso tiene la misma estructura en el plano que la descrita para el compuesto en estado sólido^{23,24}. Además la película LB también muestra memoria magnética a temperaturas inferiores a la temperatura a la cual empieza el ordenamiento magnético.

Otra estrategia consiste en la preparación de películas LB de redes metálicas con puentes cianuro. Por ejemplo, al hacer reaccionar una monocapa de Langmuir del pentacianoferrato (III) anfílico con iones Ni^{2+} , Co^{2+} o Mn^{2+} de la subfase se forma en la interfase aire-agua una red bidimensional con puentes cianuros entre los metales Fe-M. En el caso de las redes bimetálicas de Fe-Ni las medidas de susceptibilidad magnética de la muestra en multicapas indican que ésta sufre una transición a un estado ferromagnético a temperaturas inferiores a 5.4 K^{25,26,27}.

Los primeros imanes unimoleculares son los clusters de manganeso de valencia mixta basados en un núcleo de Mn_{12} de prototipo $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$. Estos clusters se comportan como imanes por debajo de 4 K y presentan ciclos de histéresis comparables a los de los imanes duros²⁸. Para organizar estas moléculas en películas LB se necesitó utilizar una matriz orgánica anfílica como es el ácido behénico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$) que es capaz de formar películas mixtas con los clusters de Mn_{12} . De esta forma se obtuvieron películas LB con ciclos de histéresis por debajo de 5 K²⁹.

El descubrimiento reciente de que algunos clusters magnéticos presentan histéresis magnética ha abierto una nueva posibilidad de obtener películas LB con este tipo de propiedades, sin el problema de tener que construir películas LB con estructuras extendidas. En este tipo de clusters la histéresis magnética no tiene un origen cooperativo sino molecular.

Además de estas películas LB que presentan memoria magnética se han preparado películas LB de otros compuestos paramagnéticos con interesantes propiedades. Entre ellos destacamos los siguientes:

Una serie de iones polioxometalatos han sido introducidas en películas LB por incorporación de estos como contraiones de los surfactantes catiónicos tales como DODA o DPPC^{30,31}. Los polioxometalatos son clusters inorgánicos de fórmula general $\text{X}_a\text{M}_b\text{O}_c^{n-}$ (M = Mo, W, V, y X = P, Si, B, Co) y pueden encapsular iones magnéticos y clusters de iones magnéticos.

Se prepararon películas LB de polioxometalatos con iones aislados como $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ o $[\text{SiMn}(\text{OH}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^{6-}$. Además de otros polioxometalatos que encapsulan clusters iones magnéticos de mayor nuclearidad con interesantes propiedades magnéticas. Entre ellos destacan los clusters ferromagnéticos $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ y $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ y otros clusters de mayor nuclearidad como son los derivados de Co y Ni del anión $[\text{M}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{16-}$ en los que hay una coexistencia de interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas. Las

propiedades magnéticas de las películas LB muestran en todos los casos un comportamiento paramagnético similar al de las medidas de polvo, con pequeñas diferencias a bajas temperaturas que pueden ser atribuidas a distorsiones de la estructura provocadas por la organización en forma de multicapas²⁸.

Se ha estudiado la transición de espín en películas LB con el objetivo de inducir la interconversión entre los estados de alto y bajo espín a través del control de su estado en fase condensada.

El primer intento lo realizó Ruau-del-Texier y col.³² que prepararon un complejo anfilílico de hierro (II) con bis-fenantrolina-bis-tiocianato. Los cambios en la banda de tensión C-N entre temperatura ambiente y 77 K indican una transición de espín en la película LB. Sin embargo, el complejo es inestable a las condiciones del proceso de formación de la película LB y las medidas cuantitativas no fueron posibles. Más recientemente, se han preparado complejos anfilílicos creados a partir de los complejos de Fe (II)-bipiridina con una transición próxima a 270 K^{33, 34}.

Esta técnica ha sido utilizada previamente por nuestro grupo para organizar complejos inorgánicos con propiedades magnéticas interesantes tales como los polioxometalatos¹⁵.

Bibliografía

- 1 Rodríguez-Méndez, M.L. III Escuela Nacional de Materiales Moleculares. Jaca **1997**.
- 2 a)Tieke, B.; *Adv. Mat.* (1999), 2, 222; (b) Tieke, B.; *Adv. Mat.* **1991**, 3, 532.
- 3 a)Gu, C., Sun, L., Zhang, T., Li, T.; *Thin Solids Films*, **1996** 285-285, 863; b) Lloyd, J.P., Pearson, C., Petty, M.C.; *Thin Solids Films* **1988**, 160, 431.
- 4 Reichert, W.M., Bruckner, C.J., Joseph, J.; *Thin Solids Films*, **1987**, 152, 345.
- 5 a)Lukas, B., Lovett, D.R., Silver, J.; *Thin Solids Films*, **1992**, 210-211, 213; b) Petty, M., Lovett, D.R., Townsed, P., O'Connors, J. M., Silver, J.; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1989**, 22, 1604.
- 6 Gaines, G.L.J. ;*Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*; Wiley-Interscience: New York, **1966**.
- 7 Knobler, C.M.; *Adv. Chem. Phys.* **1990**, 77, 397.
- 8 Hönig, D., Overbeck, G.A., Möbius, D.; *Adv. Mater.* **1992**, 4, 419.
- 9 Hönig, D., Möbius, D.; *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4590.
- 10 Langmuir, I., Schaefer, V.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 1351.
- 11 Schulmann, J.H., Waterhouse, R.B., Spink, J.A.; *Kolloid. Z.* **1956**, 146, 77.
- 12 Kossi, C.N., Leblanc, R.M.; *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, 80, 426.
- 13 Dooling, C.M., Worsfold, O., Richardson, T.H., Tregonning, R., Vysotsky, M.O., Hunter, C.A., Kato, K., Shinbo, K., Kaneko, F.; *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 392.
- 14 Seip,C.T., Granroth,G.E., Meisel, M.W., Talham, D.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119 ,7084.
- 15 Culp, J.T., Park, J.H., Stratakis, D., Meisel, M.W., Talham, D.R.; *J. Am. Chem. Soc* **2002**, 124, 10083.
- 16 Culp, J.T., Park, J.H., Meisel, M.W.,Talham, D.R.; *Inorg. Chem.* **2003**, 42(9) 2842..
- 17 Pomerantz, M., Pollak, R.A.; *Chem. Phys. Lett* **1975**, 31, 602.
- 18 Pomerantz, M.; *Solid State Commun.***1978**, 27, 1413.
- 19 Pomerantz, M.; *Surf. Science.* **1984**, 142, 556.
- 20 Pomerantz, M.; In NATO ASI series-Phase Transitions in Surface films; Dash, J.G., Ruvalds, J., Eds.; *Plenum Press: New york*,**1980**; pp 317-346.
- 21 Byrd, H., Pike, J.K., Talham, D.R.; *Synth. Met* **1995**, 71,1977.
- 22 Fanucci, G.E., Talham, D.R.; *Langmuir* **1999**,15,3289
- 23 Seip, CT., Granrotch,G.E., Meisel, M.W., Talham, D.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 1119, 7084.
- 24 Culp, J.T., Davidson, M., Duran, R.S., Talham, D.R.; *Langmuir* **2002** ,18, 8260.

-
- 25 Culp, J.T., Park, J.H., Stratakis, D., Meisel, M.W., Talham, D.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002** 124, 10083.
 - 26 Culp, J.T., Park, J.H., Meisel, M.W., Talham, D.R.; *Inorg. Chem.* **2003** 42, 2842..
 - 27 Park, J.H., Culp, J.T., Hall, D.W., Meisel, M.W.; Talham, D.R.; *Physica B: Condens. Matter* **2003** 329, 1152.
 - 28 Sessoli, R., Tsai, H. L., Schake, A.R., Wang, S.Y., Vincent, J.B., Folting, K., Gatteschi, D., Christou, G., Hendrickson, D. N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993** 115, 1804.
 - 29 Clemente-Leon, M., Mingotaud, C., Agricole, B., Gómez-García, C.J., Coronado, E., Delhaès, P.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37**, **1998**, 2842.
 - 30 Clemente-Leon, M., Mingotaud, C., Agricole, B., Gómez-García, C.J., Coronado E., Delhaès, P.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997** 36, 1114
 - 31 Clemente-Leon, M., Mingotaud, C., Agricole, B., Gómez-García, C.J., Coronado, E. Delhaès, P.; *Langmuir*. **1997**, **13**, 2340
 - 32 Ruaudel-Teixier, A., Barraud, A., Coronel, P., Kahn, O.; *Thin Solid Films* **1988**, 160, 107.
 - 33 Soyer, H., Dupart, E., Mingotaud, C., Gomez-Garcia, C.J, Delhaès, P.; *Colloids Surf. A : Phys. Eng. Aspects* **2000**, 171, 275.
 - 34 Soyer, H., Dupart, E., Mingotaud, C., Gomez-Garcia, C.J, Delhaès, P.; *Adv. Mater.* **1999**, 11, 382.

B. Magnetismo

B.1. Medidas de magnetismo en corriente continua, dc

Los experimentos dc son los que se realizan al aplicar un campo estático H sobre una muestra. Para campos aplicados pequeños, la susceptibilidad puede calcularse como $\chi = M / H$ siempre que la relación M vs. H sea lineal (ya que realmente $\chi = \partial M / \partial H$).

B.2. Ecuación de Van Vleck

En 1932, Van Vleck desarrolló una fórmula que relaciona la variación térmica de la susceptibilidad magnética de un sistema con sus niveles de energía.

$$\chi = \frac{N \sum_n \left[\frac{E_n^{(1)2}}{kT} - 2E_n^{(2)} \right] e^{(-E_n^0/kT)}}{\sum_n e^{(-E_n^0/kT)}} \quad (\text{B.1})$$

Donde N es el número de Avogadro, k la constante de Boltzmann y $E_n^{(0)}$, $E_n^{(1)}$ y $E_n^{(2)}$ son los coeficientes del desarrollo en serie de la energía de cada nivel E_n del sistema: $E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}H + E_n^{(2)}H^2$. Los términos $E_n^{(0)}$ representan los diferentes niveles del sistema en ausencia de campo magnético. $E_n^{(1)}$ y $E_n^{(2)}$ son los coeficientes de Zeeman de primer y segundo orden que aparecen cuando se aplica un campo magnético. Estos coeficientes se pueden calcular por teoría de perturbaciones.

B.3. Paramagnetismo del espín aislado

Los iones aislados con electrones desapareados descritos por términos A o E ($L = 0$; sin contribución orbital) presentan únicamente momento angular de espín, sin que sea necesario tener en cuenta otras contribuciones a su comportamiento magnético. Esta situación se conoce como *paramagnetismo del espín aislado*.

B.3.1. Efecto Zeeman

El esquema de niveles de energía magnéticos de un ión paramagnético con espín S y un momento angular orbital nulo ($L = 0$) en su estado fundamental, se compone de $2S + 1$ estados M_s . Estos estados se encuentran degenerados (a la misma energía) en ausencia de un campo magnético externo, H . Al aplicar H en la dirección z estos estados interaccionan de forma diferente con el campo de manera que los $2S + 1$ niveles se desdoblan a energías diferentes (figura A.1). El Hamiltoniano de espín que describe la interacción entre H_z y estos estados (efecto Zeeman de primer orden) ¹ viene descrito por:

$$\hat{H}_{Zeeman} = g\mu_B H_z \hat{S}_z \quad (B.2)$$

siendo μ_B el magneton de Bohr².

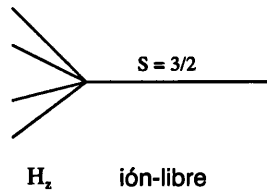


Figura B.1. Comportamiento de un estado de espín $S = 3/2$ que se desdobla al aplicar un campo H_z en sus cuatro niveles $M_s = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$ y $+\frac{3}{2}$.

B.3.2. Susceptibilidad magnética

En el caso de iones en los que el término fundamental no presente degeneración orbital (espín aislado) la fórmula de Van Vleck (ecuación A.1) se simplifica llegando a la ecuación:

$$\chi_m = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT} S(S+1) \quad (B.3)$$

¹ Siempre que un sistema tenga momento magnético, al aplicar un campo H , interaccionará con éste y habrá efecto Zeeman. El Hamiltoniano que describe este efecto se complica, por ejemplo, cuando el momento orbital no es nulo, como se verá mas adelante.

² $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$

Sustituyendo los valores de N , μ_B y k se obtiene $\chi_m = \left[\frac{g^2}{8T} S(S+1) \right]$ es decir, sigue una Ley

de Curie $\chi = C / T$ ($C = \text{constante} = \frac{g^2}{8} S(S+1)$) válida para los sistemas sin contribución orbital ($L = 0$).

B.3.3. Desdoblamiento a campo nulo

Para iones paramagnéticos con estados fundamentales de espín igual o superior a 1 y sin degeneración orbital, puede existir un acoplamiento del estado fundamental con estados excitados³ con $L \neq 0$ (acoplamiento espín-orbita de segundo orden) que provoca un desdoblamiento de las componentes M_s del espín. Este desdoblamiento se produce en ausencia de campo magnético externo y se denomina desdoblamiento a campo nulo (zero field splitting, ZFS). Las componentes $+M_s$ y $-M_s$ se mantienen degeneradas en energía (figura A.2).

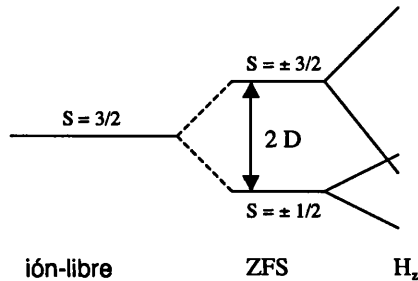


Figura B.2. Desdoblamiento a campo nulo de un estado de espín $S = 3/2$ en dos dobletes, y tras aplicar un campo magnético en cuatro singletes ($M_s = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}$ y $\frac{1}{2}$).

El hamiltoniano de espín que describe esta interacción es:

$$\hat{H}_{ZFS} = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] \quad (\text{B.4})$$

donde D es el parámetro de desplazamiento axial a campo nulo.

³ En este caso, ya no se trata estrictamente del magnetismo del espín aislado, ya que los estados excitados aportan una contribución orbital.

B.4. Iones con término fundamental con degeneración orbital

En iones aislados con término fundamental con degeneración orbital, $L \neq 0$ (Término T) el momento magnético resulta de la interacción entre el momento angular de espín S y el momento angular orbital L .

B.4.1. Acoplamiento espín-órbita

La interacción entre el momento magnético de espín y el momento magnético orbital en un ión se conoce como acoplamiento espín-órbita, ésta es la principal causa de anisotropía en el momento magnético y produce la ruptura de la degeneración del término fundamental del ión (similar al efecto del desdoblamiento a campo nulo, apartado A.3.4). El Hamiltoniano de espín que describe esta interacción es:

$$\hat{H}_{s-o} = k\lambda\hat{L}\hat{S} \quad (\text{B.5})$$

Siendo k el factor de reducción orbital que incorpora el grado de covalencia del enlace Metal-Ligando (para $k = 1$, el enlace es totalmente iónico), y λ es la constante de acoplamiento espín-órbita.

El valor de λ es característico (empírico) para cada estado de oxidación de cada ión libre, y normalmente es menor cuando el ión forma parte de un compuesto. Este parámetro es positivo cuando por la configuración electrónica del ión, la última capa está menos que semillena y negativo cuando está más que semillena. Para sistemas con $S = 0$ el acoplamiento espín-orbita es despreciable, y sólo tiene una importancia de segundo orden en sistemas con configuración electrónica de capa semillena (como Mn(II)). El valor de λ aumenta con el peso atómico, por lo que el fenómeno de acoplamiento espín orbita se hace más importante con los elementos más pesados como las tierras raras.

Así, al aplicar un campo magnético sobre un ión con un término fundamental con degeneración orbital, el Hamiltoniano que describirá el desdoblamiento del sistema será:

$$\hat{H} = k\lambda\hat{L}\hat{S} + \mu_B(k\hat{L} + g\hat{S})H \quad (\text{B.6})$$

Siendo el primer sumando el acoplamiento espín-órbita y el segundo el efecto Zeeman, que representa la interacción del campo con el momento magnético del sistema, en este caso tanto con el momento de espín como con el orbital no nulo.

B.4.2. Espín Efectivo

En los sistemas en que debido a fenómenos como el desdoblamiento a campo nulo o el acoplamiento espín-órbita los estados fundamentales se desdoblan, a temperaturas suficientemente bajas, el nuevo estado fundamental S' será el único poblado. En estas condiciones se puede considerar como buena aproximación que el momento magnético de espín es S' ; éste es el espín efectivo del sistema.

B.5. Interacciones magnéticas

En un sistema formado por varios núcleos paramagnéticos (iones metálicos o radicales), entre los electrones desapareados puede existir una interacción que se conoce como *canje magnético*. Según si la interacción magnética tiene lugar por solapamiento directo entre los orbitales magnéticos o a través de un átomo diamagnético que actúa como puente, se distingue entre la *interacción de canje* y la *interacción de supercanje*, respectivamente.

El Hamiltoniano que describe un sistema formado por dos núcleos paramagnéticos acoplados puede sustituirse por un Hamiltoniano efectivo de espín, el cual operando sólo sobre las variables de espín, conduce a las mismas soluciones que el Hamiltoniano verdadero (que tiene en consideración la parte orbital del sistema).

$$\hat{H}_{HDVV} = -2J^{12}\hat{S}_1\hat{S}_2 \quad (\text{B.7})$$

Este Hamiltoniano conocido como Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck, describe la interacción entre el espín S_1 y el S_2 , siendo J^{12} el *parámetro de canje*, que es una medida de la separación energética entre el estado en que los dos espines están acoplados antiferromagnéticamente, antiparalelos, y en el que los dos espines están acoplados

Técnicas experimentales utilizadas

ferromagnéticamente, paralelos. Cuando $J > 0$ la interacción es ferromagnética y cuando $J < 0$ la interacción es antiferromagnética⁴.

Si se encuentran acoplados más de dos centros, se suma el efecto de canje sobre todas las interacciones que puedan ocurrir:

$$\hat{H}_{HDVV} = -2J^y \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (\text{B.8})$$

\hat{H}_{HDVV} sólo es estrictamente válido en ausencia de contribución orbital, y supone un acoplamiento isótropo entre los espines (desprecia acoplamientos espín-órbita de segundo orden). Cuando los momentos magnéticos implicados no son isótropos (por la contribución orbital), para estudiar los sistemas se tratan los momentos magnéticos "como si" fueran isótropos, y se considera un canje anisótropo. Así se distingue entre:

- Acoplamiento isótropo de Heisenberg, cuando $J_{||} = J_{\perp}$
- Acoplamiento anisótropo de Ising, cuando $J_{\perp} = 0$
- Acoplamiento anisótropo XY, cuando $J_{||} = 0$

Con lo que el Hamiltoniano \hat{H}_{HDVV} pasa a ser:

$$\hat{H}_{HDVV} = -2 \sum_{r=x,y,z} J_r^{12} \hat{S}_1 \hat{S}_2 \quad (\text{B.9})$$

B.6. Medidas de muestras en polvo o policristalinas

Para todas las medidas de magnetismo que no se realizaron sobre monocristal, se utilizó un susceptómetro Quantum Design equipado con un detector de tipo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) (figura A.3).

La muestra, de masa conocida, se introduce, compactada para evitar el movimiento de las partículas, en una pequeña bolsa o cápsula de plástico diamagnético. La bolsa o cápsula se introduce en un tubo de plástico que se sitúa en el interior de la antecámara, que se cierra herméticamente. Tras montar la muestra se purga repetidas veces la antecámara con ciclos de baja presión-Helio, de forma que se evita la presencia de humedad y / o aire en la antecámara. Después,

⁴ Existen diferentes convenciones sobre el signo del parámetro de canje.

se abre la válvula que comunica la antecámara con la cavidad en la que se hacen las medidas. En este momento se baja a la cámara de medida la muestra mediante una varilla de aluminio. Durante las medidas se hace pasar la muestra de forma cíclica por dos bobinas superconductoras situadas en la parte inferior de la cámara. Cada vez que la muestra pasa a través de una bobina, el flujo magnético de la bobina cambia en una cantidad proporcional al momento magnético de la muestra. Este cambio produce en el circuito superconductor una corriente inducida, ΔI , que se relaciona con la variación de flujo $\Delta\Phi$, y con la impedancia del circuito L mediante la expresión:

$$\Delta I = \Delta\Phi / L \quad (B.10)$$

La corriente inducida es detectada por el SQUID, que ha su vez, genera una diferencia de potencial de salida proporcional a la corriente que circulaba por el circuito superconductor y por lo tanto, al momento magnético de la muestra. La corriente de salida generada por el SQUID oscila con el movimiento cíclico de la muestra y es máxima cuando ésta pasa por cada una de las dos bobinas, aunque con la polaridad invertida. La diferencia entre los picos correspondientes a cada bobina es la lectura en voltios que muestra el instrumento, una vez transformada matemáticamente para expresarla en unidades de emu (electromagnetic unit). Este método minimiza ruidos de fondo y desviaciones instrumentales. Además, el detector superconductor proporciona dos ventajas frente a los detectores de bobinas convencionales:

1. La intensidad generada es independiente de la velocidad del cambio de flujo magnético, y
2. La sensibilidad para la detección de cambios de flujo es mucho mayor en un detector dotado de SQUID que en uno convencional.

El campo magnético es generado mediante un solenoide superconductor que está especialmente compensado para lograr un campo magnético uniforme.

El tipo de experiencias realizadas para esta tesis en el susceptómetro SQUID es el de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Para ello, se fija el campo magnético y se hace variar la temperatura, generalmente entre 2 y 300 K.

La temperatura de la muestra se controla mediante He gaseoso que se obtiene por evaporación de He líquido en un Dewar, y cuyo flujo se controla mediante una válvula de precisión. La temperatura de este He gaseoso se controla mediante un calentador situado debajo de la cámara de medida. Un termómetro que se encuentra muy próximo a la muestra mide continuamente su temperatura. Para



conseguir descender hasta 1.7 K, se llena un pequeño depósito de He líquido junto a la muestra, y se evapora a presión reducida, con lo que se consigue rebajar 2.5 K su punto de ebullición.

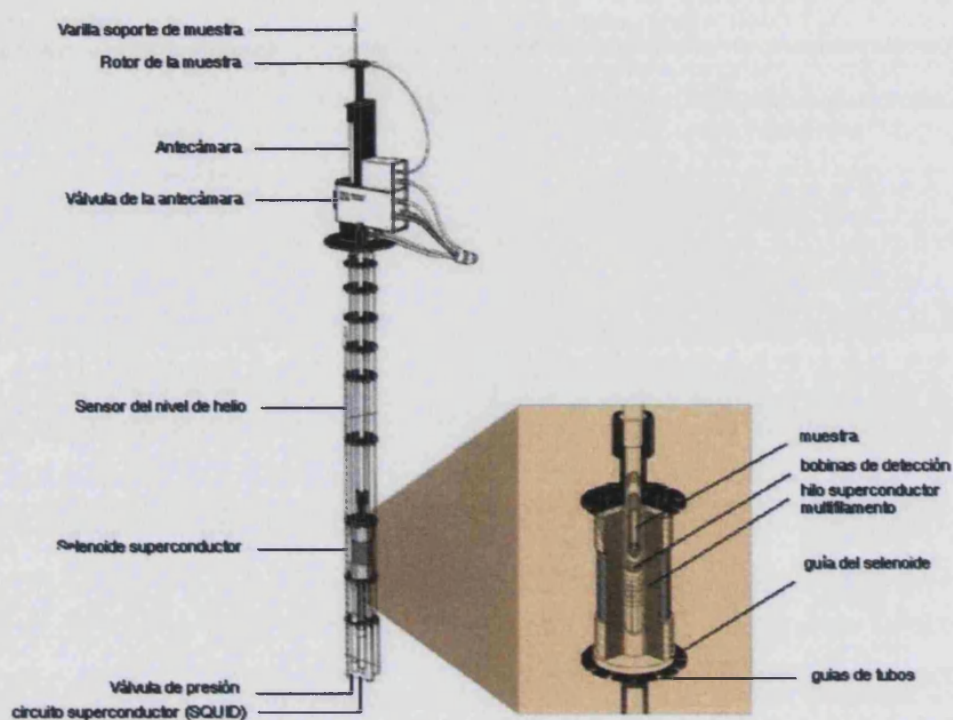


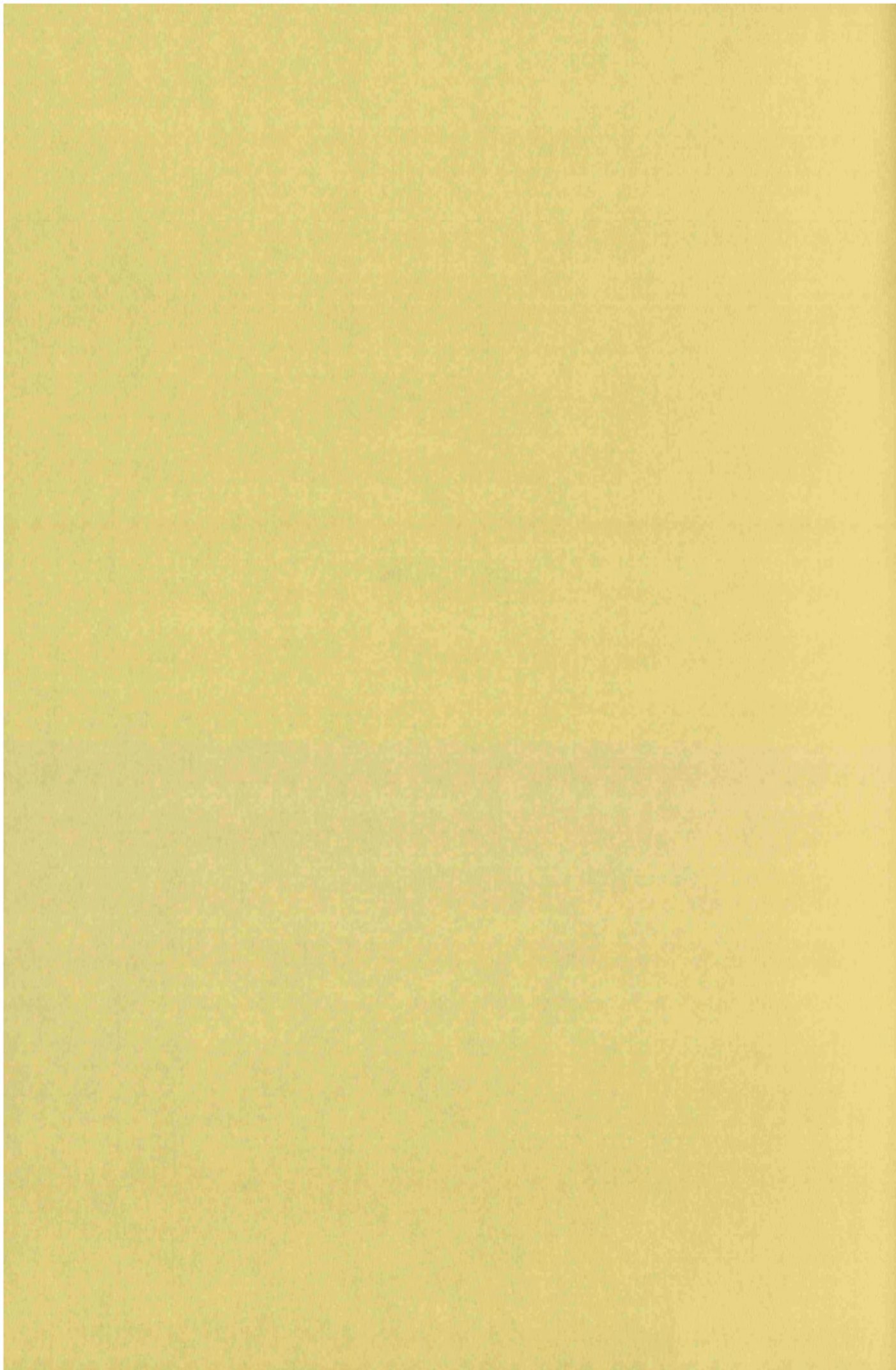
Figura B.3. Esquema de un susceptómetro equipado con un detector de tipo SQUID. En el recuadro se representa una ampliación del solenoide superconductor y de la cavidad del susceptómetro.

Por lo general, los susceptómetros nos dan la medida de la imanación M , que es proporcional al campo magnético H , a campos pequeños. El factor de proporcionalidad es la susceptibilidad magnética χ :

$$M = \chi \cdot H \quad (B.11)$$

Así pues, el cálculo de la susceptibilidad resulta inmediato a partir de la medida de la imanación suministrada por el susceptómetro y del valor del campo magnético al que se ha realizado la medida. La susceptibilidad así calculada corresponde a la masa de muestra utilizada. A fin de poder establecer comparaciones, esta susceptibilidad se divide entre la masa de la muestra, obteniéndose la susceptibilidad másica χ_g , y se multiplica por el peso molecular de la muestra, obteniéndose la susceptibilidad molar χ_m .

Artículos científicos



1.- Soriano-Portillo. A., Clemente-León. M., Gomez-Garcia. C.J., Coronado. E., Galvez. N., Colacio. E., Domínguez-Vera. J. M.
" Magnetic Langmuir-Blodgett films of ferritin with different iron loadings"
Synthetic Metals, 2005, 148, 7-10.



Magnetic Langmuir–Blodgett films of ferritin with different iron loadings

Alejandra Soriano-Portillo^a, Miguel Clemente-León^a, Carlos J. Gómez-García^a, Eugenio Coronado^{a,*}, Natividad Gálvez^b, Enrique Colacio^b, José M. Domínguez-Vera^{b,*}

^a Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain

^b Dpto. Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain

Available online 7 October 2004

Abstract

Magnetic Langmuir–Blodgett multilayers of two ferritin molecules **1** and **2**, containing, respectively, 4220 and 3062 Fe atoms have been prepared by using the adsorption properties of a 6/1 mixed monolayer of dioctadecyldimethylammonium bromide (DODABr) and methyl stearate (SME). Transfer ratios close to unity were reached giving rise to LB films with a strong red colour. Infrared and UV–vis spectroscopy indicates that ferritin molecules are incorporated within the LB films. Magnetic measurements show that the superparamagnetic properties of these molecules are preserved. Thus, a marked hysteresis loop of magnetisation is obtained for LB films of **1** and **2** with a coercive field of 3400 and 2400 G, respectively.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 75.70I; 75.70K

Keywords: Langmuir–Blodgett films; Ferritin; Magnetic properties; Monolayers; Thin films

1. Introduction

Natural ferritin is the iron-storage protein of animals, plants and bacteria. It is a roughly spherical protein about 12 nm in diameter composed of 24 subunits arranged around a 7.5 nm diameter iron ferrihydrite-like capable to accommodate up to 4500 iron atoms [1]. By a suitable chemical process it is possible to use the empty protein shell, apoferritin, as a confined environment in which different nanoparticles can be built. Several groups have prepared nanoparticles of inorganic compounds within the protein core for potential magnetic, catalytic and biomedical sensing applications [2–5].

In view of the interesting properties of ferritin, its organisation on different surfaces is an important step in the search for possible applications. Monolayers of ferritin have been organized at the air–water interface by adsorption onto Langmuir films of amphiphilic molecules and then transferred onto solid substrates by using the horizontal touching

method [6–8]. Self-assembled monolayer (SAM)-modified gold electrodes showing an electrochemically regulated uptake and release of Fe atoms have been prepared [9]. Here we show that multilayered thin films of ferritin can be built by using the Langmuir–Blodgett (LB) technique. Magnetic properties of these LB films have been measured.

2. Experimental

Iron-saturated horse spleen ferritin **1** was obtained from Sigma and was exhaustively dialyzed against several changes of water using a Spectra/Por Float-A-Lyzer with a molecular weight cut-off (MWCO) of 300,000 Da prior use.

Compound **2** was obtained by reduction of **1** with thioglycolic acid (0.1 ml, 0.1 M) in acetate buffer, pH 5.6, for 1 h and then exhaustively dialyzed as for **1**.

Atomic absorption analysis of the ferritin samples **1** and **2** gave iron concentrations of 0.24 and 0.17 M, respectively. The apoferritin concentrations in **1** and **2** were determined by the Lowry total protein micromethod assay (Sigma di-

* Corresponding authors. Tel.: +34 963544859; fax: +34 963544859.
E-mail address: eugenio.coronado@uv.es (E. Coronado).

agnostic), giving similar concentrations of 5.68×10^{-5} and 5.55×10^{-5} , respectively. The iron and apoferritin concentrations thus obtained correspond to 4220 atoms of iron per ferritin in **1** and 3062 in **2**.

We have used DODABr/SME 6/1 mixtures in CHCl_3 as spreading solution. An appropriate amount of the spreading solution was carefully spread onto an aqueous subphase with 0.01 mg/mL of ferritin, and the spreading solvent was allowed to evaporate for 10 min prior to compression. The Langmuir monolayers were compressed up to a surface pressure of 40 mN/m. The Y-type LB films were obtained by the vertical lifting method with a transfer ratio close to unity, with a dipping speed of 1 cm/min. After each cycle, the substrate was allowed to dry for 2 min in nitrogen flow. Films were transferred onto CaF_2 substrates for infrared spectroscopy, quartz substrates for UV–vis spectroscopy and mylar substrates for magnetic measurements.

The LB experiments were carried out with a KSV3000 trough. Millipore water with a resistivity higher than $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ was used in all the experiments. Infrared (IR) spectra were recorded on a FTIR 320 Nicolet spectrometer. UV–vis spectra were recorded on a Shimadzu UV-2401PC spectrometer. The magnetic measurements were performed with a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer. For that experiments, about 80 monolayers were deposited onto a diamagnetic mylar sheet ($0.075 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$). The procedure followed for the magnetic susceptibility is described elsewhere [10].

3. Results and discussion

We have used the same conditions described by Britt et al. to prepare monolayers of ferritin [7]. This method is based on the adsorption of ferritin dissolved in an aqueous subphase onto a mixed monolayer of dioctadecyldimethylammonium bromide (DODABr) and methyl stearate (SME) in a 6:1 ratio. At the pH of the water subphase (5.5) ferritin is negatively charged. Britt et al. showed that adsorption of ferritin is enhanced in a mixed monolayer containing cationic and non-ionic molecules such as DODABr and SME with respect to the adsorption of either of the single molecules [7,11]. The adsorption maximum is reached for a 6/1 SME/DODA mixture. We have seen that using these conditions, it is possible to form Langmuir–Blodgett multilayer films by the vertical lifting method of two ferritins with different Fe loading, **1** and **2**, containing, respectively, 4220 and 3062 Fe atoms. Transfer ratios close to unity were reached giving rise to LB films with a strong red colour.

The infrared spectra of LB films of **1** and **2** with 20 monolayers deposited on CaF_2 are very similar. Besides the bands at 2915 , 2849 and 1466 cm^{-1} assigned to the CH_2 stretching or scissoring vibrations of DODA and SME alkyl chains, and the band at 1737 cm^{-1} assigned to $\text{C}=\text{O}$ vibration of SME, strong bands associated to ferritin are clearly observed in the

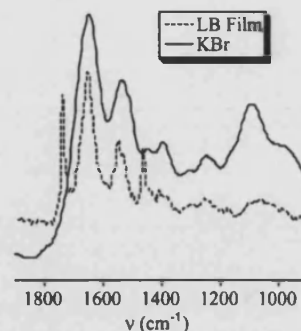


Fig. 1. Infrared spectra of **1** (solid line) and of a **1** LB film (dashed line).

IR of the LB films at 1654 , 1549 and 1532 cm^{-1} (Fig. 1). These bands are narrower and slightly shifted in the LB films when compared to the spectrum of ferritin in KBr pellet. This effect has been observed in other LB films of inorganic anions and can be explained to the particular organisation of the molecules within the LB films or to the presence of positively charged amphiphilic molecules [10].

The UV–vis absorption spectra of LB films of **1** and **2** with 50 and 40 monolayers, respectively, on quartz substrates show the typical broad absorption centered below 500 nm of the ferritin iron-core with a shoulder around 280 nm, characteristic of the apoferritin shell (Fig. 2). Assuming that ferritin molecules present an isotropic distribution within the LB films, we can estimate from the absorbance values at 420 nm the number of **1** and **2** molecules trapped within the LB films. A concentration of 9×10^{-13} and $1.7 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ per monolayer can be estimated for the LB films of **1** and **2**, respectively. The inverse of these values lead to the mean areas per ferritin molecule. These areas are $19,000$ and $10,000 \text{ \AA}^2$ for LB films of **1** and **2**, which are of the same order of magnitude that the ferritin molecule ($11,300 \text{ \AA}^2$). X-ray reflectivity and ellipsometry measurements are in progress in order to understand the organisation of ferritin molecules within the LB films. The number of ferritin molecules calculated from magnetic measurements leads to similar values (see below).

The iron antiferromagnetic oxohydroxide core of ferritin presents a net magnetic moment arising from uncompensated

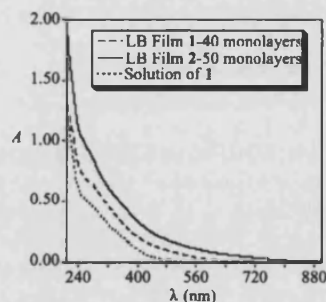


Fig. 2. UV–vis spectra of a LB film of **1** (dashed line), a LB film of **2** (solid line) and of a solution of **1** (dotted line).

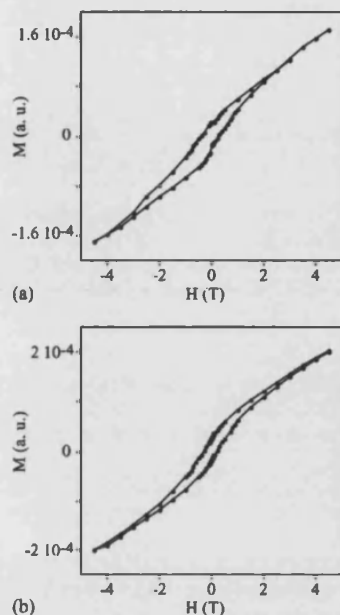


Fig. 3. Hysteresis loops of magnetisation at 2 K of a LB film of 1 (a) and a LB film of 2 (b).

iron spins largely at the surface of the core [12]. Fully Fe loaded ferritin such as 1 shows a superparamagnetic behavior with frequency dependent ac susceptibility peaks between 15 and 20 K and a marked hysteresis loop of magnetisation below 15 K. Magnetic properties of ferritin with a Fe content as that of 2 are similar [13]. Magnetic properties of LB films of 80 monolayers of ferritin 1 and 2 deposited onto mylar substrates were measured. Although no ac susceptibility signal is detected, a marked hysteresis loop of magnetisation is obtained for LB films of 1 and 2 with a coercive field of 3400 and 2400 G, respectively. A possible explanation for the lack of ac susceptibility signal is that it is below the sensitivity range of the squid magnetometer. The hysteresis loop of magnetisation (Fig. 3) is a clear evidence of the presence of ferritin molecules within the LB films. The shape of the curve is very similar to that found on powder measurements. This hysteresis loop is characteristic of antiferromagnetic compounds very different to that in ferro- or ferrimagnets. It remains open up to much higher fields (around 20,000 G). Furthermore, saturation is not reached at high fields due to the field linear antiferromagnetic contribution [14]. By comparison with the parent ferritin samples, it is possible to calculate how many ferritin molecules are trapped within the LB films. As the area of the substrate and the number of monolayers are known, it is straightforward to estimate the density of ferritin molecules within the monolayer and the mean area per molecule of ferritin within the LB film. For LB films of 1 and 2 we have got a mean area around $30,000 \text{ \AA}^2$ that is close to the values obtained from absorbance measurements.

This is one of the few examples of LB films that present magnetic hysteresis. In the literature LB films with a magnetic

memory have been prepared by two methods. The first one involves the preparation of structurally ordered monolayers of polymeric metal complexes in which the extended structure of the inorganic network facilitates the occurrence of cooperative magnetic phenomena. Some examples are LB films of divalent metal organophosphonates and cyanide-based extended networks [15–17]. The problem of this strategy is the difficulty to control the formation of extended networks at the water–air interface. The recent discovery that certain magnetic clusters can also exhibit magnetic hysteresis opened the way to overcome this problem. Thus, our group prepared LB films with magnetic hysteresis of the well-known single-molecule magnets of the Mn_{12} family [18]. Since ferritin molecules in solution present a magnetic hysteresis, LB films of ferritin could be inscribed in this second group. They show several advantages compared to the previous work with Mn_{12} [18]. They present a higher coercive field (3400 G versus 1000 G) and an increase of the temperature at which the hysteresis loop of magnetisation is observed (10 K versus 5 K).

4. Conclusion

We have demonstrated that it is possible to prepare LB multilayers of two ferritin molecules with a different Fe loading by using the adsorption properties of a SME/DODA mixture. Infrared and UV–vis spectroscopy indicates that ferritin molecules are incorporated within the LB films. Magnetic measurements show that the superparamagnetic properties of these molecules are preserved in the film. This method is a general method and could be extended to other ferritin derivatives containing different nanoparticles within the protein core.

Acknowledgements

Financial support from the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología (projects MAT2001-3507, BQU2002-01091 and BQU2001/3221) and the European Union (MERC-CT-2004-508033) is gratefully acknowledged. MC-L thanks the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología for a research contract (programa Ramón y Cajal).

References

- [1] P.M. Harrison, S.C. Andrews, P.J. Artymuik, G.C. Ford, J.R. Guest, J. Hirzmann, D.M. Lawson, J.C. Livingstone, J.M.A. Smith, A. Treffery, S.J. Yewdall, *Adv. Inorg. Chem.* 36 (1991) 449.
- [2] F.C. Meldrum, B.R. Heywood, S. Mann, *Science* 257 (1992) 522.
- [3] T. Douglas, D.P.E. Dickson, S. Betteridge, J. Charnock, C.D. Garner, S. Mann, *Science* 269 (1995) 54.
- [4] J.M. Domínguez-Vera, E. Colacio, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 6983.
- [5] Y. Zhang, Y. Li, W. Kim, D. Wang, H. Dai, *Appl. Phys. A* 74 (2002) 325.
- [6] C.A. Johnson, Y. Yuan, A.M. Lenhoff, *J. Colloid Interf. Sci.* 223 (2000) 261.

- [7] D.W. Britt, D. Möbius, V. Hlady, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 4594.
- [8] K. Kobayashi, N. Ishii, H. Sasabe, W. Knoll, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 65 (2001) 176.
- [9] M. Tominaga, A. Ohira, Y. Yamaguchi, M. Kunitake, *J. Electroanal. Chem.* 566 (2004) 323.
- [10] M. Clemente-León, C. Mingotaud, B. Agricole, C.J. Gómez-García, E. Coronado, P. Delhaès, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 1114.
- [11] D.W. Britt, Th. Goodman, C. Selle, *Mat.-Wiss. Werkstoffech.* 34 (2003) 1133.
- [12] S.H. Kilcoyne, R. Cywinski, *J. Magn. Magn. Mater.* 140–144 (1995) 1466.
- [13] S. Gider, D.D. Awschalon, T. Douglas, S. Mann, M. Chaparala, *Science* 268 (1995) 77.
- [14] C. Gilles, P. Bonville, H. Rakoto, J.M. Broto, K.K.W. Wong, S. Mann, *J. Magn. Magn. Mater.* 242 (2002) 430.
- [15] C.T. Seip, G.E. Granroth, M.W. Meisel, D.R. Talham, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 7084.
- [16] J.T. Culp, J.H. Park, D. Stratakis, M.W. Meisel, D.R. Talham, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 10083.
- [17] J.T. Culp, J.H. Park, M.W. Meisel, D.R. Talham, *Inorg. Chem.* 42 (9) (2003) 2842.
- [18] M. Clemente-León, H. Soyer, E. Coronado, C. Mingotaud, C.J. Gómez-García, P. Delhaès, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 37 (1998) 2842.

2.- Clemente-León. M, Coronado. E, Soriano-Portillo. A, Mingotaud. C, Domínguez-Vera. J. M.

" Langmuir-Blodgett films based on inorganic molecular complexes with magnetic or optical properties"

Advanced in Colloid and interface Science, 2005, 116, 193-203.

Langmuir–Blodgett films based on inorganic molecular complexes with magnetic or optical properties

M. Clemente-León^a, E. Coronado^{a,*}, A. Soriano-Portillo^a,
C. Mingotaud^b, J.M. Dominguez-Vera^c

^aInstituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain

^bLaboratoire des IMRCP-UMR 5623, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France

^cDpto. Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain

Available online 13 September 2005

Abstract

Langmuir and Langmuir–Blodgett (LB) films of a great variety of molecular metal complexes with interesting magnetic or optical properties have been prepared in the last few years. Some of the results obtained by our group and others are summarized in this article.

- (i) LB films of polyoxometalates (POM) were first prepared taking advantage of the adsorption properties of these cluster anions along a positively charged monolayer of an organic surfactant spread in water. A correct choice of the POM allowed the preparation of LB films with magnetic, electrochromic, or luminescent properties. Besides this semi-amphiphilic method, two new methods to prepare LB films of POMs have been developed by other groups: one is based on the replacement of the charge-balancing counter-ions of the POMs salts by cationic surfactants. With this method luminescent LB films have been prepared. The other method is based on the synthesis of a bis(alkyl) substituted amphiphilic POM.
- (ii) LB films of the Mn_{12} single-molecule magnets were prepared from mixtures of the benzoate and acetate derivatives of Mn_{12} with behenic acid. These magnetic films showed a marked hysteresis loop in the magnetization below 5 K.
- (iii) Magnetic LB multilayers of two ferritin molecules, containing 4220 and 3062 Fe atoms have been prepared. Magnetic measurements have shown that the superparamagnetic properties of these molecules are preserved. Thus, a marked hysteresis loop of magnetization has been observed in these films below 15 K.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Langmuir–Blodgett films; Magnetic properties; Mn_{12} ; Polyoxometalates; Ferritin; Single molecule nanomagnets; Superparamagnetism; Electrochromism

Contents

1. Introduction	194
2. LB films of polyoxometalates	194
2.1. LB films of polyoxometalates prepared by the semi-amphiphilic method	195
2.1.1. General preparation	195
2.1.2. Structure	195
2.1.3. Properties	196
2.2. LB films of polyoxometalates prepared from surfactant-encapsulated cluster complexes	198
2.3. LB films of amphiphilic polyoxometalates	198
2.4. Hybrid multifunctional films based on polyoxometalates	198

* Corresponding author. Tel.: +34 963544859; fax: +34 963544859.

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

3. LB films of single-molecule nanomagnets	200
4. LB films of ferritin	201
5. Conclusion	202
Acknowledgements	203
References	203

1. Introduction

In the last few years many novel molecule-based materials have been developed which exhibit useful solid-state properties usually associated to inorganic materials, such as ferromagnetism, superconductivity or non-linear optics [1]. One of the advantages of these materials with respect to the inorganic materials is that they are formed by molecular building blocks that can be organized in the solid state to design novel materials with predictable properties. A current trend that illustrates this “building block” concept is that of obtaining multifunctional materials combining two or more physical (or chemical) properties in the same crystal lattice through a wise choice of the starting molecular fragments [2]. So far however most of the existing materials have been obtained as crystals. These have shown to be very useful as model systems to study and even to tune the properties, but very limited from the point of view of the applications. The development of processing techniques is required to make these materials more suitable for applications. This would allow to prepare these materials as films or nanoparticles, or to incorporate them into organic or inorganic matrices.

An elegant approach to arrange molecules into well-organized multilayered films is the Langmuir–Blodgett (LB) technique [3]. Compared to other processing techniques, this approach offers several advantages. First of all, the LB method allows the processing of molecules in the form of thin films, which are preferred for many applications. Second, it permits to control at the molecular-level the two-dimensional structure of these films. In fact, it provides a level of control over the orientation and placement of the molecules that is not available with other techniques. For this reason, the LB technique has been widely applied to create ultrathin films with a specific architecture which can be used as chemical sensors, modified electrodes or molecular electronic devices [3,4]. Although it has been traditionally used to organize organic amphiphilic molecules, it has been shown in the last 10 years that it is also possible to prepare LB films of a great variety of inorganic complexes with interesting magnetic or conducting properties [4]. Some of the results obtained by our group and others are summarized in this article.

2. LB films of polyoxometalates

Polyoxometalate anions (POMs) represent a wide class of inorganic compounds that thanks to their topological and

electronic versatilities have found applications in fields as diverse as catalysis, biology, medicine and materials science [5]. Their structures can be depicted as molecular fragments of close-packed metal-oxides of formula $X_aM_bO_c^{n-}$ ($M=Mo, W, V, \dots$; $X=P, As, Si, Ge, B, Co, Fe, \dots$) [6]. One of the most important electronic properties of these metal-oxide clusters is that of acting as electron reservoirs. In fact, they are readily reversibly reduced by addition of various specific numbers of electrons. The reduction products are mixed-valence species with a characteristically deep blue color (“heteropoly blues”). Another property of POMs is that of accommodating one or more paramagnetic d-transition metals at specific sites of the heteropoly framework. This produces complexes having a magnetic character. These abilities, together with their solubility and chemical stability in both aqueous and non-aqueous solvents, make them very useful as inorganic component of functional molecular materials.

The processing of POMs as films has been developed using different techniques. One possibility has been that of embedding these molecular metal-oxides into conducting polymers (polypyrrole or polyaniline for example). This approach has led to the preparation of hybrid conducting films which can be of interest as electrodes in batteries [7].

Hybrid inorganic–organic films of polyoxometalates and organic polymers have also been reported using the layer-by-layer method [8]. This molecular self-assembly method relies on the electrostatic interaction between alternated layers of charged materials to produce multilayer films [9]. This method has been used to prepare thin films of polyoxometalates of different sizes and charges [10]. Some possible applications of these kinds of multicomposite films have been presented. Thus, the polyoxometalate $[Co_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{61})_2]^{16-}$ has been incorporated within multicomposite materials that can act as pH-sensitive probes [11] or NO sensors [12], and photoluminescent and electrochromic multilayer films of the rare-earth containing polyoxometalates have also been prepared [13].

To obtain multilayer films of POMs in a more controlled manner we have used the LB technique. In 1997 we showed that this technique could be used to organize polyoxometalate Keggin POMs $[X^{n+}W_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ ($X^{n+}=2(H^+), P^V, Si^{IV}, B^{III}, Co^{2+}$) (see Fig. 1a) by a semiamphiphilic method [14]. Afterwards our group and others have extended this method for a large variety of POMs with different sizes, charges and shapes [15]. A correct choice of the POM allowed the preparation of LB films with magnetic, electrochromic, or luminescent properties. Besides this

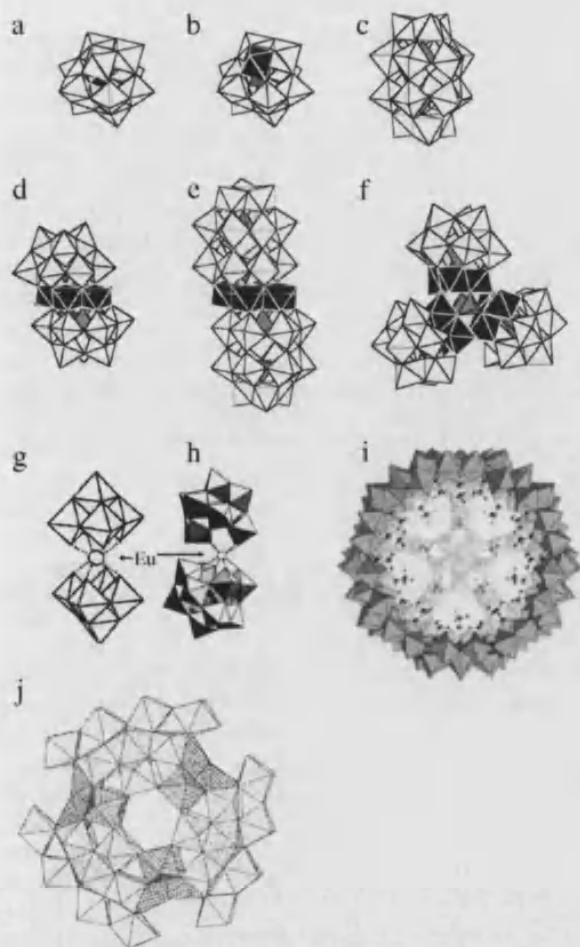


Fig. 1. Molecular structure of the polyoxometalates used to construct Langmuir and LB films.

semiamphiphilic method, two new methods to prepare LB films of POMs have been developed by other groups in the last years. A brief summary of the most important results is given in the following lines.

2.1. LB films of polyoxometalates prepared by the semi-amphiphilic method

2.1.1. General preparation

The general procedure to prepare LB films of POMs using the semi-amphiphilic method consists of forming a positively charged Langmuir monolayer of the cationic surfactant dimethyldioctadecylammonium (DODA) (Fig. 2) by spreading an organic solution containing this amphiphilic cation onto a dilute aqueous solution of POMs. In the presence of such a solution, the DODA isotherm is shifted towards smaller areas per molecule when compared to pure water. It shows a steep increase at the end of the compression that corresponds to a more dense packing of the DODA molecules than on pure water

[14,15]. This effect is general for all the POMs studied, and arises from the adsorption of the polyoxometalate along the positively charged monolayers. Indeed, the interaction of the polyanions with the layer compensates the electrostatic repulsion occurring between DODA head groups, permitting a higher molecular density for a given surface pressure. Direct evidence of the adsorption of the POM along the positively charged monolayers is given by Brewster angle microscopy (BAM) [16] and ellipsometry [17]. The higher packing of the DODA monolayers spread on the POM solutions allows us to effectively transfer the Langmuir film onto a hydrophilic substrate. This is not possible for DODA monolayers spread on pure water.

2.1.2. Structure

The lamellar structure of the hybrid DODA/POM LB films is clearly demonstrated by low-angle X-ray diffraction experiments. The periodicity of the layers can be calculated from the observed Bragg peaks (see Fig. 3a). With these values and taking into account the DODA length [18] and the calculated tilt angle of the alkyl tails calculated from IR linear dichroism, one can evaluate the thickness of the inorganic layer within the LB film. A value of ca. 10 Å is obtained for the smaller and more isotropic polyanions [14b,15]. Interestingly, this indicates that each inorganic layer is a monolayer of polyanions. Therefore, in these organized lamellar structures the monolayers of POMs are alternating with bilayers of DODA to afford centrosymmetrical LB films (see Fig. 3b). The thickness of the inorganic layer for LB films of the bigger and more anisotropic POM is too small even for a monolayer. This suggests that the organization of these POMs within the LB films is not so good as for the smaller ones. The lamellar structure of the films is distorted by the presence of these big polyanions [15].

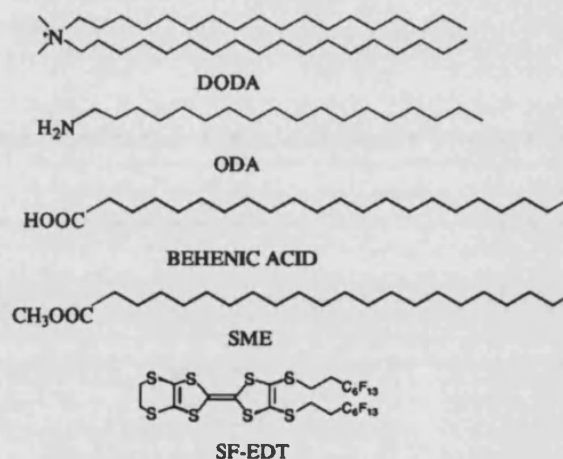


Fig. 2. Molecular structure of the amphiphilic molecules used to construct Langmuir and LB films of inorganic molecular complexes.

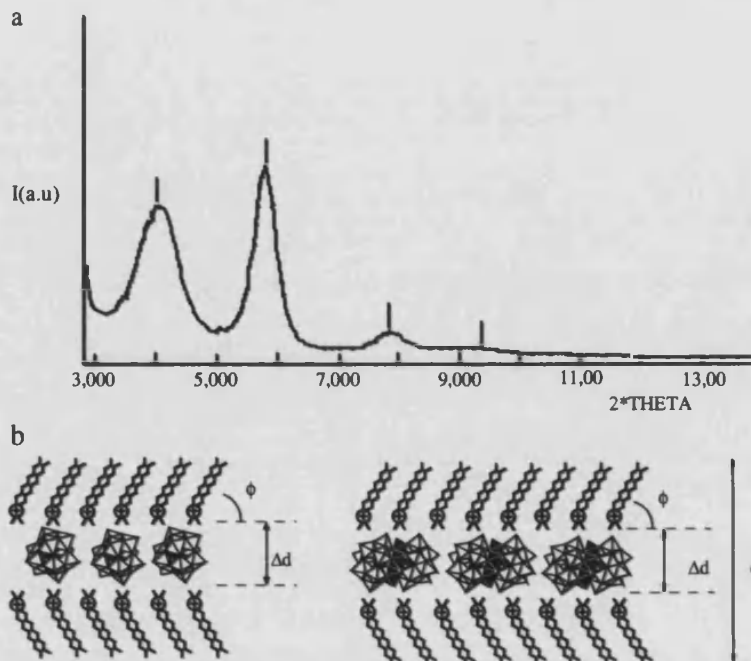


Fig. 3. (a) Low-angle X-ray diffractogram of a DODA/CoW₁₂ LB film with 100 monolayers deposited on glass. (b) Schematic representation of the Y-type LB films with different polyanions; DODA/CoW₁₂ and DODA/Co₄P₂W₁₅.

2.1.3. Properties

2.1.3.1. Electrochromic films of polyoxometalates. Cyclic voltammetric response of LB films of POM deposited onto ITO (Indium Tin Oxide) electrodes can be obtained. Two different examples have been reported so far. The group of S. Dong studied the voltammetric behavior of hybrid DODA/[P₂Co^{II}(H₂O)W₁₇O₆₁]⁸⁻ LB films immobilized on ITO glass obtained by the semiamphiphilic method. This POM shows two prominent two-electron reductions in aqueous solution. LB films show also two reversible, two-electron waves that are slightly shifted toward negative potential in comparison to that observed in solution [19]. More recently, we have used another POM, [P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻ (Fig. 1c), to study the voltammetric behavior of hybrid DODA/POM LB films. This POM shows three prominent two-electron reductions in solution that occur at relatively high potentials. Cyclic voltammetric response of LB films of this polyanion deposited onto ITO electrodes shows also three well-defined sets of reversible peaks that are close to those exhibited by the POM in solution (Fig. 4a).

The intense absorbance of the reduced forms of this POM that is responsible for its blue color is well known. This property gives rise to electrochromism. The reversibility and stability of the electrochromic properties associated with the reduction of the POM within the LB film were determined by spectroelectrochemical potential-step experiments. Thus, we observed that it is possible to induce absorbance changes of an LB film of the polyanion at 700

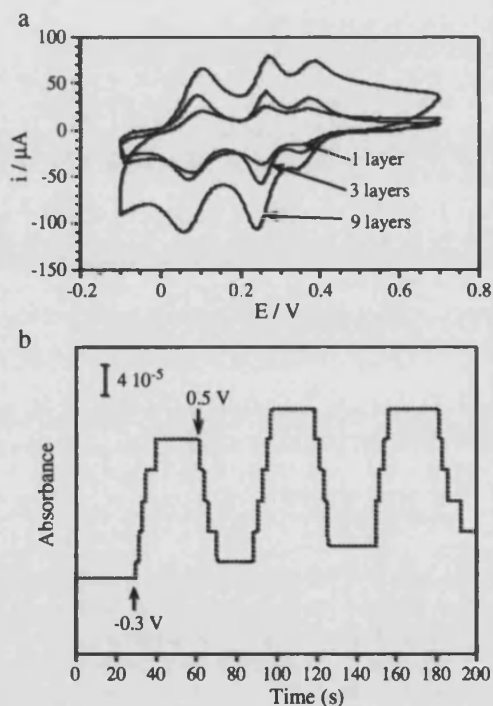


Fig. 4. (a) Cyclic voltammograms of DODA/[P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻ LB films with 1, 3 and 9 monolayers in aqueous 0.5 M NaHSO₄. Scan rate 0.5 V/s. (b) Absorbance changes of a DODA/[P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻ LB film with 5 monolayers at 700 nm after step potential changes between -0.3 and 0.5 V.

nm by repeated switching of the applied potential (Fig. 4b). On increasing the potential from -0.3 V to 0.5 V, the absorption at 700 nm increases due to the formation of the colored reduced forms of the polyanion. Coloration and bleaching of the LB film occur very quickly and are reversible [15]. Electrochromic thin films of $(\text{NH}_4)_{11.5}\text{K}_{0.5}[\text{Eu}(\text{OH}_2)\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ have also been obtained by the Layer-by-Layer method [13c]. These films present higher changes of absorbance and a better reversibility than the LB films of the $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ anion. Two possible explanations can be given: (i) the higher number of monolayers deposited for the Layer-by-Layer films and (ii) the more flexible and porous structure of these films that could make easier the adsorption or release of ions during the red/ox cycles.

2.1.3.2. Magnetic LB films of polyoxometalates. Magnetic properties of LB films of POMs that contain magnetic ions or magnetic clusters were measured [15]. We started with simple compounds such as the Keggin anions, $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ (CoW_{12}) [14a] and $[\text{SiMn}(\text{OH}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^{6-}$ [15,20], (SiMnW_{11}) that contain isolated magnetic ions, and then we passed to POMs that contain magnetic clusters of increasing nuclearities such as $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ (Co_4PW_9) and $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ ($\text{Co}_4\text{P}_2\text{W}_{15}$) that encapsulate a Co_4O_{16} ferromagnetic cluster, and $[\text{Co}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{16-}$ (Co_9) and $[\text{Ni}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{16-}$ (Ni_9) that encapsulate a nonanuclear M_9O_{36} cluster (Fig. 1). Magnetic properties of LB films of the giant heteropolyoxomolybdate $[\text{Mo}_{57}\text{Fe}_6(\text{NO})_6\text{O}_{174}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{15-}$ (Mo_{57} , Fig. 1) were also measured [15]. Magnetism of the LB assemblies indicates that the clusters are magnetically isolated and gives similar results to powder measurements for all the compounds. Thus, magnetic behavior of LB films containing POMs that encapsulate a Co_4O_{16} ferromagnetic cluster (Co_4PW_9 and $\text{Co}_4\text{P}_2\text{W}_{15}$) is completely analogous to that observed in the potassium salt of the corresponding POMs (Fig. 5). In the magnetic cluster, the ions are ferromagneti-

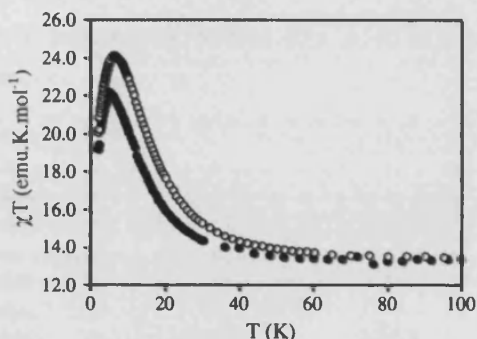


Fig. 5. Plot of χT vs. T for the $\text{K}_{10}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$ polyanion (empty circles) and for the DODA/ Co_4PW_9 LB film (full circles). The magnetization of the LB film was normalized to the powder measurement.

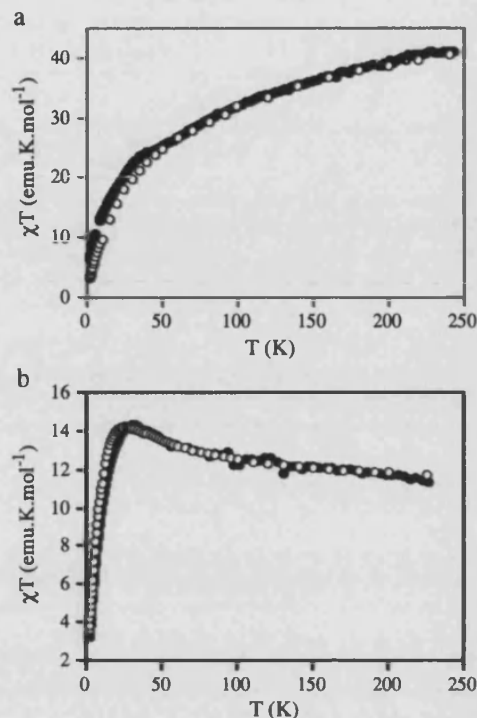


Fig. 6. (a) Plot of χT vs. T for the $\text{K}_{11}\text{Na}_5[\text{Co}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ polyanion (empty circles) and for the DODA/ Co_9 LB film (full circles). (b) Plot of χT vs. T for the $\text{K}_5\text{Na}_{11}[\text{Ni}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]\cdot 52\text{H}_2\text{O}$ polyanion (empty circles) and for the DODA/ Ni_9 LB film (full circles). The magnetization of the LB films was normalized to the powder measurement.

cally coupled giving rise to a highly magnetic ground state [21]. Thus, χT product shows a sharp increase below 50 K upon cooling, and a maximum at ca. 6.5 K. Below this temperature, χT product shows a decrease due to the magnetic anisotropy of the cluster. EPR measurements of these two LB films showed that the EPR signal depends on the orientation of the LB film with respect to the external magnetic field [15]. The observation of such anisotropy is in agreement with the restricted orientation of the cluster within the monolayer suggested by IR linear dichroism and X-ray diffraction studies. The magnetic properties of the LB films of the higher nuclearity clusters Co_9 and Ni_9 are again similar to powder measurements (Fig. 6). Magnetic properties of Co_9 and Ni_9 can be explained by the coexistence of ferromagnetic interactions and antiferromagnetic interactions within the clusters. In the case of the Ni_9 , the increase of χT down to 25 K indicates the presence of dominant ferromagnetic intra-triangle interactions, while the sharp decrease at lower temperatures is a consequence of the antiferromagnetic inter-triangle interactions that give rise to a non-magnetic ground state [22]. Co_9 also shows a similar coexistence but in this case the former interactions are dominant giving rise to a continuous decrease in χT [23]. Finally, the magnetic properties of LB films of the giant

polyanion Mo_{57} are also very similar to those of the powders (Fig. 7). In this case, a decrease of χT with decreasing T is observed due to weak antiferromagnetic interactions between the Fe(III) ions [24].

2.1.3.3. Luminescent LB films of polyoxometalates. In the last 3 years luminescent LB films of rare-earth containing POMs have been successfully fabricated by Wang et al. [25] using the semiamphiphilic method, with DODA or ODA (octadecylamine; Fig. 2) as cationic surfactants. The POMs appropriate to prepare such luminescent films are $[\text{XW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ ($\text{X}=\text{Eu}, \text{Sm}$ and Dy), $[\text{Eu}(\text{MW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ ($\text{M}=\text{Si}$ and Ge) and $[\text{Eu}(\text{BW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{15-}$ (Fig. 1g and h). X-ray diffraction experiments of DODA-containing LB films show the lamellar structure of these films which are formed by monolayers of POMs alternating with bilayers of the surfactant, in a similar way to that described above for the LB films containing magnetic POMs. However, structure of ODA LB films is determined by a Z-type transfer that gives rise to a lamellar structure formed by alternating monolayers of ODA and POM [25a,e]. Inclusion within the LB films of these POMs causes important changes in their luminescence properties compared with those observed in powder or solution. These differences are attributed to the distortion of the site symmetry of the rare-earth ions caused by the electrostatic interactions between the POMs and the surfactant molecules [25].

2.2. LB films of polyoxometalates prepared from surfactant-encapsulated cluster complexes

This method, developed by Kurth et al. [26], is based on the replacement of the charge-balancing counter-ions of the POMs salts by cationic surfactants. This strategy is equivalent to the one used years ago to prepare conducting LB films of metal dithiolate complexes ($\text{M}(\text{dmit})_2$) [27]. The first examples of this kind where the DODA salts of the high nuclearity heteropolyoxomolybdates

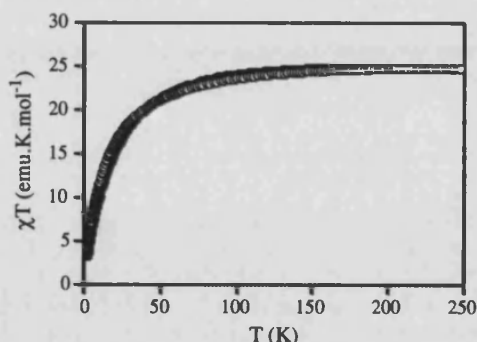


Fig. 7. (a) Plot of χT vs. T for the $[\text{Na}_3(\text{NH}_4)_{12}][\text{Mo}_{57}\text{Fe}_6(\text{NO})_6\text{O}_{174}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{24}]\cdot 76\text{H}_2\text{O}$ polyanion (empty circles) and for the DODA/ Mo_{57} LB film (full circles). The magnetization of the LB films was normalized to the powder measurement.

$[\text{H}_3\text{Mo}_{57}\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{21-}$ and $[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{42-}$ (Fig. 1i and j). These surfactant-encapsulated clusters (SECs) are formed by single POMs cores encapsulated by a shell of DODA molecules (Fig. 8). They were dissolved in organic solvents and subsequently spread on pure water to study the Langmuir and LB film formation [26]. Analysis of the X-ray reflectance data proves in a quantitative way that the core-shell structure of the SEC is preserved upon LB transfer and that the alkyl chains are completely disordered [26c]. The average thickness per monolayer of the LB films obtained from $(\text{DODA})_{20}(\text{NH}_4)[\text{H}_3\text{Mo}_{57}\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}]$ SEC is very close to that obtained for LB films of the similar heteropolyoxomolybdate, $[\text{Mo}_{57}\text{Fe}_6(\text{NO})_6\text{O}_{174}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{15-}$ prepared by the semiamphiphilic method (see above). This could indicate that in the case of giant POMs both methods lead to similar results [15].

More recently, Bu et al. have prepared Langmuir and LB films of SECs of the following POMs: $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ [28], $[\text{Eu}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ [29], $[\text{H}_3\text{Mo}_{57}\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{189}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{VO})_6]^{15-}$ and $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{12-}$ [30]. Luminescence properties of the LB film obtained from $[\text{Eu}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ SEC are different to those of the same POM prepared by the semiamphiphilic method. These differences can be caused for the different structural organization of this POM within the LB films obtained by the two methods even if the periodicity of the lamellar structure is the same for both films (4.9 nm) [25c,29].

2.3. LB films of amphiphilic polyoxometalates

A promising new method to prepare Langmuir monolayers and LB films of POM without the use of any additional surfactant molecule has been developed by Chambers et al. [31]. It relies on the synthesis of a bis(alkyl) substituted amphiphilic POM that is subsequently spread on pure water to form Langmuir monolayers and LB films. An asymmetric amphiphilic derivative of Keggin anion of formula $\{[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}]_2\text{OSiW}_{11}\text{O}_{39}\}^{4-}$ was used for the preparation of these LB films. The transfer ratios of the down stroke decreased after successive dipping cycles leading finally to an X-type LB film.

2.4. Hybrid multifunctional films based on polyoxometalates

The electronic properties of POM LB films presented before are those coming from the POMs, as the cationic surfactant plays only a structural role. Another possibility is that of creating novel hybrid LB films that combine two properties, one coming from the inorganic entities and the other one from the organic part of the film. With this idea in mind, the tetrathiafulvalene (TTF) semi-fluorinated derivative, SF-EDT (Fig. 2), that can introduce electronic delocalization within the LB film, has been combined with the magnetic POMs $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{36})_2]^{16-}$ ($\text{Co}_4\text{P}_2\text{W}_{15}$) to prepare hybrid organic/inorganic LB films

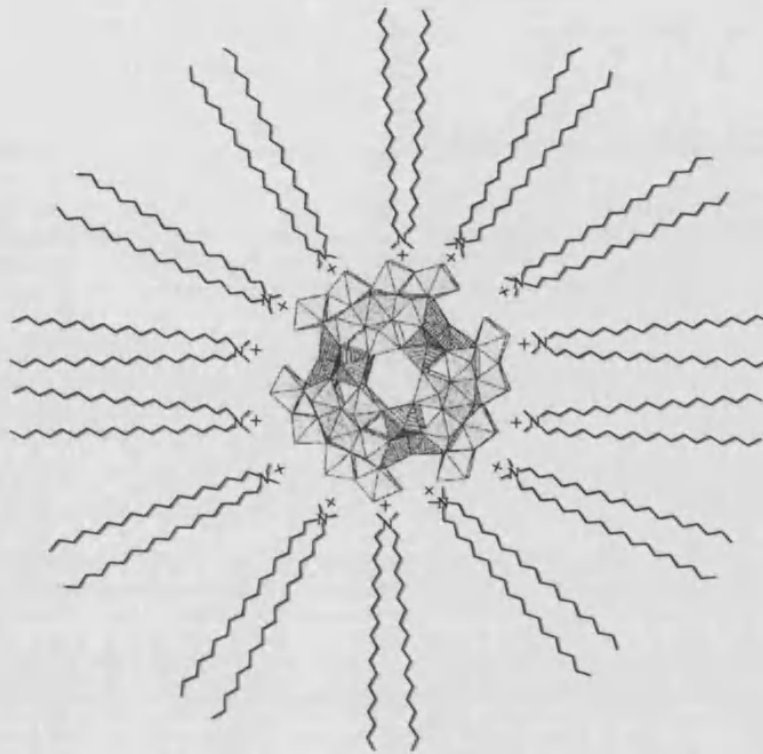


Fig. 8. Schematic structure of an SEC of $(\text{DODA})_{20}(\text{NH}_4)[\text{H}_3\text{Mo}_{57}\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}]$.

[32]. The cluster $\text{Co}_4\text{P}_2\text{W}_{15}$ was transferred with a monolayer of DODA as discussed above. A monolayer of SF-EDT was then transferred onto the hydrophobic surface provided by DODA layer. This process was repeated several times giving rise to alternating DODA/ $\text{Co}_4\text{P}_2\text{W}_{15}$ /SF-EDT LB films with the structure shown in Fig. 9. X-ray diffraction and IR linear-dichroism experi-

ments are consistent with the layered structure proposed in Fig. 9. Oxidation of these films with iodine vapour leads to the appearance of a charge-transfer band in the IR spectra consistent with charge delocalization within the SF-EDT monolayer. However, the macroscopic conductivity remains very low, suggesting that the structure of the film do not permit long-range delocalization.

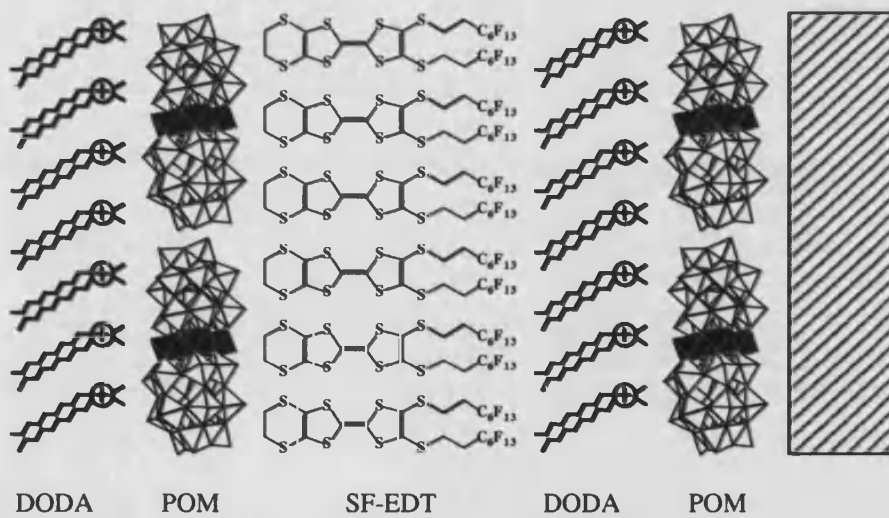


Fig. 9. Proposed structure of a DODA/ $\text{Co}_4\text{P}_2\text{W}_{15}$ /SF-EDT LB film.

3. LB films of single-molecule nanomagnets

In view of the interesting results obtained in the building-up of LB films of POMs, we have explored in a further step the use of the LB technique to organize other inorganic clusters presenting more interesting magnetic properties. Our first choice was the mixed-valence manganese clusters $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{carboxylato})_{16}]$ (carboxylato = acetate, benzoate), referred to as Mn_{12} (Fig. 10). These clusters are motivating a current excitement in molecular magnetism as they can act below 4 K as single-molecule magnets of nanometer size [33,34]. Thus, at 2 K they show large magnetic hysteresis comparable to that observed in hard magnets opening the way to store information at the molecular level. On the other hand, these nanomagnets provide unique examples to observe the quantum tunneling of an electron spin through a potential barrier from one orientation to another, which is a fundamental question in physics [35–37]. Extension of the Langmuir–Blodgett technique to the Mn_{12} clusters appears very desirable to explore the fabrication of organized films of the aforementioned single-molecule magnets. Notice that other techniques are also being used in the attempt to attach these magnetic clusters as monolayers and other nanostructures on metal surfaces [38].

The acetate and the benzoate derivatives ($[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, Mn_{12}Ac and $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, Mn_{12}Bz) were used to prepare the LB films. When chloroform solutions of the two clusters are spread pure at the gas–water interface, a stable Langmuir film is not formed. For this reason, mixture between these complexes and a lipid

is needed in order to get a monolayer. Behenic acid (BA) was then used as matrix, $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH})$. The compression isotherms of mixtures of behenic acid and Mn_{12} acetate allowed us to conclude that there is no phase separation of both molecules. There is a real mixture in the water–gas interface that causes important changes in the isotherm of behenic acid. Brewster angle microscopy measurements of $\text{Mn}_{12}\text{Ac}/\text{BA}$ and $\text{Mn}_{12}\text{Bz}/\text{BA}$ Langmuir film with a 1/10 ratio suggest that a homogeneous monolayer is formed. The resulting molecular system is clearly bidimensional at the gas–water interface. The Langmuir films of Mn_{12} clusters and BA are perfectly stable vs. time if the ratio lipid/cluster is high enough (typically higher or equal to 5).

The structure of the corresponding Y-type LB films was investigated by IR-linear dichroism and X-ray diffraction at different cluster/BA ratios. From the structural characterization we concluded that the degree of organization of the clusters within the films is strongly dependent on the concentration of clusters in the LB film. For low concentrations, isolated clusters or partial monolayers of clusters are obtained, while for the higher concentrations (typically in the range 1/10 to 1/5 Mn_{12}/BA) lamellar structures with the clusters organized in well-defined monolayers are obtained (Fig. 11).

The magnetic study has been focused on the 1/10 and 1/5 films which are those containing monolayers of clusters. The magnetic properties are measured with the film parallel or perpendicular to the magnetic field direction. A remarkable magnetic result comes from the magnetization data vs. the applied magnetic field performed at temperatures below

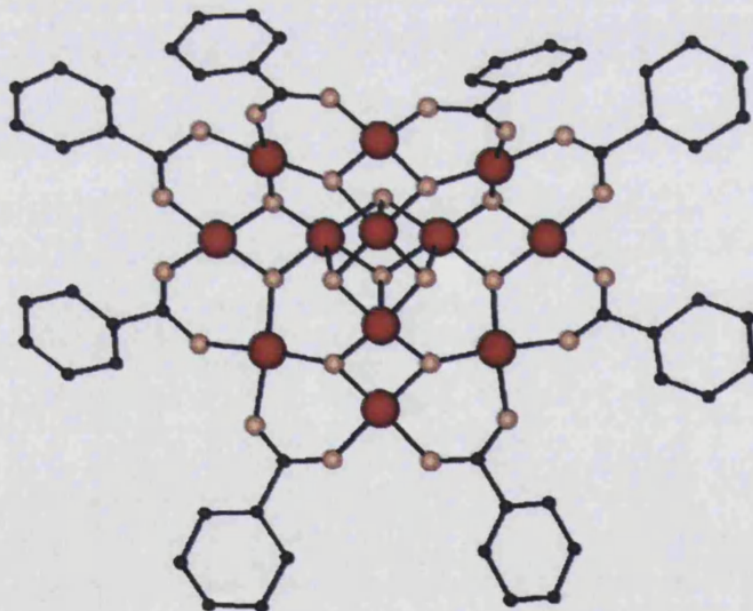


Fig. 10. Schematic view of the $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{benzoate})_{16}]$ cluster from the axial viewpoint showing the equatorial phenyl rings. The four water molecules and the eight axial phenyl groups have been omitted for clarity. The larger dark circles represent the Mn ions, the white circles the oxygen atoms, and the small black circles the carbon atoms.

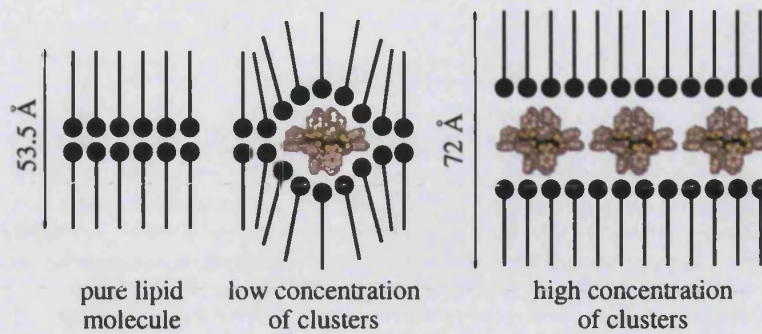


Fig. 11. Schemes of the Y-type LB films formed when the lipid/cluster ratio is varied.

and above the blocking temperature of the cluster of 3.8 K (Fig. 12). As for the parent crystalline salt, the LB films of the two Mn_{12} clusters show at 2 K a marked hysteresis loop with coercive field of ca. 0.1 T (benzoate derivative) or 0.06 T (acetate derivative), which vanishes as the temperature is increased to 5 K (see inset of Fig. 12). We also observe that in the benzoate derivative the shape of the loop depends on the orientation of the film with respect to the applied magnetic field H . Thus, when H is parallel to the plane of the magnetic monolayer the loop is softer than when H is perpendicular. Such an anisotropy indicates a preferential orientation of these anisotropic clusters within the layers. This effect is not observed for the acetate film that seems to be less oriented within the layer. A possible explanation is the larger shape of the benzoate derivative that makes more difficult an out-of-plane orientation of the cluster. The coercive field at 2 K is strongly reduced by an order of

magnitude when comparing the film to the crystal. This is surely related to the different spin dynamics of the Mn_{12} cluster in these two media, as it is submitted to different environments and packings. In fact, it is well known that the magnetic relaxation in the Mn_{12} cluster can be strongly affected by its surroundings [39].

Monolayers of another cluster, $[Cr_8O_4(O_2CPh)_{16}]$, at the air–water interface have been structurally characterized with GIXD and X-ray reflectivity [40]. In contrast to the Mn_{12} case described above, this cluster forms monolayers at low surface pressure. At higher pressures, the film becomes less compressible, but a second monolayer begins to form on the first. Transfer of this cluster onto solid substrates has not been studied.

4. LB films of ferritin

A second choice, which can be of interest to generate magnetic LB films with a memory effect, consists of using the ferritin molecule as it contains a much higher number of magnetic ions and exhibits superparamagnetic behavior at blocking temperatures higher than those observed in the Mn_{12} clusters. This approach has been attempted very recently [41].

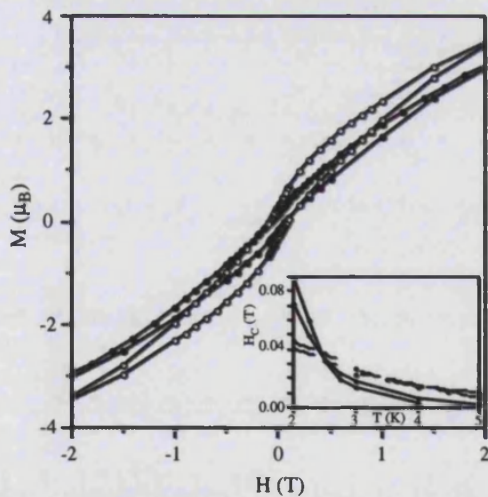


Fig. 12. Hysteresis loops of magnetization at 2 K of the LB film prepared with the $Mn_{12}O_{12}(\text{benzoate})_{16}$ cluster and behenic acid with a lipid/cluster ratio of 10:1 when the magnetic field is perpendicular (empty circles) and parallel (filled circles) to the film layer. Inset: temperature dependence of the coercive field for the LB films of benzoate (solid lines) and acetate (dotted lines) clusters. Filled and open circles refer to the orientation of the LB film with respect the applied field (parallel and perpendicular, respectively).

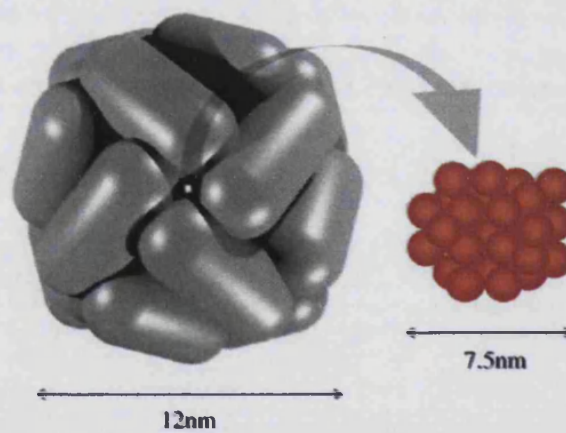


Fig. 13. Schematic structure of ferritin.

Natural ferritin is the iron-storage protein of animals, plants and bacteria [42]. It is a roughly spherical protein about 12 nm in diameter composed of 24 subunits arranged around a 7.5 nm diameter iron ferrihydrite-like capable to accommodate up to 4500 iron atoms (Fig. 13). Studies of ferritin in solution have shown a superparamagnetic behavior with frequency dependent ac susceptibility peaks between 15 and 20 K and a marked hysteresis loop of magnetization below 15 K.

To prepare LB films of this magnetic protein we have used the same conditions described by Britt et al. to prepare monolayers of ferritin [43]. This method is based on the adsorption properties of ferritin dissolved in an aqueous subphase onto a mixed monolayer of dioctadecyldimethylammonium bromide (DODABr) and methyl stearate (SME) in a 6:1 ratio. This mixture of cationic DODA and non-ionic SME molecules has shown to enhance the adsorption properties of ferritin which, at the pH of the water subphase (5.5), is negatively charged. LB films of two ferritins with different Fe loading, containing, respectively, 4220 and 3062 Fe atoms have been obtained by the vertical lifting method. Transfer ratios close to unity are reached giving rise

to LB films with a strong red color. Infrared and UV–Vis spectroscopy indicates that ferritin molecules are incorporated within the LB films [41].

The iron antiferromagnetic oxohydride core of ferritin presents a net magnetic moment arising from uncompensated iron spins largely at the surface of the core [44]. Magnetic properties of LB films of 80 monolayers of the two ferritins deposited onto mylar substrates have been measured. A marked hysteresis loop of magnetization is obtained for both LB films at 2 K with a coercive field of 3400 G for the ferritin containing 4220 Fe atoms and 2400 G for the ferritin containing 3062 Fe atoms. The hysteresis loop of magnetization (Fig. 14) is a clear evidence of the presence of ferritin molecules within the LB films. The shape of the curve is very similar to that found on powder measurements. LB films of ferritin show several advantages compared to the previous work with Mn_{12} (see above). They present a higher coercive field (3400 G vs. 1000 G) and an increase of the temperature at which the hysteresis loop of magnetization is observed (15 K vs. 5 K).

5. Conclusion

In this short review we have demonstrated that it is possible to organize as monolayers several polynuclear metal complexes of nanometric size having magnetic or optical functionalities using the LB technique. An extensive class of complexes that has been described is the polyoxometalate complexes. We have shown that an appropriate choice of the polyoxometalate has allowed the preparation of LB films having magnetic, electrochromic or luminescent properties.

The use of other inorganic complexes of magnetic interest such as the Mn_{12} magnetic clusters or the iron-oxide nanoparticles encapsulated by ferritin protein has allowed the preparation of magnetic thin films with magnetic hysteresis. The main advantage of this molecular approach is that is not necessary to prepare monolayers formed by extended ferromagnetic 2D structures to observe magnetic memory effects, as these last polymeric structures are much more difficult to generate using the LB technique. Monolayers formed by discrete magnetic units of ferritin showing superparamagnetism also show magnetic effects. The main problem associated with the molecular approach to the magnetic LB films is that the blocking temperatures are still too low. We have shown that ferritin-containing films provide a way to increase the blocking temperatures from 5 (in Mn_{12} films) to 15 K. Further increases in these values will be obtained in the future playing with the possibility of replacing the iron oxohydride core of natural ferritin by other magnetic nanoparticles (nanoparticles of metals like cobalt, or ferrite nanoparticles, for example). Other interesting issue not yet investigated could be the use of photoactive amphiphilic molecules that could influence the magnetic properties of the LB film after irradiation.

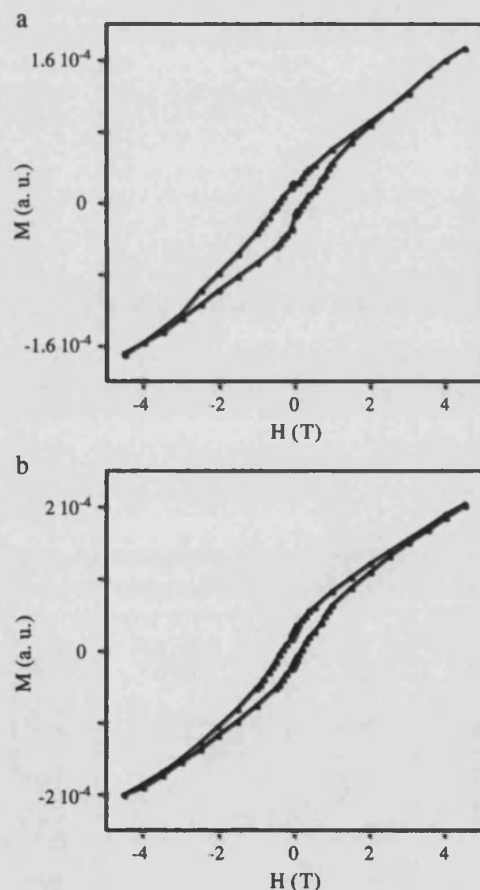


Fig. 14. Hysteresis loops of magnetization at 2 K of an LB film of ferritin containing 4220 Fe atoms (a) and 3062 Fe atoms (b).

Acknowledgements

Financial support by the European Union (TMR network QUEMOLNA and MERG-CT-2004-508033), the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia (Projects BQU2002-01091 and MAT 2004-03849) and the Generalitat Valenciana is gratefully acknowledged. The authors are indebted to the other co-workers of the team, whose names appear in the references, for their important contributions to the results reported in this review.

References

- [1] Miller JS. *Adv Mater* 1990;2:98.
- [2] a) Coronado E, Day P. *Chem Rev* 2004;11:5419;
b) Coronado E, Galán-Mascarós, Gómez-García CJ, Laukkinen V. *Nature* 2000;408:447;
c) Coronado E, Galán-Mascarós. *J Mater Chem* 2005;15:66.
- [3] Ulman A. *An introduction to ultrathin organic films: from Langmuir–Blodgett to self-assembly*. Boston: Academic Press; 1991.
- [4] Talham DR. *Chem Rev* 2004;104:5479.
- [5] a) Pope MT, Müller A. *Angew Chem Int Ed Engl* 1991;30:34;
b) Borrás-Almenar JJ, Coronado E, Müller A, Pope MT, editors. *Polyoxometalate molecular science*. Dordrecht: Kluwer; 2001.
- [6] Pope MT. *Heteropoly and isopoly oxometalates*. Heidelberg: Springer-Verlag; 1983.
- [7] a) Lira-Cantu M, Gómez-Romero P. *Chem Mater* 1998;10:698;
b) Gómez-Romero P. *Adv Mater* 2001;13:162;
c) Cheng S, Fernández-Otero T, Coronado E, Gómez-García CJ, Martínez-Ferrero E, Giménez-Saiz C. *J Phys Chem, B* 2002;107:7585.
- [8] a) Kurth DG, Volkmer D. In: Pope MT, Müller A, editors. *Polyoxometalate chemistry: from topology via self-assembly to applications*. Kluwer Academic Publishers; 2002. p. 301;
b) Moriguchi I, Fendler JH. *Chem Mater* 1998;10:2205;
c) Ichinose I, Tagawa H, Mizuki H, Lvov Y, Kunitake T. *Langmuir* 1998;14:187;
d) Cheng L, Niu L, Gong J, Dong S. *Chem Mater* 1999;11:1465.
- [9] Decher G. *Science* 1997;277:1932.
- [10] Liu S, Kurth DG, Breidenkötter B, Volkmer D. *J Am Chem Soc* 2002;124:12279.
- [11] Liu S, Kurth DG, Volkmer D. *Chem Commun* 2002:976.
- [12] Liu S, Volkmer D, Kurth DG. *Anal Chem* 2004;76:4579.
- [13] a) Xu L, Zhang H, Wang E, Kurth DG, Li Z. *J Mater Chem* 2002;12:654;
b) Wang Y, Wang X, Hu C, Shi C. *J Mater Chem* 2002;12:703;
c) Liu S, Kurth DG, Möhwald H, Volkmer D. *Adv Mater* 2002;14:225.
- [14] a) Clemente-León M, Mingotaud C, Agricole B, Gómez-García CJ, Coronado E, Delhaes P. *Angew Chem Int Ed Engl* 1997;36:1114;
b) Clemente-León M, Agricole B, Mingotaud C, Gómez-García CJ, Coronado E, Delhaes P. *Langmuir* 1997;13:2340.
- [15] Clemente-León M, Coronado E, Gómez-García CJ, Mingotaud C, Delhaes P, Ravaine S, et al. *Chem Eur J* 2005;11:3979.
- [16] Cuvillier N, Bemon R, Doux J-C, Merceau P, Mingotaud C, Delhaes P. *Langmuir* 1998;14:5573.
- [17] Kahn JG, Monroy F, Mingotaud C. *Phys Chem Chem Phys* 2003;5:2648.
- [18] Lvov Y, Essier F, Decher G. *J Phys Chem* 1993;97:13773.
- [19] Liu S, Tang Z, Wang E, Dong S. *Thin Solid Films* 1999;339:277.
- [20] Clemente-León M, Mingotaud C, Gómez-García CJ, Coronado E, Delhaes P. *Thin Solid Films* 1998;327–329:439.
- [21] Gómez-García CJ, Coronado E, Borrás-Almenar JJ. *Inorg Chem* 1992;31:1667.
- [22] Clemente-Juan JM, Coronado E, Galán-Mascarós JR, Gómez-García CJ. *Inorg Chem* 1999;38:55.
- [23] Galán-Mascarós JR, Gómez-García CJ, Borrás-Almenar JJ, Coronado E. *Adv Mater* 1994;6:221.
- [24] Gatteschi D, Sessoli R, Plass W, Müller A, Krickemeyer E, Meyer J, et al. *Inorg Chem* 1996;35:1926.
- [25] a) Wang J, Wang HS, Fu LS, Liu FY, Zhang HJ. *Thin Solid Films* 2002;414:256;
b) Wang J, Wang HS, Fu LS, Liu FY, Zhang HJ. *Thin Solid Films* 2002;415:242;
c) Wang J, Wang HS, Fu LS, Liu FY, Zhang HJ. *J Lumin* 2003;101:63;
d) Wang J, Wang HS, Fu LS, Liu FY, Zhang HJ. *Mater Sci Eng, B* 2003:83;
e) Wang J, Wang HS, Wang Z, Yin YD, Liu FY, Li H, et al. *J Alloys Compd* 2004;365:102.
- [26] a) Kurth DG, Lehmann P, Volkmer D, Cölfen H, Koop MJ, Müller A, et al. *Chem Eur J* 2000;6:385;
b) Volkmer D, Du Chesne A, Kurth DG, Schnablegger H, Lehmann P, Koop MJ, et al. *J Am Chem Soc* 2000;122:1995;
c) Kurth DG, Lehmann P, Volkmer D, Müller A, Schwahn D. *J Chem Soc Dalton Trans* 2000:3989.
- [27] a) Nakamura T, Tanaka H, Kojima K, Matsumoto M, Tachibana H, Tanaka M, et al. *Thin Solid Films* 1989;179:183;
b) Nakamura T, Kojima K, Matsumoto M, Tachibana H, Tanaka M, Manda E, et al. *Chem Lett* 1989:367;
c) Matsuzaki H, Ogasawara K, Ishiguro T, Nogami Y, Taoda M, Tachibana H, et al. *Synth Met* 1995;74:251.
- [28] Bu W, Fan H, Wu L, Hou X, Hu C, Zhang G, et al. *Langmuir* 2002;18:6398.
- [29] Bu W, Wu L, Zhang X, Tang A-C. *J Phys Chem, B* 2003;107:13425.
- [30] Bu W, Wu L, Tang A-C. *J Colloid Interface Sci* 2004;269:472.
- [31] Chambers RC, Atkinson EJO, McAdams D, Hayden EJ, Brown DJA. *Chem Commun* 2003:2456.
- [32] Clemente-León M, Coronado E, Delhaes P, Gómez-García CJ, Mingotaud C. *Adv Mater* 2001;13:574.
- [33] Gatteschi D, Caneschi A, Pardi L, Sessoli R. *Science* 1994;265:1054.
- [34] Sessoli R, Gatteschi D, Caneschi A, Novak MA. *Nature* 1993;365:141.
- [35] Friedman J, Sarachik MP, Tejada J, Ziolo R. *Phys Rev Lett* 1996;76:3830.
- [36] Thomas L, Lioni F, Ballou R, Gatteschi D, Sessoli R, Barbara B. *Nature* 1996;383:145.
- [37] Schwarzschild B. *Phys Today* 1997:17.
- [38] a) Cornia A, Fabretti AC, Pacchioni M, Zoppi L, Bonacchi D, Caneschi A, et al. *Angew Chem Int Ed* 2003;42:1645;
b) Ruiz-Molina D, Mas-Torrent M, Gómez J, Balana AI, Domingo N, Tejada J, et al. *Adv Mater* 2003;15:42;
c) Cavallini M, Biscarini F, Gómez-Segura J, Ruiz-Molina D, Veciana J. *Nano Lett* 2003;3:1527;
d) Steckel JS, Persky NS, Martinez CR, Barnes CL, Fry EA, Kulkarni J, et al. *Nano Lett* 2004;4:399;
e) Nait Abdi A, Bucher JP, Rabu P, Toulemonde O, Drillon M, Gerbier Ph. *J Appl Phys* 2004;95:7345;
f) Condorelli GG, Motta A, Fragalà IL, Giannazzo F, Raineri V, Caneschi A, et al. *Angew Chem Int Ed* 2004;43:4081.
- [39] Takeda K, Awaga K. *Phys Rev, B* 1997;56:14560.
- [40] Vaknin D, Miller LL, Eshel M, Bino A. *J Phys Chem, B* 2001;105:8014.
- [41] Soriano-Portillo A, Clemente-León M, Gómez-García CJ, Coronado E, Gálvez N, Colacio E, et al. *Synth Met* 2005;148:7.
- [42] Harrison PM, Andrews SC, Artymuik PJ, Ford GC, Guest JR, Hirzmann J, et al. *Adv Inorg Chem* 1991;36:449.
- [43] Britt DW, Möbius D, Hlady V. *Phys Chem Chem Phys* 2000;2:4594.
- [44] Kilcoyne SH, Cywinski R. *J Magn Magn Mater* 1995;140–144:1466.

3.- Clemente-León. M, Coronado. E, Gómez-García. C.J, Soriano-Portillo. A.

" Increasing the ordering temperatures in oxalate-based 3D chiral magnets: the series $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][(\text{MMIII})\text{-M-II}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ((MMIII)-M-II = MnCr, FeCr, CoCr, NiCr, ZnCr, MnFe, FeFe); bpy=2,2'-bipyridine; ppy=2-phenylpyridine; ox = oxalate dianion)"

Inorganic Chemistry, 2006, 45, 5653-5660.

Increasing the Ordering Temperatures in Oxalate-Based 3D Chiral Magnets: the Series $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}} = \text{MnCr}, \text{FeCr}, \text{CoCr}, \text{NiCr}, \text{ZnCr}, \text{MnFe}, \text{FeFe}$); $\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridine; $\text{ppy} = 2$ -Phenylpyridine; $\text{ox} = \text{Oxalate Dianion}$)

Miguel Clemente-León,* Eugenio Coronado,[†] Carlos J. Gómez-García, and Alejandra Soriano-Portillo

Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, Polígono de la Coma s/n, 46980 Paterna, Spain

Received March 15, 2006

The synthesis, structure, and physical properties of a novel series of oxalate-based bimetallic magnets obtained by using the $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ cation as a template of the bimetallic $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^-$ network are reported. The compounds can be formulated as $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{and Zn}$) and $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Mn}$) and crystallize in the chiral cubic space group $P4_132$ or $P4_332$. They show the well-known 3D chiral structure formed by M^{II} and M^{III} ions connected through oxalate anions with $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ cations and water molecules in the holes left by the oxalate network. The $\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$ compounds behave as soft ferromagnets with ordering temperatures up to 13 K, while the $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ and $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ compounds behave as a weak ferromagnet and a ferrimagnet, respectively, with ordering temperatures of 31 and 28 K. These values represent the highest ordering temperatures so far reported in the family of 3D chiral magnets based on bimetallic oxalate complexes.

Introduction

The octahedral tris(oxalato) metalate complexes $[\text{M}(\text{ox})_3]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Ru}^{\text{III}}$) can be assembled with divalent metal cations to build heterobimetallic extended networks. The interest of this kind of compounds started with the discovery of ferro- and ferrimagnetism in the bimetallic layered oxalate-bridged compounds of general formula $\text{A}[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$ ($\text{A} = \text{tetraalkylammonium derivative}$) that present ordering magnetic temperatures between 6 and 45 K.¹ These compounds present a 2D honeycomb-layered structure.² The role of the bulky “A” cations is to act as templates stabilizing the formation of the anionic oxalate layers. Taking advantage of the layered structure of these oxalate-based magnets, different

electroactive cations have been introduced between the oxalate layers leading to multifunctional magnetic materials. Some interesting examples are the insertion of decamethylferrocenium cations,³ photochromic molecules,⁴ NLO-active molecules,⁵ and organic π -electron donors.^{6–8} This last combination provides the first example of coexistence in the same molecular material of ferromagnetism and metallic conductivity.⁶

A second type of bimetallic network is formed when the templating cations are chiral metallic complexes such as $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{Z} = \text{Ru}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}$). This 3D structure presents a chiral cubic packing.⁹ The general formulas of

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: miguel.clemente@uv.es (M.C.-L.); eugenio.coronado@uv.es (E.C.). Tel: (+34) 96 3544415 (M.C.-L.). Fax: (+34) 96 354 3273 (M.C.-L.).

- (1) (a) Tamaki, H.; Zhong, Z. J.; Matsumoto, N.; Kida, S.; Koikawa, M.; Achiwa, N.; Hashimoto, Y.; Okawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6974. (b) Tamaki, H.; Mitsumi, M.; Nakamura, N.; Matsumoto, N.; Kida, S.; Okawa, H.; Ijima, S. *Chem. Lett.* **1992**, 1975. (c) Mathonière, C.; Carling, S. G.; Yuscheng, D.; Day, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1551. (d) Mathonière, C.; Nutall, J.; Carling, S. G.; Day, P. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1201. (e) Min, K. S.; Rhinegold, A. L.; Miller, J. S. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8433.
- (2) Pellaux, R.; Schmalte, H. W.; Huber, R.; Fisher, P.; Hauss, T.; Ouladdiaf, B.; Decurtins, S. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2301.

- (3) (a) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Enslin, J.; Gutlich, P. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 552. (b) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Martínez-Agudo, J. M. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 558. (c) Clemente-León, M.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. *J. Chem. Commun.* **1997**, 1727.
- (4) Bénard, S.; Yu, P.; Audière, J. P.; Rivière, E.; Clément, R.; Ghilhem, J.; Tchertanov, L.; Nakatami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9444.
- (5) Bénard, S.; Rivière, E.; Yu, P.; Nakatami, K.; Delouis, J. F. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 159.
- (6) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Laukhin, V. *Nature* **2000**, *408*, 447.
- (7) Alberola, A.; Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Giménez-Saiz, C.; Gómez-García, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10774.
- (8) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Martínez-Ferrero, E.; Van Smaalen, S. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4808.

this class of compounds are $[Z(\text{bpy})_3]X[\text{MM}'(\text{ox})_3]^{10,11}$ and $[\text{Ru}(\text{ppy})(\text{bpy})_2][\text{MM}'(\text{ox})_3]^{12}$ ($Z = \text{Ru}, \text{Fe}, \text{Co}$ and Ni ; $X = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$; $M, M' = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Rh}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}$, and Fe^{III} ; $\text{bpy} = \text{bipyridine}$, $\text{ppy} = \text{phenylpyridine}$). In contrast to 2D compounds, which admit a large variety of cations, in the 3D structures, the templating cation must have the appropriate symmetry (D_3), size, and charge. Another characteristic feature of these 3D compounds is that all their metal centers have the same chirality, while in the 2D structure, the adjacent metal centers exhibit alternated chirality. Chirality plays a crucial role in this molecular recognition process. Thus, chiral tris(bipyridine) metal cations induce the spontaneous resolution of 3D chiral lattices with the same configuration as the tris(oxometalate) sites. With this strategy, enantiomerically pure compounds of formulas $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{LiCr}(\text{ox})_3]$,¹³ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{MnCr}(\text{ox})_3]$, $[\text{Ru}(\text{ppy})(\text{bpy})_2][\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$ ($M = \text{Ni}, \text{Mn}$),¹⁴ and $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{Cu}_{2-x}\text{Ni}_{2(2-x)}(\text{ox})_3]^{12}$ have been prepared in which crossing effects (magneto-chiral dichroism) may arise from the combination of magnetism and chirality. Another interesting result obtained in this family is the presence of a thermal spin transition in $[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{LiCr}(\text{ox})_3]$.¹⁵ From the magnetic point of view, the chiral compounds leading to ordered magnetic phases are the homometallic series $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}]$ that behave as antiferromagnets or weak ferromagnets¹⁶ and the bimetallic series $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}]$ reported by our group that behave as ferro-, weak ferro-, and ferrimagnets as the analogous 2D compounds but with lower ordering temperatures.^{14,17} This lower ordering temperature indicates that, despite the higher dimensionality of this type of compounds, they present weaker magnetic exchange interactions due to the different relative orientation of the magnetic orbitals and also to the longer metal-to-metal distances.

In this paper, we present a successful extension of the 3D oxalate series using the diamagnetic $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ cation as a templating complex. This choice is justified by the fact that the charge and size of this cation are different from those of the $[Z(\text{bpy})_3]^{2+}$ complexes previously used to prepare the chiral magnets $[Z(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$.¹¹ In particular, due to its lower charge (+1), the perchlorate anion is not

needed in the structure. This fact could provide the opportunity of studying the structural changes caused by the introduction of this templating complex in the 3D oxalate network, as well as the changes caused in the magnetic properties by the different chemical pressure. An additional interest of the $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ complex deals with its luminescence properties.¹⁸ The incorporation of this electroactive complex inside the bimetallic oxalate framework may provide the opportunity to study the interplay between optical and magnetic properties in this system.

We report here the preparation, structural characterization, and magnetic study of the compounds of formulas $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($M^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$, and Zn , $M^{\text{III}} = \text{Cr}$ and Fe).

Experimental Section

Synthesis. The complex $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{Cl}$ was prepared according to literature methods.¹⁸ $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$ and $\text{Ti}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]$ were prepared by metathesis from the corresponding potassium salts.¹⁹ All other materials and solvents were commercially available and used without further purification.

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($M^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$, and Zn). $\text{MCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.114 mmol) was added to a suspension of $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$ (0.052 g, 0.076 mmol) in 5 mL of methanol. The AgCl precipitate was filtered, and then the clear solution was added dropwise to a solution of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{Cl}$ (0.05 mg, 0.076 mmol) in 5 mL of methanol. After the mixture was stirred for 30 min, a yellow precipitate was collected by centrifugation and washed with methanol, dichloromethane, and water. Single crystals of the $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ compound were obtained by an analogous procedure by slow diffusion of both solutions on a H-tube after 3 weeks.

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{NiCr}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.077 mg, 0.324 mmol) was added to a suspension of $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$ (0.15 g, 0.228 mmol) in 15 mL of methanol. The AgCl precipitate was filtered, and then the clear solution was added dropwise to a solution of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{Cl}$ (0.15 mg, 0.228 mmol) in 15 mL of methanol. This solution was refluxed for 1 h. A yellow precipitate was collected by filtration and washed with methanol, dichloromethane, and water.

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($M^{\text{II}} = \text{Fe}$ and Mn). $\text{Ti}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]$ (0.157 g, 0.17 mmol) was added to a solution of $\text{MCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.255 mmol) in 5 mL of methanol. The TiCl precipitate was filtered. In a separate beaker, $\text{Ti}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]$ (0.079 g, 0.085 mmol) was added to a solution of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{Cl}$ (0.176 g, 0.255 mmol) in a mixture of 15 mL of methanol and 15 mL of dimethylformamide. The TiCl precipitate was filtered. The first solution was added dropwise to the second solution. After the mixture was stirred for 30 min, an orange precipitate was collected by filtration and washed with methanol.

Single crystals of the $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnFe}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ compound were obtained by an analogous procedure to that of the $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ compound using $\text{Ti}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]$ instead of $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$.

The composition of all samples was checked by microanalysis. These measurements showed that the $\text{Ir}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ ratios are 1:1:1.

- (9) Decurtins, S.; Schmalte, H. W.; Schneuwly, P.; Oswald, H. R. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1888.
- (10) Decurtins, S.; Schmalte, H. W.; Schneuwly, P.; Enslin, J.; Güttlich, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9521.
- (11) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Martínez-Agudo, J. M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 113.
- (12) Pointillart, F.; Train, C.; Gruselle, M.; Villain, F.; Schmalte, H. W.; Talbot, D.; Gredin, P.; Decurtins, S.; Verdager, M. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 832.
- (13) Andrés, R.; Gruselle, M.; Malézieux, B.; Verdager, M.; Vaissermann, J.; *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4637.
- (14) Andrés, R.; Brissard, M.; Gruselle, M.; Train, C.; Vaissermann, J.; Malézieux, B.; Jamet, J. P.; Verdager, M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4633.
- (15) Sieber, R.; Decurtins, S.; Stoeckli-Evans, H.; Wilson, C.; Yufit, D.; Howard, J. A. K.; Capelli, S. C.; Hauser, A. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 361.
- (16) Hernández-Molina, M.; Lloret, F.; Ruiz-Pérez, C.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4131.
- (17) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Martínez-Ferrero, E.; Almeida, M.; Waerenborgh, J. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *11*, 2064.

- (18) Oshawa, Y.; Sprouse, S.; King, K. A.; DeArmond, M. K.; Hanck, K. W.; Watts, R. J. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1047.
- (19) Baylar, J. C.; Jones, E. M. In *Inorganic Synthesis*; Booth, H. S., Ed.; McGraw-Hill: New York, 1939; Vol. 1, p 35.

Table 1. Unit Cell Parameters for the Series $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

$\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}$	a (Å)
MnCr ^a	15.436(6)
FeCr	15.30(5)
CoCr	15.34(2)
NiCr	15.26(4)
ZnCr	15.28(6)
FeFe	15.32(4)
MnFe ^a	15.483(6)

^a Single-crystal data at 180 K.

Structural Characterization. Yellow prismatic single crystals of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnCr}(\text{ox})_3]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnFe}(\text{ox})_3]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ were collected and mounted on a nonius KappaCCD diffractometer equipped with graphite-monochromated Mo K_α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). X-ray diffraction data were collected at 180 K. The denzo and Scalepack programs were used for cell refinements and data reduction.²⁰ The structures were solved by direct methods using the SIR97 program²¹ and refined on F^2 with the SHELX-97 program.²² The Flack's absolute parameter (x) was used to determine the space group of the two compounds.²³ Both compounds exhibit a x parameter close to 0. This parameter lies within the range that indicates that the absolute structure is valid and that the two crystals are enantiopure.²³ All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The water molecule was found to be disordered with an occupancy factor of 0.5. Crystallographic data for the structures reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center as supplementary publications no. CCDC 270162 and CCDC 270163. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK (fax: (+44) 1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

X-ray powder patterns were collected with a Siemens D-500 X-ray diffractometer (Cu K_α radiation, $\lambda_\alpha = 1.54184$ Å) at room temperature. The powder diffraction patterns indicate that all compounds are isostructural and show analogous patterns to the simulated patterns from the atomic coordinates of the crystal structures of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnCr}(\text{ox})_3]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnFe}(\text{ox})_3]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (see Supporting Information).²⁴ Indexation of the main reflections gave the unit cell parameters shown in Table 1.

Physical Measurements. Magnetic susceptibility measurements were performed on polycrystalline samples using a magnetometer (Quantum Design MPMS-XL-5) equipped with a SQUID sensor. Variable-temperature measurements were carried out in the temperature range 2–300 K. The ac measurements were performed in the range 2–20 K at different frequencies with an oscillating magnetic field of 0.395 mT. The magnetization and hysteresis studies were performed between 5 and –5 T, cooling the samples at zero field. Magnetization and hysteresis studies of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnCr}(\text{ox})_3]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{FeFe}(\text{ox})_3]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ were performed between 9 and –9 T with a Quantum Design PPMS. Calorimetric measurements were performed on pressed pellets with a Quantum Design PPMS-9 in the range 2–40 K. The $\text{Ir}^{\text{II}}/\text{Ir}^{\text{III}}$

ratios were measured on a Philips ESEM $\times 230$ scanning electron microscope equipped with an EDAX DX-4 microsonde.

Results and Discussion

Synthesis and Structure. The method used to prepare $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Co, Fe, and Zn, M}^{\text{III}} = \text{Cr and Fe}$) is analogous to that used to prepare the other oxalate-based 3D $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$ compounds with $[\text{Z}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{Z}^{\text{II}} = \text{Ru, Fe, Co, and Ni}$) cations.¹¹ This synthesis is based in the use of $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$ to avoid the presence of alkali ions in the structure. Crystals of good quality for X-ray diffraction analysis of the MnCr derivative were grown by slow diffusion in methanol. The structure of this compound was solved by single-crystal X-ray diffraction. All other $\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$ compounds were obtained as fine powders by direct precipitation. X-ray powder diffraction of these compounds indicate that all are isostructural (see Table 1). In the case of the NiCr derivative, it was necessary to change the synthetic procedure. A yellow powder of this derivative was obtained using the same conditions but with 1 h reflux. Single crystals of MnFe suitable for X-ray diffraction were also obtained by slow diffusion in methanol using $\text{Ti}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]$. These crystals were obtained in very low yield mixed with some impurities. To perform the magnetic characterization of MnFe and to synthesize FeFe, powder samples of these two derivatives were obtained by direct precipitation that were found to be isostructural by X-ray powder diffraction. In these two cases, the synthetic procedure was changed to get more pure samples. The main differences with respect to the synthesis of the $\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$ series are the use of a dimethylformamide/methanol mixture as solvent and the use of a $\text{Ir}^{\text{II}}/\text{Ir}^{\text{III}}$ ratio of 1:1:1 instead of the $\text{Ir}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ ratio 1:1.5:1.

As in the 3D oxalate analogues,^{9–11} all these iridium-based compounds crystallize in the cubic space group $P4_332$ or $P4_332$, depending of the chirality. The structures of MnFe and MnCr were solved for crystals of opposite chirality. The two compounds present the well-known 3D three-connected decagon oxalate-based anionic network (10,3) which is formed by oxalate ligands connecting M^{II} and M^{III} ions in such a way that each M^{II} is surrounded by three M^{III} and vice versa with all metal ions presenting the same chirality (Figure 1). Both metals are crystallographically equivalent with mean $\text{M}-\text{O}$ distances of 2.112(7) and 2.130(6) Å for the MnFe compound and 2.102(8) and 2.128(9) Å for the MnCr compound. Those distances are intermediate between the ones expected for $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ and $\text{Mn}^{\text{II}}-\text{O}$ and $\text{Cr}^{\text{III}}-\text{O}$ and $\text{Mn}^{\text{II}}-\text{O}$, respectively. Metal–metal distances are 5.503 Å in the MnCr compound and 5.524 Å in the MnFe compound. These metal–metal distances are significantly shorter than those exhibited by the $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ analogues. For example, in the MnCr compound, this value is shortened from 5.548 to 5.503 Å.¹¹ This shortening is also reflected in the unit cell parameters calculated from X-ray powder diffraction data of the other compounds of the $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ family (see Tables 1 and 2).

In the structure, the bimetallic oxalate networks are stabilized by the presence of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ cations of the

- (20) Otwinowski, Z.; Minor, W. In *Methods in Enzymology*; Carter, C. W., Jr., Sweet, R. M., Eds.; Academic Press: New York, 1997; Vol. 276, p 307.
 (21) SIR97: Altomare, A.; Burla, M. C.; Camali, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115.
 (22) Sheldrick, G. M. *SHELXL-97*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
 (23) Flack, H. D.; Bernardinelli, G. *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 1143.
 (24) *CrystalDiffract 4.0.2* (CrystalMaker software).

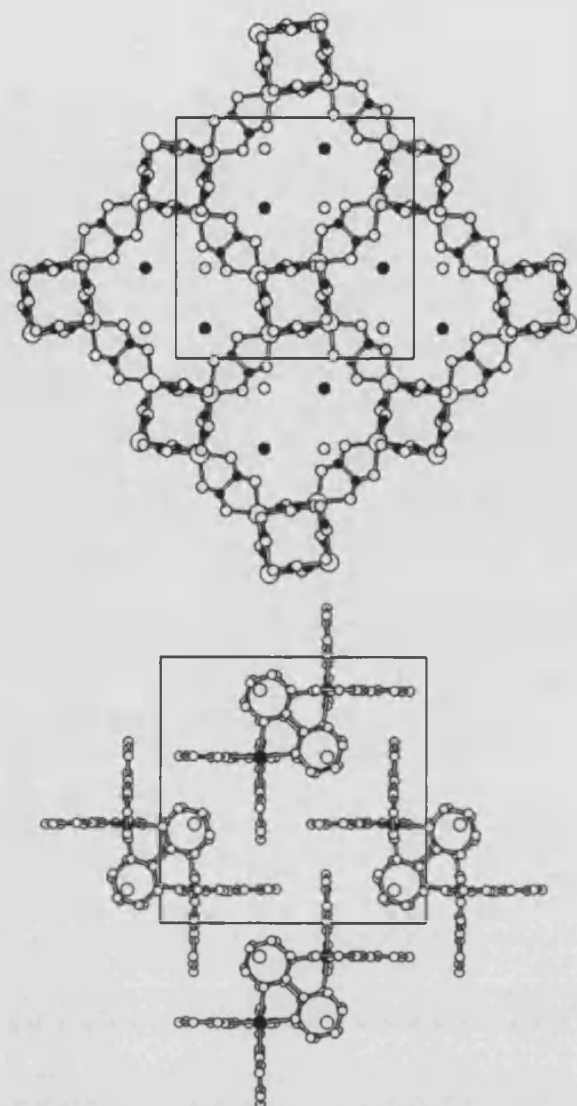


Figure 1. Projection on the *ab* plane of the structure of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{[MnFe}(\text{ox})_3]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Only the Ir atoms (in black) and the water molecules (in white) are drawn in the cavities (top). Projection of the $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ cations and water molecules in the same structure (bottom).

Table 2. Unit Cell and Magnetic Parameters for the Series $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$ ^{11,17}

$\text{Z}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}$	<i>a</i> (Å)	<i>T_c</i> (K)	$\text{Z}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}$	<i>a</i> (Å)	<i>T_c</i> (K)
RuMnCr	15.506(2)	<2	NiMnCr	15.45(4)	2.3
RuFeCr	15.46(3)	2.5	NiFeCr	15.44(6)	4.0
RuCoCr	15.51(4)	2.8	CoMnCr	15.49(5)	2.2
RuNiCr	15.40(8)	6.4	RuMnFe	15.48(4)	17.4
FeMnCr	15.43(4)	3.9	FeMnFe	15.39(3)	20.0
FeFeCr	15.30(5)	4.7	RuFeFe	15.44(4)	7.9
FeCoCr	15.38(6)	6.6	FeFeFe	15.33(2)	9.1

appropriate chirality (Figure 1). The space group requires a single coordination distance (Ir–N or Ir–C) around the metal of 2.062(10) Å. This means that the two ppy ligands and the bpy ligand are randomly distributed around each Ir atom. The presence of ppy or bpy is not directly pointed out by the X-ray structure, but it is undoubtedly confirmed by

5656 *Inorganic Chemistry*, Vol. 45, No. 14, 2006

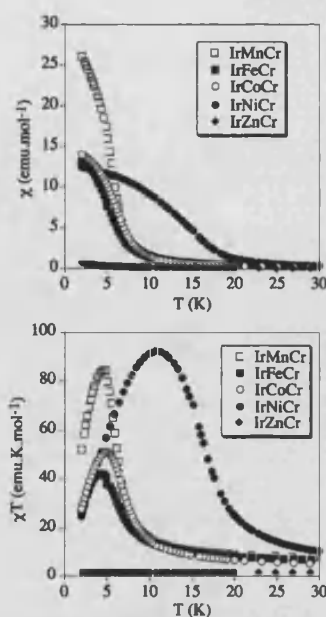


Figure 2. Temperature dependence of the magnetic susceptibility at 0.1 T (χ) for the IrMnCr series (top). Temperature dependence of the χT product at 0.1 T for the IrMnCr series (bottom).

absence of free $[\text{ClO}_4]^-$ anions. While in the $[\text{Z}(\text{bpy})_3]^{2+}$ family of bimetallic oxalate-based magnets, the $[\text{ClO}_4]^-$ anions occupy the holes left by the cation complexes and counterbalance their cationic charge, in the $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ family, the holes left by the cationic complexes are occupied by a disordered water molecule with an occupancy factor of 1/2. This is the reason the unit cell parameters of the $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ family of bimetallic oxalato-based magnets are smaller than those exhibited by the $[\text{Z}(\text{bpy})_3]^{2+}$ family (see Table 2). The $[\text{Ru}(\text{ppy})(\text{bpy})_2][\text{MnCr}(\text{ox})_3]$ compound, which is the other known compound containing a monocation inside the 3D oxalate network, presents also a smaller unit cell than the analogous $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{MnCr}(\text{ox})_3]$ compound ($a = 15.368(5)$ Å).¹⁴ This shortening can be also explained by the absence of $[\text{ClO}_4]^-$ anions. As expected, the unit cell of this compound is also smaller than that of the $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{MnCr}(\text{ox})_3]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ compound since the $[\text{Ru}(\text{ppy})(\text{bpy})_2]^+$ cation is smaller than the $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ cation.

Magnetic Properties. Cr(III) Series: $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{[M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni, Mn, Co and Fe}$). Figure 2 (top) shows the temperature dependence of the magnetic susceptibility (χ) of the $\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$ compounds. In all cases, the magnetic susceptibility follows a Curie–Weiss law in the range 50–300 K. The resulting parameters are summarized in Table 3. Positive parameters of the Weiss constants are obtained for all the compounds. This indicates the presence of ferromagnetic interactions between neighboring $\text{M}^{\text{II}}\text{–Cr}^{\text{III}}$ magnetic ions. This is confirmed by the gradual increase of the χT product upon cooling (Figure 2, bottom). At room temperature, the observed value of χT is approximately equal to the sum of the expected contributions of the isolated paramagnetic ions. At low temperatures, all the samples

Increasing the Ordering Temperatures in 3D Chiral Magnets

Table 3. Magnetic Parameters for the Series $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}(\text{ox})_3]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

$\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}$	T_c (K)	θ (K)	C (emu·K/mol)	$C_{\text{spin-only}}$ (emu·K/mol)	M (μ_B) at 5 T	H_{coer} (mT) at 2 K
MnCr	5.1	6.1	6.46	6.25	7.4	2
FeCr	5.0	6.1	5.29	4.89	4.9	4
CoCr	5.2	5.2	3.98	3.75	4.1	5
NiCr	13.0	15.7	2.83	2.88	4.1	3
ZnCr		-0.8	1.67	1.88	2.5	
FeFe	28.0	-79.1	8.27	7.375	1.4	30
MnFe	31.0	-93.6	8.46	8.75	0.8	24

exhibit a sharp increase of both χ and χT . These features suggest the onset of long-range ferromagnetic ordering, as observed for the $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ compounds.¹¹ Note that the temperatures at which this sharp increase appears are higher than those observed for the corresponding $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ derivatives.¹¹ To confirm the presence of long-range magnetic ordering and to determine precisely the critical temperatures, ac susceptibility measurements were carried out. As expected for a sample presenting an ordered state, a maximum in the in-phase signal (χ') near T_c and an out-of-phase signal (χ'') that starts to appear at temperatures just below T_c have been observed for all these compounds (Figure 3). From these data, the T_c 's of the MnCr, FeCr, CoCr, and NiCr compounds are 5.1, 5.0, 5.2, and 13.0 K, respectively. These values are around twice those of the $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ analogues and similar to those reported for the compounds MnCr and NiCr of the $[\text{Ru}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^{+}$ series.¹⁴

Another interesting feature in the ac measurements comes from the frequency dependence of the signals. Thus, all samples show a sharp increase in χ'' below T_c and a peak at lower temperatures which is almost frequency-independent, as expected for a ferromagnet (Figure 4). However, in the ordered phase, an additional peak which is frequency-dependent is observed for CoCr and NiCr, while in the MnCr sample, χ'' shows an increase below 3 K and the peak cannot be observed, as it should appear at temperatures below 2 K. The presence of such a frequency-dependent peak in χ'' has already been observed in other low-dimensional magnets such as, for example, the 2D MnCr oxalate magnets and some 2D bimetallic cyanide complexes.^{3,25} It can be related to the formation of magnetic domains and domain-wall movement.²⁶ In fact, an Arrhenius plot ($\ln \theta$ vs T^{-1}) of these peaks shows straight lines whose slopes allow the determination of the activation energies of this process (175 K for CoCr and 343 K for NiCr).

To confirm the ferromagnetic ordering of the spins in these compounds, isothermal magnetization at 2 K has been performed. The compounds present a sharp increase at low fields which is much faster than that expected for noninteracting M^{III} and M^{II} centers; this increase is more gradual at higher fields, and no saturation is reached up to 5 T, although the M values are close to those expected for a parallel alignment of the spins (Figure 5). For instance, the value for the MnCr compound at 5 T is $7.4 \mu_B$, which is slightly

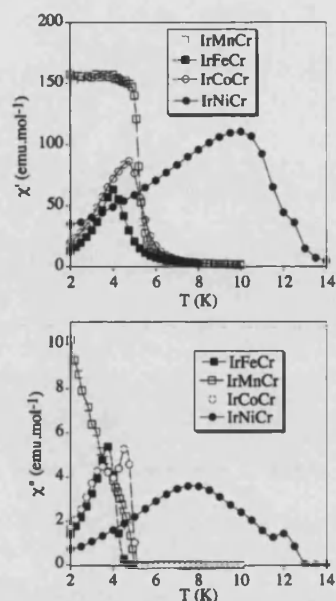


Figure 3. Temperature dependence of the in-phase ac susceptibility (χ') for the IrMnCr series at 10 Hz (top). Temperature dependence of the out-of-phase ac susceptibility (χ'') for the IrMnCr series at 10 Hz (bottom).

lower than the expected spin-only saturation value of $8 \mu_B$. This behavior has also been observed in the 2D and 3D series and has been attributed to a spin canting of the ferromagnetic phase.^{3,11} If we compare with the analogous 3D $[\text{Z}(\text{bpy})_3]^{2+}$ compounds, we observe that the increase of magnetization with the magnetic field is much faster in the $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^{+}$ compounds. This is a consequence of the higher T_c 's of these compounds. The hysteresis loops at 2 K show that these compounds are very soft ferromagnets with coercive fields of a few millitesla (see Table 3), although these values are slightly higher than those observed in the $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ analogues. For instance, the iridium derivative of the CoCr compound presents a coercive field of 5 mT, whereas for the analogues of ruthenium, this value is 0.8 mT.¹¹

An extra confirmation of the long-range ordering observed in these compounds comes from the heat capacity measurements. These measurements were done for single crystals of the IrMnCr compound (see Supporting Information) and show peaks at temperatures very close to those observed in the dc and ac magnetic measurements.

To finish this part, we have examined the magnetic properties of the ZnCr derivative. This compound behaves as a paramagnet exhibiting the properties of isolated Cr^{III} ions. Thus, the thermal variation of the χT product shows a constant value (Figure 2) which is equal to the expected value for Cr^{III} , and the field dependence of the magnetization follows a Brillouin function for a $S = 3/2$ (see Supporting Information). This result demonstrates that inside the bimetallic oxalato framework the two metals are ordered in such a way that each Cr^{III} center is surrounded by three nonmagnetic Zn centers.

Fe(III) Series: $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{III}}\text{Fe}(\text{ox})_3]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}$ and Mn). The magnetic properties of the $\text{M}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ compounds indicate the presence of antiferromagnetic ex-

(25) Coronado, E.; Gómez-García, C. J.; Nuez, A.; Romero, F. M.; Rusanov, E.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4615.

(26) Chernova, N. A.; Song, Y.; Zavalij, P. Y.; Wittingham, M. S. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 144405.

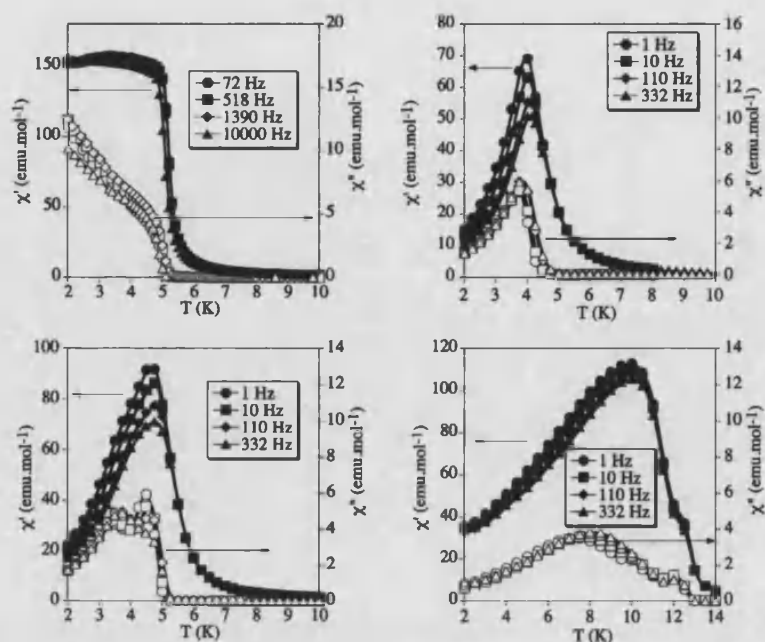


Figure 4. Frequency dependence of the in-phase ac susceptibility (χ' , filled symbols) and out-of-phase AC susceptibility (χ'' , empty symbols) of the IrMnCr (top left), IrFeCr (top right), IrCoCr (bottom left), and IrNiCr (bottom right) compounds.

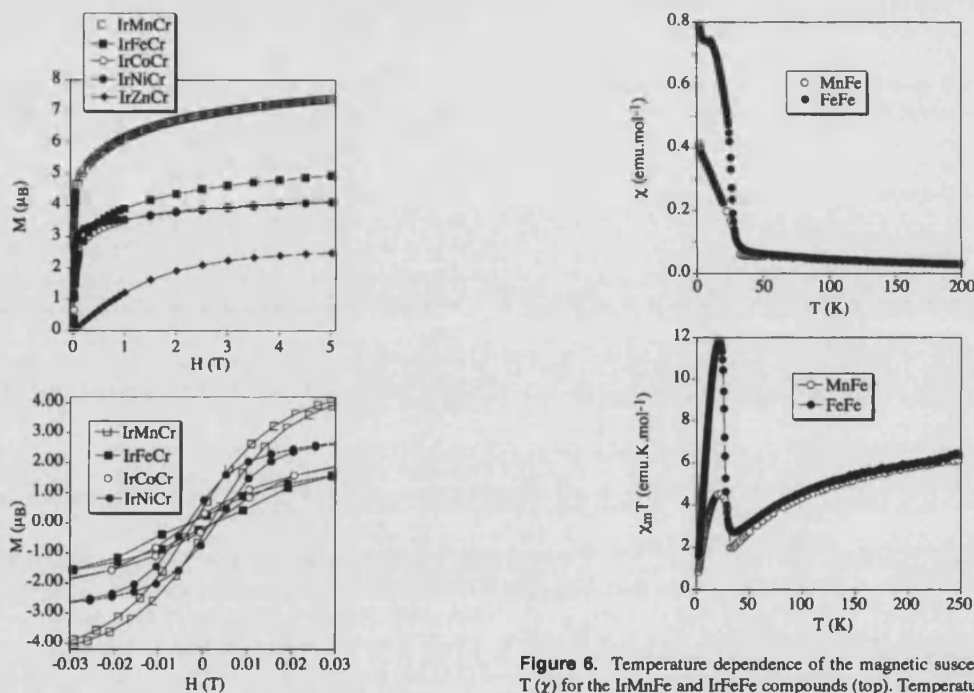


Figure 5. Field dependence of the magnetization (M) for the IrMnCr series at 2 K (top). Hysteresis loop of magnetization of the IrMnCr, IrFeCr, IrNiCr, and IrCoCr compounds at 2 K (bottom).

change interactions (Figure 6). This behavior is analogous to that observed in the series $[Z^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{ox})_3]$ ($M^{\text{II}} = \text{Mn}$ and Fe ; $Z^{\text{II}} = \text{Fe}$ and Ru).¹⁷ Above ca. 50 K, the magnetic susceptibility of both compounds follows a Curie–Weiss law with large and negative Weiss constants, in

Figure 6. Temperature dependence of the magnetic susceptibility at 0.1 T (χ) for the IrMnFe and IrFeFe compounds (top). Temperature dependence of the χT product at 0.1 T for the IrMnFe and IrFeFe compounds (bottom).

agreement with the presence of antiferromagnetic interactions between neighboring ions.^{3,17} At low temperatures, the two compounds exhibit a jump at ca. 30 K in both χ and χT . Below this jump, χ increases continuously and does not saturate (Figure 6, top). These features suggest the appearance of a magnetically ordered regime. This is confirmed by ac susceptibility measurements that show a sharp frequency-

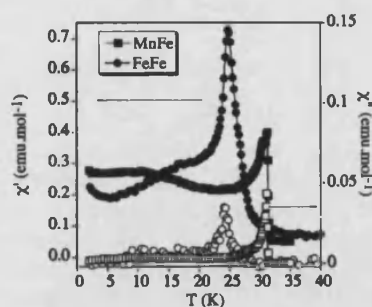


Figure 7. Temperature dependence of the out-of-phase ac susceptibility (χ'') and in-phase ac susceptibility (χ') for the IrMnFe and IrFeFe compounds at 10 Hz.

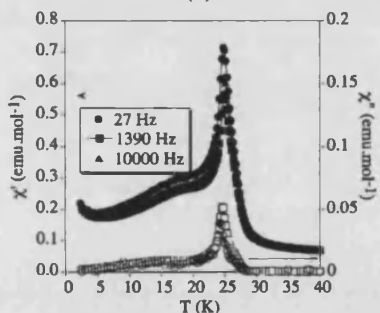
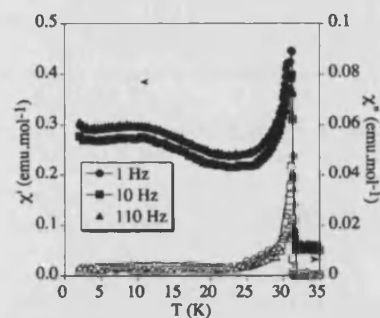


Figure 8. Frequency dependence of the in-phase ac susceptibility (χ' , filled symbols) and out-of-phase ac susceptibility (χ'' , empty symbols) of the IrMnFe (top) and IrFeFe (bottom).

independent maximum in χ' and χ'' . The χ'' signal becomes nonzero at ca. 31 K for the MnFe compound and at ca. 28 K for the FeFe compound (Figure 7). The MnFe compound presents another frequency-independent peak in χ' at lower temperatures (Figure 8, top) which is also observed in the related $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{MnFe}(\text{ox})_3]$ compound and whose origin is unclear.¹⁷ Taking into account the nature of interacting spins, the MnFe compound can be considered to be a weak ferromagnet in which the net magnetic moment comes from canting of the antiferromagnetically aligned $S(\text{Mn}^{\text{II}}) = S(\text{Fe}^{\text{III}}) = 5/2$ moments, while the FeFe compound can be considered to be a ferrimagnet due to the noncompensation of the antiferromagnetically coupled spins $S(\text{Fe}^{\text{II}}) = 2$ and $S(\text{Fe}^{\text{III}}) = 5/2$. Again, the magnetic behavior is similar to that of the $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ analogues but important increases in the critical temperatures are observed. Thus, the ordering temperature of the MnFe compound containing $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ is higher by a factor of ca. 1.6–1.8 with respect to the $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ derivatives (31.0, 20.0, and 17.4

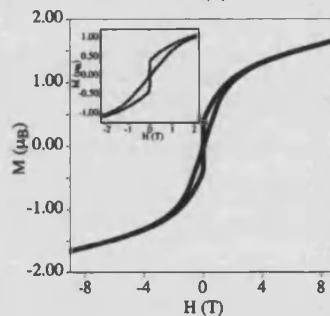
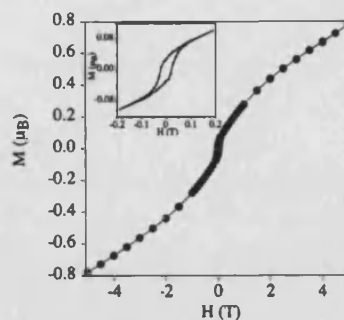


Figure 9. Hysteresis loop of magnetization at 2 K of the IrMnFe compound (top) and the IrFeFe compound (bottom).

K for the Ir, Ru, and Fe derivatives, respectively). The same holds for the FeFe compound containing $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ which shows a T_c higher by a factor of ca. 3.1–3.5 (28.0, 7.9, and 9.1 K for the Ir, Ru, and Fe derivatives, respectively).¹⁷

In both compounds, the isothermal magnetization at 2 K shows an almost linear increase and is far from saturation at 5 T, as expected for an antiferromagnetic coupling (Figure 9). Both show hysteresis loops of the magnetization with coercive fields of 24 mT for MnFe and 30 mT for FeFe.

Magneto-structural Trends. From the above results, we can conclude that the $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ compounds and their $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$ analogues present the same kind of magnetic interaction (ferromagnetic in the MCr series and antiferromagnetic in the MFe one) but with a significant increase in the ordering temperatures of the compounds reported in this work. The general trend is that the ordering temperatures have increased by a factor of 2 when passing from the series $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}(\text{ox})_3]$ to the series $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}(\text{ox})_3]$. A possible explanation of this behavior is connected with the shortening in both the unit cell and $\text{M}^{\text{II}}-\text{M}^{\text{III}}$ distances in the $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ compounds due to the absence of the $[\text{ClO}_4]^-$ anion. This effect is clearly seen in Figure 10 where the a parameter and the ordering temperatures (T_c) are plotted for the different series of 3D compounds $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}(\text{ox})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}(\text{ox})_3]$. An increase in the a parameter is observed when passing from $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ to $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$, and $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, which can be correlated with the decrease in the ordering temperatures. The only exception is observed in the IrCoCr compound, whose ordering temperature is expected to be slightly higher (around 7 K, instead of 5.2 K).



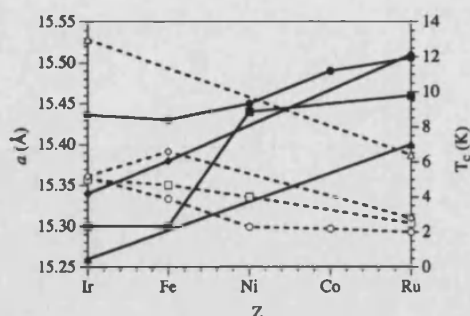


Figure 10. Variation of the a parameter (filled symbols, solid lines) and the ordering temperatures (T_c , empty symbols dashed lines) for the series of 3D compounds $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}(\text{ox})_3]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$ with $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}$ (circles), Fe (squares), Co (rhombs), and Ni (triangles).

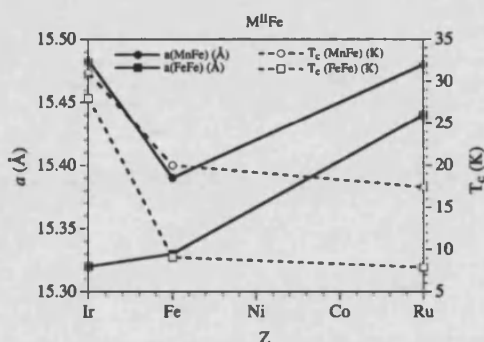


Figure 11. Variation of the a parameter (filled symbols, solid lines) and the ordering temperatures (T_c , empty symbols dashed lines) for the series of 3D compounds $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{ox})_3]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{ox})_3]$ with $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}$ (circles) and Fe (squares).

In the MFe compounds, the effect is quantitatively more pronounced and seems to follow the same trend as in the MCr series (i.e., increase in T_c when decreasing a), even if in the MFe series the $\text{M}^{\text{II}}\text{—Fe}$ coupling is antiferromagnetic (Figure 11). This effect can be seen in Tables 2 and 3 and Figure 11. Indeed, T_c increases by a factor up of 3 when the divalent cations $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ are changed by the monocation $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$, leading to the highest T_c values so far reported in the 3D bimetallic oxalate structure (31 K in the IrMnFe compound). The increase in T_c when decreasing a is not so clear in these series since the number of known examples is sensibly smaller than in the MCr series. Furthermore, there is a noteworthy exception to this trend in the MnFe series. In this case, the decrease in the a parameter when passing from IrMnFe ($a = 15.483(6)$ Å) to FeMnFe ($a = 15.39(3)$ Å) gives rise to a decrease (instead of the expected increase) in T_c (from 31.0 to 20 K) (Figure 11). These two features preclude to obtain a definite trend between the unit cell parameters and the ordering temperatures in the MFe series.

Conclusion

We have prepared the series of compounds of formulas $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}(\text{ox})_3]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}$, Fe , Co , Ni , and Zn) and $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{ox})_3]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}$ and Fe). These compounds present the well-known 3D chiral structure already observed in the $[\text{Z}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$ series. The main difference between the two structures is that the presence of the $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ monocation instead of the $[\text{Z}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dications makes unnecessary the presence of the charge-compensating $[\text{ClO}_4]^-$ anion in the holes left by the cation complexes and the oxalate network. The presence of a half a water molecule in the place of the $[\text{ClO}_4]^-$ anions reduces the unit cell volume with respect to the series $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$, even if the $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ cation is bigger than $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. This shortening in the unit cell parameters and in the intermetallic $\text{M}^{\text{II}}\text{—M}^{\text{III}}$ distances have significant consequences on the magnetic properties. In fact, the critical temperatures of these magnets have increased by a factor of ca. 2 and 3 in the $\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}$ and $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}$ series, respectively, giving rise to the highest T_c 's so far reported for the 3D oxalate compounds.

Given the chirality of these compounds, single crystals of them are very good candidates to study the presence of a magneto-chiral effect.²⁷ Another interesting feature of this family of compounds is the presence of the $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ cation within the 3D oxalate network. This complex presents interesting luminescent properties that can give rise to photoinduced processes such as energy and electron transfer with the metallic ions of the oxalate network, as it has been observed for other 3D oxalate compounds.²⁸ The investigation of these aspects is in progress.

Acknowledgment. Financial support from the European Union (MERC-CT-2004-508033), the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia (CTQ2005-09385-C03 project and MAT2004-03849 MEC grants), and Generalitat Valenciana is gratefully acknowledged. M.C.-L. thanks the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología for a research contract (programa Ramón y Cajal).

Supporting Information Available: X-ray and heat capacity data. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

IC060442X

- (27) Rikken, G. L. J. A.; Raupach, E. *Nature* **1997**, *390*, 493.
 (28) (a) Decurtins, S.; Schmalte, H. W.; Pellaux, R.; Schneuwly, P.; Hauser, A. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1451. (b) Hauser, A.; Riesen, H.; Pellaux, R.; Decurtins, S. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*, 313. (c) von Arx, M. E.; Burattini, E.; Hauser, A.; van Pieterse, L.; Pellaux, R.; Decurtins, S. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 883.

4.-Galvez. N, Sánchez. P, Dominguez-Vera. JM, Soriano-Portillo. A, Clemente-León. M, Coronado.E,

" Apoferritin-encapsulated Ni and Co superparamagnetic nanoparticles",

Journal of Materials Chemistry 2006, 16 ,2757-2761.

Apoferitin-encapsulated Ni and Co superparamagnetic nanoparticles†

Natividad Gálvez,^a Purificación Sánchez,^a José M. Domínguez-Vera,^{**} Alejandra Soriano-Portillo,[‡] Miguel Clemente-León[‡] and Eugenio Coronado^{*‡}

Received 4th April 2006, Accepted 9th May 2006

First published as an Advance Article on the web 5th June 2006

DOI: 10.1039/b604860a

Ni and Co nanoparticles (average diameters 3 and 3.5 nm) have been prepared within the apoferitin cavity. The protein shell prevents bulk aggregation of the metal particles, rendering them water soluble. X-Ray diffraction, transmission electronic microscopy and magnetization measurements have been used for characterizing the nanoparticles. The magnetic study of both nanoparticles confirmed the expected superparamagnetic behavior.

Introduction

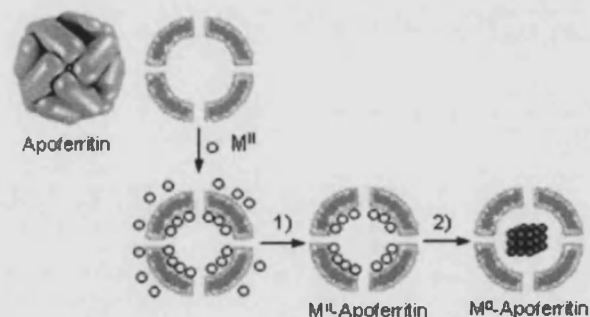
Over the past decade, the preparation of nanostructured materials has attracted great interest. Considerable research efforts have been focused on the preparation of metallic nanoparticles, especially magnetic nanoparticles such as iron, cobalt or nickel, because of their potential industrial applications in ultrahigh-density magnetic storage devices.¹ Numerous physical and chemical methods have been employed to produce magnetic nanoparticles.² Because magnetic properties are strongly size- and shape-dependent in the nanometer regime, methods that yield nanoparticles of uniform size and shape are extremely important. One possible route for obtaining non-aggregated size- and shape-controlled metallic nanoparticles is the use of a preorganized molecular matrix as a chemical and spatial nanocage for their construction. Typical examples of this type of molecule are apoferitin and apoferitin-like proteins.³ Apoferitin consists of a spherical protein shell composed of 24 subunits surrounding an aqueous cavity with a diameter of about 8 nm.⁴ Channels are generated by the multisubunit construction of the apoferitin shell. Eight hydrophilic channels of about 4 Å allow the passage of metal ions and molecules of sufficiently small size into the cavity of the protein.⁵

Three approaches are viable to produce apoferitin-encapsulated metallic nanoparticles. The first one uses the apoferitin cavity for oxidative hydrolysis reactions, producing apoferitins reconstituted with non-native inorganic compounds, usually in the form of oxide or oxyhydroxide.^{3,6} A different approach has been used to prepare apoferitin-encapsulated Prussian blue nanoparticles by reaction of Fe^{II} with hexacyanoferrate(III)-loaded apoferitin.⁷ The third approach is based on the high stoichiometric binding of some metal ions to the inner cavity wall of apoferitin⁸ and on the capacity of these bonded metal ions to react with an

appropriate molecule to give rise to the nucleation of a metallic nanoparticle.⁹ This last method, therefore, could afford a wide range of zero-valent metal nanoparticles by reduction of the metal ions previously loaded into the apoferitin cavity. However, the *a priori* flexibility of this method has only recently been demonstrated in the preparation of non-magnetic Pd¹⁰ and Cu particles.⁹ Following a similar approach (see Scheme 1), we report here the preparation of apoferitin-encapsulated nanoparticles of the ferromagnetic materials nickel and cobalt. The advantage of our procedure lies in the fact that we succeeded in isolating the metal ions-loaded apoferitin species (M^{II}-Apoferitin, see Scheme 1), which, in a second step, can act as nanoprecursor for the preparation of apoferitin-encapsulated zero-valent metal nanoparticles, avoiding the metal precipitation outside the apoferitin protein.

Experimental

Horse spleen apoferitin was treated with Ni^{II} or Co^{II} and the pH was dynamically adjusted to 8 with 0.01 M NaOH to afford homogeneous green and pink solutions, respectively, that were dialyzed against water and then passed through a calibrated G-25 Sephadex column (1.5 cm × 5.5 cm). Apoferitin was monitored by UV-vis spectroscopy at 280 nm. The apoferitin-containing fractions were isolated (Ni^{II}-apoferitin and Co^{II}-apoferitin) and the metal and



Scheme 1 Schematic representation of the preparation of apoferitin-encapsulated Ni and Co nanoparticles. M = Ni or Co. 1) Dialysis and chromatography. 2) NaBH₄.

^aDpto. Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071, Granada, Spain. E-mail: josedv@ugr.es; Fax: (+34)958248526

[‡]ICMol Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, Polígono de la Coma, s/n, 46100, Paterna, Spain.

E-mail: eugenio.coronado@uv.es; Tel: (+34)963544415

† This article is part of a themed issue on Molecular Magnetic Materials.

protein contents were then determined by atomic absorption and by absorbance at 280 nm ($\epsilon = 468000 \text{ M}^{-1}$),¹¹ respectively. Interestingly, apoferritin, Ni^{II}- and Co^{II}-apoferritin exhibited identical chromatography elution profiles, indicating that the structure of the protein remained intact after Ni^{II} and Co^{II} loading.

Addition of NaBH₄ (4 mg) to the green and pink solutions of Ni^{II}- and Co^{II}-apoferritin produced black solutions of Ni- and Co-apoferritin. The black color of the solutions persisted for weeks when the samples were kept in inert atmosphere at 4 °C. However, prolonged atmospheric exposure resulted in disappearance of the black color, probably as consequence of their oxidation. The solutions were finally lyophilized to yield black powder of the Ni and Co nanoparticles. No significant changes were observed in the size of the nanoparticles when a NaBH₄ solution (4 mg, 0.5 mL) was added dropwise over a period of 10 min to the Ni^{II}- and Co^{II}-apoferritin solutions.

The samples used for transmission electronic microscopy (TEM) study were prepared by diluting the dialyzed solutions of Ni- and Co-apoferritin with milli-Q water and then placing a drop onto a carbon-coated Cu grid and drying it in a glove box. The average particle sizes and the standard deviations were estimated from TEM image analysis of 100 particles. Electron micrographs were taken with a Philips CM-20 HR analytical electron microscope operating at 200 keV.

The nanoparticles were characterized by powder X-ray diffraction (XRD) with a Bruker D8 AVANCE diffractometer using CuK_α radiation with scan rates of 0.08 and 0.6° 2θ min⁻¹ for the as-prepared and annealed samples, respectively. Heat treatment of the nanoparticle powders was carried out under N₂ in a quartz tube.

Magnetic susceptibility measurements were performed on evaporated samples using a magnetometer (Quantum Design MPMS-XL-5) equipped with a SQUID sensor. Variable-temperature measurements were carried out in the temperature range 2–300 K. The ac measurements were performed in the range 2–20 K at different frequencies with an oscillating magnetic field of 0.395 mT.

Results and discussion

Ni^{II}- and Co^{II}-apoferritin can act as reactors for the preparation of metal nanoparticles because the bonded metal ions are able to react with a chemical reducing reagent small enough to pass through the apoferritin channels, such as NaBH₄.⁹ Thus, under Ar the green and pink solutions of Ni^{II}- and Co^{II}-apoferritin react with NaBH₄ yielding black solutions of Ni and Co encapsulated nanoparticles. The solutions were exhaustively dialyzed against water at 4 °C and then examined by TEM. Two typical images obtained from the materials (Fig. 1) show the discrete electron-dense cores, which are generally spherical in shape. The mean diameter was statistically measured to be 3.5 ± 0.5 for Ni and 3 ± 0.5 nm for Co by sampling 100 particles. Energy dispersive spectroscopy confirmed that the particles contained Ni or Co (Fig. 1), which were not detected outside the particles. The size of the metal particles is smaller than that of the apoferritin cavity (~8 nm). This is the reason why the particle size is not uniform.

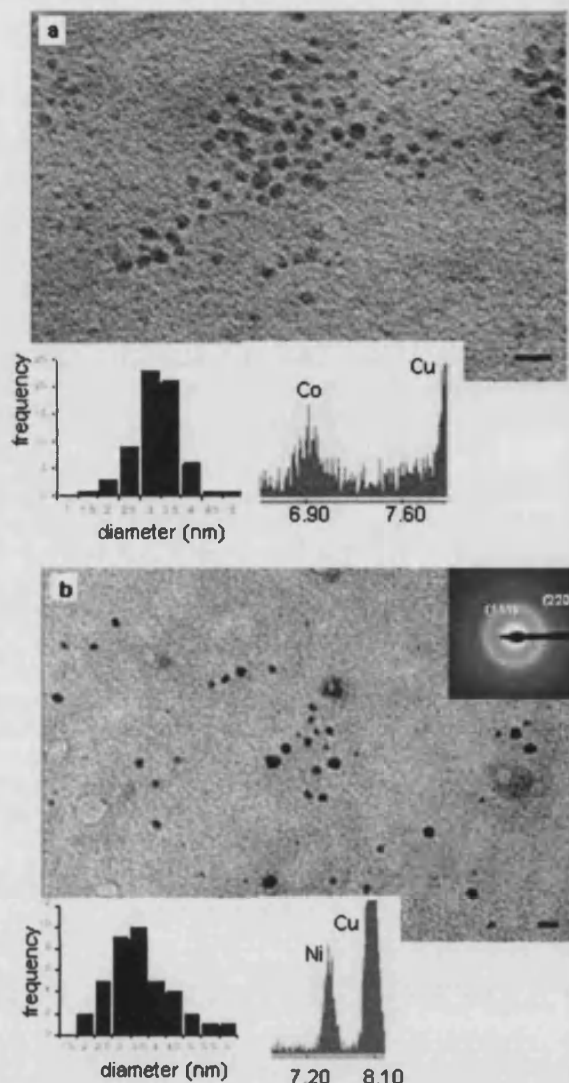


Fig. 1 TEM images of Co (a) and Ni (b) nanoparticles. Scale bars are 10 nm. Inset (lower): size-distributions and EDS spectra. Cu peaks are due to the sample grids. Inset (upper) in (b): electronic diffraction pattern of the Ni nanoparticles.

Although the XRD pattern of the Ni nanoparticle powder (Fig. 2a) shows two broad peaks of an amorphous system, the position of the one centered around $2\theta = 46^\circ$ can be elucidated and indexed as Ni(111).¹² Likewise, the electron diffraction pattern showed two diffuse rings corresponding to Ni(111) and Ni(220) (Fig. 1). A similar feature was also observed in the diffraction pattern of Ni nanoparticles obtained from thermal decomposition of Ni-alkylamine complexes.¹³ The XRD pattern of the Ni particles annealed in N₂ at 677 K is shown in Fig. 2b. There are three clearly defined peaks that correspond to the (111), (200) and (220) reflections of crystalline fcc Ni.¹² Likewise, a set of peaks of lower intensities attributable to Ni₃B is also noticeable.¹⁴ No line that could be associated to NiO was observed. The fact that no significant

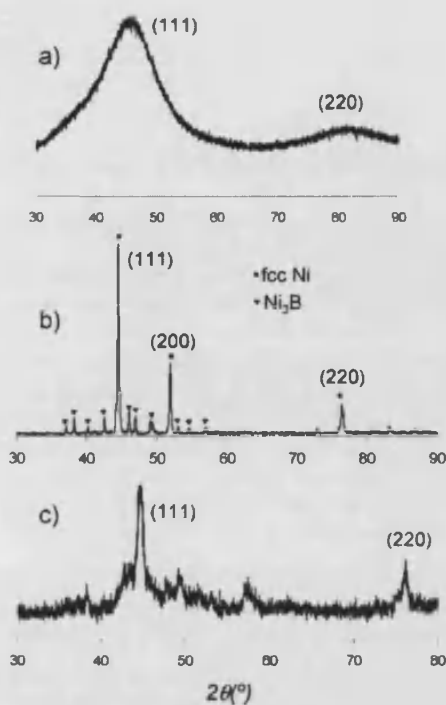


Fig. 2 Powder XRD of the as-prepared Ni and annealed Ni and Co nanoparticles.

amount of nickel boride was present in the sample, even after annealing, indicates that the initially prepared Ni-aferritin can be practically considered as Ni pure nanoparticles. A similar assumption can be inferred from the XRD of the Co particles. Thus, although the black solid sample of the Co particles is amorphous, a pattern corresponding to fcc cobalt was however obtained upon heat treatment of the sample at 677 K under a N_2 atmosphere (Fig. 2c).

TEM images of samples negatively stained with uranyl acetate (to visualize the protein shell) confirmed that the particles were actually produced within the aferritin interior (Fig. 3). The presence of the aferritin coat prevents irreversible aggregation of the metal particles and their precipitation. It should be noted that the preparation of the Ni and Co nanoparticles in aferritin-free control experiments resulted in the bulk precipitation of black solids.

The magnetic properties of evaporated samples of the two nanoparticles were measured. Both nanoparticles present the expected superparamagnetic behavior.

Fig. 4 shows the temperature dependence of the field cooled (FC) and zero-field cooled (ZFC) susceptibility for the Ni nanoparticles. It exhibits a maximum in the ZFC curve at 5.9 K which is generally ascribed to the average blocking temperature (T_B) of the magnetic moment. The ZFC and FC curves bifurcate at the maximum blocking temperature of ~ 7.5 K.

Clear evidence of the superparamagnetic behavior of the Ni nanoparticles is given by the ac susceptibility measurements. Fig. 5 displays the temperature dependence of the in-phase (χ') and out-of-phase (χ'') ac susceptibility.

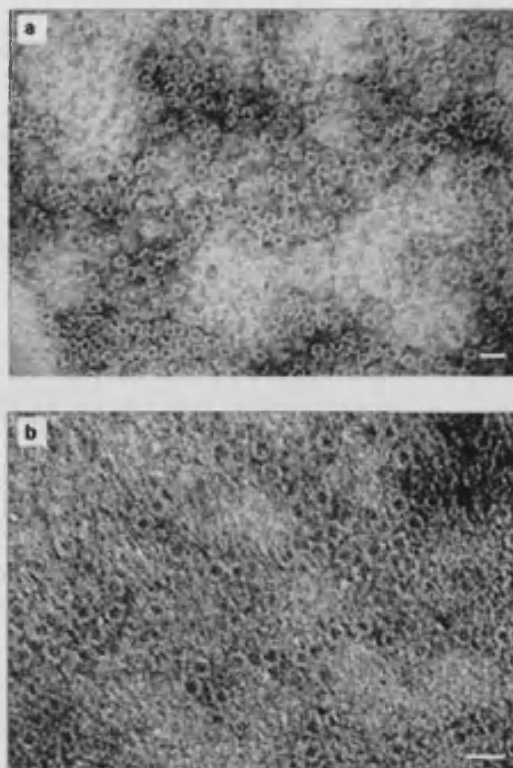


Fig. 3 TEM images of cobalt (a) and nickel (b) nanoparticles negatively stained with uranyl acetate, showing the electron-transparent protein shell. Scale bars are 10 nm. The black amorphous region in the background correspond to the stain.

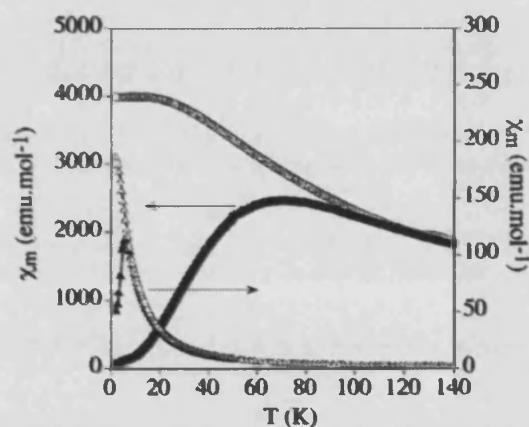


Fig. 4 Thermal dependence of the zero field cooled (ZFC) and field cooled (FC) susceptibility with an applied field of 50 G of evaporated samples of Ni (empty triangles, FC, and full triangles, ZFC) and Co nanoparticles (empty circles, FC, and full circles, ZFC).

The data of both components exhibit a maximum in the temperature and a shift of this maximum towards higher temperatures at increasing frequencies. For an assembly of isolated single domain particles the relaxation time of magnetization (τ) is expected to follow the Arrhenius law

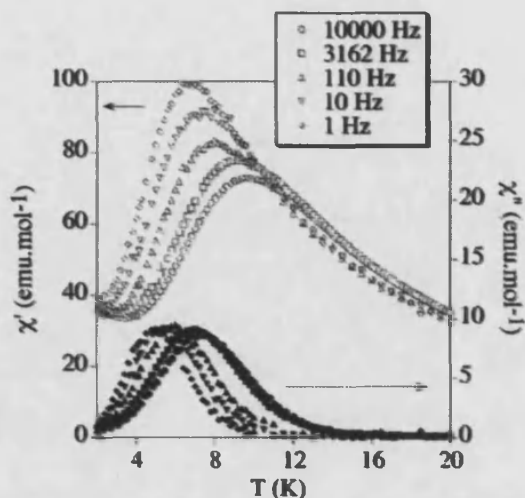


Fig. 5 Thermal dependence of the in-phase (χ') and out-of-phase (χ'') ac susceptibility of an evaporated sample of Ni nanoparticles.

$\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$, where T is the absolute temperature. E_a the effective anisotropy energy and τ_0 is a pre-exponential factor which is usually of the order of 10^{-9} – 10^{-13} s for superparamagnetic systems. In the Ni nanoparticles we have found a linear dependence of $\ln(\tau)$ vs. $1/T_m$ (T_m = temperature of the maximum of the χ'' peak). From the fitting to the Arrhenius equation we obtain $\tau_0 = 1 \times 10^{-13}$ s and $E_a/k = 147$ K for the Ni nanoparticles. The value of the activation energy is of the same order of magnitude as that found in the literature for isolated Ni nanoparticles with average radii of 3–4 nm ($\tau_0 = 8 \times 10^{-10}$ s and $E_a/k = 282$ K)¹⁵ and 2 nm ($\tau_0 = 2.8 \times 10^{-10}$ s and $E_a/k = 187$ K).¹⁶ The τ_0 value is also in the range of the values observed for other non-interacting superparamagnetic nanoparticles indicating that the Ni nanoparticles are magnetically isolated by the apoferritin shell.

The superparamagnetic behavior is also confirmed by the field dependence of magnetisation. At temperatures above T_B no hysteresis is observed. In contrast, a clear hysteresis loop of magnetisation is observed below T_B with a coercive field of 39 mT at 2 K and 7 mT at 4 K. The field dependence of magnetisation performed at 2 K after a FC procedure (from 300 to 2 K at 5 T) superposes onto the ZFC one excluding the formation of any antiferromagnetic layer of NiO at the surface of the nanoparticles, in accord with the XRD data.

Magnetic properties of Co nanoparticles also exhibit superparamagnetic behavior but at a higher T_B . Thus, the maximum of the ZFC susceptibility curve that defines T_B appears at 70.2 K while the ZFC and FC curves bifurcate at ~ 120 K (see Fig. 4).

On the other hand, the temperature dependence of the ac susceptibility shows χ' and χ'' maxima at ca. 94 and 61 K respectively (at a frequency of 10 Hz) that shift towards higher temperatures at increasing frequencies. The estimated activation energy, $E_a/k = 2300$ K, is of the same order of magnitude as that found for other Co nanoparticles of similar size.¹⁷ Finally, a clear hysteresis loop of magnetisation is observed at

2 K with a coercive field of 125 mT which does not saturate completely even at 5 T. This behavior is very close to that found for other Co nanoparticles of similar size prepared by an organometallic route.¹⁵

Conclusions

Ni and Co superparamagnetic nanoparticles have been encapsulated within the apoferritin cavity. The protein shell prevents bulk aggregation of the metal particles and results in a monodisperse water solution of these nanoparticles (average size of the nanoparticles 3.5 ± 0.5 nm for Ni and 3 ± 0.5 nm for Co). The initial amount of metal ions injected in the apoferritin capsule must play a key role in dictating the size and therefore the magnetic properties of particles. Hence these variables may be chemically tuned by changing the metal ions: apoferritin molar ratio. Work on this issue is currently in progress.

Acknowledgements

Financial support from the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia (projects MAT2004-3849 and CTQ2005-07406) and Generalitat Valenciana is gratefully acknowledged. M. C.-L. and N. G. thank the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología for a research contract (programa Ramón y Cajal).

References

- (a) R. C. O'Handley, in *Modern Magnetic Materials*, Wiley, New York, 1999; (b) S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser, *Science*, 2000, **287**, 1989; (c) J. Hoinville, A. Bewick, D. Gleeson, R. Jones, O. Kasuytich, E. Mayes, A. Nartowski, B. Warne, J. Wiggins and K. Wong, *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**, 7187.
- (a) T. Hyeon, *Chem. Commun.*, 2003, 927 and references therein; (b) B. L. Crushing, V. L. Kolesnichenko and C. J. O'Connor, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 3893.
- (a) T. Douglas, in *Bioinorganic Materials Chemistry*, ed. S. Mann, Wiley, New York, 1996, pp. 91–115 and references therein; (b) T. Douglas, E. Strable, D. Willits, A. Aitouchen, M. Libera and M. Young, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 415; (c) T. Douglas and V. T. Stark, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 1828; (d) K. K. W. Wong, T. Douglas, S. Gider, D. D. Awschalom and S. Mann, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 279.
- (a) P. M. Harrison and P. Arosio, *Biochim. Biophys. Acta*, 1996, **1275**, 161; (b) P. M. Proulx-Curry and N. D. Chaspeen, *Coord. Chem. Rev.*, 1995, **144**, 347.
- N. D. Chaspeen, in *Iron transport and storage in microorganisms, plants and animals*, ed. A. Sigel and H. Sigel, Marcel Dekker, New York, 1998, vol. 35, p. 498.
- (a) K. K. K. Wong and S. Mann, *Adv. Mater.*, 1996, **8**, 928; M. Allen, D. Willits, M. Young and T. Douglas, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 6300; (b) M. Okuda, K. Iwahori, I. Yamashita and H. Yoshimura, *Biotechnol. Bioeng.*, 2003, **84**, 187; (c) Y. Zhang, Y. Li, W. Kim, D. Wang and H. Dai, *Appl. Phys. A*, 2002, **74**, 325–328.
- J. M. Dominguez-Vera and E. Colacio, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 6983.
- S. Pead, E. Durrant, B. Webb, C. Larsen, D. Heaton, J. Johnson and G. D. Watt, *J. Inorg. Biochem.*, 1995, **59**, 15.
- N. Galvez, P. Sanchez and J. M. Dominguez-Vera, *Dalton Trans.*, 2005, 2492.
- T. Ueno, M. Suzuki, T. Goto, T. Matsumoto, K. Nagayama and Y. Watanabe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2527.
- E. I. Stiefel and G. D. Watt, *Nature*, 1979, **279**, 81.

-
- 12 X-Ray Powder Diffraction File JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA) 04-850.
 - 13 J. Park, E. Kang, S. U. Son, H. M. Park, M. K. Lee, J. Kim, K. W. Kim, H. Noh, J. Park, C. J. Bae, J. Park and T. Hyeon. *Adv. Mater.*, 2005, 17, 429.
 - 14 X-Ray Powder Diffraction File JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA) 73-1792.
 - 15 G. F. Goya, F. C. Fonseca, R. F. Jardim, R. Muccillo, N. L. V. Carreño, E. Longo and E. R. Leite, *J. Appl. Phys.*, 2003, 93, 6531.
 - 16 F. C. Fonseca, A. S. Ferlauto, F. Alvarez, G. F. Goya and R. F. Jardim. *J. Appl. Phys.*, 2005, 97, 044313.
 - 17 J. C. Denardin, A. L. Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A. B. Pakhamov, H. Liu and X. X. Zhang. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 2002, 65, 064422.
 - 18 O. Margeat, C. Amiens, B. Chaudret, P. Lecante and R. E. Benfield. *Chem. Mater.*, 2005, 17, 107.

5.- Clemente-León. M., Coronado. E., Colacio. E., Soriano-Portillo. A., Dominguez-Vera. J. M., Galvez. N., Madueño.R., Martín-Romero.M.T.
"Magnetic Langmuir-Blodgett films of ferritin with different iron contents"
Langmuir ,2006, 22 ,6993-7000..

Magnetic Langmuir–Blodgett Films of Ferritin with Different Iron Contents

Miguel Clemente-León,^{*,†} Eugenio Coronado,^{*,†} Alejandra Soriano-Portillo,[†]
Enrique Colacio,[‡] José M. Domínguez-Vera,^{*,‡} Natividad Gálvez,[‡] Rafael Madueño,[§] and
María T. Martín-Romero[§]

Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, Polígono de la Coma s/n, 46980 Paterna, Spain, Departamento Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain, and Departamento Química Física y Termodinámica Aplicada, Universidad de Córdoba, Campus Universitario de Rabanales, C3 (Edificio Marie Curie), 2ª planta, 14014 Córdoba, Spain

Received May 8, 2006

Magnetic Langmuir–Blodgett films of four ferritin derivatives with different iron contents containing 4220, 3062, 2200, and 1200 iron atoms, respectively, have been prepared by using the adsorption properties of a 6/1 mixed monolayer of methyl stearate (SME) and dioctadecyldimethylammonium bromide (DODA). The molecular organization of the mixed SME/DODA monolayer is strongly affected by the presence of the water-soluble protein in the subphase as shown by π -A isotherms, BAM images, and imaging ellipsometry at the water–air interface. BAM images reveal the heterogeneity of this mixed monolayer at the air–water interface. We propose that the ferritin is located under the mixed matrix in those regions where the reflectivity is higher whereas the dark regions correspond to the matrix. Ellipsometric angle measurements performed in zones of different brightness of the mixed monolayer confirm such a heterogeneous distribution of the protein under the lipid matrix. Transfer of the monolayer onto different substrates allowed the preparation of multilayer LB films of ferritin. Both infrared and UV–vis spectroscopy indicate that ferritin molecules are incorporated within the LB films. AFM measurements show that the heterogeneous distribution of the ferritin at the water–air interface is maintained when it is transferred onto solid substrates. Magnetic measurements show that the superparamagnetic properties of these molecules are preserved. Thus, marked hysteresis loops of magnetization are obtained below 20 K with coercive fields that depend on the number of iron atoms of the ferritin derivative.

Introduction

Natural ferritin is the iron-storage protein of animals, plants, and bacteria. It is a roughly spherical protein about 12 nm in diameter composed of 24 subunits arranged around a 7.5-nm-diameter iron ferrihydrite-like species capable of accommodating up to 4500 iron atoms.¹ By a suitable chemical process, it is possible to use the empty protein shell, apoferritin, as a confined environment in which different nanoparticles can be built. Several groups have prepared nanoparticles of inorganic compounds within the protein core for potential magnetic, catalytic, and biomedical sensing applications.^{2–5}

In view of the interesting properties of ferritin, its supra-molecular organization is an important step in the search for possible applications. Most of the examples reported in the literature have been concerned with the adsorption of ferritin onto different electrodes such as tin-doped indium oxide (ITO) or bare gold electrode surfaces.⁶ Thus, Zapien et al. showed that

ferritin can be immobilized by adsorption at submonolayer coverages on ITO.⁷ On the other hand, Yoshinobu et al. achieved immobilization of ferritin on oxide patterns prepared by anodic oxidation of Si surfaces by atomic force microscopy (AFM).⁸ More recently, self-assembled monolayer (SAM)-modified gold electrodes showing an electrochemically regulated uptake and release of iron atoms have been prepared.⁹ Another possible strategy is the organization of ferritin at the air–water interface by adsorption onto Langmuir films formed by a mixture of methyl stearate and a positively charged alkylammonium surfactant^{10,11} or by an amphiphilic β -cyclodextrin.¹² These monolayers have then been transferred onto solid substrates by using the horizontal touching method.

In all of these cases, the deposition of ferritin monolayers is limited to one monolayer. However, for some applications it may be useful to go beyond the monolayer arrangement. For instance, Beissenhirtz et al. very recently reported the preparation of multilayers of another protein, cytochrome C, by the layer-by-layer method. The presence of a higher amount of this

* Corresponding authors. E-mail: miguel.clemente@uv.es (M.C.-L.); eugenio.coronado@uv.es (E.C.); josema@ugr.es (J.M.D.-V.).

[†] Universidad de Valencia.

[‡] Universidad de Granada.

[§] Universidad de Córdoba.

(1) Harrison, P. M.; Andrews, S. C.; Artymuik, P. J.; Ford, G. C.; Guest, J. R.; Hirtzmann, J.; Lawson, D. M.; Livingstone, J. C.; Smith, J. M. A.; Treffery, A.; Yewdall, S. J. *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *36*, 449.

(2) Douglas, T.; Mann, S., Eds. *Biomimetic Approaches in Materials Science*; VCH Publishers: New York, 1996; pp 91–115 and references therein.

(3) (a) Iwahori, K.; Yoshizawa, K.; Muraoka, M.; Yamashita, I. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6393. (b) Ueno, T.; Suzuki, M.; Goto, T.; Matsumoto, T.; Nagayama, K.; Watanabe, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2527.

(4) (a) Domínguez-Vera, J. M.; Colacio, E. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6983. (b) Gálvez, N.; Sánchez, P.; Domínguez-Vera, J. M. *Dalton Trans.* **2005**, 2492.

(5) Zhang, Y.; Li, Y.; Kim, W.; Wang, D.; Dai, H. *Appl. Phys. A* **2002**, *74*, 325.

(6) Martin, T. D.; Monheit, S. A.; Niichel, R. J.; Peterson, S. C.; Campbell, C. H.; Zapien, D. C. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *420*, 279.

(7) (a) Cherry, R. J.; Bjornsen, A. J.; Zapien, D. C. *Langmuir* **1998**, *14*, 1971. (b) Pyon, M. S.; Cherry, R. J.; Bjornsen, A. J.; Zapien, D. C. *Langmuir* **1999**, *15*, 7040. (c) Martin, K. C.; Villano, S. M.; McCurdy, P. R.; Zapien, D. C. *Langmuir* **2003**, *19*, 5808.

(8) Yoshinobu, T.; Suzuki, J.; Kurooka, H.; Moon, W. C.; Iwasaki, H. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 3131.

(9) Tominaga, M.; Ohira, A.; Yamaguchi, Y.; Kunitake, M. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *566*, 323.

(10) Johnson, C. A.; Yuan, Y.; Lenhoff, A. M. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *223*, 261.

(11) Britt, D. W.; Möbius, D.; Hlady, V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4594.

(12) Kobayashi, K.; Ishii, N.; Sasabe, H.; Knoll, W. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2001**, *65*, 176.

Table 1. Ferritin Derivatives Used in This Work

	number of iron atoms
1	4220
2	3062
3	2200
4	1200

electroactive molecule has shown to be useful in biosensing applications.¹³

An elegant approach to arranging molecules into well-organized multilayered films is the Langmuir–Blodgett (LB) technique.¹⁴ This technique affords a level of control over the orientation and placement of the molecules that is not available with other techniques. For this reason, the LB technique has been widely applied to create ultrathin films with a specific architecture that can be used as chemical sensors, modified electrodes, or molecular electronic devices.^{14,15} We used this technique previously to organize inorganic complexes with interesting magnetic properties such as the polyoxometalates¹⁶ and the Mn₁₂ single-molecule nanomagnets. In this last case, LB films with a hysteresis of magnetization below 5 K were obtained.¹⁷ The use of ferritin can be of interest to generate magnetic LB films with a memory effect because it contains a much higher number of magnetic ions and exhibits superparamagnetic behavior at blocking temperatures higher than those observed in the Mn₁₂ clusters. Here we show that it is possible to prepare LB films of four ferritin derivatives 1, 2, 3, and 4 containing 4220, 3062, 2200, and 1200 iron atoms, respectively. We report the preparation of these LB films and their structural and magnetic characterization. The interest in using different ferritin derivatives is to tune the magnetic properties of the LB films (coercive fields and critical temperatures) and to prove that our method is valid not only for natural ferritin but also for other synthesized ferritin derivatives. A preliminary communication of some of these results has been reported very recently.¹⁸

Experimental Section

Iron-saturated 1 and nonsaturated 3 horse spleen ferritin were obtained from Sigma-Aldrich and were exhaustively dialyzed against water using a Spectra/Por Float-A-Lyzer with a molecular weight cutoff (MWCO) of 300 000 Da prior to use. 2 and 4 were obtained by partial core iron reduction of 1 and 3, respectively, using thioglycolic acid/sodium acetate (0.1 mL, 0.1 M, pH 4.5) in the presence of 2,2'-bipyridyl. After 1 h of treatment, the ferritin solutions were exhaustively dialyzed as for 1 and 3.

Atomic absorption analysis of ferritin samples 1–4 gave iron concentrations of 0.24, 0.17, 0.12, and 0.07 M, respectively. Apoferritin concentrations in 1–4 were determined on the fully demetallated samples by the Lowry total protein micromethod assay (Sigma diagnostic) and were confirmed by UV–vis absorbance at 280 nm ($\epsilon^{280} = 468\ 000\ \text{M}^{-1}$). Values of 5.69×10^{-5} for 1 and 2 and 5.55×10^{-5} for 3 and 4 were obtained. The iron and apoferritin concentrations thus obtained correspond to 4220, 3062, 2200, and 1200 iron atoms per ferritin in 1–4, respectively.

(13) Beissenhirtz, M. K.; Scheller, F. W.; Stöcklein, W. F. M.; Kurth, D. G.; Möhwald, H.; Lisdat, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4357.

(14) Ulman, A. *Introduction to Ultrathin Organic Films*; Academic Press: Boston, 1991; p 442.

(15) Talham, D. R. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5479.

(16) (a) Clemente-León, M.; Mingotaud, C.; Agricole, B.; Gómez-García, C. J.; Coronado, E.; Delhaes, P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1114. (b) Clemente-León, M.; Agricole, B.; Mingotaud, C.; Gómez-García, C. J.; Coronado, E.; Delhaes, P. *Langmuir* **1997**, *13*, 2340. (c) Clemente-León, M.; Coronado, E.; Gómez-García, C. J.; Mingotaud, C.; Delhaes, P.; Ravaine, S.; Romualdo-Torres, G. *Chem.—Eur. J.* **2005**, *11*, 3979.

(17) Clemente-León, M.; Soyer, H.; Coronado, E.; Mingotaud, C.; Gómez-García, C. J.; Delhaes, P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2842.

(18) Soriano-Portillo, A.; Clemente-León, M.; Gómez-García, C. J.; Coronado, E.; Gálvez, N.; Colacio, E.; Domínguez-Vera, J. M. *Synth. Met.* **2005**, *148*, 7.

SME/DODA mixtures in a 6:1 ratio in CHCl₃ were used as the spreading solution. An appropriate amount of this solution was carefully spread onto an aqueous subphase with 0.01 mg/mL ferritin at pH 5.7 and 21 °C, and the spreading solvent was allowed to evaporate for 10 min prior to compression. The monolayer was compressed up to a surface pressure of 35 mN/m for transfer. Multilayer LB films were assembled onto the substrates by the vertical lifting method (i.e., withdrawal (↑) and immersion (↓) of the substrate through the interface covered with the mixed film). The modified slide after emersion was dried with dry air for 2 min before the next immersion; otherwise, the transfer ratio decreased during successive dipping cycles. The dipping speed of the substrates was 1 cm/min. Transfer ratios close to unity were obtained. CaF₂ substrates were used for infrared (IR) spectroscopy, quartz substrates for UV–vis spectroscopy, hydrophilic glass substrates for atomic-force microscopy, and Mylar substrates for magnetic measurements.

Two types of Langmuir troughs were used: a NIMA 611 D (Nima Technology, Coventry, England), provided with a Wilhelmy-type system using a strip of filter paper for good wettability and one moving barrier (total spreading surface of ~505 cm²) with a compression velocity of 10–20 Å² molecule⁻¹ min⁻¹, facilitating the recording of the surface pressure–area (π – A) isotherms and the preparation of the LB films for AFM measurements, and a KSV3000 trough used to prepare the samples for IR spectroscopy, UV–vis spectroscopy, and magnetism. Millipore water with a resistivity higher than 18 M Ω cm was used in all of the experiments.

BAM and Ellipsometric Measurements. The I-Elli2000 used for these experiments is equipped with an imaging device by which images of the film at the Brewster angle (Brewster angle microscopy, BAM) can be recorded with a lateral resolution of 1 μ m. The image processing procedure included a geometrical correction of the image as well as a filtering operation to reduce interference fringes and noise. Furthermore, the brightness of each image was scaled to improve contrast. The microscope and the film balance were located on a table with vibration isolation (anti-vibration system MOD-2 S, Halcyonics, Göttingen, Germany) in a large class-100 clean room. The ellipsometric measurements were performed using a PCSA null imaging ellipsometer (I-Elli2000 supplied by NFT, Nanofilm Technologie, Göttingen, Germany) with a solid-state laser (wavelength 532 nm, 50 mW). The accuracy of the device is 0.02° in Δ and Ψ . For measurements of the films at the air–water interface, we used an angle of incidence of $\phi = 50^\circ$. The ellipsometric angles, Δ and Ψ , were measured on different regions of interest (ROI, minimum size of about 20 μ m) avoiding any lateral structure or defect within the spot size of the beam, resulting in valuable results and retaining spatial information.

Infrared (IR) spectra were recorded on an FTIR 320 Nicolet spectrometer. UV–vis spectra were recorded on a Shimadzu UV-2401PC spectrometer.

The AFM instrument is a Nanoscope IIIa Multimode scanning probe microscope equipped with a type “J” scanner (Digital Instruments, Santa Barbara, CA). The microscope was first calibrated by using a test sample with $10 \times 10\ \mu\text{m}^2$ pitches that were 180 nm deep. Images were obtained at ambient temperature and humidity. The tapping mode was employed, using etched silicon cantilever probes of 125 μ m nominal length, at a drive frequency of ~300 kHz and a spring constant of 40 nN/m. We generally use a root-mean-square voltage of approximately 2–2.5 V and adjust the set-point voltage for optimal image quality, which is generally ~0.5–1 V less than the root-mean-square voltage. Both height and phase data were recorded at a scan rate of 0.5–1 Hz and stored in either 256 \times 256 or 512 \times 512 pixel² format. Images were processed using Nanoscope version 4.20 software. For images to be used in measuring heights, the only image processing was zeroth-order flattening. For any given image, the height was analyzed in at least three distinct regions of the structure being analyzed. For optimal image quality in visualizing surface features (and therefore for use in figures), first order flattening was used unless otherwise stated. The only other image adjustments were setting the image height range, color contrast, and color offset for the best appearance of structural details.

The magnetic measurements were performed with a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer. For those experiments, 80 and 390 monolayers were deposited onto a diamagnetic Mylar sheet ($0.075 \times 5 \times 15 \text{ mm}^3$). The procedure followed for the magnetic susceptibility is described elsewhere.^{16a}

Results and Discussion

Preparation of Ferritin Derivatives with Different Iron Contents. We have used two commercially available ferritins, 1 and 3, containing 4220 and 2200 iron atoms, respectively, to prepare a series of ferritin derivatives. The native iron oxide cores of these two commercially available ferritins were emptied in a controlled manner by treatment for 1 h with thioglycolic acid. This procedure allows the preparation of ferritin derivatives with different iron contents without changing the native core structure. Ferritin derivative 2 containing 3062 iron atoms was obtained from iron-saturated ferritin derivative 1, and ferritin derivative 4 containing 1200 iron atoms was obtained from commercially available ferritin derivative 3 that contains 2200 iron atoms. Frankel et al. reported a similar method to prepare five ferritin derivatives with iron loadings between 2100 and 400 iron atoms, but these derivatives were characterized by only Mossbauer spectroscopy.¹⁹ Mann et al. developed a different method to prepare a series of artificial ferritin samples with different iron contents. This method is based on the chemical reconstitution of the iron oxide cores within the empty polypeptide shell of apoferritin.²⁰

Preparation of Monolayers of Ferritin. The first step in preparing LB multilayers of ferritin is the preparation of a monolayer of ferritin at the water-air interface. Britt et al. developed a method of forming monolayers of commercially available horse spleen ferritin at the water-air interface.¹¹ This method is based on the adsorption of ferritin dissolved in an aqueous subphase onto a mixed monolayer of dioctadecyldimethylammonium bromide (DODA) and methyl stearate (SME) in a 6:1 ratio. At the pH of the water subphase (5.5), ferritin is negatively charged. The adsorption of ferritin is enhanced in a mixed monolayer containing cationic and nonionic molecules such as DODA and SME with respect to the adsorption of either of the single molecules.^{11,21} These authors demonstrated that a 6:1 SME/DODA ratio is optimal to retain a maximum amount of ferritin under the matrix monolayer. We have seen that by using these conditions it is also possible to form Langmuir-Blodgett multilayer films by the vertical lifting method. Furthermore, we have extended this method to the four ferritin derivatives, 1-4.

π -A Isotherms. Prior to the transfer process, the surface pressure-area (π -A) isotherms of the different monolayers formed at the air-water interface were recorded. Figure 1 shows the isotherms corresponding to the mixed SME/DODA film fabricated on a subphase in the absence (short-dashed line) and presence of ferritin derivative 3 (solid line) as well as those of pure lipids (dotted-dashed and long-dashed lines for pure SME and DODA, respectively). The other ferritin derivatives used in this work gave similar results. The area is expressed per SME molecule for mixtures and pure monolayers and per DODA molecule per pure monolayer. The main points of the isotherms shown in Figure 1 are the following: (1) The SME/DODA mixture undergoes a negative deviation from the additivity rule (ΔA_{mix}

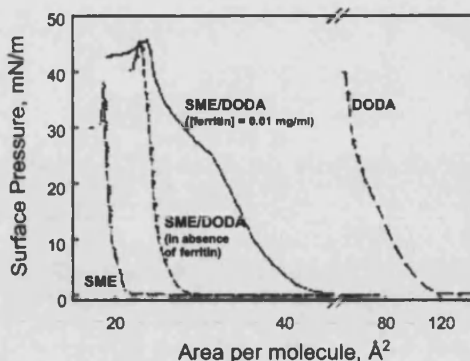


Figure 1. π -A isotherms of different monolayers prepared at the air-water interface: SME/DODA = 6:1 in absence of ferritin (short-dashed line) and in the presence of ferritin, $[\text{ferritin}]_{\text{subphase}} = 0.01 \text{ mg/mL}$ (solid line), pure SME (dotted-dashed line), and pure DODA (long-dashed line).

(π) = $A_{\text{SME/DODA}}(\pi) - (\chi_{\text{SME}}A_{\text{SME}}(\pi) + \chi_{\text{DODA}}A_{\text{DODA}}(\pi)) < 0$). This could be related to the miscibility between both components.²² (2) The presence of ferritin at the interface causes an area expansion at low surface pressure, although such an expansion does not correspond to the ferritin area ($d = 120 \text{ \AA}$, $A_{\text{ferritin}} \approx 11300 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$). Hence, this could indicate that ferritin is located under the lipid matrix. Also, according to the additivity rule, a positive deviation is obtained. (3) A small kink is detected for all isotherms containing SME around 10 mN/m, probably because of a phase transition. Furthermore, a new slope around 25 mN/m for the mixed monolayer with ferritin in the subphase is observed.

Brewster Angle Microscopy. The mixed monolayers in both the absence and presence of ferritin derivative 3 in the subphase were observed directly by BAM at the air-water interface to obtain information about the morphological properties of the different films. Britt et al. have already shown some BAM images of these mixtures; however, some details of the lateral morphology cannot be appreciated.¹¹

Figure 2 shows the morphological changes under pressure undergone by the lipid molecules in the mixed monolayer. The images of the 6:1 SME/DODA mixture on pure water obtained at different surface pressures display typical behavior of a lipid monolayer. Thus, at low surface pressure, for example, at $\pi = 0.1 \text{ mN/m}$, a coexistence of gas and liquid expanded phases is observed. With increasing surface pressure, the lipid molecules organize domains with tilt-oriented alkyl chains (liquid condensed phase). Rotating the analyzer to 60° with respect to the polarizer, the domains changed their brightness, showing the anisotropy of the mixed monolayer (images at 0.8 and 5 mN/m). Further compression leads to solid-phase formation, where the anisotropy is lost (the alkyl chains are perpendicularly oriented) (10 mN/m). Finally, at high surface pressure the collapse is also observed. These images show the miscibility of the two lipids in the mixed monolayer at the interface, in good agreement with the deviation from the additivity rule. Also, they clearly reveal the phase transition at $\sim 10 \text{ mN/m}$ corresponding to the kink detected in the isotherms.

In the case of the mixed monolayer at the air-water interface with ferritin in the subphase, the morphological characteristics of the film (Figure 3) are different with respect to the above system (i.e., in absence of ferritin). From the beginning of the

(19) Frankel, R. B.; Papaefthymiou, G. C.; Watt, G. D. *Hyperfine Interact.* **1991**, *66*, 71.

(20) Gider, S.; Awschalon, D. D.; Douglas, T.; Mann, S.; Chaparala, M. *Science* **1995**, *268*, 77.

(21) Britt, D. W.; Goodman, Th.; Selle, C. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **2003**, *34*, 1133.

(22) Gaines, G. L. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces: Biomimetic Approaches in Materials Science*; Interscience Publishers: New York, 1966; p 386.

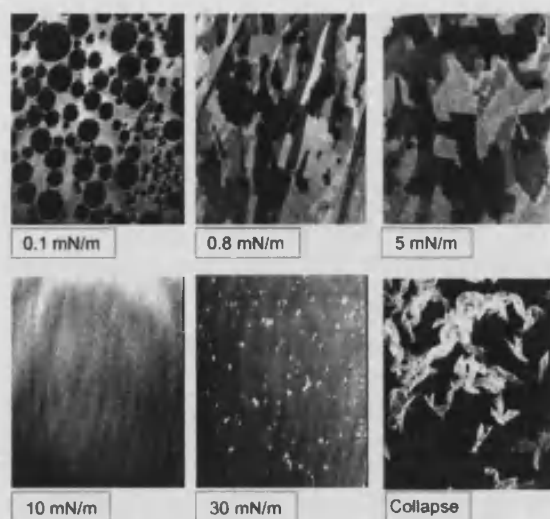


Figure 2. BAM images of a mixed monolayer, SME/DODA = 6:1, at the air–water interface under different surface pressures. The brightness of each image has been scaled to improve the contrast. (Dark areas at 0.1 mN/m correspond to the gas phase whereas those of the collapse correspond to the solid one.) Width: 430 μm .

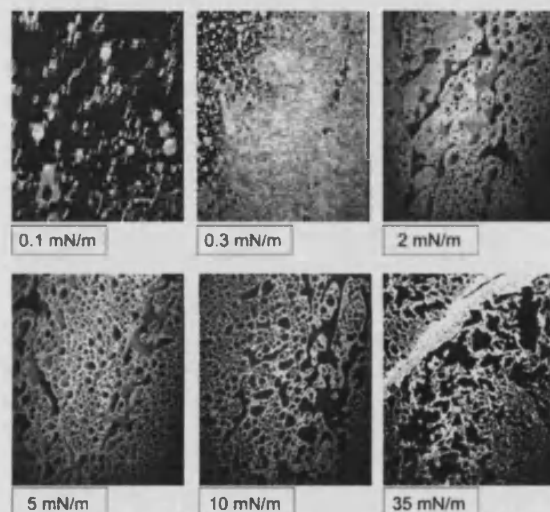


Figure 3. BAM images of a mixed monolayer of SME/DODA = 6:1 on a subphase containing ferritin 3 ([ferritin] = 0.01 mg/mL) at several surface pressures. The brightness of each image has been scaled to improve contrast. Width: 430 μm .

compression process, for example at $\pi = 0.1$ mN/m, the presence of small irregular domains with high reflectivity is observed. Such domains grow and tend to fuse as the surface pressure increases, covering almost all of the surface (image at 0.3 mN/m). Under compression, the film shows two regions with different optical properties: one with anisotropy (which may be due to domains of lipid in the liquid condensed phase) and another one without anisotropy (a region with higher brightness), as can be appreciated at 2 and 5 mN/m in Figure 3. These differences with respect to those recorded without ferritin in the subphase are indicative of the presence of the protein attached under the lipid matrix at the interface. However, these molecules of protein do not seem to form a full monolayer under the mixed film. In the sequence of images, the phase transition at 10 mN/m is also detected for the region that before showed anisotropy. Further

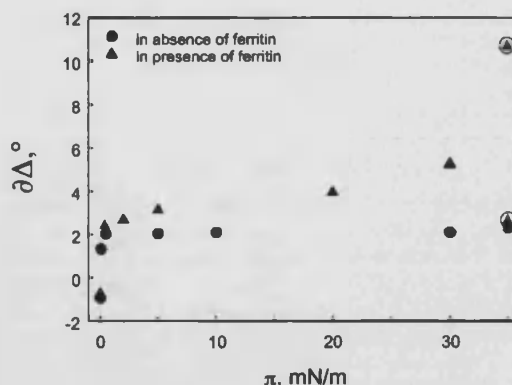


Figure 4. Variation of the ellipsometric angle, $\delta\Delta$, of mixed monolayers containing SME/DODA = 6:1 both in the absence (circles) and presence (triangles) of ferritin molecules in the aqueous subphase, under compression. From 0 to 30 mN/m, the triangles correspond to the average overall focus, although at 35 mN/m (marked triangles) ROI were used to measure the ellipsometric angle in the two regions with different brightness (Figure 3).

compression of this system leads to an increase in the brightness of some parts of the film.

Figure 3 reveals the heterogeneity of the mixed monolayer at the air–water interface when the subphase contains ferritin (0.01 mg/mL). We think that the ferritin is located under the mixed matrix in those regions where the reflectivity is higher whereas the dark regions correspond only to the matrix. To prove such an idea, the ellipsometric angle, Δ , under an angle of incidence of 50° and at $\lambda = 532$ nm, was measured on those different regions of interest (ROI) (i.e., on the bright domains and on the surrounding dark regions) of the mixed monolayers in both the absence and presence of protein in the subphase. Figure 4 shows the variation of the ellipsometric angle, $\delta\Delta$ ($\delta\Delta = \Delta - \Delta_0$, Δ is obtained in the presence of film at the air–water interface and Δ_0 is obtained in the absence of it, for example, on an aqueous surface) with respect to the surface pressure.

The mixed monolayer in the absence of ferritin shows an increase in the values of $\delta\Delta$ at low surface pressure, being almost constant from 5 to 10 mN/m when the condensed phase is achieved and the optical properties (refractive index and thickness) are invariable. $\delta\Delta \approx 3^\circ$ at high surface pressure agrees with the result obtained for Tronin et al. for a DODA monolayer.²³

In comparison, the presence of ferritin in the subphase causes changes in the values of the optical parameter $\Delta\delta$. Thus, $\Delta\delta$ increases as the surface pressure increases, and values higher than those for the mixed monolayer in the absence of ferritin are obtained. From 0 to 30 mN/m, the values shown in Figure 4 for this system correspond to the average overall focus, although at high surface pressure ROIs were used to measure the ellipsometric angle on the two regions with different brightness. Values similar to those obtained for the mixed monolayer in the absence of ferritin were measured on the dark region ($\delta\Delta \approx 3^\circ$) and much higher on the bright domains (Figure 4, 35 mN/m). This fact verifies the presence of ferritin in such domains as well as the heterogeneous distribution of the protein under the lipid matrix.

Ferritin LB Films: Structural Characterization. An important aspect of the usefulness of the complex monolayer fabricated at the air–water interface is its subsequent transfer to a solid substrate. In the previous work of Britt et al., monolayers of this system were transferred to hydrophobic glass coverslips using the horizontal touching method.¹¹ In the present work, we have used the vertical lifting method to transfer monolayers of the mixed system onto different substrates at constant surface

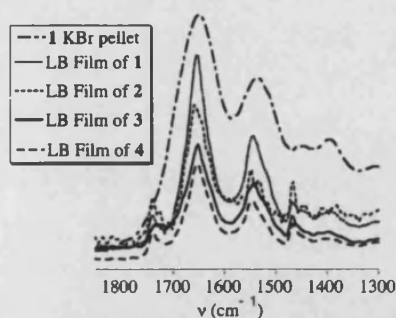


Figure 5. Infrared spectra of **1** in a KBr pellet and of LB films of **1**–**4** of 19 monolayers on CaF_2 substrates.

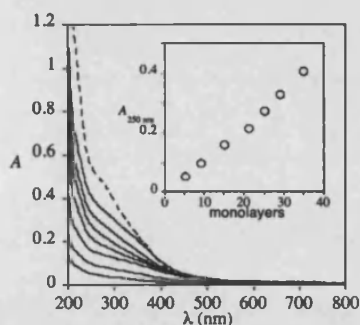


Figure 6. UV-vis spectra of LB films of **1** with 5, 9, 15, 21, 25, 29, and 35 monolayers on a quartz substrate and of a solution of **1** (dashed line). (Inset) Absorbance values at 250 nm of these LB films vs the number of monolayers.

pressure of 35 mN/m. Repeated dipping cycles allowed the preparation for the first time of LB multilayer films of the four ferritin derivatives. Transfer ratios close to unity were obtained. The LB films present a strong red color.

Infrared Spectroscopy. The infrared spectra of LB films of **1**–**4** (19 monolayers deposited on CaF_2) are very similar. All of them present two strong bands associated with ferritin at 1654 and 1549 cm^{-1} (Figure 5), besides the bands at 2915, 2849, and 1466 cm^{-1} , assigned to the CH_2 stretching or scissoring vibrations of DODA and SME alkyl chains, and the band at 1737 cm^{-1} , assigned to the C=O vibration of SME. These two bands are assigned to the N–H and C=O structural units of the protein together with the superposition of the –OH bending absorption on the band at 1654 cm^{-1} .²⁴ All of these bands are narrower and slightly shifted in the LB films when compared to the spectrum of ferritin in the KBr pellet. This effect has been observed in other LB films of inorganic anions and can be explained by the nonrandom organization of the molecules within the LB films or the presence of positively charged amphiphilic molecules.¹⁶ We observe that the relative intensity of the DODA and SME bands with respect to the ferritin bands is similar for the LB films of **1**–**4**. This indicates that the ferritin contents of these films are similar.

UV-Vis Spectroscopy. The UV-vis absorption spectra of LB films of the four ferritin derivatives on quartz substrates show the typical broad absorption centered below 500 nm of the ferritin iron core with a shoulder around 280 nm, characteristic of the apoferritin shell (Figure 6 for the LB film of **1**). The absorbance changes at a given wavelength with the number of monolayers for LB films of **1** are shown in the inset of Figure

6. A linear dependence is found that indicates that the Langmuir film is transferred in a regular manner after each dipping cycle. Assuming that ferritin molecules present an isotropic distribution within the LB films, it is possible to estimate the number of **1** molecules trapped within the LB films from the absorbance values at 420 nm. A concentration of $(4 \pm 2) \times 10^{-13}$ mol/ cm^2 per monolayer is calculated for the LB films of **1** with 21, 25, and 35 monolayers. The inverse of these values leads to a mean area per ferritin molecule of $30\,000 \pm 5000 \text{ \AA}^2$. This value is higher than the area of a ferritin molecule ($d = 120 \text{ \AA}$, $A_{\text{ferritin}} \approx 11300 \text{ \AA}^2$). This result indicates that the number of ferritin molecules trapped within the LB film is not enough to form a continuous monolayer. This is consistent with BAM results that showed at the water–air interface that there is not complete coverage of the SME/DODA monolayer by the adsorbed ferritin molecules. Therefore, the same effect is observed when the Langmuir monolayer is transferred onto solid substrates. This is also confirmed by AFM and magnetic measurements (see below). LB films of the other ferritin derivatives give similar results.

Atomic Force Microscopy. This technique was used to study the organization of the mixed system transferred onto the solid support. LB films of **3** with 11 and 19 monolayers were studied. Figure 7 shows some images from different regions of the film. These images show the irregular transfer process and three regions with different heights. Therefore, a nonhomogeneous distribution of the ferritin under the mixed monolayer is confirmed. Some analysis of such images can give us more information about the different regions.

In the case of the multilayer with 19 monolayers, besides those three regions one more is detected that corresponds to the clean glass surface. Thus, regions with heights of 72–62, 42–40, and 9–6 nm were measured. Considering the irregular distribution of the protein under the mixed matrix at the air–water interface (Figure 3 at high surface pressure) and supposing that the organization at that interface is conserved during the transfer process and constant transfer ratios, regions with $\sim 266 \text{ nm}$ ($d_{\text{ferritin}} \approx 12 \text{ nm}$, $d_{\text{SME/DODA}} \approx 2 \text{ nm}$) and $\sim 38 \text{ nm}$, in the presence and absence of ferritin, respectively, will be expected. Therefore, we can estimate that the domains with a height of 9–6 nm correspond to zones with almost no film, which is probably due to defects in the substrate, those of 42–40 nm, to zones that contain only SME/DODA, and those of 72–62 nm, to multilayers containing ferritin. However, the height of this last zone does not fit with the expected value. This indicates the transfer of only about 25% of the protein retained at the air–water interface by its adsorption to the mixed monolayer. A more regular and homogeneous distribution of the ferritin in the film may improve the transfer success and the operation of the system. In that sense, films containing different cationic lipids should be studied.

Magnetic Properties. The iron oxohydroxide core of ferritin is antiferromagnetic below 140 K, but it presents a net magnetic moment arising from uncompensated iron spins largely at the surface of the core. It has been shown that ferritin behaves as a superparamagnet above 20 K.^{25–27} Below the blocking temperature ($T_B \approx 15 \text{ K}$), there is not enough thermal energy to allow the moments of the superparamagnetic particles of ferritin to oscillate across the magnetic anisotropy barrier, and the magnetic moments become frozen. As a result of this, zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) susceptibility curves present

(25) Gilles, C.; Bonville, P.; Wong, K. K. W.; Mann, S. *Eur. Phys. J. B* 2000, 17, 417.

(26) Kilcoyne, S. H.; Cywinski, R. *J. Magn. Magn. Mater.* 1995, 140–144, 1466.

(27) Luis, F.; del Barco, E.; Hernández, J. M.; Remiro, E.; Bartolomé, J.; Tejada, J. *Phys. Rev. B* 1999, 59, 11837.

(23) Tronin, A.; Shapovalov, V. *Thin Solid Films* 1998, 313, 785.

(24) Chua-Anusorn, W.; Webb, J. J. *Inorg. Biochem.* 2000, 79, 303.

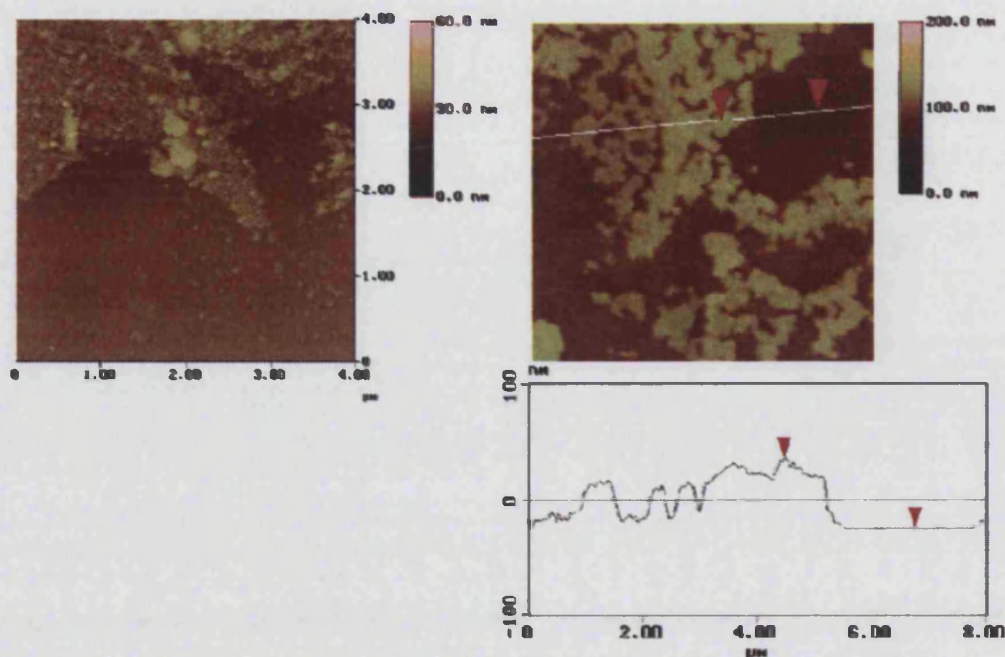


Figure 7. AFM images of multilayers of the mixed SME/DODA monolayer, molar ratio 6:1, prepared on an aqueous subphase in the presence of ferritin **3** (0.01 mg/mL); $\pi_{\text{transfer}} = 35$ mN/m. (Left) Multilayer of 12 layers. (Right) Multilayer of 19 monolayers with the analysis of the AFM image.

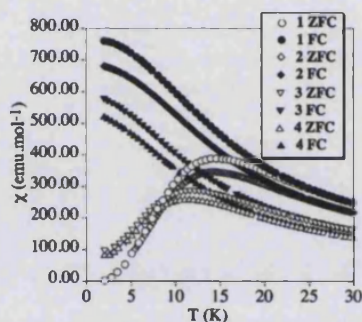


Figure 8. Thermal dependence of the zero-field cool (ZFC) and field cool (FC) susceptibility with an applied field of 50 G of evaporated samples 1–4.

different behaviors below T_B . ZFC susceptibility presents a maximum proportional to T_B , and the FC susceptibility curve increases continuously with decreasing temperature. Another consequence of the blocking of the magnetic moments below T_B is the appearance of frequency-dependent ac susceptibility peaks and a marked hysteresis loop of magnetization.

Because two of the four ferritin derivatives used in the present work have been prepared by a new method, we will present first the magnetic properties of evaporated solutions of these ferritin derivatives. **1–4** present superparamagnetic behavior similar to that described in the literature.²⁶ They show a maximum in the ZFC susceptibility curve whereas ZFC and FC curves are superimposed above 30 K. The maxima of the ZFC susceptibility curves are shifted toward lower T as the iron loading decreases. Thus, the maxima of the ZFC curves of **1–4** appear at 14.6, 14.0, 12.2, and 11.5 K, respectively (Figure 8). These T values are similar to those obtained for the artificially reconstituted ferritin derivatives of similar iron loadings with small differences of around 1 K.²⁵ However, the number of derivatives prepared by us is not large enough to determine if there is a linear dependence

of T_B on the particle size as described by Mann et al. for artificially reconstituted ferritin derivatives^{20,25} or a nonlinear dependence due to surface anisotropy as found by Mössbauer spectroscopy for a series of ferritin derivatives prepared by chemical reduction by Frankel et al.¹⁹ **1–4** present frequency-dependent ac susceptibility peaks below 30 K with broad maxima between 10 and 15 K (Supporting Information).²⁷ Finally, marked hysteresis loops of magnetization are obtained with coercive fields of 2500, 2700, 2400, and 2200 G at 2 K for **1–4**, respectively. This hysteresis loop is characteristic of antiferromagnetic compounds and is very different from that in ferro- or ferrimagnets. It remains open up to much higher fields (around 20 000 G). Furthermore, saturation is not reached at high fields because of the field linear antiferromagnetic contribution.²⁹

The magnetic properties of LB films of the four ferritin derivatives have been measured. A more complete magnetic characterization of the LB films of the ferritin derivative with intermediate composition, **3**, was carried out. Monolayers (390) of this LB film were deposited onto a diamagnetic Mylar substrate. The temperature dependence of the susceptibility of this LB film is very similar to powder measurements (Figure 9a). The ZFC curve presents a maximum in the susceptibility around 11 K, and ZFC and FC curves are superimposed above 30 K (Figure 9b). This proves clearly that ferritin molecules are present within the LB films. Although χ'' is too low to be detected, a marked hysteresis loop of magnetization is obtained with a coercive field of 2300 G (Figure 10). The shape of the hysteresis loop of magnetization is very similar to that of powder measurements. We have measured the hysteresis loop of magnetization at different temperatures, and we observed a decrease in the coercive fields with increasing temperature (inset of Figure 10) with a coercive field of 2200 G at 5 K that decreases by 1 order of

(28) Allen, P. D.; St Pierre, T. G.; Chua-anusorn, W.; Ström, V.; Rao, K. V. *Biochim. Biophys. Acta* **2000**, *1500*, 186.

(29) Gilles, C.; Bonville, P.; Rakoto, H.; Broto, J. M.; Wong, K. K. W.; Mann, S. *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, *242*, 430.

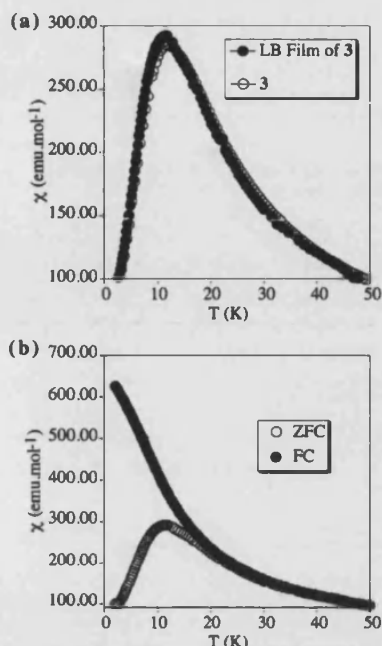


Figure 9. (a) Thermal dependence of the ZFC susceptibility with an applied field of 50 G of evaporated sample 3 (empty circles) and the LB film of 3 (full circles) with 390 monolayers deposited on a Mylar substrate. (b) Thermal dependence of the ZFC (empty circles) and FC susceptibility (full circles) with an applied field of 50 G of the LB film of 3 with 390 monolayers deposited on a Mylar substrate. The molar susceptibility of the LB film is obtained by normalization to the evaporated sample.

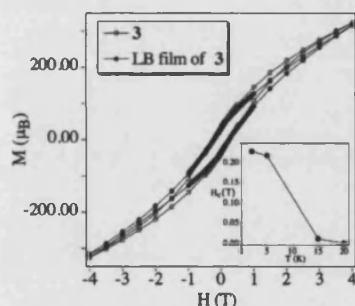


Figure 10. Hysteresis loop of magnetization of evaporated sample 3 (empty circles) and the LB film of 3 (full circles) with 390 monolayers deposited on a Mylar substrate at 2 K. The magnetization of the LB films was normalized to that of the evaporated samples. (Inset) Temperature dependence of the coercive field for the LB film of 3 with 390 monolayers deposited on a Mylar substrate.

magnitude at 15 K ($H_c = 150$ G) and almost vanishes at 20 K ($H_c = 40$ G).

By comparison with powder samples, we have calculated the number of ferritin molecules trapped within the LB film of 3. A comparison of the susceptibility measurements and magnetization data gives the same results (4×10^{-10} mol of ferritin within the LB film of 3). Because the area of the substrate (1 cm^2) and the number of monolayers (390) are known, it is straightforward to estimate the density of ferritin molecules within the monolayer and the mean area per molecule of ferritin within the LB film. For LB films of 3 we have obtained a mean area of around $30\,000 \text{ \AA}^2$ that is consistent with the result obtained for the LB film of 1 from UV–vis spectroscopy. Because this value is higher than the mean area of a ferritin molecule ($11\,300 \text{ \AA}^2$),

it confirms that the number of ferritin molecules trapped within the film is not enough to form a continuous monolayer, in agreement with AFM measurements. Similar values are obtained for the LB films of the other ferritin derivatives.

LB films of 80 monolayers of the other three ferritin derivatives also present a marked hysteresis loop of magnetization with coercive fields that decrease when the number of iron atoms is decreased. Thus, LB films of 1–4 present coercive fields of 3400, 2400, 2300, and 900 G, respectively. These coercive fields are of the same order of magnitude as those found for the powdered samples. Furthermore, the other magnetic data closely resemble those of the powdered samples. This is an expected result because the magnetic properties of this molecule have a molecular origin. The magnetic isolation provided by the diamagnetic apoferritin shell prevents any magnetic interaction between ferritin molecules.

Conclusions

We have demonstrated that it is possible to prepare Langmuir monolayers and LB multilayers of ferritin derivatives with different iron contents. Langmuir monolayers have been characterized by BAM microscopy and ellipsometric angle measurements that reveal the heterogeneity of this mixed monolayer at the air–water interface. Both infrared and UV–vis spectroscopy of the LB films indicate that ferritin, SME, and DODA molecules are incorporated within these LB films. Furthermore, AFM measurements showed that the heterogeneous distribution of the ferritin at the water–air interface is maintained when it is transferred onto solid substrates. Magnetic measurements show that the superparamagnetic properties of ferritin are preserved in the LB films.

This method is general and can be extended to ferritin derivatives containing other nanoparticles with interesting magnetic, electric, or optical properties. In the case of the ferritin derivatives used in this work, the main advantage of this method is that it permits the preparation of thin films with magnetic memory in a controlled manner. The thickness can be controlled monolayer per monolayer on the nanometer scale. Thus, LB films with thicknesses between 1 and 7 nm have been prepared. A more homogeneous distribution of ferritin molecules in these thin films could be achieved by using other amphiphilic molecules instead of DODA and SME, presenting stronger interactions with the ferritin molecules dissolved in the subphase. However, the use of ferritin derivatives with different iron loadings has allowed us to tune the values of the coercive field of these films from 3400 to 900 G.

Very few examples of LB films exhibiting magnetic memory have been reported so far. They have been prepared following two approaches. One involves the preparation of structurally ordered monolayers of polymeric metal complexes in which the extended structure of the inorganic network facilitates the occurrence of cooperative magnetic phenomena. Some examples are LB films of divalent metal organophosphonates and cyanide-based extended networks.^{30–32} The problem of this strategy is the difficulty in controlling the formation of extended networks at the water–air interface. Another approach has been the use of molecular magnetic clusters exhibiting magnetic hysteresis, such as the well-known single-molecule magnets of the Mn_{12} family.¹⁷ Because ferritin molecules in solution present magnetic hysteresis, LB films of these superparamagnetic nanoparticles

(30) Seip, C. T.; Granroth, G. E.; Meisel, M. W.; Talham, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7084.

(31) Culp, J. T.; Park, J. H.; Stratakis, D.; Meisel, M. W.; Talham, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10083.

(32) Culp, J. T.; Park, J. H.; Meisel, M. W.; Talham, D. R. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2842.

could be inscribed in this second group. A problem associated with this molecular approach to the magnetic LB films is that the blocking temperatures are still too low. Using these nanoparticles, an increase in the blocking temperatures from 5 (in Mn_{12} films) to 20 K in ferritin has been achieved. Further increases in these values will be obtained in the future by playing with the possibility of replacing the antiferromagnetic iron oxohydroxide core of natural ferritin with other nanoparticles of magnets with higher T_c (nanoparticles of Prussian-blue derivatives or metals such as cobalt). We are currently exploring this possibility.

Finally, the processing of ferritin in such transparent thin films is very convenient for light irradiation. A correct choice of the nanoparticle of the ferritin core could permit the preparation of thin films in which the magnetic properties could be tuned by light irradiation (photomagnetic thin films).

Acknowledgment. Financial support from the European Union (MERC-CT-2004-508033), the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología (projects MAT2004-3849, BQU2002-01091, CTQ2005-07906, and CTQ2005-09023), Junta de Andalucía (Proyecto Excelencia FQM00425), and Generalitat Valenciana is gratefully acknowledged. M.C.-L. and N.G. thank the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología for a research contract (programa Ramón y Cajal).

Supporting Information Available: Thermal dependence of the zero-field cool and field cool susceptibility with an applied field and evaporated samples 1–4. Thermal dependence of the in-phase and out-of-phase susceptibilities of evaporated sample 4 at different frequencies. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

LA061284P

6.- Clemente-León. M., Coronado. E., Soriano-Portillo. A., Martín-Romero. M. T., Pérez-Morales. M., Domínguez-Vera. J. M., Gálvez. N.

“Langmuir Monolayers and Langmuir-Blodgett Films of ferritin prepared by using a surfactant mixture of eicosylamine (EA) and methyl stearate (SME)”

Polyhedron in press.



ELSEVIER



ScienceDirect

Polyhedron xxx (2006) xxx–xxx



POLYHEDRON

www.elsevier.com/locate/poly

Langmuir monolayers and Langmuir–Blodgett films of ferritin prepared by using a surfactant mixture of eicosylamine (EA) and methyl stearate (SME)

M. Clemente-León ^{a,*}, E. Coronado ^{a,*}, A. Soriano-Portillo ^a, M.T. Martín-Romero ^b,
M. Pérez-Morales ^b, J.M. Domínguez-Vera ^c, N. Gálvez ^c

^a Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, Polígono de la Coma s/n, 46980 Paterna, Spain

^b Dpto. Química Física y Termodinámica Aplicada, Universidad de Córdoba, Campus Universitario de Rabanales, C3 (Edificio Marie Curie), 2^a planta, 14014 Córdoba, Spain

^c Dpto. Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain

Received 5 September 2006; accepted 19 September 2006

Abstract

Magnetic Langmuir–Blodgett films of ferritin have been prepared by using the adsorption properties of a 1/4 mixed monolayer of eicosylamine (EA) and methyl stearate (SME). BAM images show that a more homogeneous distribution of ferritin at the air–water interface is achieved by using this mixture of surfactants instead of the DODA/SME mixed matrix of a previous work. Transfer of the monolayer onto different substrates allowed the preparation of multilayer LB films. Infrared and UV–Vis spectroscopies indicate that ferritin molecules are incorporated within the LB films. Furthermore, UV–Vis spectroscopy measurements reveal that the amount of ferritin incorporated into these LB film has been increased with respect to that in the DODA/SME LB films. Finally magnetic measurements confirm that the superparamagnetic properties of this molecule are preserved in the LB films.

© 2006 Published by Elsevier Ltd.

Keywords: Ferritin; Langmuir–Blodgett films; Monolayers; Magnetic properties

1. Introduction

Natural ferritin is the iron-storage protein of animals, plants and bacteria. It is a roughly spherical protein about 12 nm in diameter composed of 24 subunits arranged around a 7.5 nm diameter iron ferrihydrite-like capable to accommodate up to 4500 iron atoms [1]. The ability to produce ordered arrays of protein cages is of considerable interest for magnetic recording purposes [2]. Thus, films of CoPt nanoparticles encapsulated inside apoferritin were prepared by spin coating or dip coating. These films exhibit large recording densities [3]. However, an elegant approach to arrange ferritin molecules in a more controlled manner is

the Langmuir–Blodgett (LB) technique [4]. This technique affords the preparation of well-organized multilayered films with a much better control of the orientation and placement of the molecules and thickness [5]. Our group successfully prepared magnetic LB films of ferritin by using the adsorption properties of a 1/6 mixed monolayer of dioctadecyldimethylammonium bromide (DODA) and methyl stearate (SME) [6]. Brewster angle microscopy (BAM) and AFM measurements revealed the heterogeneous distribution of ferritin at the air–water interface and transferred onto solid substrates respectively. In order to obtain a more homogeneous distribution and to increase the density of ferritin, that may be useful for magnetic recording applications, we have used a different surfactant mixture, a 1/4 eicosylamine ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{NH}_2$, EA)/SME mixed monolayer.

* Corresponding authors. Tel.: +34 963544419; fax: +34 963543273.
E-mail address: miguel.clemente@uv.es (M. Clemente-León).

53 2. Experimental

54 Non-saturated horse spleen ferritin containing 2200 iron
 55 atoms was obtained from Sigma–Aldrich and was exhaust-
 56 ively dialyzed against water using a Spectra/Por Float-A-
 57 Lyzer with a molecular weight cut-off (MWCO) of
 58 300 000 Da prior use. EA/SME mixtures in a 1:4 ratio were
 59 dissolved in CHCl_3 as spreading solution. An appropriate
 60 amount of this solution was carefully spread onto an aque-
 61 ous subphase with 0.01 mg/mL of ferritin at pH 5.7 and
 62 21 °C, and the spreading solvent was allowed to evaporate
 63 for 10 min prior to compression. The monolayer was com-
 64 pressed up to a surface pressure of 30 mN/m for transfer.
 65 Multilayer LB films were assembled to the substrates by
 66 the vertical lifting method. The equipment used for the
 67 measurements presented in this communication is
 68 described in a previous publication [6].

69 3. Results and discussion

70 A commercially available ferritin containing 2200 iron
 71 atoms has been used for all the experiments. In our previ-
 72 ous work we extended the method developed by Britt et al.
 73 to prepare Langmuir monolayers of ferritin at the water–
 74 air interface [7] for preparing LB films of four ferritin deriv-
 75 atives with a variable iron content [6]. This method is based
 76 on the adsorption of ferritin dissolved in the aqueous sub-
 77 phase, which is negatively charged at the pH of the water
 78 subphase (5.5), onto a positively charged monolayer. Britt
 79 et al. showed that a higher amount of ferritin is adsorbed
 80 using eicosylamine as a cationic surfactant instead of the
 81 DODA/SME mixed monolayer [7]. In view of those results
 82 we have tried to prepare LB films of ferritin using EA as a
 83 cationic surfactant with the aim of increasing the amount
 84 of ferritin incorporated within the films. Since transfer onto
 85 solid substrates was not possible using pure eicosylamine
 86 monolayers, we tried several EA/SME mixtures (EA/
 87 SME ratio of 1/1, 1/2 and 1/4). A successful deposition
 88 of the monolayers onto solid substrates by the vertical lift-
 89 ing method was achieved for the 1/4 mixture at constant
 90 surface pressure of 30 mN/m. Transfer ratios close to unity
 91 were obtained giving rise to Y-type and optically defect-
 92 free multilayer LB films.

93 Before the transfer process, the surface pressure–area
 94 (π – A) isotherms were recorded. Fig. 1 shows the isotherms
 95 corresponding to the mixed EA/SME films fabricated on a
 96 subphase in the absence (dashed line) and presence of fer-
 97 ritin (solid line). The area is expressed per surfactant mol-
 98 ecule. The presence of ferritin causes an area expansion at
 99 low surface pressure, although such an expansion does not
 100 correspond to the ferritin area ($d = 120 \text{ \AA}$, $A_{\text{ferritin}} \approx$
 101 $11\,300 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$) and thus, it is thought that ferritin
 102 molecules are located under the lipid matrix as observed
 103 for the DODA/SME mixed monolayer [6].

104 The mixed monolayers in both the absence and presence
 105 of ferritin in the subphase were observed directly by BAM
 106 at the air–water interface to obtain information about the

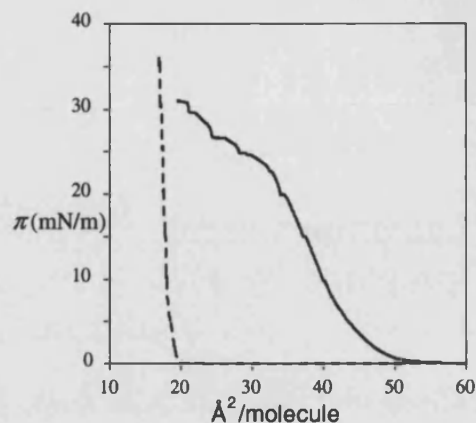


Fig. 1. π – A isotherms of different monolayers prepared at the air–water interface: EA/SME = 1:4 in absence of ferritin (dashed line) and in presence of ferritin, $[\text{ferritin}]_{\text{subphase}} = 0.01 \text{ mg/ml}$ (solid line).

morphological properties of the different films. BAM 107
 108 images of the 1/4 EA/SME mixture on pure water, obtained at different surface pressures are shown in 109
 110 Fig. 2a. Thus at a low surface pressure (π) of 0.1 mN/m, a coexistence of gas and liquid expanded phases is 111
 112 observed. Under further compression, when the surface pressure abruptly increases, i.e. around 1 mN/m, a homo- 113
 114 geneous monolayer is observed. Further increases of the surface pressure lead to an increase of the reflectivity over 115
 116 the entire surface and to the onset of small brighter points which could correspond to collapse. In the case of the 117
 118 mixed monolayer at the air–water interface with ferritin in the subphase, the morphological characteristics of the 119
 120 film (Fig. 2b) change drastically with respect to the same system in absence of ferritin. At the beginning of the 121
 122 compression process, small irregular domains with higher reflectivity are observed. Under compression, these 123
 124 domains tend to fuse but zones of lower reflectivity remain for all the surface pressures. Reflectivity of these two 125
 126 regions increases continuously under compression. These differences with respect to those recorded without ferritin 127
 128 in the subphase are indicative of the presence of the protein at the interface, probably attached under the lipid matrix. 129
 130 Although these molecules of protein do not seem to form a full monolayer under the mixed film, an increase of the 131
 132 homogeneity is observed with respect to the DODA/SME monolayer [6]. Ellipsometric angle measurements in the 133
 134 zones of different brightness of the mixed monolayer are in progress in order to study the distribution of the protein 135
 136 under the lipid matrix.

137 The infrared spectrum of the transferred film (29 mono-
 138 layers deposited on CaF_2) is shown in Fig. 3. It presents
 139 besides the bands at 2916, 2849 and 1456 cm^{-1} , assigned
 140 to the CH_2 stretching or scissoring vibrations of EA and
 141 SME alkyl chains, and the band at 1738 cm^{-1} , assigned
 142 to C=O vibration of SME, two strong bands associated
 143 with ferritin at 1653 and 1541 cm^{-1} . These two bands are
 144 assigned to the N–H and C=O structural units of the pro-

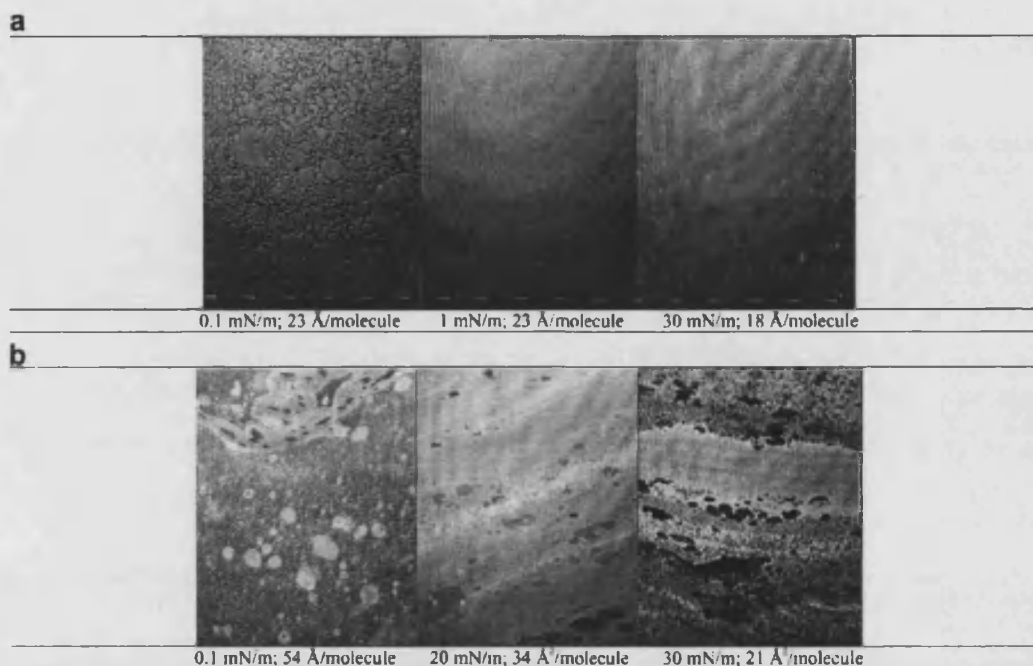


Fig. 2. BAM images of a mixed monolayer of EA/SME = 1:4 on pure water (a) and on a subphase containing ferritin ([ferritin] = 0.01 mg/ml) (b) at several surface pressures. The brightness of each image has been scaled to improve contrast. Width: 430 μm .

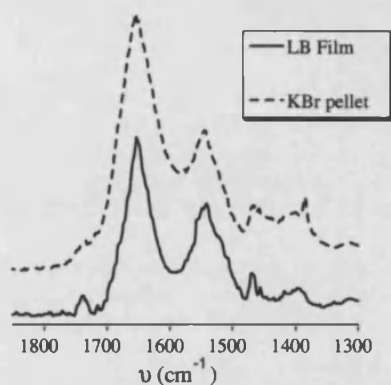


Fig. 3. Infrared spectra of ferritin in KBr pellet and of a LB film of ferritin of 29 monolayers on a CaF_2 substrate.

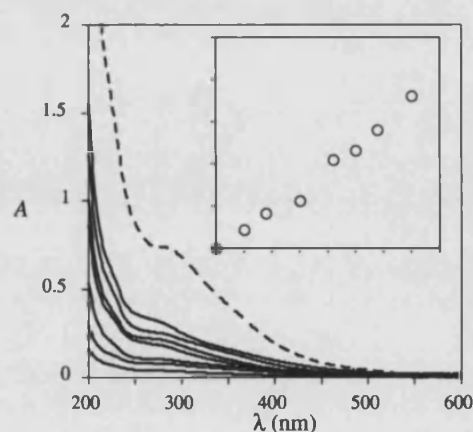


Fig. 4. UV-Vis spectra of LB films of ferritin with 5, 9, 15, 21, 25, 29 and 35 monolayers on a quartz substrate and of a solution of ferritin (dashed line). Inset: Absorbance values at 250 nm of these LB films vs. the number of monolayers.

145 tein together with the superposition of the $-\text{OH}$ bending
146 absorption on the band at 1653 cm^{-1} [8].

147 The UV-Vis absorption spectra of a LB film of ferritin
148 on quartz substrates shows the typical broad absorption
149 centered below 500 nm of the ferritin iron-core with a
150 shoulder around 280 nm, characteristic of the apoferritin
151 shell (Fig. 4). A linear dependence is found between the
152 absorbance at a given wavelength and the number of mon-
153 olayers. This indicates that the Langmuir film is transferred
154 in a regular manner after each dipping cycle. Assuming
155 that ferritin molecules are isotropically distributed within
156 the LB films, it is possible to estimate the number of mol-
157 ecules trapped within the LB films. From the absorbance

values at 250 nm, a surface concentration of $6.0 \pm 0.5 \times 10^{-13}$ mol/cm² per monolayer is calculated for the LB films with 25, 29 and 35 monolayers. This value is higher than that calculated for DODA/SME 1/6 LB films (4×10^{-13} mol/cm²) [6]. Therefore, these data indicate that the use of a EA/SME mixed monolayer produces an increase of the adsorbed ferritin within the LB films with respect to the DODA/SME mixed monolayer. On the other hand, a mean area per ferritin molecule of $28000 \pm 2000\text{ \AA}^2$ can be calculated from the inverse of the concentration per

168 monolayer. This value is higher than the area of the ferritin
 169 molecule ($d = 120 \text{ \AA}$, $A_{\text{ferritin}} \approx 11300 \text{ \AA}^2$). This indicates
 170 that a complete monolayer of ferritin has not been
 171 achieved. More measurements with other techniques such
 172 as TEM or AFM are in progress to study the arrangement
 173 of ferritin molecules in these LB films.

174 The iron oxohydroxide core of ferritin is antiferromagnetic
 175 below 140 K but possesses a net magnetic moment arising
 176 from uncompensated iron spins largely at the surface of the
 177 core. It has been shown that ferritin behaves as a super-
 178 paramagnet above 20 K [9–11]. The magnetic properties
 179 of a LB film of ferritin with 260 monolayers deposited onto
 180 a diamagnetic mylar substrate were measured. Tempera-
 181 ture dependence of the susceptibility of this LB film is very
 182 similar to powder measurements (Fig. 5a). The zero-field-
 183 cool (ZFC) curve presents a maximum of the susceptibility
 184 around 11 K and ZFC and field-cool (FC) curves are
 185 superimposed above 20 K (Fig. 5b). This proves clearly
 186 that ferritin molecules are present within the LB films. A

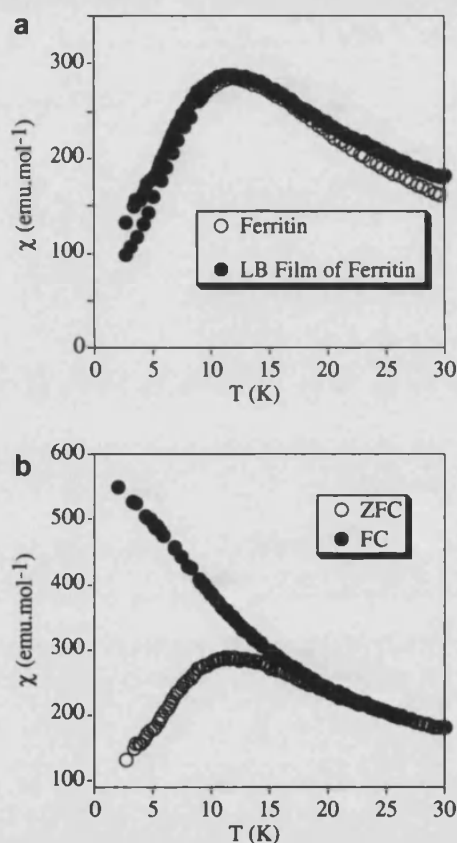


Fig. 5. (a) Thermal dependence of the ZFC susceptibility with an applied field of 50 G of the evaporated sample of ferritin (empty circles) and the LB film of ferritin (full circles) with 260 monolayers deposited on a mylar substrate. (b) Thermal dependence of the ZFC (empty circles) and FC (full circles) susceptibility with an applied field of 50 G of the LB film of ferritin with 260 monolayers deposited on a mylar substrate. The molar susceptibility of the LB film is obtained by normalization to that of the evaporated sample.

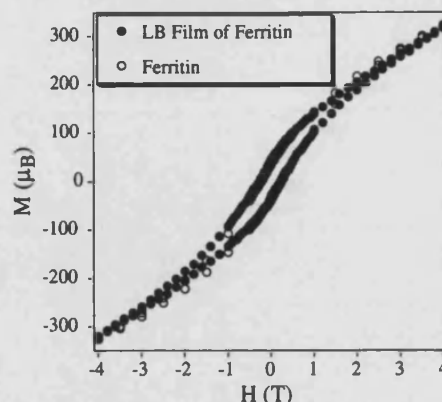


Fig. 6. Hysteresis loop of magnetisation of the evaporated sample of ferritin and the LB film of ferritin with 260 monolayers deposited on a mylar substrate at 2 K. The magnetisation of the LB film was normalized to that of the evaporated sample.

187 marked hysteresis loop of magnetisation is obtained with
 188 a coercive field of 2400 G (Fig. 6). The shape of the hysteresis
 189 loop of magnetisation is again very similar to that of
 190 powder measurements. This is an expected result since
 191 the magnetic properties of this molecule have a molecular
 192 origin and the magnetic isolation provided by the diamag-
 193 netic apoferritin shell prevents any magnetic interaction
 194 between ferritin molecules.

4. Conclusions

195
 196 In this communication we have reported the preparation
 197 of Langmuir monolayers and LB films of ferritin using a
 198 mixed matrix containing EA and SME. These LB films
 199 show magnetic memory. The main interest of the LB
 200 method is that it permits the preparation of thin films with
 201 magnetic memory in a more controlled manner than with
 202 other techniques. In this work we have optimized the con-
 203 ditions to obtain LB films of ferritin with a more homoge-
 204 neous distribution of ferritin, as shown by preliminary
 205 BAM measurements at the water–air interface, and with
 206 a higher density of the protein, as deduced from UV–Vis
 207 data. This may be useful for magnetic recording applica-
 208 tions. The next step will be the use of other ferritin deriva-
 209 tives in which the antiferromagnetic iron oxohydroxide core
 210 of natural ferritin has been replaced by other nanoparticles
 211 of magnets with higher T_c (metal nanoparticles).

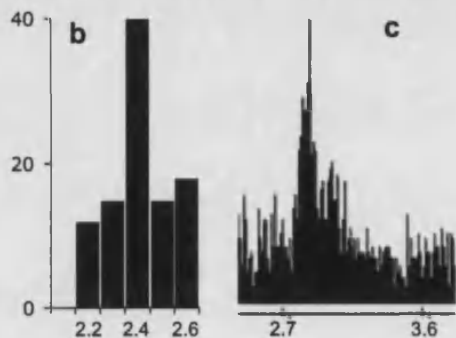
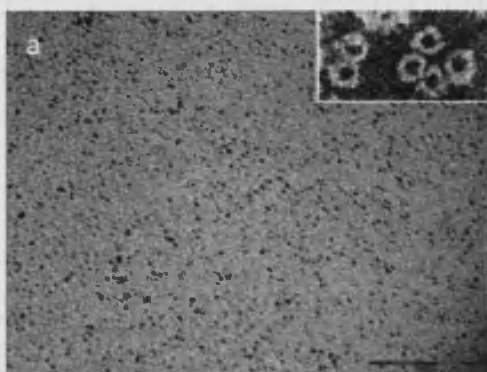
Acknowledgements

212
 213 Financial support from the European Union (MERC-
 214 CT-2004-508033 and MAGMANet network of excellence),
 215 the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia (projects
 216 MAT2004-3849, BQU2002-01091, CTQ2004-03246,
 217 CTQ2005-07906 and CTQ2005-09023) and Generalitat
 218 Valenciana is gratefully acknowledged. M.C.-L. and N.G.
 219 thank the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia for
 220 a research contract (programa Ramón y Cajal).

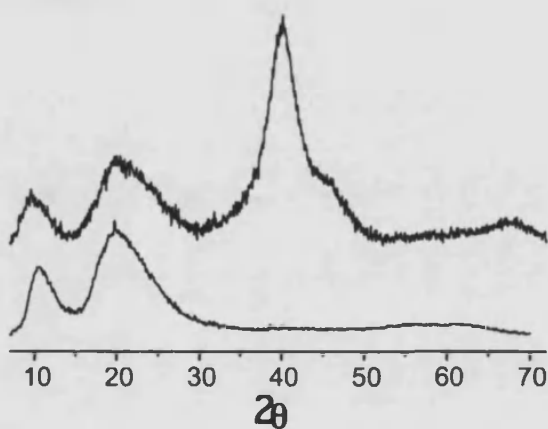
21 References

- 22 [1] P.M. Harrison, S.C. Andrews, P.J. Artymuik, G.C. Ford, J.R. Guest,
23 J. Hirzmann, D.M. Lawson, J.C. Livingstone, J.M.A. Smith, A.
24 Treffery, S.J. Yewdall, *Adv. Inorg. Chem.* 36 (1991) 449.
- 25 [2] M.T. Klem, M. Young, T. Douglas, *Mater. Today* 8 (2005) 28.
- 26 [3] J. Hoinville, A. Bewick, D. Gleeson, R. Jones, O. Kasyutich, E.
27 Mayes, A. Nartowski, B. Warne, J. Wiggins, K. Wong, *J. Appl. Phys.*
28 93 (2003) 7187.
- 29 [4] A. Ulman, *Introduction to Ultrathin Organic Films*, first ed.,
30 Academic Press, Boston, 1991, p. 442.
- 31 [5] D.R. Talham, *Chem. Rev.* 104 (2004) 5479.
- [6] M. Clemente-León, E. Coronado, A. Soriano-Portillo, E. Colacio,
J.M. Domínguez-Vera, N. Gálvez, R. Madueño, M.T. Martín-
Romero, *Langmuir* 22 (2006) 6993.
- [7] D.W. Britt, D. Möbius, V. Hlady, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000)
4594.
- [8] W. Chua-Anusorn, J. Webb, *J. Inorg. Biochem.* 79 (2000) 303.
- [9] C. Gilles, P. Bonville, K.K. Wong, S. Mann, *Eur. Phys. J. B* 17 (2000)
417.
- [10] S.H. Kilcoyne, R. Cywinski, *J. Magn. Magn. Mater.* 140–144 (1995)
1466.
- [11] F. Luis, E. del Barco, J.M. Hernández, E. Remiro, J. Bartolomé, J.
Tejada, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 11837.

232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244



95 **Figure 1.** (a) TEM image of Pd nanoparticles. Scale bar is 20 nm. Inset: negatively stained (uranyl acetate) TEM image, showing the electron-transparent protein shell. (b) size histogram. (c) EDS spectrum.



100 **Figure 2.** Powder XRD of the Pd nanoparticles (up) and apoferritin (down).

The magnetic properties of powdered samples of the Pd-apoferritin nanoparticles are reported in Figures 3 and 4.¹³ Marked hysteresis loops with coercivity are observed from 2 to 300 K, indicating a permanent magnetism even at room temperature. The magnetization vs. H curves above 100 K show a sharp increase at low fields and a tendency to saturation at high fields, which is more pronounced at the higher temperatures (200 and 300 K). In this

range these curves do not appreciably change with temperature (Figure 3). At low temperatures (below 100 K) the magnetization is far from saturation, and the curves show a significant temperature dependence (Figure 4). Thus, in the 2-100 K range the maximum values of magnetization decrease by 1 order of magnitude when the temperature increases. These results are indicative of the coexistence of blocked ferromagnetic entities, which dominate the high temperature region, with superparamagnetic particles and paramagnetic atoms, which dominate the low temperature behaviour.

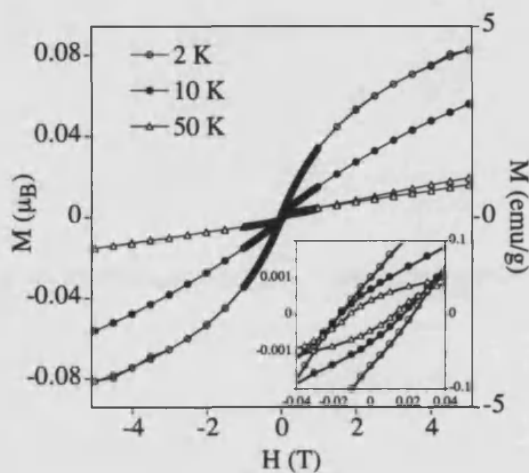
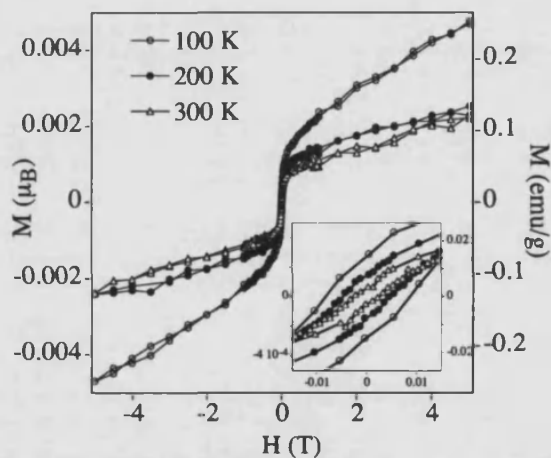


Figure 3. Hysteresis loop of magnetisation of the Pd nanoparticles at 100, 200 and 300 K.



125 **Figure 4.** Hysteresis loop of magnetisation of the Pd nanoparticles at 2, 10 and 50 K.

7.- Clemente-León. M., Coronado. E., Soriano-Portillo. A., Gálvez. N., Domínguez-Vera. J. M,
"Permanent magnetism in apoferritin-encapsulated Pd nanoparticles "
J.Mater.Chem in press.

-
- 10 T. Ueno, M. Suzuki, T. Goto, T. Matsumoto, K. Nagayama, Y. Watanabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2527.
- 11 N. Galvez, P. Sanchez, J. M. Domínguez-Vera, *Dalton Trans.* **2005**, 2492.
- 250 12 N. Gálvez, P. Sánchez, J. M. Domínguez-Vera, A. Soriano-Portillo, M. Clemente-León, E. Coronado, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2757.
- 255 13 The samples used for transmission electronic microscopy (TEM) study were prepared by diluting the dialyzed solutions of Pd-apoferritin with milli-Q water and then placing a drop onto a carbon-coated Cu grid and drying it in a glove box. The average particle sizes and the standard deviations were estimated from TEM image analysis of 100 particles. Electron micrographs were taken with a Philips CM-20 HR analytical electron microscope operating at 200 keV. The nanoparticles were characterized by powder X-ray diffraction (XRD) with a Bruker D8 ADVANCE diffractometer using CuK α radiation. Magnetic susceptibility measurements were performed on evaporated samples using a magnetometer (Quantum Design MPMS-XL-5) equipped with a SQUID sensor. The diamagnetism from the folder was corrected by measuring the empty folder at the same conditions (magnetic field and temperature) used for the measurement of the Pd nanoparticles. Diamagnetism from apoferritin was also corrected. The molecular weight used for magnetic calculations was that obtained from the sum of the apoferritin molecular weight (475000 g/mol) plus the atomic weight of 500 Pd.
- 260 14 X-ray Powder Diffraction File JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA) 46-1043 for Pd fcc and 46-1211 for PdO.
- 265 15 M. E. McHenry, S. A. Majetich, J. O. Artman, M. DeGraef, S. W. Staley, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 11358.
- 270
- 275

Permanent magnetism in apoferritin-encapsulated Pd nanoparticles

Miguel Clemente-León,^a Eugenio Coronado,^{*a} Alejandra Soriano-Portillo,^a Natividad Gálvez^{*b} and José M. Domínguez-Vera^b

Receipt/Acceptance Data [DO NOT ALTER/DELETE THIS TEXT]

Publication data [DO NOT ALTER/DELETE THIS TEXT]

DOI: 10.1039/b000000x [DO NOT ALTER/DELETE THIS TEXT]

Pd nanoparticles have been prepared within the apoferritin cavity. X-ray powder diffraction, transmission electronic microscopy and magnetization measurements have been used for characterizing the nanoparticles. The nanoparticles exhibit permanent magnetism at room temperature.

The onset of ferromagnetism in normally non magnetic materials like Pd and late 4d transition metals is attracting great attention both from the theoretical and experimental points of view. Pd is a very special case as it lies close to a ferromagnetic instability. Thus, although a free atom has a [Kr] 4d¹⁰ configuration and is non magnetic, in bulk (fcc structure) its electronic structure is such that the density of states, $N(E)$, just below the Fermi level, E_F , shows a sharp peak with $N(E_F) = 1.23$ states eV⁻¹spin⁻¹atom⁻¹. As a result this metal is close to fulfilling the Stoner criterion for ferromagnetism, $|N(E_F)I| > 1$ (I stands for the exchange integral, typically 0.71 eV for Pd). Still, bulk Pd only shows enhanced Pauli paramagnetism, but not ferromagnetism. In order to observe ferromagnetism $N(E_F)$ has to be increased.

One possible approach to increase $N(E_F)$ is that of preparing Pd nanostructures (ultrathin films or nanoparticles) since in these low dimensional systems confinement, noncubic local field symmetry and surface-induced anisotropy effects are enhanced.² In 1997, T. Taniyama et al. found experimental evidence for a magnetic moment in gas-evaporated Pd nanoparticles with average radius below 7 nm.³ A more complete study was carried out by these authors in 2003 in which surface ferromagnetism was experimentally observed and attributed to the (100) facets of the particle.⁴ The Curie temperature of these nanoparticles was higher than 400 K. More recently A. Herando, R. Litrán et al. found hysteresis loops at room temperature on alkyl ammonium protected⁵ and thiol capped⁶ Pd nanoparticles in a size range between 1.2 and 2.4 nm.⁷ The origin of this magnetic behaviour was explained on the basis of two different mechanisms: (i) When the nanoparticle is a pure metallic Pd cluster without covalent Pd-S bonds at the surface or without oxide passivation layer, a ferromagnetism occurs that can be attributed to the increase in the density of states near the Fermi level; (ii) When a depletion shell structure is formed (with Pd-S or Pd-O chemical bonds at the surface of the nanoparticle), an increase in the 4d density of holes induced by bonding and a localization of the magnetic moment at

these Pd sites occurs, leading to a highly anisotropic permanent magnetism in the sample.⁷

As these magnetic phenomena are quite new and controversial and very few examples are known, it can be of interest to study the magnetic properties of Pd nanoparticles synthesized by other methods. One possible molecular approach of obtaining well-insulated metallic nanoparticles is that of using the apoferritin molecule as a nanoreactor.⁸ Apoferritin consists of a spherical protein shell composed of 24 subunits surrounding an aqueous cavity with a diameter of about 8 nm.⁹ The high stoichiometry binding of some metal ions to the inner cavity wall of apoferritin⁸ and the capacity of these bonded metal ions to be reduced by the appropriate chemical reagent gives rise to the nucleation of zero-valent metallic nanoparticles. This method has been used very recently for the preparation of Pd,¹⁰ Cu¹¹ and superparamagnetic Ni and Co nanoparticles.¹² In the case of the apoferritin-encapsulated Pd nanoparticles no magnetic properties were measured. In this communication we report a complete structural and magnetic characterization of apoferritin encapsulated Pd nanoparticles.

Apoferritin (Sigma-Aldrich, 5mg/ml) was incubated with 500 equivalents of K₂PdCl₄ for 1h at room temperature and then NaBH₄ (20 equivalents) was added. The resulting black solution was exhaustively dialyzed against water at 4°C, chromatographed (Sephadex G-25) and then, the apoferritin-containing fractions isolated. Two representative TEM images are shown in Figure 1.¹³ Discrete electron-dense cores, which are generally spherical in shape are clearly observed. The mean diameter was statistically measured to be 2.4±1 nm by sampling 100 particles. Energy dispersive spectroscopy (EDS) confirmed that the particles contained Pd (Figure 1c). Pd was not detected outside the particles. TEM images of samples negatively stained with uranyl acetate (to visualize the protein shell) confirmed that the particles were actually produced within the apoferritin interior (Figure 1a). The presence of the apoferritin coat prevents irreversible aggregation of the metal particles and their subsequent precipitation.

XRD pattern of the Pd nanoparticle powder (Figure 2) shows three broad peaks centered around $2\theta = 40, 46$ (shoulder) and 68° ,¹³ corresponding to the fcc Pd (100), (200) and (220) reflections, respectively.¹⁴ Likewise, a set of broad peaks ($2\theta = 10^\circ$ and 20°) attributable to apoferritin is also noticeable. No peak that could be associated to PdO was observed. A particle mean diameter of 2.4 ± 0.3 nm was calculated from the 100, 200 and 220 reflections using the Scherrer formula. This value is in good agreement with that measured by TEM.

^a ICMol Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, Polígono de la Coma, s/n, 46980 Paterna Spain. Fax: : (+34)963543273; Tel: (+34)963544415; E-mail: eugenio.coronado@uv.es

^b Dpto. Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain. Fax: (+34)958248526; E-mail: ngalvez@ugr.es

† Electronic Supplementary Information (ESI) available: See <http://dx.doi.org/10.1039/b000000x>

The temperature dependence of the coercive fields shows a decrease of the coercive field (H_c) with T from 197 G at 2 K down to 26 G at 300 K. At 350 K the coercivity vanishes. Thus, 350 K should rather correspond to a blocking temperature, T_b . A linear dependence of H_c with $T^{1/2}$ is found. This agrees with the expected behaviour below T_b for superparamagnetic nanoparticles. In this case the temperature dependence of coercivity obeys the equation $H_c = H_{ci} [1 - (T/T_b)^{1/2}]$, where H_c is the coercive field and H_{ci} the zero temperature coercivity.¹⁵ From the fitting to this equation a T_b value of 353 K is obtained which is in very good agreement with the experimental value. By using the relationship $T_b = k \langle V \rangle / 30 k_B$, where k_B is the Boltzmann constant, $\langle V \rangle$ the particle average volume ($8.10 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$ for a diameter of 2.5 nm), the effective anisotropy k of the Pd particles is estimated to be $k = 1.5 \cdot 10^7 \text{ Jm}^{-3}$, which is of the same order of magnitude to that obtained for surfactant protected Pd nanoparticles.⁵

Another parameter of interest is the permanent magnetic moment of the nanoparticles. This value can be roughly estimated assuming that it is uniformly distributed over all the particles and over all the Pd atoms of each particle. A value close to 10^{-3} Bohr magnetons per Pd is obtained from saturation of magnetization at 300 K. Such a low value seems to indicate that only a small fraction of atoms exhibit permanent magnetic moment and ferromagnetism.

Temperature dependence of the DC magnetic susceptibility (χ) of the nanoparticles shows a clear dependence with the temperature, exhibiting a continuous increase upon cooling down. This behaviour is different from those observed for Pd bulk metal and for the alkyl ammonium-protected 2 nm nanoparticles formed by pure metallic Pd clusters, which exhibit almost constant χ values (see complementary information). It constitutes an additional support of the presence of superparamagnetic and paramagnetic contributions to the magnetism of our sample.

All the above results are a clear evidence of permanent magnetism in the Pd-apoferritin nanoparticles. Since, ferromagnetism in Pd nanoparticles is a new and rare phenomenon not yet well understood, it can be of interest to compare our results with those recently reported by T. Taniyama, T. Shinohara et al.⁴ and by A. Hernando, R. Litrán et al.^{5,6,7} The main difference between our results and the previous reports deals with the temperature dependence of the hysteresis loops. Thus, in contrast to what has been observed in the Pd-apoferritin nanoparticles, the hysteresis loops of most of the Pd nanoparticles already reported do not appreciably change with temperature. An exception to this rule has been observed in the 2 nm Pd nanoparticles surrounded by an oxide passivation layer at the surface. In this particular case the $M(H)$ values increase by 1 order of magnitude upon cooling down from 300 to 5 K.⁷ This variation is similar to that of the Pd-apoferritin nanoparticles. Another similarity concerns the value of the permanent magnetic moment which in both cases is close to 10^{-3} Bohr magnetons per Pd at room temperature, increasing to 10^{-2} at low temperatures.

These observations suggest that the Pd nanoparticles encapsulated by the apoferritin are surrounded by a small Pd-oxide shell around the metallic Pd core. Thus, although XRD data indicate that the nanoparticles are formed mostly by fcc Pd, the presence of the passivation shell cannot be excluded since there are no protecting groups around the nanoparticles. In fact, the size of the Pd nanoparticles (2.4 nm) is much smaller than that of the apoferritin cavity (8 nm). Moreover, the contrasted TEM images showed

centered metal core with respect to the apoferritin shell. Therefore, most of Pd atoms should be inside the cavity in contact with solvent water molecules rather than the apoferritin wall. A deeper study with other techniques (XPS, XANES and EXAFS) is in progress in order to understand the degree of oxidation and coordination of the Pd surface atoms.

According to the size and structural features of these nanoparticles, the mechanism proposed to account for the permanent magnetism in the Pd nanoparticles covered by an oxide layer should be still valid.⁷ At low temperatures the moments are fixed thanks to an increase in the $4d$ density of holes localized by O bonded atoms, whereas at high temperatures the effects increasing the density of states near the Fermi level become more important and accounts for the ferromagnetism observed at room temperature.

In conclusion, we have shown that Pd nanoparticles containing ca. 500 atoms (2.4 nm size) encapsulated within the apoferritin cavity show permanent magnetism up to room temperature. The magnetic behaviour of these nanoparticles suggests a coexistence of blocked ferromagnetic entities with superparamagnetic particles and paramagnetic atoms. The Pd-apoferritin system constitutes one of few examples reported in the literature presenting such an interesting and recently discovered behaviour for Pd nanoparticles. The flexibility of this molecular method to prepare well-insulated Pd nanoparticles of variable size and composition could afford the opportunity to study the variables that affect this not-completely-understood phenomenon. In fact, preliminary results indicate that Pd nanoparticles containing 250 and 1000 atoms inside the apoferritin cavity present a paramagnetic behaviour, while smaller Pd nanoparticles with 100 atoms present hysteresis loops up to 100 K.

Acknowledgements

Financial support from the EU (MAGMANet NoE), the Spanish MEC (Projects MAT2004-3849 and CTQ2005-07906) and the Generalitat Valenciana are gratefully acknowledged.

Notes and references

- H. Chen, N. E. Bremer, J. Callaway, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 1443 and references therein.
- (a) M. J. Zhu, D. M. Bylander, L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 2874; (b) O. Eriksson, R. C. Alberts, A. M. Boring, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 1350; (c) S. Blügel, *Europhys. Lett.* **1992**, *18*, 257.
- T. Taniyama, E. Ohta, T. Sato, *Europhys. Lett.* **1997**, *38*, 195.
- T. Shinohara, T. Sato, T. Taniyama, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 197201.
- B. Sampedro, P. Crespo, A. Hernando, R. Litrán, J. C. Sánchez-López, C. López-Cartes, A. Fernández, J. Ramírez, J. González-Calbet, M. Vallet, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 23203.
- A. Hernando, B. Sampedro, R. Litrán, T. C. Rojas, J. C. Sánchez-López, A. Fernández, *Nanotechnology* **2006**, *16*, 1449.
- R. Litrán, B. Sampedro, T. C. Rojas, M. Multigner, J. C. Sánchez-López, P. Crespo, C. López-Cartes, M. A. García, A. Hernando, A. Fernández, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 054404.
- S. Pead, E. Durrant, B. Webb, C. Larsen, D. Heaton, J. Johnson and G. D. Watt, *J. Inorg. Biochem.*, **1995**, *59*, 15.
- (a) P. M. Harrison, P. Arosio, *Biochim. Biophys. Acta*, **1996**, *1275*, 161; (b) P. M. Proulx-Curry, N. D. Chaspeen, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, *144*, 347.

