



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**MODULACIÓN DEL COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO Y ELECTRÓNICO  
DE NUEVOS COMPUESTOS DE Fe(II)  
POR MEDIO DE LA MODIFICACIÓN DE SU AMBIENTE QUÍMICO**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. NORMA ANGÉLICA ORTEGA VILLAR



TUTOR: DR. RAFAEL MORENO ESPARZA

2006



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la  
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el  
contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Norma A. Ortega

Villar

FECHA: 09/06/06

FIRMA: [Firma manuscrita]

*A mis papás, Lourdes Villar y Luis Ortega,  
con inagotables amor y admiración*

## **Agradecimientos**

Al Dr. Rafael Moreno Esparza, por su asesoría, dirección, apoyo y cariño constantes durante el desarrollo de este trabajo. *Muchas Gracias.*

Al Profr. Dr. José Antonio Real Cabezos y su grupo de investigación, por su generosa colaboración y asesoría para consolidación de este trabajo. Por su apoyo y disposición durante la realización de la estancia doctoral en el Instituto de Ciencia Molecular en la Universidad de Valencia, en Valencia, España.

Al Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar, por su generosa y valiosa colaboración en la realización de todos los estudios en disolución presentados en este trabajo. Por su compromiso en la consolidación del mismo, así como en la redacción de la segunda publicación. *Gracias.*

Al Dr. Armando Marín Becerra, por su constante asesoría y apoyo técnicos durante la fase de síntesis de este trabajo.

A la Dra. Amber L. Thompson, por los estudios de difracción de Rayos-X a diferentes temperaturas.

A la Profra. Dra. Carmen Muñoz, Dr. Luis A. Ortiz Frade, Dr. Marcos Flores Álamo y el Dr. José Guadalupe Alvarado por la recolección de los datos de Rayos-X de los compuestos presentados en este trabajo.

A la M. en C. Rosa Isela del Villar por los estudios de RMN a temperatura variable.

A los miembros del Jurado, por sus valiosas observaciones y comentarios sobre el texto de esta tesis.

Al CONACYT, por la beca otorgada durante los estudios de maestría y doctorado.

A la Universidad de Valencia, por la beca otorgada para la realización de una estancia doctoral en el Instituto de Ciencia Molecular de la Universidad de Valencia, España.

Al Dpto. de Química Inorgánica y Nuclear de la Facultad de Química, de la UNAM.

A la UNAM.

Este trabajo se desarrolló en el Laboratorio 100 de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM y en el Instituto de Ciencia Molecular de la Universidad de Valencia.

## JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE

Dra. Lena Ruiz Azuara

PRIMER VOCAL

Dr. Hugo Torrens Miquel

SEGUNDO VOCAL

Dra. Laura María Gasque Silva

TERCER VOCAL

Dr. Felipe González Bravo

SECRETARIO

Dra. Ma. Graciela Yasmi Reyes y Ortega

PRIMER SUPLENTE

Dr. Armando Marín Becerra

SEGUNDO SUPLENTE

Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde

Asesor



---

Dr. Rafael Moreno Esparza

Sustentante



---

Q. Norma Angélica Ortega Villar

<b>Resumen / Abstract</b>	<b>I</b>
<b>Símbolos, abreviaturas y términos</b>	<b>V</b>
<b>Índice</b>	<b>VII</b>

**Índice:**

Introducción.....	1
-------------------	---

**Antecedentes Generales**

Correlaciones estructura-comportamiento magnético en compuestos de coordinación de Fe(II).....	6
--	---

A.G.1. Antecedentes históricos. En busca de campos de energía que favorezcan la <i>transición de espín (SCO)</i> .....	6
--	---

A.G.2. Caracterización cinética en los sistemas <i>SCO</i> . El fenómeno <i>LIESST</i> .....	16
--	----

A.G.3. Un paso más: el <i>intercambio magnético (Magnetic Exchange, ME)</i> .....	27
---	----

A.G.4. Sistemas muy <i>cooperativos</i> .....	30
---	----

A.G. Bibliografía.....	38
------------------------	----

**CAPÍTULO I**

**Compuestos de coordinación mononucleares de Fe(II)**

I.1. Antecedentes.....	46
------------------------	----

I.1.1. Sistemas mononucleares de Fe(II) y ligantes N <sub>6</sub> o N <sub>5</sub> .....	46
--	----

I.1.2. Análogos enzimáticos.....	50
----------------------------------	----

I.2. Hipótesis y Objetivos.....	52
---------------------------------	----

I.3. Síntesis.....	54
--------------------	----

I.4 Resultados y Discusión.....	55
---------------------------------	----

I.4.1. Espectroscopía IR, espectrometría de masas <i>FAB</i> <sup>+</sup> .....	55
---	----

I.4.2. Estructura cristalina y molecular.....	59
---	----

I.4.3. Magnetismo.....	65
------------------------	----

I.4.4. Parámetros estructurales y respuesta magnética en estado cristalino.....	68
---	----

I.4.5. Estudios en disolución.....	70
------------------------------------	----

I.4.5.1. Espectro de Absorción Electrónica.....	70
---	----

I.4.5.2. Electroquímica.....	74
------------------------------	----

<b>I.5. Conclusiones</b> .....	84
<b>I.6. Bibliografía</b> .....	86
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>Compuestos de coordinación dinucleares de Fe(II)</b>	
<b>II.1. Antecedentes</b> .....	89
II.1.1. Compuestos dinucleares y polinucleares de Fe(II) con transición de espín.....	89
II.1.1.1. Coexistencia <i>SCO-Intercambio Magnético</i> .....	89
II.1.1.2. Caracterización de la meseta en transición de espín en dos etapas ( <i>TSSCO</i> ).....	94
II.1.1.3. Naturaleza cooperativa de las transiciones en sistemas <i>TSSCO</i> .....	97
II.1.1.4. El “desorden” cristalino y el <i>SCO</i> .....	98
II.1.2. Arquitecturas moleculares, los cimientos.....	98
II.1.2.1. Los ligantes “puente”.....	98
II.1.2.1.1. <i>Ligantes puente cianuro <math>[-CN]^-</math> y cianometalato <math>[(-NC)-M-(CN)]_n</math></i> .....	99
II.1.2.1.2 <i>El ligante puente dicianamida (dca) <math>[NC-N-CN]</math></i> .....	102
II.1.3. Alambres moleculares.....	106
<b>II.2. Hipótesis y Objetivos</b> .....	112
<b>II.3. Síntesis</b> .....	113
<b>II.4. Resultados y Discusión</b>	
II.4.1. Espectroscopía IR, espectrometría de masas <i>FAB<sup>+</sup></i> .....	114
II.4.2. Propiedades magnéticas en estado sólido.....	117
II.4.3. Estructura cristalina y molecular.....	120
II.4.3.1. Estructura molecular y cristalina de <i>Dic(1)</i> .....	128
II.4.3.2. Estructura cristalina y molecular de <i>Dic(2)</i> .....	129
II.4.4. Parámetros estructurales y la respuesta magnética en estado cristalino.....	136
II.4.4.1. La cooperatividad y los sistemas <i>SCO</i> .....	136
II.4.4.2. Modelación del comportamiento magnético de <i>Dic(2)</i> .....	138
II.4.4.3. El “desorden” cristalino y el <i>SCO</i> .....	140
II.4.5. Estudios en disolución.....	141

II.4.5.1. Propiedades magnéticas de los compuestos con dicianamida.....	141
II.4.5.2. Espectros de Absorción Electrónica y Electroquímica.....	143
<b>II.5. Conclusiones.....</b>	<b>153</b>
<b>II.6. Bibliografía.....</b>	<b>155</b>
<b>CAPÍTULO III</b>	
<b>III. Conclusiones Generales y Perspectivas.....</b>	<b>160</b>
<b>CAPÍTULO IV</b>	
<b>Parte Experimental.....</b>	<b>164</b>
<b>IV.1. Reactivos.....</b>	<b>164</b>
IV.1.1. Sustancias sólidas.....	164
IV.1.2. Sustancias líquidas.....	165
<b>IV.2. Condiciones experimentales, equipos y métodos.....</b>	<b>166</b>
IV.2.1. Estudios en estado sólido.....	166
IV.2.2. Estudios en disolución.....	166
IV.2.3. Difracción R-X de monocristales.....	167
<b>IV.2. Bibliografía.....</b>	<b>170</b>
<b>APÉNDICES</b>	
<b>Apéndice A.1. La teoría del equilibrio de Espín.....</b>	<b>172</b>
A.1.1. Los cimientos teóricos de los edificios experimentales.....	172
A.1.2. Teoría del Campo Cristalino.....	173
A.1.3. Aspectos termodinámicos.....	178
A.1.3.1 Transiciones de espín térmicamente inducidas.....	178
A.1.3.2. Entropía en las transiciones de espín.....	180
A.1.3.3. Efectos cooperativos, interacciones intermoleculares.....	181
A.1.3.4. Bibliografía.....	184
<b>Apéndice A.2 Índices de Configuración para Compuestos Octaédricos.....</b>	<b>185</b>
<b>Apéndice A.3.....</b>	<b>CD</b>
<b>Apéndice A.4. Artículo</b>	

## Resumen

En el contexto de la investigación sobre sistemas conformados por compuestos de hierro de los cuales se modulen sus propiedades magnéticas y/o electrónicas, en este trabajo se presentan los resultados del diseño, obtención, estudios en fase sólido-cristalino y en disolución de nuevos compuestos octaédricos mononucleares de Fe(II)  $[\text{Fe}(\text{X})(\text{bztpen})]\text{PF}_6$  y compuestos dinucleares puenteados  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-X})(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3$  en los que *bztpen* es el ligante pentadentado N-bencil,N,N',N'-tris-(2-metilpiridil)etilendiamina,  $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\Gamma$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NCO}^-$  y  $\text{N}(\text{CN})_2^-$  (*dca*) y  $\mu\text{-X}^- = \text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ .

La caracterización espectroscópica, análisis elemental y resolución de la estructura cristalina corroboran la obtención de los compuestos con la formulación descrita. El análisis de las estructuras moleculares de todos los compuestos, resalta la influencia de  $\text{X}^-$  o  $\mu\text{-X}^-$  en el centro octaédrico  $[\text{Fe-L}]_{\text{Oh}}$ . Esto se demostró con los valores de la distancia promedio  $[\text{Fe-L}]_{\text{promedio}}$  y del ángulo de distorsión trigonal  $\Phi$ . Se establecieron correlaciones entre los datos estructurales y los de respuesta magnética en estado sólido, de tal forma que los sistemas paramagnéticos donde el Fe(II) se encuentra en alto espín ( $S = 2$ ) y con un ambiente octaédrico de mayor distorsión tienen un ligante  $\text{X}^-$  de campo débil (halogenuros,  $\text{NCS}^-$  y  $\text{NCO}^-$ ), en tanto mientras que los compuestos diamagnéticos con el Fe(II) en bajo espín ( $S = 0$ ) con un ligante  $\text{X}^-$  de campo fuerte son los compuestos que presentan mayor simetría (compuestos con cianuro y *dca*). Los estudios en disolución de Voltametría Cíclica, permiten proponer dos parámetros para determinar la estabilidad de los compuestos: con respecto al disolvente, porcentaje de disociación,  $\% \alpha$  y con respecto a la estabilidad relativa del par  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ , la diferencia de potencial,  $\Delta E^{1/2}$ . El compuesto  $[(\text{Fe}(\text{CN})(\text{bztpen}))]\text{PF}_6$  de mayor simetría, es también el más estable bajo el criterio del  $\% \alpha$ , no así bajo el criterio respecto a la oxidación. En tanto que el compuesto  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3$  es estable bajo ambos criterios.

En contraste con su precursor monometálico diamagnético, los compuestos dinucleares con dicianamida, de fórmula  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3 n\text{H}_2\text{O}$  con  $n=1$  *Dic(1)*,  $n=0$  *Dic(2)* son sistemas paramagnéticos. En estado sólido-cristalino, el compuesto hidratado *Dic(1)* muestra un comportamiento paramagnético en el intervalo de temperatura comprendido

\* Compuesto ya reportado

entre 4K y 400 K (estudios en SQUID) y al aplicar presión hidrostática desarrolla una transición de espín incompleta y abrupta. Por su parte, el derivado anhidro *Dic(2)* desarrolla una transición de espín térmica gradual en dos etapas. Éstas abarcan aproximadamente 100 K, con temperaturas críticas en aproximadamente 340 K y 160 K, con una meseta de 80 K separando ambas etapas. La estructura cristalina de *Dic(2)* fue estudiada a 7 temperaturas diferentes a lo largo del intervalo de temperatura (5-400 K) para describir los cambios estructurales asociados a la transición. De estos estudios se observa la influencia del desorden (desde el punto de vista cristalográfico) de los contraiones  $\text{PF}_6^-$  así como el orden-desorden del puente dicianamida sobre esta transición en dos etapas. En disolución ambos compuestos despliegan una transición de espín suave en una etapa.

Finalmente, los estudios de voltametría cíclica muestran que los complejos dinucleares de *dca* y cianuro presentan comunicación electrónica entre los centros de Fe(II) vía el puente, lo cual permite que estos sistemas sean considerados como precursores potenciales de sistemas tipo alambre molecular.

## Abstract

In the context of the research about iron compounds whose magnetic or electronic properties can be modulated, in this work are presented the results of design, synthesis, solid crystalline phase studies and solution studies of new octahedral mononuclear compounds of Fe(II)  $[\text{Fe}(\text{X})(\text{bztpen})]\text{PF}_6$  and dinuclear bridged compounds  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-X})(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3$  where *bztpen* is the pentadentate ligand N-benzyl,N,N',N'-tris-(2-methylpyridyl)ethylenediamine,  $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NCO}^-$  y  $\text{N}(\text{CN})_2^-$  (*dca*) and  $\mu\text{-X}^- = \text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ .

Spectroscopic characterization, elemental analysis and crystalline structure corroborate that all the obtained compounds has the formulation shown above. The molecular structural analysis, evidences the influence of  $\text{X}^-$  or  $\mu\text{-X}^-$  on the octahedral center  $[\text{Fe-L}]_{\text{Oh}}$ . This is verified with the values of the average distance  $[\text{Fe-L}]_{\text{av}}$  and the trigonal distortion angle  $\Phi$  determinations. Correlation between structural data and magnetic response on solid state were found. In such a way that paramagnetic systems where Fe(II) is in high spin ( $S = 2$ ) and with octahedral environment with a strong distortion, have a weak field  $\text{X}^-$  ligand (halides and  $\text{NCS}^-$  and  $\text{NCO}^-$ ), while diamagnetic compounds, with low spin Fe(II) ( $S = 0$ ) with a strong field  $\text{X}^-$  ligand are the compounds with more symmetry (compounds with cyanide and dicyanamide). Cyclic voltammetry solution studies, allow proposing two parameters to determine the stability of each compound toward the solvent, being these, the dissociation percent  $\% \alpha$  and the relative stability of pair  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ . In this way, the more symmetric compound  $[(\text{Fe}(\text{CN})(\text{bztpen}))]\text{PF}_6$ , is the most stable considering its dissociation percent but not towards the oxidation process. Compound  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3$  is the most stable on both criteria.

In contrast with their monometallic diamagnetic precursor, dinuclear compounds with dicyanamide, with general formula  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3 n\text{H}_2\text{O}$ , with  $n=1$  *Dic(1)*,  $n=0$  *Dic(2)* are paramagnetic systems. In solid state, hydrated compound *Dic(1)* shows a paramagnetic behavior along the temperature range of 4K and 400 K (SQUID determinations) and with the application of hydrostatic pressure this compound displays an incomplete and abrupt spin transition. Anhydrous derivative *Dic(2)* shows a thermal and gradual spin transition of two steps. Those steps are approximately 100 K wide, with critical temperatures

---

\* Compounds already reported

of 340 K and 160 K, with a plateau of 80 K between the steps. The crystal structure of *Dic(2)* has been determined approximately every 50 K between 400 K and 90 K to describe the structural changes associated with the spin transition. Order-disorder transitions occur in the dicyanamide bridge and the  $\text{PF}_6^-$  anions simultaneously, with the SCO behaviour suggesting that these transitions may trigger the two-step character. In solution, *Dic(1)* and *Dic(2)* display very similar continuous spin conversions.

Voltammetry studies of dinuclear system shows that *dca* and cyanide compounds are typical of dimeric systems with electronic coupling of the metals through the bridge ligand. This fact make feasible for those systems to be considered molecular-wire precursors.

**Símbolos, abreviaturas y términos:**

$E^{1/2}$ : Potencial de media onda / V

*EPR: Electronic Paramagnetic Resonance*, Resonancia Paramagnética Electrónica / G

*EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure*,

Absorción Extendida de Rayos-X de Estructura Fina

*HS: High Spin*, Alto espín

*IR: Infra-Rojo* /  $\text{cm}^{-1}$

*LD-LISC: Ligand-Driven Light-Induced Spin Change*,

Cambio de Espín Inducido por Luz y Dirigido por Ligante

*LIESST: Light-Induced Excited-Spin-State Trapping*

Captura del Estado Excitado de Espín Inducido por Luz

*LS: Low Spin*, Bajo espín

*LMCT: Ligand Metal Charge Transfer*, Transferencia de Carga Ligante-Metal

*MLCT: Metal Ligand Charge Transfer*, Transferencia de Carga Metal-Ligante

*MB: Magnetones de Bohr*

*MS-FAB: Mass Spectra-Fast Atom Bombardment*,

Espectro de Masas por Bombardeo de Átomos Rápidos /  $m/z$

*NMR: Nuclear Magnetic Resonance*, Resonancia Magnética Nuclear / ppm

*SCO: Spin-Crossover*, Entrecruzamiento de Espín, Equilibrio de Espín

*SQUID: Superconducting Quantum Interference Device*

Dispositivo de Interferencia por Superconducción Cuántica

*ST: Spin Transition*, Transición de espín

$T_c$ ,  $T_{1/2}$ : Temperatura crítica, Temperatura de transición / K

*TSSCO: Two Step Spin Transition*, Transición de espín en dos etapas

*UV-Vis: UltraVioleta-Visible* / nm

*XPS: X-ray, Photoelectron Spectroscopy*, Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X.

$\gamma_{HS}$ ,  $\%HS$ : Fracción de alto espín, Por ciento de Alto Espín

$\mu_{eff}$ : Momento magnético efectivo

$\chi_M$ : Susceptibilidad magnética molar /  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$

**Sustancias más mencionadas**

$\text{CN}^-$ : anión cianuro

$\text{NCO}^-$ : anión isocianato

$\text{NCS}^-$ : anión isotiocianato

$\text{NCSe}^-$ : anión isoselenocianato

$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ : anión dicianoargentato

*bpy*: bipyrimidina

$\text{Br}^-$ : anión bromuro

*bt*: bitiazolina

*bztpen*: N-bencil, N,N',N'- tris(2-metilpiridil)-etilendiamina

$\text{Cl}^-$ : anión cloruro

$\Gamma$ : anión yoduro

$\text{N}(\text{CN})_2^-$ : anión dicianamida

*phen*: 1, 10 - fenantrolina

*pic*: cloruro de picolilo

*pz*: pirazol

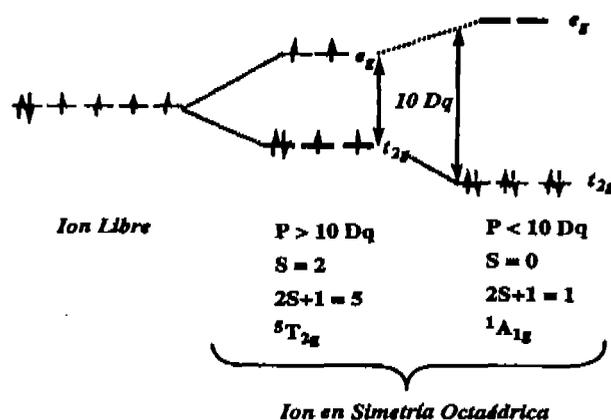
*R-trz*: R-triazol

*R-tz*: R-tetrazol

# *Introducción*

## Introducción

Este es un trabajo de investigación en el campo de la Química Inorgánica. Los resultados del mismo se enmarcan dentro del área de la Química de Coordinación, y, más específicamente dentro de la Química Molecular de sistemas cuyas propiedades fisicoquímicas de respuesta magnética o electrónica son controladas por medio de la modificación de su estructura molecular, área que ha tenido un desarrollo significativo en los últimos 10 años. En esta tesis se presentan los resultados de la investigación sobre un sistema constituido por compuestos mononucleares y dinucleares cuya estructura base consta del catión Fe(II) coordinado a un ligante orgánico quelatante tipo N<sub>5</sub>: N-bencil, N,N',N'-tris(2-metilpiridil)-etilendiamina conocido como *bztpen*, generando el catión [Fe(X)(*bztpen*)]<sup>n+</sup> cuyo sexto sitio de coordinación se encuentra ocupado por un ligante aniónico monodentado (X) en los compuestos mononucleares y por uno bidentado en los compuestos dinucleares, consiguiéndose así que en cada compuesto, X sea lo único distinto y por tanto, el responsable de las diferencias en las propiedades estructurales y termodinámicas, en particular en las propiedades de estado y en los coeficientes de respuesta de los mismos. Todos los compuestos fueron caracterizados en estado sólido-cristalino y en disolución, tomando como fundamento la Teoría de Campo Cristalino (TCC) se desarrolló la discusión e interpretación de sus propiedades en los términos que la Teoría define para el ion Fe(II),



es decir con base en los modelos de los estados energéticos que para este ion se predicen y que se encuentran descritos en el esquema mostrado dos líneas arriba.<sup>†</sup>

<sup>†</sup> La base conceptual de este modelo puede consultarse en el Apéndice A.1. donde se describen las Bases Teóricas de la Transición de Espín

En relación a su contenido, esta Tesis se ha estructurado en 5 partes:

La primera, se denomina *Antecedentes Generales*, en la que se presenta una revisión histórica de los compuestos de coordinación de hierro(II) [Fe(II)] y sus propiedades magnéticas. En este texto se describe cómo el Fe(II), coordinado a moléculas orgánicas adecuadas (ligantes) generan diferentes sistemas con diversas propiedades magnéticas, las cuales abarcan todos los tipos de comportamiento abordados por la magnetoquímica: compuestos paramagnéticos, compuestos diamagnéticos y compuestos con *transición (o equilibrio) de espín* inducida por temperatura, presión o luz. En esta revisión, se resaltan además cuáles son las características estructurales, moleculares y de red, de los sistemas que manifiestan esa fascinante transición, las clasificaciones que se han propuesto para la misma, cómo han evolucionado los modelos que la describen y la trascendencia de dicho fenómeno en la investigación de máquinas, sensores o interruptores moleculares, con propiedades magnéticas o electrónicas controlables.

La segunda parte se intitula Capítulo I, en el cual se describen los compuestos mononucleares octaédricos obtenidos de estructura general: [Fe(X)(bztpen)]PF<sub>6</sub>, donde X<sup>§</sup> = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, <sup>-</sup>NCO, <sup>-</sup>NCS, <sup>-</sup>CN, N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> (dicianamida, *dic*), los cuales constituyen una clase de sistemas que han sido abordado por otros autores, desde el punto de vista de la bioinorgánica enzimática. De estos compuestos se detalla tanto su obtención como su caracterización molecular en estado sólido por métodos espectroscópicos, espectrométricos y de difracción de Rayos X. Además, se analiza la respuesta magnética de los compuestos en estado sólido y se establecen las correlaciones de este coeficiente con los parámetros cristalográficos que definen la simetría del campo octaédrico del centro metálico en cada uno de ellos, a saber la distancia promedio de enlace [Fe-L]<sub>prom</sub> y el grado de distorsión del octaedro Φ,\*\* encontrando resultados coherentes con lo predicho en la serie espectroquímica y la TCC. Por otro lado, se estudian las propiedades electrónicas de los compuestos en disolución. Por medio de los estudios UltraVioleta-Visible, se confirma la permanencia de la entidad catiónica en disolución y se determinan las transiciones electrónicas presentes en éstas, lográndose determinar el grado de interacción metal-ligante, así como las características (tanto energéticas como de simetría) del campo octaédrico del Fe(II) por medio de la

<sup>§</sup> Las estructuras de los compuestos con cloruro y bromuro ya están reportadas.

\*\* La definición de este parámetro se proporciona en el Capítulo I

transición *d-d* identificada para los sistemas que son paramagnéticos en disolución. Finalmente, con estudios de Voltametría Cíclica se definen y establecen dos criterios para evaluar la estabilidad relativa de los compuestos en disolución. Con el primer criterio (*% dis*), se cuantifica el grado de sustitución que puede experimentar cada compuesto en la posición del ligante monodentado por una molécula de disolvente. El segundo criterio ( $\Delta E_{1/2}$ ), con base en el análisis de los potenciales óxido-reducción correspondientes, determina qué tan susceptible es el catión de Fe(II) a la oxidación y qué tan favorecida se encuentra la generación del catión correspondiente de Fe(III). Basándonos en estos dos criterios se propone una nueva metodología para evaluar la estabilidad en disolución de este sistema así como para ofrecer especies que puedan funcionar como modelos de catalizadores biológicos.

La tercera parte, designado como Capítulo II, detalla la obtención y caracterización estructural, magnética y electrónica de compuestos dinucleares de fórmula general  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-X})(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3$ , donde  $\mu\text{-X}$  es el ligante puente =  $[\text{CN}^-]$ ,  $[\text{N}(\text{CN})_2^-]$  (*dic*) y  $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$  tanto en estado sólido-cristal como en disolución. En tanto que los compuestos con  $[\text{CN}^-]$  y con  $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$  son diamagnéticos, los derivados obtenidos con dicianamida, uno anhidro y otro con una molécula de agua, presentaron equilibrio de espín. El compuesto anhidro despliega en estado sólido una transición de espín en dos etapas (*TSSCO*). Por lo tanto, se hace una descripción detallada de la celda cristalina a 7 diferentes temperaturas dentro del intervalo estudiado (4 K- 400 K) analizando los cambios en el campo cristalino de cada centro de Fe(II) y los cambios moleculares en la celda a lo largo de la transición. El otro compuesto de *dca*, (monohidratado) presenta una transición incompleta ligeramente cooperativa. De este compuesto se presenta la evolución de su transición realizando los cambios en las medidas a 3 diferentes presiones hidrostáticas. Cuando estos compuestos se encuentran en disolución el comportamiento magnético de éstos también deviene en una transición de espín pero esta vez de carácter suave. En todos los casos donde se presenta transición de espín térmica se determinaron los parámetros termodinámicos de la misma.

En la última sección de la tercera parte se presentan los resultados del estudio de Voltametría Cíclica de todos los compuestos dinucleares, con los cuales se determinó en qué sistema se verifican fenómenos electroquímicos simultáneos que podrían atribuirse a comunicación interelectrónica entre los centros metálicos vía los ligantes puente en las unidades dinucleares. En los casos en los que se evidenció esta intercomunicación se calculó

la constante de comproporción ( $K_c$ ) con la cual fue posible evaluar qué sistema es un buen candidato a constituir un precursor de los conocidos como alambres moleculares.

En la cuarta parte, titulada Capítulo III, se presentan las conclusiones generales y las perspectivas que sobre los resultados presentados se pueden proponer.

En la quinta parte, llamada Capítulo IV, se detallan las condiciones experimentales, las sustancias y los equipos en los que se desarrollaron las síntesis, los experimentos de caracterización, las determinaciones magnéticas y las electroquímicas.

Finalmente, en la sección de los Apéndices puede consultarse un texto (A.1) sobre los fundamentos teóricos que describen el campo octaédrico en el ion Fe(II) y la transición de espín en los compuestos de coordinación de Fe(II), este texto tiene por objeto presentar las bases conceptuales de la TCC y de la Transición de Espín en compuestos de Fe(II), así como la nomenclatura y terminología que es empleada en esta área de trabajo. En el siguiente Apéndice (A.2) se detalla la forma de clasificar los isómeros geométricos de los compuestos descritos en esta tesis. El tercer Apéndice (A.3) se encuentra en un CD e incluye los datos cristalográficos emanados de los archivos CIF de todas las estructuras cristalinas informadas. En el último Apéndice se presenta la publicación emanada de esta Tesis, donde se reportan los resultados de los sistemas con transición de espín obtenidos durante la evolución del trabajo de la presente tesis.

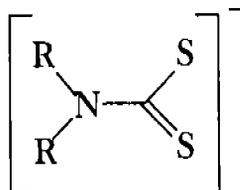
Con lo anterior, se pretende que esta Tesis Doctoral constituya una contribución dentro del área de la Química de Coordinación y de Materiales, informando los resultados de nuevos compuestos de Fe(II), cuyas propiedades en estado sólido y en disolución, pueden ser aprovechadas, en el caso de los compuestos mononucleares, en la investigación sobre bioinorgánica y en investigaciones sobre criterios de evaluación de la estabilidad de estos sistemas en disolución. En el caso del sistema de compuestos dinucleares, los resultados se ubican en el campo de las investigaciones sobre magnetos moleculares de respuesta magnética controlada y en las investigaciones desarrolladas sobre compuestos con potencial respuesta electrónica controlada.

# *Antecedentes Generales*

## Antecedentes Generales

### Correlaciones estructura-comportamiento magnético en compuestos de coordinación de Fe(II)

**A.G.1. Antecedentes históricos. En busca de campos de energía que favorezcan la transición de espín (SCO).** En los primeros estudios de compuestos con hierro desde el punto de vista de la Química de Coordinación y de la Fisicoquímica se informa la síntesis de un número importante de compuestos de Fe(III) con el ligante donador por azufre, ditiocarbamato ( $dtc^-$ ) (esquema A.G.1) preparados por Delpine en 1908,<sup>1</sup> la cual desencadenó una serie de publicaciones durante el periodo comprendido entre 1931 y 1937 desarrolladas por Cambi y colaboradores.<sup>2</sup> Los nuevos compuestos, N,N'-sustituídos de los compuestos férricos  $[Fe(dtc)_3]$  publicados en ese lapso constituyen en esencia los primeros sistemas de química de coordinación estudiados desde el punto de vista estructural y magnético que presentan un comportamiento peculiar, es decir, que tienen un momento magnético dependiente de la temperatura.



Esquema A.G.1. Anión ditiocarbamato ( $dtc^-$ )

Cambi y colaboradores sugieren la existencia de isómeros en equilibrio, dependientes de la temperatura de estudio y del tipo de sustituyente. Con base en las medidas de susceptibilidad magnética molar ( $\chi_M$ ) esos compuestos presentan variaciones en el momento magnético efectivo ( $\mu_{eff}$ ) entre 2.08 MB a 80 K y 4.83 MB a 400 K. El análisis estructural de esta familia de compuestos se realizó 40 años más tarde, y al incluir los estudios de EPR de Hall y Hendrickson,<sup>3</sup> se encontró que la especie central se encuentra constituida por moléculas neutras cuyo cromóforo  $[FeS_6]$  define un prisma trigonal distorsionado (figura A.G.1).<sup>4</sup>

Veinte años más tarde, ya consolidadas muchas de las teorías sobre el enlace en los compuestos de coordinación, Martin y White completan la caracterización del comportamiento magnético “anómalo” de los compuestos  $[Fe(R-dtc)_3]$ .<sup>5</sup> En este mismo periodo Stoufer, Busch y Hadley<sup>6</sup> demuestran la existencia de un equilibrio entre los estados

$^2E_g$  y  $^4T_{2g}$  en el compuesto de yoduro de bis(2,6-aldehidrazona-piridina) de cobalto (II), cuyo ligante se muestra en el esquema A.G.2, en el cual se observa que el  $\mu_{eff}$  varía de 1.9 MB (80 K) a 3.7 MB (337 K).

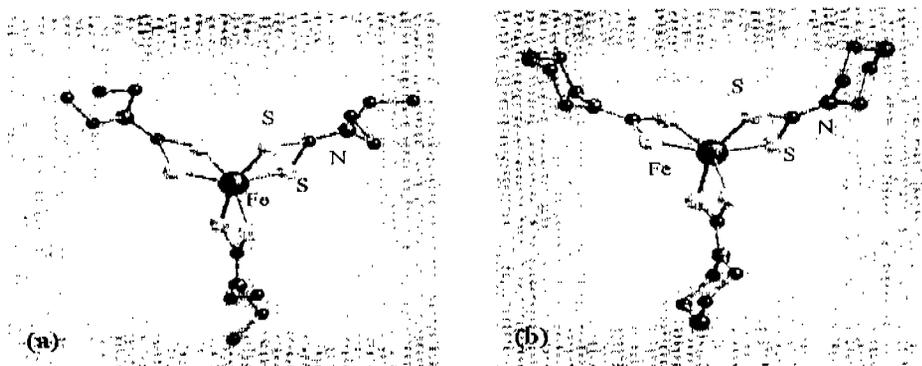
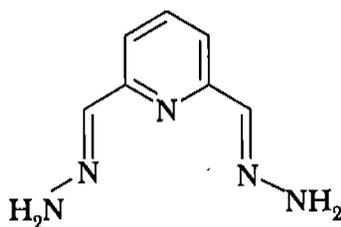


Figura A.G.1. Estructura de los compuestos  $[Fe(S_2CNC_4H_{10})_3]$  (a) y  $[Fe(S_2CNC_4H_8O)_3] \cdot CHCl_3$  (b)

Posteriormente, Stoufer y colaboradores completan el estudio anterior con otros compuestos de Co(II) que presentan equilibrio entre los estados de espín alto y los de espín bajo.<sup>7</sup>

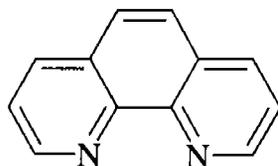


Esquema A.G.2. 2,6-aldehidrazona-piridina

El compendio de estos trabajos proporcionó los fundamentos teóricos de lo que se conoce como *equilibrio/transición de espín* (SCO, *spin-crossover*), prácticamente en los mismos términos que se han mantenido hasta nuestros días.<sup>8</sup>

En forma paralela, se sintetizaron los primeros compuestos de Fe(II) con propiedades magnéticas de equilibrio de espín. Baker y Bobonich<sup>9</sup> sintetizaron entre 1963 y 1964 por primera vez el sistema  $[Fe(X)_2(phen)_2]$  donde *phen* = fenantrolina (esquema A.G.3) y X =  $\bar{NCS}$ ,  $\bar{NCSe}$ ,  $\bar{CN}$ , del cual la transición de espín de los derivados con  $\bar{NCS}$  y  $\bar{NCSe}$  ha sido una de las más estudiadas durante el periodo de la década de los 70 a los 90. En estos casos el estudio de cambio abrupto (discontinuo) (figura A.G.2) del momento magnético efectivo (~5 MB a temperatura ambiente a ~1.5 MB a temperaturas bajas) dio lugar al

planteamiento de nuevos conceptos respecto al mecanismo de la transición de espín, en particular, el concepto de *cooperatividad*\*.<sup>10</sup>



Esquema A.G.3. 1,10 - fenantrolina (*phen*)

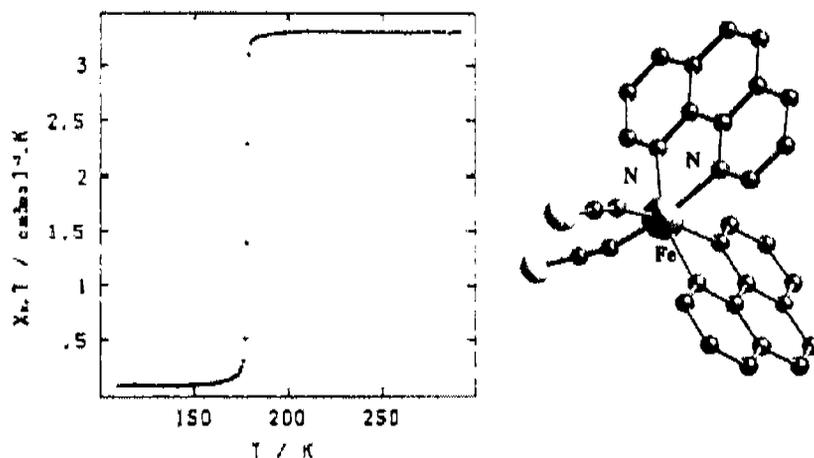
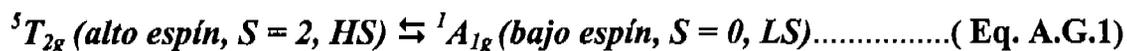


Figura A.G.2. Transición de espín térmica y estructura molecular de  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$

La caracterización magnética de los sistemas  $[\text{Fe}(\text{X})_2(\text{phen})_2]$  donde  $\text{X} = \text{NCS}$ ,  $\text{NCSe}$  se ha ido completando durante los años posteriores y hasta nuestros días. Específicamente, el equilibrio:<sup>11</sup>



en este compuesto, que es el característico de las transiciones de espín de los compuestos de  $\text{Fe}(\text{II})^\dagger$ , se ha analizado mediante espectroscopía Mössbauer, donde se identifican de una manera inequívoca los dos estados de espín del  $\text{Fe}(\text{II})$  (figura A.G.3), infrarroja, UV-Visible, calorimetría, difracción de Rayos X en polvo, absorción de Rayos X (XANES, y EXAFS, resonancia magnética nuclear y espectroscopía XPS.

\* Transición de espín favorecida por las interacciones intermoleculares presentes en la red del compuesto estudiado.

† Revisar Apéndice A.1

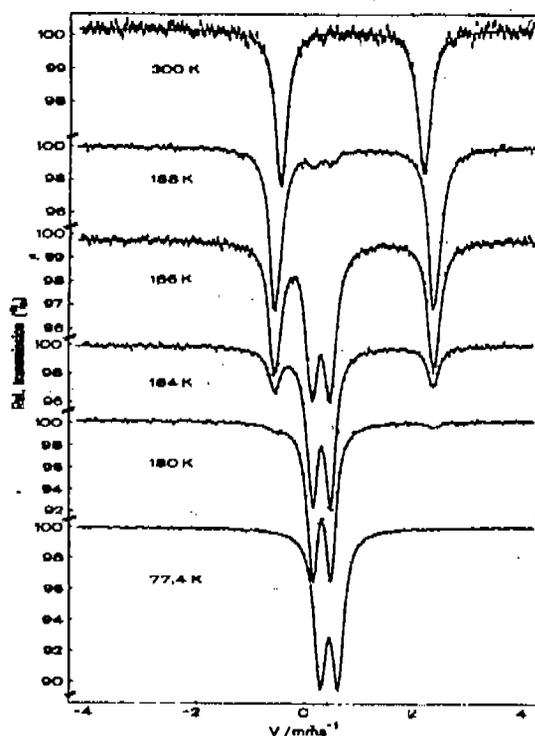
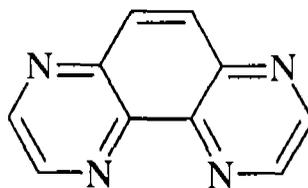


Figura A.G.3. Espectro Mössbauer del compuesto  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$

Particularmente, se ha hecho hincapié en el estudio minucioso de los cambios cristalográficos presentados en cada transición<sup>12</sup> (de alto a bajo espín: acortamiento de las distancias Fe-L de  $\sim 0.2 \text{ \AA}$  y aumento en la simetría del octaedro definido en el centro metálico con la consecuente notable variación de sus ángulos hacia los respectivos valores de  $90^\circ$  y  $180^\circ$ ). Adicionalmente, se estudió el efecto de la presión sobre las propiedades magnéticas,<sup>13</sup> la fotoinducción,<sup>14</sup> así como un análisis que completa la caracterización de la transición de fase desde el punto de vista cristalográfico por medio de microscopía electrónica.<sup>15</sup>

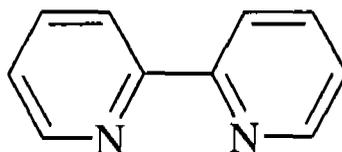
De manera paralela, se buscó utilizar análogos a la fenantrolina (sistemas con anillos aromáticos sustituidos con heteroátomos) coordinados a Fe(II) para investigar el potencial de estos compuestos como sistemas con transición de spin, uno de esos ligantes es el 1,4,5,8-tetraazafenantreno (*tap*) (esquema A.G.4), del que en 1994 se presenta la síntesis y caracterización estructural y magnética de sus compuestos  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{tap})_2] \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$   $n = 1,$

$\frac{1}{2}$ :<sup>16</sup>

Esquema A.G.4: 1,4,5,8,-tetraazafenantreno (*tap*)

Ambos compuestos presentan entrecruzamiento de espín en el intervalo de 110 K a 280 K. Con base en el equilibrio Eq. A.G.1 los autores calculan la constante de equilibrio de la transición y con ella sus parámetros termodinámicos.

Poco después de que Baker y Bobonich publicaron sus datos sobre el derivado de *phen*, Köning y Madeja reproducen los mismos resultados y publican el estudio sobre un compuesto análogo con 2,2'-bipiridina<sup>17</sup> (*bipy*) (esquema A.G.5).

Esquema A.G.5. 2,2'-bipiridina (*bipy* o *bpy*)

A partir de ese momento, se hicieron estudios de compuestos de Fe(II) con derivados de 2,2'-bipiridina cuyos diferentes sustituyentes o grupos R confieren a los compuestos propiedades magnéticas y electrónicas variadas e interesantes. Particularmente los derivados 2,2'-bipiridínicos comunicados por una cadena alifática sirven como puente entre dos centros metálicos y permiten la comunicación electrónica entre ellos emulando un alambre molecular\*.<sup>18</sup> Por otro lado Boillot, Delhaes, Létard, Kahn y colaboradores presentan trabajos que discuten acerca de la elaboración de películas moleculares con propiedades *SCO* y propiedades *LIESST* (Captura del Estado Excitado de Espín Inducido por Luz, *LIESST* por sus siglas en inglés)\*\* construidas por medio de la técnica Langmuir-Blodgett con compuestos tipo  $[\text{Fe}(\text{R-}bipy)_n](\text{NCS})_2$ .<sup>19</sup> En colaboración con Zarembowitch y Prunet, Boillot estudiaron sistemas con grupos de estireno que condensados con la bipiridina, permiten la modulación del equilibrio de espín si se provoca en ellos cambios conformacionales aprovechando la fotosensibilidad del estireno.<sup>20</sup> Otros dos sistemas interesantes de Fe(II) derivados de la *bipy*,

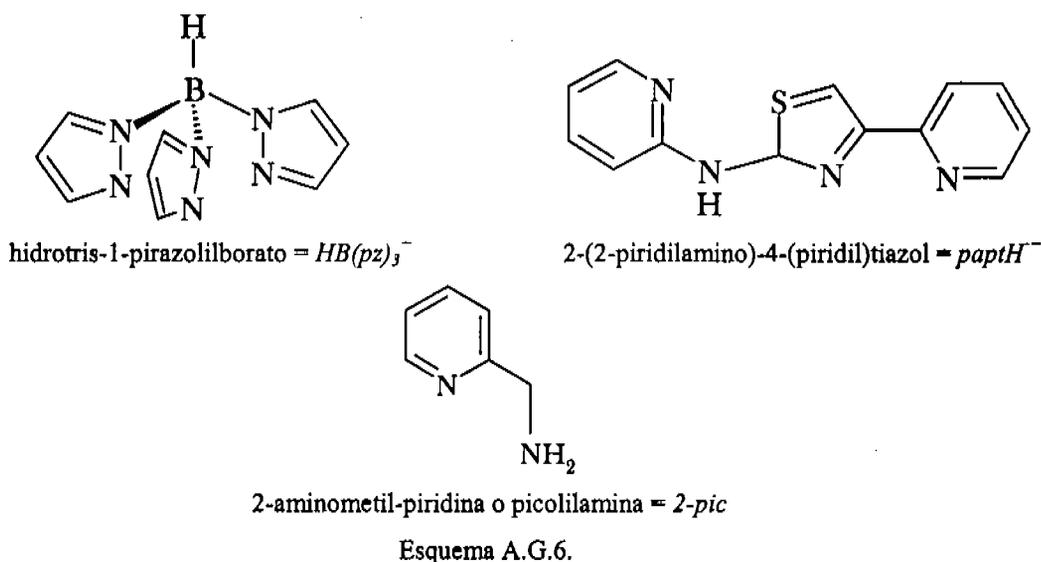
\* Revisar Capítulo II.1.3

\*\* Revisar en la presente sección más adelante

los encontramos en el polímero de estructura básica dinuclear:  $[\text{Fe}_2(\text{imid})(\text{bipy})_4]_n$  donde *imid* = imidazol, el cual, durante la medición de la susceptibilidad magnética molar ( $\chi_M/\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ) en función de la temperatura despliega dos transiciones de fase cristalinas acompañadas de una histéresis de  $\sim 5$  K a lo largo de la transición magnética, que va de  $\chi_M T$  de  $2.8 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  (130 K) a  $3.3 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  (150 K). Los autores caracterizan dichas transiciones por medio de un estudio detallado de espectroscopía Mössbauer.<sup>21</sup> El segundo sistema es un material supramolecular con varios grupos H-*bipy* que presenta fuertes apilamientos entre sus grupos aromáticos y que además tiene propiedades ópticas no-lineales.<sup>22</sup>

Merecen también ser considerados como precursores de los materiales de Fe(II) con transición de espín, los sistemas bis(hidrotris-1-pirazolilborato)hierro(II),  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  de Jesson, Trofimenko y Eaton,<sup>23</sup> el bis[2-(2-piridilamino)-4-(2-piridil)tiazol]hierro (II),  $[\text{Fe}(\text{paptH})_2]$  de Sylva y Goodwin<sup>24</sup> y el sistema tris(2-aminoetil-piridina)hierro (II)  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{+2}$  de Renovitch y Baker<sup>25</sup> (en el esquema A.G.6 se presentan los ligantes correspondientes).

Los pirazolboratos, constituyen una amplia gama de compuestos con nuevas propiedades de equilibrio de espín, por ejemplo, en 1995 se publica un trabajo acerca de la influencia en la respuesta magnética de los sustituyentes diferentes a uno o dos pirazoles<sup>26</sup> del borato, así, el  $[\text{Fe}\{\text{B}(\text{pz})_4\}_2]$  y el  $[\text{Fe}\{\text{PhB}(\text{pz})_3\}_2]$  son diamagnéticos en tanto que el  $[\text{Fe}\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}_2]$  es un sistema paramagnético, y por otro lado el  $[\text{Fe}\{\text{HB}(\text{pz})_2\}(\text{dmpz})_2]$  y el  $[\text{Fe}\{\text{HB}(\text{pz})(\text{dmpz})_2\}_2]$ , son sistemas que presentan un incipiente entrecruzamiento de espín.



Otro interesante sistema reportado en 1997 por el entonces pionero grupo de Real<sup>27</sup> es el conformado por compuestos producto de combinar las propiedades de ligantes que coordinados al Fe(II) habían demostrado ser generadoras de sistemas con entrecruzamiento de espín y el grupo borato disustituido. Con esta filosofía se obtuvieron sistemas de estructura general  $[\text{Fe}\{\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2\}_2\text{L}]$  donde  $\text{L} = \text{phen}$  o  $\text{bipy}$ , estos compuestos son compuestos cuya dependencia de la  $\chi_{\text{M}}T$  con la temperatura despliega una transición abrupta (figura A.G.4) entre los valores de  $\chi_{\text{M}}T = 3.5 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  (en 200 K) hasta muy cercanos a  $\chi_{\text{M}}T = 0$  (en 100 K) en ambos compuestos. En informes de este sistema, se presentan además los cambios provocados por la transición en los parámetros cristalinos de los dos compuestos:<sup>27b</sup> a saber, la variación de las distancias promedio metal-ligante ( $\Delta[\text{Fe-L}]_{\text{prom}} \sim 0.15 \text{ \AA}$ ) y el rearrreglo del octaedro verificado en la variación del ángulo de distorsión trigonal  $\Phi$ , de  $5.3^\circ$  a  $3.2^\circ$ . Finalmente, empleando el modelo Slichter y Drickamer<sup>†</sup>, se ajustan los parámetros termodinámicos y de cooperatividad ( $\Gamma$ ) para ambos compuestos. Extendiendo esta misma idea, el grupo de Berrettoni, reporta los efectos del 3-trifluorometil-R-sustituido acerca del estado de espín de compuestos pirazolilboratos.<sup>28</sup>

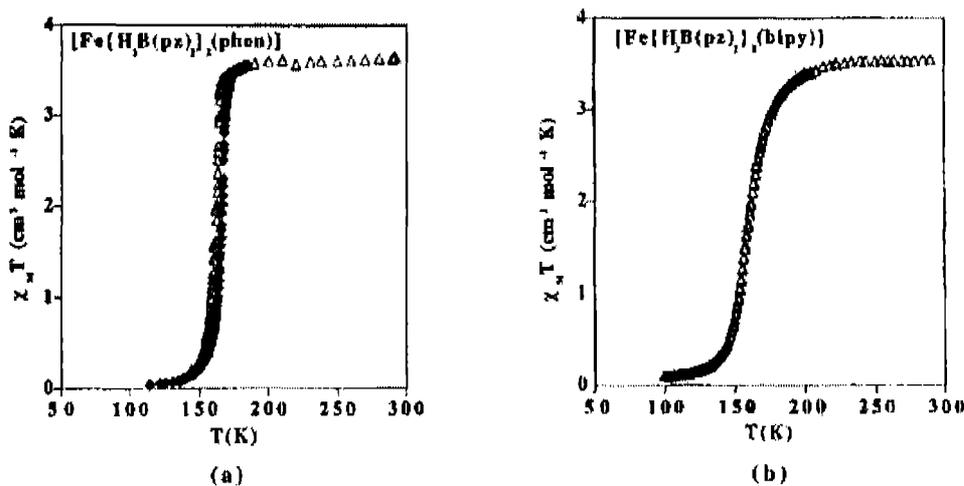


Figura A.G.4 :  $\chi_{\text{M}}T$  vs  $T$  de compuestos de Fe(II) de pirazolilboratos con diaminas

Motivados por las propiedades demostradas por los derivados de pirazolilboratos, los grupos de D. Reger y G. J. Long, estudian compuestos de Fe(II) con ligantes muy similares, pero con el átomo de boro cambiado por un carbono (Figura A.G.5).<sup>29</sup> Encontrando que tanto

<sup>†</sup> Ver Capítulo II.44.2 y Apéndice A.1

el compuesto  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}_2]^{2+}$  como su análogo sin sustituyentes en el pirazol, presentan una transición de espín muy peculiar, que permite hacer estudios de espectroscopía muy detallados, sobre todo de Mössbauer y EXAFS.<sup>29b,c</sup>

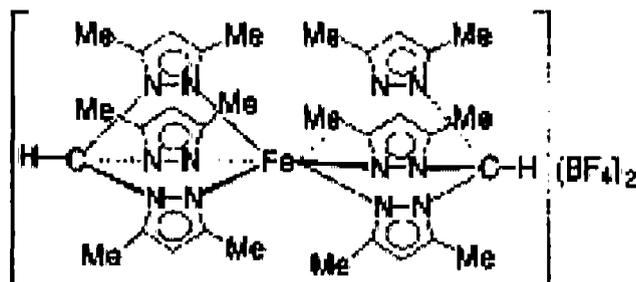
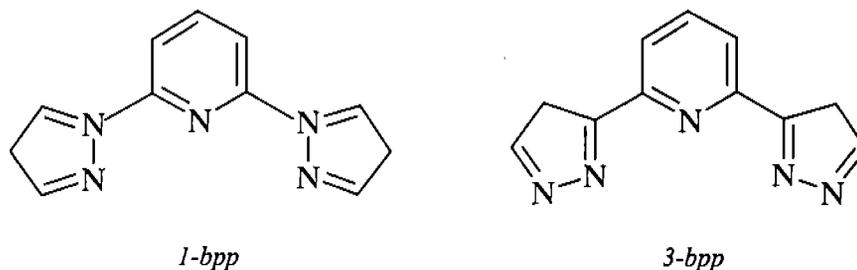
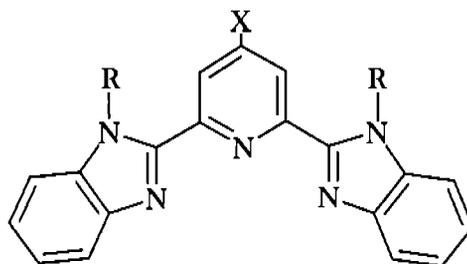


Figura A.G.5: Monómero del  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}_2]\text{BF}_4$

Goodwin y colaboradores reportan en 1998 el análisis estructural y el comportamiento electrónico de los compuestos de Fe(II), Co(II) y Ni(II) con el ligante 6-(tiazol-2-yl)-2,2'-bipiridina y sistemas relacionados, todos ellos derivados y análogos al  $[\text{Fe}(\text{paptH})_2]$  (*paptH*, segunda estructura del esquema A.G.6) con ligantes que contienen piridinas y triazoles.<sup>30</sup> Mas tarde este mismo grupo, junto con el de Halcrow, modifica este último ligante y cambian el átomo de azufre del triazol por uno de nitrógeno para generar el sistema pirazol condensado a la piridina y obtener los ligantes 2, 6-bis (pirazol-*n*-il) piridina  $n=1$ , (*1-bpp*), 3 (*3-bpp*) (esquema A.G.7).<sup>31</sup> Estos nuevos ligantes con sustituyentes en diferentes sitios de los anillos piridínicos dieron lugar a una nueva serie de compuestos que coordinados al Fe(II) presentan propiedades de entrecruzamiento de espín que van desde los sistemas paramagnéticos en todo el intervalo de temperatura hasta aquellos sistemas de transición de espín abrupta, como el  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})][\text{Fe}(3\text{-bpp})_2]$  que además presenta histéresis *ca.* 3 K con temperaturas críticas ( $T_c$ ) de 181 K y 184 K, o como el  $[\text{Fe}\{3\text{-bpp}(\text{CH}_3\text{OH})\}_2](\text{BF}_4)_2$  (un metil-hidroxilo en la posición *para* de la piridina) con una transición desde 3.5 MB en *HS* hasta prácticamente 0 MB en el intervalo de 300 a 225 K y una  $T_c$  de 270 K acompañada del cambio en las distancias  $[\text{Fe-L}]_{\text{prom}}$  de 2.143 Å (*HS*) a 1.962 Å (*LS*),  $\Delta[\text{Fe-L}]_{\text{prom}}$ .<sup>32</sup>

Esquema A.G.7. 2,6-bis (pirazol-n-il) piridina n = 1, (*1-bpp*), 3 (*3-bpp*)

Se han reportado además, los estudios detallados de la transición de espín con una meticulosa caracterización analítica de los compuestos de Fe(II) con el ligante (2,6-bis(bencilimid)azol-2'-il)piridina (*bzimpy*)<sup>31a</sup> (esquema A.G.8),  $[\text{Fe}(\textit{bzimpy})]^{2+}$ . A este respecto, Wolfgang Linert y colaboradores han investigado el comportamiento de los percloratos de estos cationes, modificando el sustituyente en la posición 4 de de la piridina, aprovechando que en esta posición tiene un efecto electrónico importante sobre el anillo piridínico.<sup>33a</sup>

Esquema A.G.8. 2,6-bis(bencilimid)azol-2-il)piridina (*bzimpy*)

Este mismo grupo publica en 1994 los resultados experimentales de tres de estos compuestos con ligantes donde X = H, OH y Cl. Observando que a temperatura ambiente, el momento efectivo del compuesto aumenta conforme la electronegatividad de X. Además, determinan el momento magnético de esos sistemas en disolución a diferentes temperaturas. Y encuentran que el compuesto con R = H es el único que presenta transición de espín, y empleando el equilibrio Eq.A.G.1, calculan la constante del mismo y su  $\Delta H$  y  $\Delta S$ . Comparando sus resultados experimentales con cálculos cuánticos cuasirrelativistas, confirman la congruencia entre ellos y hacen más cálculos de compuestos con muchos otros sustituyentes, estimando con ello los parámetros que caracterizarían una transición de espín en esos compuestos. Analizan además los espectros electrónicos de los compuestos sintetizados

en diferentes disolventes y su efecto en los parámetros termodinámicos. En otro estudio de 1995, Enamullah y Linert presentan el análisis de la interconversión de espín del Fe(II) en el compuesto  $[\text{Fe}(\text{Cl-bzimpy})_2]\text{ClO}_4$ .<sup>33b</sup> Después de calcular la constante de equilibrio que caracteriza la transición del sistema por medio de determinaciones espectroscópicas y magnéticas, evalúan la dependencia de esta constante con el pH de la disolución (en un sistema MeOH/H<sub>2</sub>O) es decir, observan cómo afecta el grado de protonación del ligante al campo del metal. Completan su estudio con el análisis del efecto de la proporción respecto al disolvente (trietilamina) en la susceptibilidad magnética de ese sistema. En 1998 presentan un trabajo donde muestran el comportamiento magnético de varios hidratos del  $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n=0,1,2$ , del sulfato y del perclorato del mismo catión.<sup>34</sup> Encuentran que el compuesto tetrahidratado presenta transición de espín ( $\mu_{\text{eff}} = 1 \text{ (LS)} - 6 \text{ MB (HS)}$ ) con una  $T_c$  a temperatura ambiente, en tanto que el compuesto dihidratado como el anhidro son de alto espín en todo el intervalo de temperatura estudiado (2 a 400 K). Por su parte, el sulfato y el perclorato, aunque modifican su momento magnético, no presentan una transición de espín completa. En 1999 McGarvey y Sung publican los resultados de sus experimentos de resonancia paramagnética electrónica (EPR por sus siglas en inglés) de triflatos de estos sistemas dopados con Mn(II).<sup>35</sup> Finalmente Linert y Kudryavstev en 1999<sup>36</sup> publican una revisión sobre todo lo estudiado de estos sistemas y en relación a la influencia de la concentración de los compuestos en diferentes disolventes sobre su transición magnética y las relaciones isocinéticas que presentan. Ajustan los valores de magnetización a modelos de Arrhenius y Van't Hoff en la descripción del fenómeno y con ello lo caracterizan termodinámica y cinéticamente.

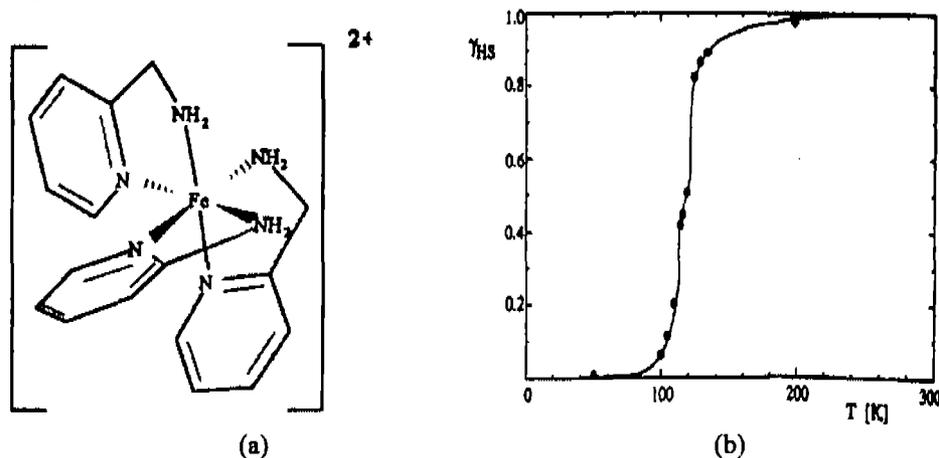


Figura A.G.6:  $\chi T$  vs  $T$  de  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$

En los últimos años se ha publicado un estudio de la influencia de la protonación y desprotonación en el estado de espín y en las propiedades óxido reducción de estos compuestos y otros compuestos con ligantes tripodales.<sup>37</sup>

Del compuesto  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ <sup>38</sup> (2-pic, tercera estructura en la figura A.G. 6) podemos decir que es el primer compuesto del que se tiene conocimiento que presenta una transición de espín completa en dos etapas (*TSSCO*, *Two Step Spin Cross-Over*) (Figura A.G.6b): en la primera etapa la fracción de alto espín ( $\gamma_{HS}$  o bien %*HS*) evoluciona de 100% a temperatura ambiente a 50 % hacia alrededor de 120 K, la segunda etapa comienza en ~115 K de donde  $\gamma_{HS}$  parte de 40% hasta alcanzar el estado puro de bajo espín a 4 K, es decir esta transición presenta una meseta de alrededor 5 K en  $\gamma_{HS} = 50 \%$ .

Este sistema, con su peculiar transición ha merecido en las últimas dos décadas el interés de varios grupos de investigación, entre ellos los de Gütlich, Spiering y Hauser,<sup>39a</sup> quienes realizaron experimentos ópticos (*LIESST*) con lo cual caracterizan la transición desde el punto de vista cinético.<sup>39b</sup> Determinan los parámetros termodinámicos de esta transición en dos etapas por medio de la microcalorimetría,<sup>39c</sup> ajustando los resultados a un modelo teórico que considera interacciones a corto alcance de pares *HS-LS* presentes en la meseta y estudiando el efecto del dopaje del compuesto con Zn hacen una primera aproximación a la caracterización de la meseta afirmando que la existencia y extensión de ésta dependen directamente de la posibilidad de la generación e interacción con vecinos cercanos de esos pares.<sup>40a,b</sup> De esta manera, Gütlich y colaboradores concluyen que la meseta en la transición es una expresión de interacciones de corto alcance entre cada centro *HS-LS*, que se extienden a lo largo de toda la red del compuesto. En 2003 el grupo de H. S. Bürgi rebate estas conclusiones, y con un análisis muy preciso de la evolución de los parámetros y de los dominios de la red a lo largo de la transición, identifican claramente dos centros metálicos con diferentes ambientes octaédricos coexistentes en las temperaturas de la meseta, con una interacción de largo alcance\*.<sup>41</sup>

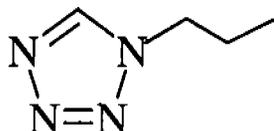
**A.G.2. Caracterización cinética en los sistemas *SCO*. El fenómeno *LIESST*.** Los aspectos termodinámicos del fenómeno de equilibrio en la transición de espín han sido

---

\* Una discusión más detallada sobre la naturaleza de la meseta en esta clase de transiciones se presentará en el capítulo II, en la caracterización de uno de los compuestos que se reportan en este trabajo.

investigados empleando los sistemas químicos antes mencionados por la llamada *escuela alemana* integrada por los grupos de Edgar Köning en Erlangen y de Philipp Gütllich en Mainz y por la *escuela norteamericana* del grupo de Hendrickson, quien en la década de los 80 desarrolla la química de coordinación del Fe(III) pero empleando cromóforos del tipo  $[\text{FeN}_4\text{O}_2]$  derivados de las bases de Schiff. Para 1989, la mayor parte de los estudios de las propiedades de estado, hechas en los compuestos de Fe(II) con transición de espín caracterizados hasta esa fecha se encuentran reflejados en tres excelentes revisiones.<sup>42</sup>

En 1982, Haasnoot y colaboradores publican la síntesis y caracterización del compuesto con transición de espín  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  donde *ptz* es 1-N-propiltetrazol<sup>43</sup> el cual es el caso particular de *Rtz*, donde *R* = propilo (esquema A.G.9):



Esquema A.G.9: 1-N-propiltetrazol (*ptz*)

En general, la estructura de estos compuestos está constituida por cationes  $[\text{Fe}(\text{Rtz})_6]^{2+}$  y aniones fuera de la esfera de coordinación, como se observa en la figura A.G.7 para el derivado  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{PF}_6)_2$ .

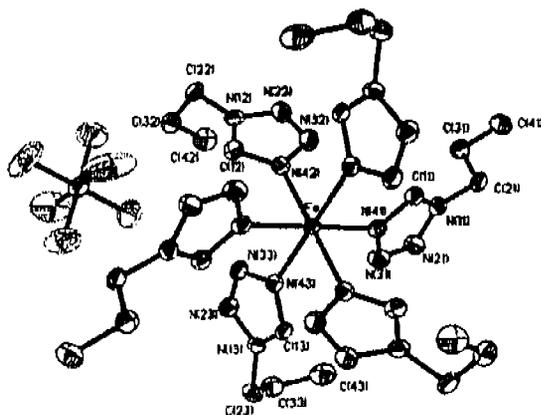


Figura A.G.7: Estructura del compuesto  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{PF}_6)_2$

Este compuesto, pertenece a una de las familias de compuestos con equilibrio de espín más intensamente estudiadas cuya fórmula general es  $[\text{Fe}(\text{Rtz})_6](\text{X})_2$ , donde *tz* = tetrazol, *R* = cadena alifática y  $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ , debido a que es un sistema *SCO* esencialmente cooperativo. Entre 1984 y 1985<sup>44a,39b</sup>, Gütllich y Decurtins reportan el derivado

$[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  como el primer sistema estudiado con radiación láser del que logran generar y “atrapar” el estado de alto espín ( $LS, {}^1A_{1g} \rightarrow HS^* {}^5T_{2g}$ )<sup>§</sup> a temperaturas menores a 50 K, el cual puede mantenerse durante un lapso de horas, este fenómeno es conocido como *LIESST*.<sup>\*\*</sup> Arriba de 50 K el estado  $HS^*$  generado se relaja al estado basal de bajo espín a esta temperatura, ( $HS^*, {}^5T_{2g} \rightarrow LS, {}^1A_{1g}$ ) hasta que a 135 K se da la transición magnética inducida por temperatura al espín alto ( $LS, {}^1A_{1g} \rightarrow HS, {}^5T_{2g}$ ). Todos estos procesos fueron identificados y observados usando espectroscopía Mössbauer. De esta manera se pudo obtener un estado metaestable cuyo tiempo de vida media ( $\tau_{1/2}$ ) permite determinar los parámetros cinéticos de la transición de espín. En 1997<sup>44b</sup> Hauser y colaboradores reportan cuál es el efecto de la presión externa sobre el compuesto y concluyen que este sistema presenta interacciones elásticas intermoleculares a las cuales pueden atribuirse su comportamiento como compuesto *SCO*. En 1990 presentan los resultados del estudio del compuesto  $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{BF}_4)_2$ , ( $\text{mtz} = 1\text{-metil-1 H-tetrazol}$ ),<sup>45</sup> e identifican dos tipos diferentes de Fe(II) (A y B) en la red cristalina, por medio de la espectroscopía Mössbauer, donde se observa que las dos clases de hierro se encuentran en el estado de espín alto de 295 a 120 K. Al llegar al intervalo de 110 a 60 K el Fe(II) (A) comienza a mostrar cambios de su estado de espín en tanto que el otro Fe(II) (B) continúa en estado de alto espín, al enfriar hasta 20 K el Fe(II) (A) se ha convertido por completo al estado de bajo espín mientras que el Fe(II) (B) se mantiene en estado de alto espín. Usando la técnica de radiación láser (*LIESST*) pueden estudiar la cinética de relajación de los estados metaestables de alto espín logrados en ambos centros metálicos por debajo de 40 K en (A) y 50 K en (B). Obtienen así uno de los primeros sistemas de Fe(II) en alto espín a bajas temperaturas. Y observan que la relajación de estos sistemas se desvía de una cinética de primer orden. El estudio teórico del comportamiento óptico-magnético del compuesto muestra evidencias de la influencia de los factores elásticos en la cooperatividad del sistema.<sup>45b</sup> Finalmente demuestran que el proceso de relajación implica un aumento en la presión interna del compuesto, reflejado en los cambios en las distancias ( $r$ ) M-L de los estados de bajo y de alto espín ( $\Delta r_{\text{HL}}$ ) y en las diferencias de los saltos energéticos del bajo y del alto espín ( $\Delta E^\circ_{\text{HL}}$ ).

<sup>§</sup> El asterisco (\*) en este caso denota estado excitado

<sup>\*\*</sup> Consultar más adelante en esta sección

Otro grupo de derivados reportado por el grupo de W. Linert en Austria, es el de los compuestos con derivados de tetrazol halogenados: 2-(1-halogeno-etil)-tetrazol (*teeX*) y  $\text{BF}_4^-$  como contranión, que entre varios sistemas *SCO* presentan el del derivado clorado que muestra una transición de espín en dos etapas (*TSSCO*).<sup>46</sup> Otra clase de derivados que atrajo la atención de los líderes en magnetoquímica de ese momento (Petra J. Van Koningsbruggen, Olivier Kahn y Philipp Güttlich entre ellos) fueron los sistemas polinucleares de Fe(II) comunicados (sistemas puente) por R-bis-tetrazoles (*R-trz*), precisamente por la versatilidad que presentan estos sistemas para formar cadenas poliméricas de una, dos o tres dimensiones o bien redes de comunicación intermolecular; de manera que es factible atribuir el equilibrio de espín que presentan a las interacciones elásticas de alta dimensión.<sup>47</sup> Esto se enfatiza en una revisión hecha por Koningsbruggen de Mainz y Grunert y Weinberger de Viena de estos sistemas, con los tetrazoles puenteados por la cadena alifática, donde se presentan las interacciones elásticas manifiestas a los largo de una, dos y tres dimensiones dentro de las redes cristalinas.<sup>48</sup> Los cambios estructurales y de fase que experimentan las estructuras cristalinas de estos compuestos, son evidencias significativas y representativas de los efectos que las transiciones de espín térmicas (*T*), mecánicas (*p*) u ópticas (*hν*) pueden inducir en un sistema *SCO*. Una revisión exhaustiva y detallada de estos efectos sobre los compuestos con *R-trz* en particular, la encontramos en la colaboración de Kusz, Güttlich y Spiering en la última compilación de 2004 que Güttlich y Goodwin han publicado sobre los sistemas representativos del fenómeno de la transición de espín en sistemas de Fe(II), Co(III) y Mn(II).<sup>49</sup>

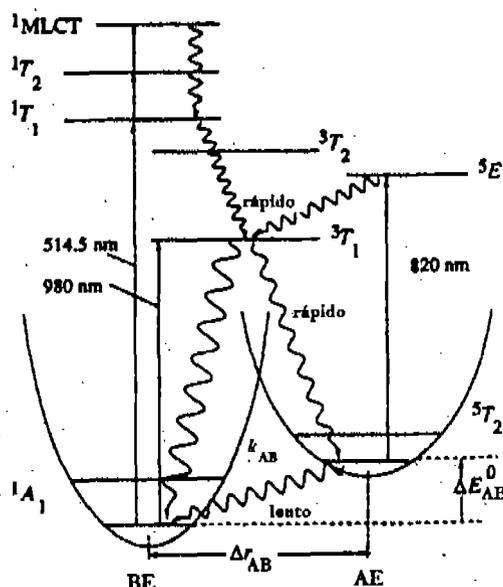


Figura A.G.8. Diagrama de niveles de energía representando una transición *LIESST*

El interés en esta nueva familia de compuestos de Fe(II) con transiciones de espín tan variadas, se debe al descubrimiento, por parte del grupo de Mainz, del fenómeno denominado *LIESST*,<sup>39b,45a,50</sup> en virtud del cual un compuesto cambia del estado de espín bajo típico al de espín alto al ser irradiado con luz verde (~514 nm).

Este fenómeno puede describirse usando la figura A.G.8, y considerando que a temperaturas suficientemente bajas (inferiores a 50 K) el estado metaestable de espín alto generado por radiación posee un tiempo de vida prácticamente infinito. Cuando el sistema se irradia nuevamente, ahora con luz roja (~850 nm) se produce el cambio inverso, donde el sistema regresa al espín bajo. Este cambio de espín es muy rápido (del orden de nanosegundos) y con buen rendimiento cuántico.

El descubrimiento de este fenómeno abrió las puertas por un lado, a los estudios de la dinámica de la transición de espín en estado sólido y por otro, a la especulación sobre el potencial de los sistemas con carácter *bisestable*<sup>††</sup> para su aplicación en la manipulación y almacenamiento de información dentro del contexto de la electrónica molecular.<sup>51</sup>

Los aspectos dinámicos de la conversión de espín fueron investigados a partir de la segunda mitad de la década de los setenta exclusivamente en disolución y a temperatura ambiente empleando métodos como espectroscopía Raman, resonancia magnética nuclear, relajación ultrasónica y perturbación láser. El problema de los estudios en disolución es el estrecho intervalo de temperatura que el disolvente de trabajo permite abarcar, por lo tanto, estos estudios se limitaron a sistemas cuya temperatura característica de transición ( $T_c$  o  $T_{1/2}$ , donde  $\gamma HS = 0.5$ ) es cercana a la temperatura ambiente.

En la Tabla A.G.1 podemos ver los parámetros cinéticos de los sistemas estudiados hasta finales de los años 90.<sup>42c,52</sup>

De este modo, el descubrimiento del efecto *LIESST* significó un avance trascendental en el estudio de la dinámica de conversión de espín. Las transiciones de espín a temperaturas bajas inducidas por luz en estado sólido permiten realizar un estudio sistemático de la relajación  $HS$  (espín alto)  $\rightarrow LS$  (espín bajo), extendiendo el intervalo de estudio hasta una temperatura de helio líquido, lo cual permite el estudio de la cinética de los sistemas con temperaturas críticas tan bajas como 70 K.

---

<sup>††</sup> Consultar Apéndice A.1.

**Tabla A.G.1. Temperatura crítica (de transición)  $T_{1/2}$ , energía de activación  $E_{HL}^a$ , factor pre-exponencial  $A_{HL}$  y constantes de velocidad  $k_{HL}$  (295 K) para algunos compuestos de Fe(II) en disolución cuya transición de espín sucede a altas temperaturas. Ph = fenilo.**

Compuesto	$T_{1/2}$ (K)	$E_{HL}$ (kJ/mol)	$A_{HL}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{HL}$ (295 K) (s <sup>-1</sup> )
[Fe(pybimH) <sub>3</sub> ](B(Ph) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> en MeOH/Me <sub>2</sub> CO/H <sub>2</sub> O	232	850	$1.4 \times 10^8$	$2 \times 10^5$
[Fe(pytmH) <sub>3</sub> ](B(Ph) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> en MeOH/Me <sub>2</sub> CO/H <sub>2</sub> O	298	1135	$2 \times 10^9$	$1 \times 10^7$
[Fe(blz) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> en MeCN	~300			$1.9 \times 10^7$
[Fe(tppn)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> en DMF	355	640	$1 \times 10^8$	$1.6 \times 10^7$
[Fe(ppa) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> en Me <sub>2</sub> CO	387	1320	$4 \times 10^9$	$6 \times 10^6$
[Fe(mepy)(py) <sub>2</sub> tren](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> en MeOH/Me <sub>2</sub> CO/H <sub>2</sub> O	450			$5 \times 10^6$
[Fe(bipy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> en H <sub>2</sub> O	LS			$1.2 \times 10^9$

Los primeros estudios *LIESST* revelan que por debajo de 100 K la relajación  $HS \rightarrow LS$  tiene lugar fundamentalmente a través del mecanismo del efecto túnel,<sup>53a</sup> por lo tanto, en la región de temperaturas bajas donde este efecto es dominante, se observa una desviación importante de la ley de Arrhenius, siendo las velocidades de conversión del orden de  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (Tabla A.G.2).<sup>53b</sup>

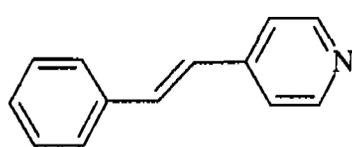
A partir de entonces se han determinado y clasificado los parámetros cinéticos y las  $T_c$  de prácticamente todos los compuestos que presentan propiedades *LIESST*, en 1999 Jean-François Létard, Olivier Kahn y José A. Real publican una revisión que completa de los sistemas informados a la fecha.<sup>54</sup>

El fotocontrol del estado de espín de la molécula mediante el efecto *LIESST* ha alimentado la idea del almacenamiento de información a nivel molecular. De esta manera, es claro que tanto las bajas temperaturas a las que se produce de manera controlable, como la conmutación  $LS \leftrightarrow HS$  representan un problema interesante cuando se piensa en las aplicaciones prácticas del efecto *LIESST*.

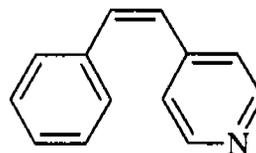
Tabla A.G.2. Temperaturas críticas (de transición)  $T_{1/2}$ , energía de activación  $E_{HL}^a$ , factor de frecuencia  $A_{HL}$  y constantes de velocidad a alta temperatura  $k_{HL}$  (295 K) y en la región túnel a baja temperatura  $k_{HL}$  ( $T(K) \rightarrow 0$ ) para algunos compuestos de Fe(II) en disolución con transición de espín

Compuesto	$T_{1/2}(K)$	$E_{HL}^a$ (kJ/mol)	$A_{HL}$	$k_{HL}$ (295 K)	$k_{HL}$ ( $T \rightarrow 0$ )
$[Zn_{1-x}Fe_x(ptz)_6](BF_4)_2$	95	1100	$5 \times 10^7$	$5 \times 10^{-7}$	$\sim 5 \times 10^5$
$[Zn_{1-x}Fe_x(pic)_3]Cl_2$ en EtOH	95			$2.5 \times 10^{-5}$	
$[Zn_{1-x}Fe_x(pic)_3]Cl_2$ en MeOH	140			$9 \times 10^{-3}$	
$[Fe(mepy)_2(py)tren]^{2+}$ en PMMA	270			$\sim 5 \times 10^1$	
$[Zn_{1-x}Fe_x(py)_4tren](PF_6)_2$	>400	640	$1 \times 10^9$	$4 \times 10^2$	$\sim 5 \times 10^7$
$[Zn_{1-x}Fe_x(bipy)_3](PF_6)_2$	LS	364	$5 \times 10^9$	$6 \times 10^5$	$\sim 1 \times 10^9$

La idea de la fotoconversión ha estimulado a diferentes grupos de investigación a buscar líneas alternativas dentro del campo del efecto *LIESST*.<sup>55</sup> Una de éstas ha sido la planteada por el grupo de Jacqueline Zarembowitch<sup>56</sup>, cuya estrategia consiste en modular la fuerza del campo cristalino en el Fe(II) mediante el efecto que tiene la radiación luminosa en la isomería de los ligantes empleados y por tanto en sus propiedades donadoras. Existe un buen número de ligantes que experimentan procesos fotorreactivos que influyen en sus configuraciones y en sus propiedades coordinantes. En estos casos la fotoconversión puede observarse incluso a temperatura ambiente.<sup>20</sup> Uno de los sistemas fotoisomerizables más estudiados es el de las transformaciones *cis-trans* en moléculas como el estilribeno. En particular, la 4-estirilpiridina, que ofrece posibilidades coordinantes (vía la piridina) y de control configuracional (vía el grupo estireno) (Esquema A.G.10):



*trans*-4-estirilpiridina (*t-Stpy*)



*cis*-4-estirilpiridina (*c-Stpy*)

Esquema A.G.10.

La idea pues, es la de provocar la fotoisomerización *cis-trans* en el ligante cuya configuración influye en la esfera de coordinación del hierro. En 1994 se reporta la influencia de la configuración del ligante orgánico en el entrecruzamiento de espín del  $[\text{Fe}(\text{NCS})_4(\text{stpy})_2]$ .<sup>56a</sup> Detallando que cuando el ligante se encuentra en la configuración *trans*, el compuesto presenta propiedades *SCO*, con un  $\mu_{\text{eff}} = 5.16 \text{ MB}$  ( $\chi_{\text{M}}T = 3.33 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ) a temperatura ambiente, y presenta un ligero incremento a 5.25 MB al enfriar el sistema, hasta 185 K donde comienza un decremento al principio suave y después abrupto hasta 0.57 MB ( $\chi_{\text{M}}T = 0.04 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ), presentando una  $T_c$  a  $\sim 145 \text{ K}$ . En cambio, si el ligante tiene la configuración *cis* el compuesto se mantiene en el estado de alto espín hasta los 4.2 K (Figura A.G.9). Así, los autores pueden modificar la transición en el compuesto controlando la configuración del ligante por medio de la radiación, este fenómeno se conoce como *Ligand-Driven Light-Induced Spin Change (LD - LISC)*. Zarembowitch y Marie-Laure Boillot estudian, además de la respuesta de compuestos de Fe(II) coordinados con análogos sustituidos del R-*stpy*, los compuestos donde se varía el contraion como el  $\text{NCBPh}_3^-$  o el  $\text{NCBH}_3^-$ .<sup>56b</sup>

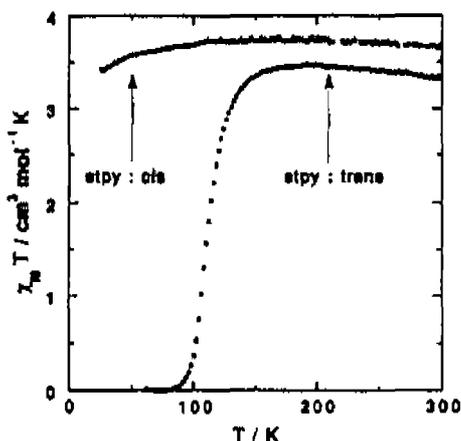
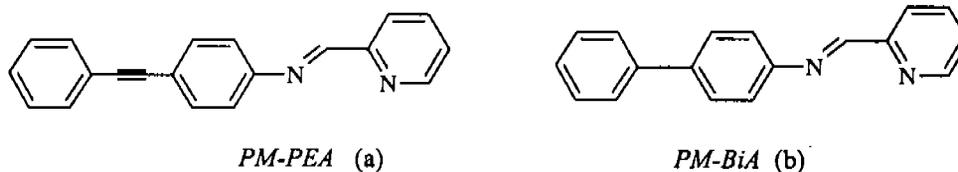


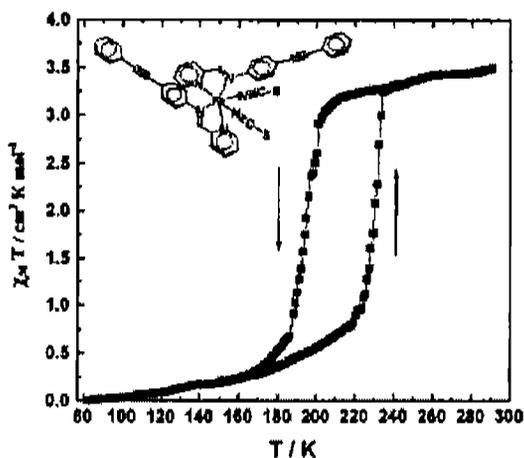
Figura A.G.9 Dependencia térmica de  $\chi_{\text{M}} T$  de los compuestos con derivados de estireno

A partir de estos estudios se desarrolló la investigación de compuestos de Fe(II) con ligantes que tuvieran además de los centros coordinantes de nitrógeno, sistemas  $\pi$  conjugados que respondieran al estímulo de la luz. Serán Olivier Kahn y colaboradores quienes durante la década de los 90 estudiarán muchos de estos compuestos con propiedades particulares de transición magnética y *LIESST*.



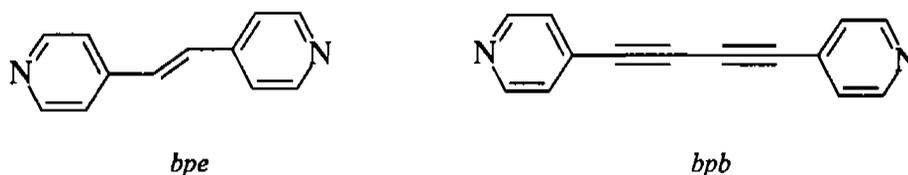
Esquema A.G.11. N-(2'piridilmetilen)-4-(feniletinil)anilino (a), N-(2'-piridilmetil)aminobifenil (b)

En 1997 Kahn con Létard, reportan el comportamiento magnético del *cis*-bis(tiocianato)bis[N-(2'piridilmetilen)-4-(feniletinil)anilino] de Fe(II):  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{PM-PEA})_2]$  (el ligante se muestra en el esquema A.G.11a).<sup>57</sup> Este compuesto presenta el intervalo de histéresis térmica más amplio conocido hasta ese momento (gran bistabilidad). En el intervalo de 80 a 300 K presenta una variación no muy abrupta de entre los valores de  $\chi T = 0 \text{ cm}^3/\text{Kmol}$  (*LS*) hasta  $\chi_{MT} = 4 \text{ cm}^3/\text{Kmol}$  (*HS*) (Figura A.G.10).

Figura A.G.10. Dependencia térmica de la respuesta magnética de  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{PM-PEA})_2]$ 

Dicha transición de espín presenta una  $T_{c\uparrow}$  de 231 K en el proceso de calentamiento y una  $T_{c\downarrow} = 194 \text{ K}$  en el enfriamiento dando a lugar a una histéresis de  $\Delta T_c = 37 \text{ K}$ . Los estudios de difracción de Rayos X del compuesto en alto y en bajo espín muestran un cambio del grupo espacial de ortorrómbico, *Pccn*, en el estado *LS* al monoclinico, *P21/c*, en el estado *HS* junto con la transición, observándose una distorsión de la simetría mucho mayor cuando el compuesto se encuentra en el estado de alto espín que cuando se encuentra en el de bajo espín. Al año siguiente el mismo grupo informa el estudio fotomagnético de un compuesto con un ligante análogo al *PM-PEA*: el N-(2'-piridilmetil)aminobifenil (*PM-BiA*),<sup>58</sup> (esquema A.G.11,b) el cual presenta una transición de espín completa con un carácter excepcionalmente

abrupto. Este sistema presenta una histéresis de 5 grados, y lo novedoso es que ésta es inducida con luz. Olivier Kahn continuó con el estudio de sistemas análogos del tipo de los compuestos bisticianatos de Fe(II) con ligantes 2'-piridilmetileno 4-anilino (*PM-L*), cuyos efectos de la presión en su comportamiento magnético los reportan con Ksenofontov en 1998,<sup>59</sup> donde se observa que a diferentes presiones dos de esos compuestos presentan nuevas fases inducidas por alta presión con una histéresis mucho mayor que la que presentan a presión atmosférica. Dados estos resultados y con esta filosofía, el grupo de J. A. Real<sup>60</sup> diseñó y sintetizó ligantes (*bpe*: 1,2-di-(4-piridil)-etileno, *bpb*: 1,4-bis(4-piridil)-butadi-ino, esquema A.G.12) que coordinados al Fe(II) con  $\text{NCS}^-$  completando la esfera de coordinación, dieron lugar a sistemas con transiciones de espín suaves, con propiedades *LIESST* y de *LD-LISC*.



Esquema A.G.12. *bpe*: 1,2-di-(4-piridil)-etileno, *bpb*: 1,4-bis(4-piridil)-butadiino

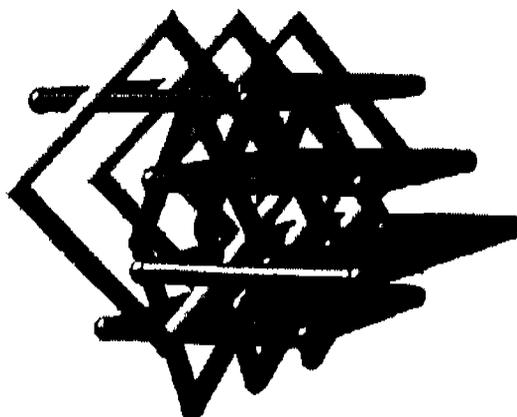
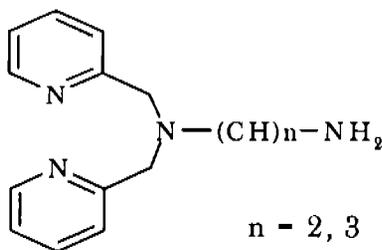


Figura A.G.11. Arreglo de redes de la estructura del  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpb})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$

Los arreglos cristalinos de estos compuestos presentan redes interpenetradas generando sistemas supramoleculares (Figura A.G.11). El análisis de sus características estructurales lleva a la conclusión de que la comunicación intermolecular en las redes, favorece la cooperatividad y bistabilidad de los sistemas, generando las propiedades magnéticas encontradas.

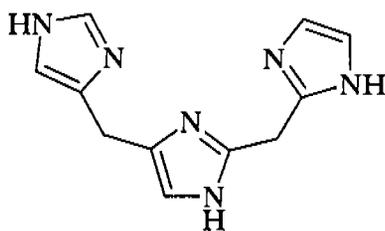
De forma paralela en 1997 Kahn y Matouzenko llevaron a cabo el estudio estructural y el comportamiento magnético de otros sistemas de  $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{L})_2]$ , donde L es un ligante neutro tetradentado con sistemas alcano amínicos y picolilos:<sup>61,62</sup> (3-aminopropil)bis(2-piridilmetil)amina (*DPPA*) y (3-aminoetil)bis(2-piridilmetil)amina *DPEA* (esquema A.G.13). Los autores hacen un cuidadoso análisis numérico de las estructuras cristalinas de estos compuestos, el cual les permite describir detalladamente la simetría octaédrica distorsionada en ambos casos.



Esquema A.G.13. *DPEA* ( $n = 2$ ), *DPPA* ( $n = 3$ )

El compuesto con *DPPA* presenta tres grupos espaciales al cristalizar, dos de ellos con entrecruzamiento de espín, en el intervalo de 20 a 290 K, y uno de estos isómeros presenta histéresis. El compuesto con *DPEA* cristaliza en un solo grupo espacial y en el mismo intervalo de temperatura presenta transición de espín ( $\mu_{eff} = 0$  a 5.36 MB). También dan cuenta del comportamiento de los espectros Mössbauer de los compuestos con entrecruzamiento de espín y con los datos procedentes de éstos calculan los parámetros termodinámicos ( $\Delta H$  y  $\Delta S$ ) de estas transiciones.

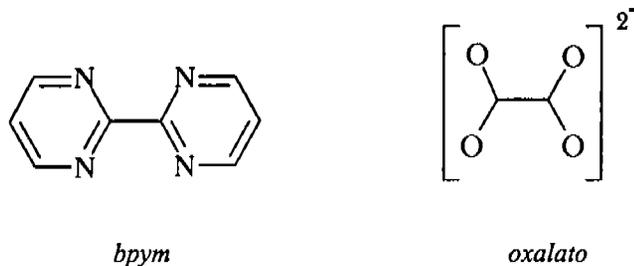
Otro sistema interesante cuyo variado comportamiento magnético se encuentra muy relacionado a las propiedades de red por un lado y a los contraiones por otro, ha sido estudiado principalmente por Bousseksou, Tuchagues y Varret; es la familia de compuestos  $[\text{Fe}(\text{TRIM})_2]\text{X}_2$ ,<sup>63</sup> donde *TRIM* = 4-(4-imidazolilmetil)-2-(2-imidazolilmetil)-imidazol (esquema A.G.14) y  $\text{X} = \text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{HCO}_3^-$ . El derivado con fluoruro es el primer compuesto cuya conversión de espín térmica (una conversión muy ligera con una  $T_c = 85$  K y un valor de  $\chi T = 3 \text{ cm}^3 \text{ mol K}^{-1}$ ) fue observada de manera simultánea a la caracterización del comportamiento de las vibraciones moleculares del sistema octaédrico.

Esquema A.G.14. 4-(4-imidazolilmetil)-2-(2-imidazolilmetil)-imidazol (*TRIM*)

En cuanto al efecto de los contraiones, se observa una clara influencia sobre la respuesta magnética de los compuestos, dada la manera en que cada anión favorece o no las interacciones intermoleculares dentro de la red cristalina. De tal forma que, mientras el compuesto con fluoruro es paramagnético en todo el intervalo de temperatura y solo presenta una transición muy pequeña, los derivados con carbonato ácido y bromuro presentan una transición de espín suave e incompleta, entre del estado diamagnético a 100 K y el estado paramagnético con un valor de  $\chi T = 3.2 \text{ cm}^3 \text{ molK}^{-1}$ , con una temperatura crítica alrededor de 330 K para ambos compuestos.

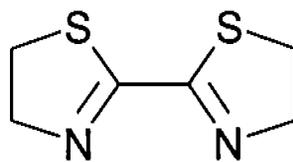
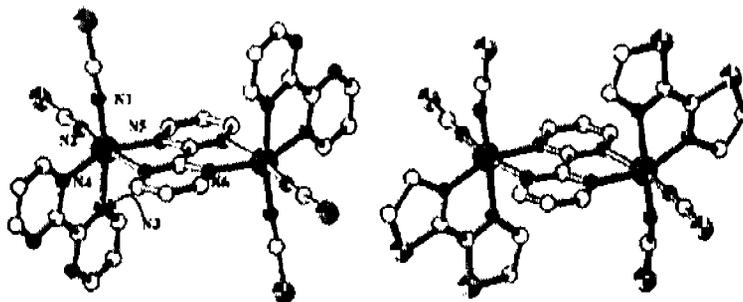
**A.G.3. Un paso más: el intercambio magnético (*Magnetic Exchange, ME*).** Con la información recopilada hasta la década de los 80 y dentro del marco teórico que describe los aspectos termodinámicos y cinéticos del equilibrio de espín Kahn y Real, desarrollaron la idea de incorporar el intercambio magnético (*magnetic exchange*) intramolecular (interacción magnética entre centros magnéticamente activos)<sup>10a</sup> en un sistema que presentara transición de espín.<sup>64</sup>

Reunir los fenómenos de intercambio magnético y transición de espín en una molécula requiere de ligantes capaces de conferirle un campo adecuado y a la vez actuar como puente entre iones Fe(II). Con este principio el ligante 2,2'-bipirimidina (*bpym*) es un prototipo en la última década ya que, es un ligante similar a la 2,2'-*bipy* y a la *phen*, es decir de campo medio/fuerte, que además puede actuar como puente entre dos iones metálicos de la misma manera que lo hace el anión oxalato (esquema A.G.15).<sup>64,65</sup>



Esquema A.G. 15

Uno de los primeros sistemas dinucleares obtenidos con estructura cristalina resuelta, en donde se observa el papel de una de las *bpym* como puente entre dos centros metálicos de Fe(II) es el compuesto  $(\mu-)$ bis[(2,2'-*bpym*)bis(tiocianato)] de Fe(II).<sup>64</sup>  $\{[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpym})]_2(\mu\text{-bpym})\}$ . Este sistema es uno de los primeros donde encontramos acoplamiento antiferromagnético debido a la comunicación intramolecular entre ambos Fe(II) a través del puente *bpym*. Es decir, este ligante favorece el acoplamiento entre los centros magnéticamente activos que une, haciendo posible el intercambio magnético. La sistematización de los resultados de varios grupos de investigación incluido el suyo acerca del intercambio magnético a través del puente *bpym* ha sido realizada fundamentalmente por Julve y colaboradores,<sup>66</sup> al tiempo que se desarrollaban los primeros estudios sobre compuestos dinucleares de Fe(II) con puente bipyrimidina y análogos con transición de espín.<sup>65</sup> Además, dado el gran potencial de la *bpym* como puente comunicador entre centros metálicos se ha explorado la síntesis de otros compuestos con iones diferentes al Fe(II), principalmente en el Co(II) y el Mn(II).<sup>67,68</sup> Aún más, combinando las propiedades de este ligante con los de otro también tetradentado  $\text{N}_2\text{S}_2$ : la 2, 2' - bitiazolina (*bt*), el grupo de J. A. Real ha obtenido una serie de compuestos dinucleares de estructuras generales  $[\text{Fe}(\text{NCX})_2(\text{bpym})]$  y  $\{[\text{Fe}(\text{NCX})(\text{L})_2](\mu\text{-bpym})\}$ , donde  $\text{L} = \text{bt}$ , *bpym* y  $\text{X} = \text{S}$ , Se (esquema A.G.16).<sup>69</sup>

2,2'- bitiazolina (*bt*)

Esquema A.G.16. Molécula de *bt* y estructuras moleculares de  $\{[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpym})]_2(\mu\text{-bpym})\}$  (izquierda) y de  $\{[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bt})]_2(\mu\text{-bpym})\}$  (derecha).

Estos sistemas ofrecen tal variedad de comportamientos magnéticos (figura A.G.12) dependientes de la temperatura o de la presión de estudio, a saber: diamagnetos, paramagnetos con acoplamientos antiferromagnéticos, sistemas con transición de espín abrupta e incompleta o gradual con una meseta, además de los sistemas con *LIESST*, los cuales han sido estudiados a lo largo de 10 años en colaboración con otros grupos empleando las técnicas más refinadas de calorimetría y espectroscopía (Mössbauer a campo cero, RAMAN), para lograr una caracterización completa de los distintos fenómenos magnéticos que se observan a consecuencia de los acoplamientos presentes.<sup>69b,c</sup>

Así, en los compuestos  $\{[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpym})]_2(\mu\text{-bpym})\}$  y  $\{[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bt})]_2(\mu\text{-bpym})\}$ , se observa que el primer compuesto mantiene su estado de alto espín en todo el intervalo de temperatura estudiado (4 – 300 K), en tanto que el segundo presenta una transición en dos etapas con una meseta (de 11 K ancho) en  $\sim 175$  K (sistema *TSSCO*).

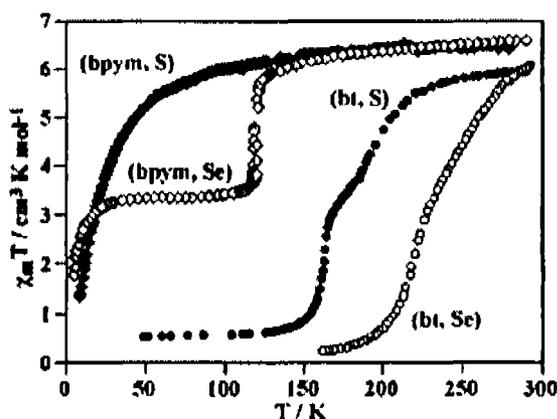


Figura A.G.12: Dependencia con la temperatura de  $\chi_M T$  de  $\{[\text{Fe}(\text{NCX})_2(\text{L})]_2(\mu\text{-bpym})\}$  donde  $\text{L} = \text{bpym}$  con  $\text{X} = \text{S}(\text{bpym}, \text{S})$  o  $\text{Se}(\text{bpym}, \text{Se})$  y  $\text{L} = \text{bt}$  con  $\text{X} = \text{S}(\text{bt}, \text{S})$  o  $\text{Se}(\text{bt}, \text{Se})$ .

Este comportamiento puede atribuirse a que a 150 K sólo uno de los hierros de la unidad dinuclear experimenta una transición de bajo a alto espín. El producto  $\chi_M T = 3.35 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  en la meseta es atribuido al acoplamiento del estado de uno de los hierros que se mantiene en alto espín en todo el intervalo y del otro que experimenta la transición.<sup>69d</sup> Irradiando con láser las muestras, el primer compuesto no presenta dependencia de su comportamiento respecto a la temperatura, en cambio el segundo sistema, experimenta una transición magnética entre 4 y 100 K, convirtiéndose de bajo a alto espín en ese intervalo (Figura A.G.13).

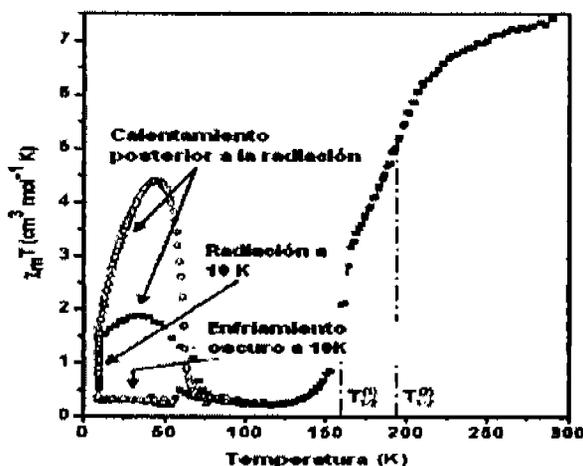


Figura A.G.13: Dependencia con la Temperatura de  $\chi_M$  con LIESST de  $\{[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bt})]_2(\mu\text{-bpym})\}$

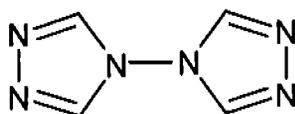
La temperatura a la cual alcanza el momento magnético más alto es de 61 K. Es decir, dicho compuesto dinuclear con *bt* presenta LIESST.

Algunos detalles adicionales acerca de este sistema se presentarán más adelante en el capítulo referido a los sistemas dinucleares y sistemas con meseta en su transición magnética (Capítulo II).

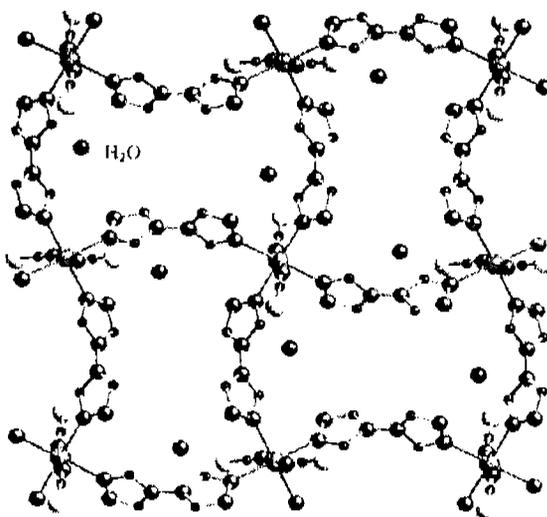
**A.G.4. Sistemas muy cooperativos.** La respuesta magnética de un sistema depende en primera instancia del ambiente energético de los centros metálicos magnéticamente activos. En un sistema con transición de espín e histéresis térmicas, el carácter abrupto de la primera y la magnitud de la segunda dependen de las interacciones entre los centros metálicos que experimentan el cambio en su estado de espín.

Por lo tanto, la naturaleza cooperativa de una transición magnética puede ser “modulada” uniendo los centros activos a través de ligantes puente, generándose así estructuras moleculares poliméricas, a través de cuyas redes se puede presentar la comunicación magnética o electrónica, como en el caso de los compuestos conocidos como alambres moleculares.<sup>70</sup>

La cooperatividad puede ser modificada eventualmente por la formación de puentes de hidrógeno que conecten las redes poliméricas entre sí. El primer resultado experimental en este sentido se debe a Haasnoot y colaboradores,<sup>71</sup> quienes presentan la síntesis, la caracterización molecular y el comportamiento magnético (Mössbauer, EPR) del  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  donde *btr* = 4,4'-bis-1,2,4-triazol, (esquema A.G.17).

Esquema A.G.17. 4,4'-bis-1,2,4-triazol (*btr*)

Este compuesto, presenta una estructura bidimensional en la que cada átomo de hierro (II) se encuentra conectado a otros cuatro por medio de ligantes *btr* que ocupan las cuatro posiciones ecuatoriales del octaedro en el Fe(II) mientras que los aniones  $\text{NCS}^-$  ocupan las posiciones axiales (Figura A.G.14). Este sistema presenta una transición de espín abrupta con una histéresis de 21 K, cuando el compuesto es deshidratado, la transición se suprime.

Figura A.G.14: Estructura molecular del compuesto  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{btr})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Continuando con este ligante, los grupos dirigidos por Kahn y Tuchagues en Francia en 1999 demostraron que completando la esfera de coordinación con otro *btr* y teniendo percloratos como contraniones,  $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ ,<sup>72</sup> el *btr* genera un sistema tridimensional donde cada ion Fe(II) está conectado a otros seis a través del puente triazol (Fig.A.G.15a). Además, este compuesto es otro de los primeros sistemas *TSSCO* (transición en dos etapas) (figura A.G. 15b).

Otra familia muy interesante de compuestos poliméricos es la formada por los compuestos de Fe(II) con derivados del 4-R-1,2,4-triazol *R-trz* (esquema A.G.18), la cual mereció particular interés por el grupo y colaboradores de Kahn, Kröber y Codjovi y en años recientes por Haasnoot y Reedijk en Leiden, Holanda.

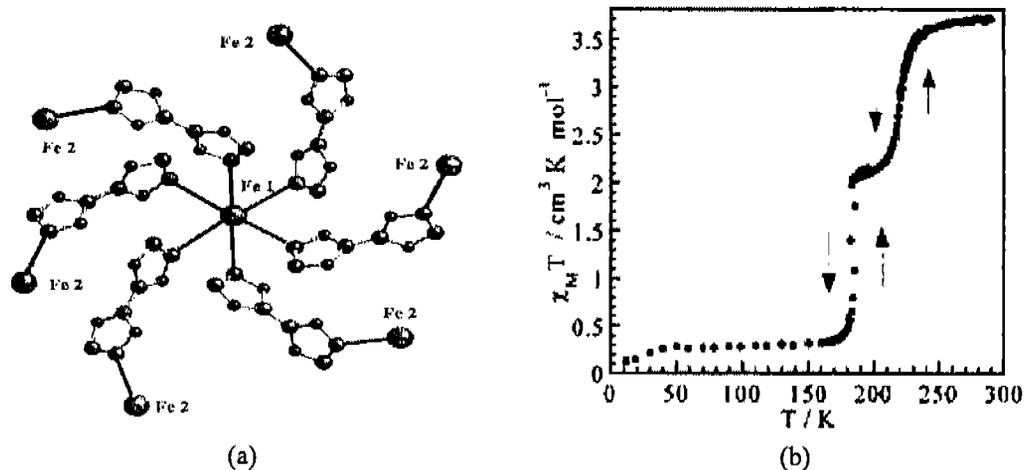
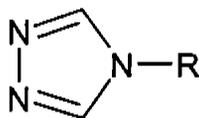


Fig. A.G.15. Entorno de coordinación del Fe(II) en el  $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$  (a) y su transición *TSSCO* (b).

Dos de los primeros derivados estudiados son aquellos donde R es hidrógeno en dos  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  y en los tres tetrazoles  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$  de la esfera de coordinación.<sup>73</sup>



Esquema A.G.18. 4-R-1,2,4-triazol (*R-trz*)

Este sistema presenta una gran variedad de respuestas magnéticas en función de la temperatura incluyendo las transiciones abruptas con histéresis, dependiendo del contraion ( $\text{BF}_4^-$  o  $\text{ClO}_4^-$ ) o de si la muestra está o no hidratada. Así, el compuesto de perclorato con tres *Htrz*, presenta una transición de espín completa y suave con una  $T_c = 265$  K y una histéresis de apenas 5 K. En tanto que una muestra de 50 mg humedecida con una gota de agua, produce una transición de tipo abrupto con una histéresis de 17 K, y unas  $T_c \uparrow = 313$  K y  $T_c \downarrow = 296$  K.<sup>73a</sup>

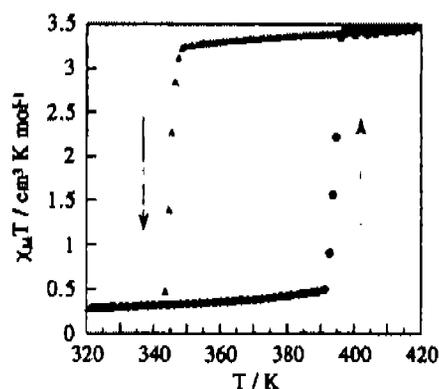


Fig. A.G.16. Transición abrupta con histéresis amplia en el  $[\text{Fe}(\text{Htrz})(\text{trz})](\text{BF}_4)$ .

Por otro lado, el  $[\text{Fe}(\text{Htrz})(\text{trz})]$  ( $\text{BF}_4$ ) ostenta el comportamiento magnético (histéresis decera de 60 K ) mostrado en la figura A.G.16. <sup>73b</sup>

Para obtener información detallada sobre la estructura cristalina de estos sistemas se les realizaron estudios de Rayos X y EXAFS <sup>73c,d</sup> ponderándose con ellos la importancia de las interacciones elásticas intermoleculares en la respuesta magnética de un sistema que, como éste, presenta transición de espín abrupta e histéresis térmica amplia. Abordando otros sistemas análogos, el grupo de Kahn en Francia <sup>74a</sup> y de Lavrenova en la Federación Rusa <sup>74b</sup> estudiaron compuestos con triazoles sustituidos por  $-\text{NH}_2$ , de los cuales presentan un análisis detallado por medio de técnicas de Rayos X más refinadas como WAXS (*Wide-Angle X-Ray Scattering*) de la cadena polimérica que caracteriza esta clase de compuestos y a cuya existencia se atribuye el carácter tan cooperativo de su comportamiento magnético.

Otro estudio muy interesante sobre derivados con amina como sustituyente es el presentado en 1999 <sup>74c</sup>, donde se observa el efecto de la extensión de la cadena alifática (R) en el contraion en una serie de compuestos tipo  $[\text{Fe}(4\text{-NH}_2\text{trz})_3](\text{R-SO}_3)_2$  y donde se encuentra que hay una correlación directa entre el número de carbonos de la cadena y la temperatura crítica de los procesos tanto de enfriamiento como de calentamiento de todos los compuestos, es decir, la cadena alifática del contraion influye en el ancho de la histéresis en cada compuesto.

Estudios sobre la influencia de la naturaleza y la longitud del sustituyente alifático en el triazol (4-*n*-alquil-1,2,4-triazoles), <sup>75</sup> así como el efecto del contraion han sido abordados por el grupo de Jan Reedijk. Así pues, se tienen los estudios por ejemplo con *p*-metoxifenil/tosilato, <sup>75b</sup> isopropilo/tosilato, <sup>75c</sup> 2'-hidroxietilo/nitrofenilsulfonato <sup>75d,e</sup> y con *p*-tolilo/tiocianato. <sup>75f</sup>

La conclusión principal de los estudios acerca de esta clase de sistemas es que la estructura molecular de estos compuestos influye de manera determinante en su respuesta magnética, la cual fue deducida a partir de la técnica EXAFS y se presenta en la figura A.G.17.

Dicha estructura presenta cadenas lineales en las que los átomos de Fe(II) se encuentran conectados entre sí mediante tres ligantes triazol a través de los átomos de nitrógeno que ocupan las posiciones 1 y 2. <sup>51,73c,76</sup> Así, la comunicación entre centros metálicos por medio de átomos con orbitales  $\pi$  disponibles y la posibilidad de interacciones electrónicas

a través de la cadena resultante, potencia la ocurrencia de los fenómenos cooperativos que favorecen la transición de espín con histéresis de intervalo amplio.

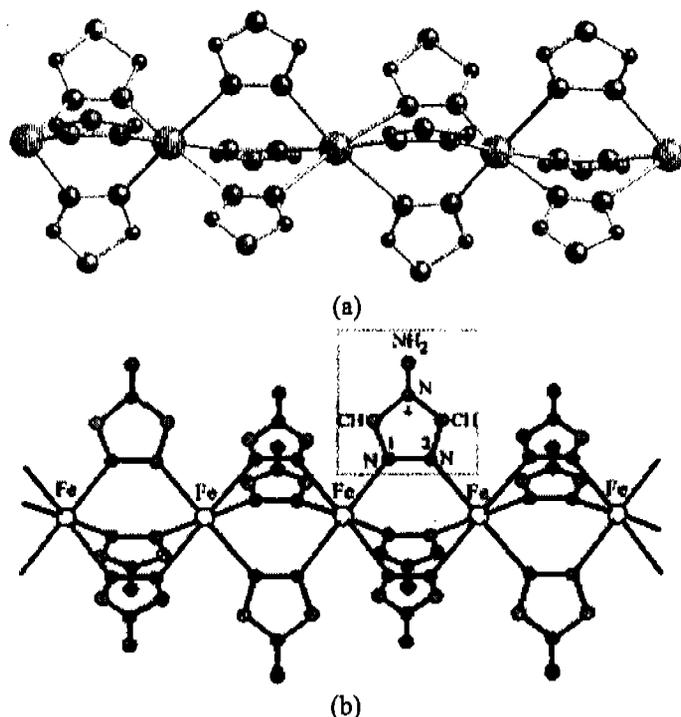
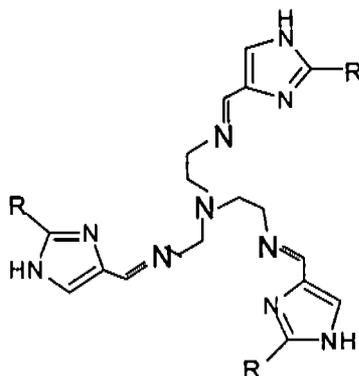


Fig. A.G.17. Estructura propuesta para la familia de los compuestos  $[\text{Fe}(4\text{-}R\text{-}1,2,4\text{-}trz)_3]^{2+}$  R = H (a), R =  $\text{NH}_2$  (b)

Este sistema, por su comportamiento magnético y su estructura molecular de cadenas, constituye uno de los primeros ejemplos de *material molecular* con un comportamiento magnético que podríamos calificar de eficiente, ya que, concurren en él, la cooperatividad (la transición de espín abrupta e histéresis térmicas de amplio intervalo), la bistabilidad (respuesta *LIESST* o sistemas paramagnéticos a bajas temperaturas  $< 100$  K) y los fenómenos de transferencia electrónica (alambres moleculares), fenómenos que hoy por hoy, constituyen el arquetipo principal en el contexto de la investigación de máquinas o sensores moleculares, donde se busca optimizar o generar por medio del diseño de arquitecturas moleculares características estructurales que posibiliten la respuesta magnética o electrónica controlada.<sup>77</sup>

En este contexto, además de los grupos de investigación mencionados y sistemas antes descritos, es necesario hacer mención del elegante y fascinante trabajo de Matsumoto en y Kojima en Japón, quienes aprovechando la posibilidad de generar cadenas poliméricas donde los centros de Fe(II) se encuentren comunicados por nitrógenos de moléculas heterocíclicas,

han estudiado los compuestos de una serie de ligantes, derivados de una amina terciaria sustituida por grupos (2-(R-imidazol-4-yl)metiliden)amino)etilo (*L*) (esquema A.G.19):<sup>78</sup>



Esquema A.G.19. Tris[2-((2-R-imidazol-4-yl)metiliden)amino)etilo]amina (*L*)

Esta clase de ligantes presentan una gran variedad de propiedades magnéticas y ópticas en los compuestos obtenidos al coordinarlos con centros metálicos, debido a su quilaridad. Así, en 2001 se reportan los resultados obtenidos acerca de una serie compuestos del derivado con R= fenilo, *Ph*, coordinado a Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) y Cu(II). Todos los compuestos, a excepción del compuesto con Zn(II), son paramagnéticos, con una respuesta magnética creciente con el aumento del peso atómico de los metales. Además se obtienen las estructuras moleculares de todos los compuestos incluyendo sus enantiómeros, y se hace un estudio de dicroísmo circular (*Circular Dicroism, CD*), describiendo y caracterizando a detalle el campo cristalino de cada metal. Este sistema llamó de manera significativa la atención del grupo de investigación coordinado por Tuchagues en Francia, en particular, los compuestos de Fe(II), ya que demostraron tener propiedades magnéticas muy variadas. Así, en 2003 ambos grupos de investigación, estudian y reportan el efecto tanto del contraion como de las interacciones de red en el comportamiento magnético de compuestos del tipo  $[\text{FeH}_3\text{L}^{\text{Mc}}][\text{FeL}^{\text{Mc}}]\text{X}$ , con R = Me (CH<sub>3</sub>), X = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, donde los puntos de protonación son un nitrógeno (1) de cada imidazol.<sup>79</sup> Estos sistemas presentan asociaciones intermoleculares por puentes de hidrógeno entre los nitrógenos protonados y los nitrógenos de los imidazoles no protonados de otra molécula, generando así redes bidimensionales que permiten la cooperatividad entre los centros metálicos. El arreglo cristalino, aunado a la diferenciación de cada unidad catiónica favorece la ocurrencia de transiciones de espín por

intervalos de temperaturas en todos los compuestos, es decir estos compuestos son sistemas con transiciones en dos etapas (sistemas *TSSCO*).

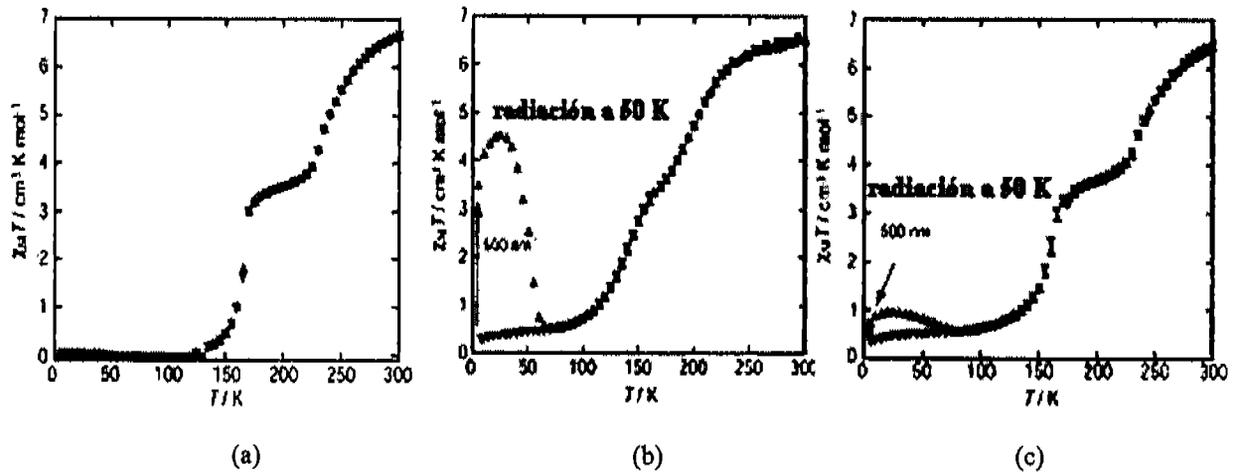


Figura A.G.18. *TSSCO* de  $[\text{FeH}_3\text{L}^{\text{Me}}][\text{FeL}^{\text{Me}}]$ . X =  $\text{PF}_6^-$  (a) X =  $\text{BF}_4^-$  (b) X =  $\text{AsF}_6^-$  (c)

Cada compuesto presenta mesetas de diferente extensión siendo los derivados con  $\text{PF}_6^-$  y  $\text{AsF}_6^-$  los que muestran la meseta de un ancho mayor (~50 K) (figura A.G.18). Además, los derivados con  $\text{BF}_4^-$  y  $\text{AsF}_6^-$  presentan propiedades *LIESST*. (Fig. A.G.18 (b) (c)).

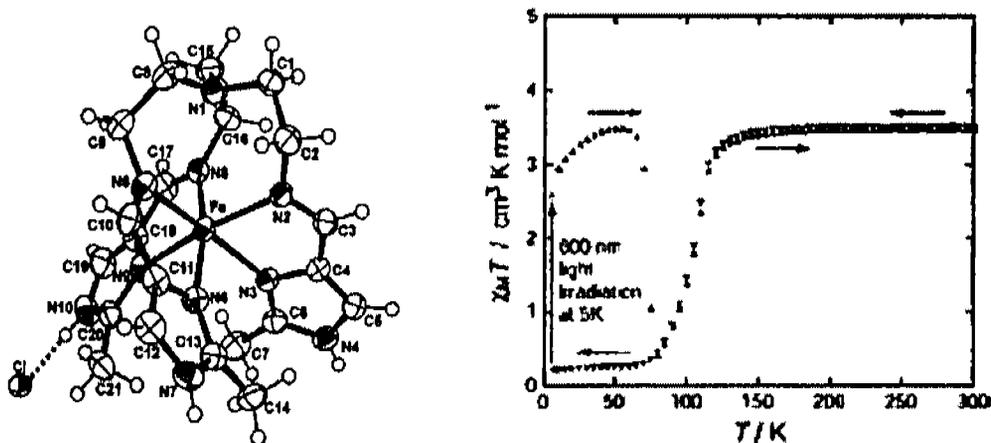


Fig. A.G. 19. Estructura molecular y un experimento *LIESST*  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_3\text{L}^{\text{Me}}]\text{Cl}_3$

En ese mismo año,<sup>80</sup> publican un sistema muy similar pero con uno de los hierros oxidado:  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_3\text{LMe}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^{\text{Me}}]^{2+}$ , este catión de valencia mixta y con los ligantes en una misma y única configuración también es un sistema con propiedades *LIESST*, además de que

sus interacciones intermoleculares por medio de enlaces de hidrógeno generan estructuras de mayor molecularidad, generando así un sistema supramolecular. En esta misma línea de investigación, los autores reportan la obtención del compuesto mononuclear con  $R = Me$  y como contraiones cloruro y triioduro (figura A.G.19)<sup>81</sup> el arreglo cristalino de redes bidimensionales, inducido nuevamente por puentes de hidrógeno, esta vez dirigido hacia el cloruro, hace de este compuesto un sistema con una transición de espín térmica de un solo paso, muy cooperativa y con efecto *LIESST*.

Finalmente, en un artículo de 2005<sup>81b</sup> reportan la obtención de los derivados mononucleares análogos al de metilo con  $R = Metilo, H$  y  $Ph$  (fenilo) y con  $BPh_4^-$  tetrafenilborato como contraion. De este sistema estudian la influencia del arreglo cristalino en las propiedades magnéticas, la inclusión de un anión de tamaño relativamente grande y además con sistemas  $\pi$  voluminosos (los fenilos) con mayor posibilidad de establecer interacción con el hidrógeno de los imidazoles ( $NH_{imid} \cdots Ph_{\pi}$ ). Observando que el derivado  $[Fe^{II}(H_3L^{Me})(CH_3CN)](BF_4)$  es el único que presenta transición de espín.

Como podemos ver, la sistematización de los resultados experimentales arriba analizados sobre materiales moleculares con transición de espín,<sup>82,83</sup> así como la concreción del marco conceptual de la misma<sup>††, 10a</sup> han definido las líneas de investigación, en particular de síntesis y de caracterización, sobre las cuales debe desarrollarse la búsqueda de los nuevos compuestos moleculares de coordinación. Es decir, este marco conceptual constituye uno de los paradigmas de joven desarrollo dentro de la Química de Coordinación.

---

†† Revisar Apéndice A.1

## A.G. Bibliografía

1. M. Delpine, *Bull. Soc. Chim. France*, **1908**, *3*, 643.
2. a) L. Cambi, L. Szego, *Ber.*, **1931**, *64*, 2591. b) L. Cambi, L. Szego, *Ber.* **1933**, *66*, 656.  
c) L. Cambi, L. Malatesta, *Ber.* **1937**, *70*, 2067.
3. G. R. Hall, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*(3), 607.
4. J. Butcher, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5159.
5. a) A. H. Ewald, F. L. Martin, I. Ross, A. H. White, *Proc. Roy. Soc.* **1964**, *A 280*, 235.  
b) A. H. White, R. Roper, E. Kokot, H. Waterman, R. L. Martin, *Aust. J. Chem.* **1964**,  
*17*, 294. c) R. M. Golding, W. C. Tennant, C. R. Kanekar, R. L. Martin, A. H. White,  
*J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 2688.
6. a) R. C. Stoufer, D. H. Busch, W. B. Hadley, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3732. b) P.  
E. Figgins, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 820.
7. R. C. Stoufer, D. W. Smith, E. A. Clevenger, T. E. Norris, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1167.
8. R. L. Martin, A. H. White, *Trans. Met. Chem.* **1968**, *4*, 113.
9. W. A. Baker Jr., H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*(5), 1071. b) W. A. Baker Jr.,  
H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*(8), 1184.
10. a) O. Kahn, "Molecular magnetism" New York, VCH, **1993**. b) J. A. Real, A.B.  
Gaspar, V. Niel, M.C. Muñoz, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 121.
11. E. Köning, K. Madeja, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1, 48.
12. a) B. Gallois, J.A. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1152. b)  
J.A. Real, B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panamá, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*  
**1992**, *31*, 4972.
13. T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J. A. Real, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*,  
5305.
14. M. Marchivie, P. Guionneau, J. A. K. Howard, G. Chastanet, J. F. Létard, A. E. Goeta,  
D. Chasseau, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, *2*, 194.
15. M. Gasgnier, M. L. Boillot, O. Kaitasov, *J. Mat. Science Lett.* **2002**, *21*, 599.
16. J. A. Real, C. Muñoz, E. Andrés, T. Granier, y B. Gallois, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*,  
3587.
17. K. Madeja, E. König, *J. Inorg. Nuclear. Chem.* **1963**, *25*, 377.
18. S. Ferrere, M. Elliott, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5818.

19. a) H. Soyer, C. Mingotaud, M.L. Boillot, P. Delhaes, *Langmuir*, **1988**, *14*, 5890. b) J. F. Létard, O. Nguyen, H. Soyer, C. Mingotaud, P. Delhaès, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3020.
20. M. L. Boillot, S. Chantraine, J. Zarembowitch, J. Y. Lallemand, J. Prunet, *New J. Chem.* **1999**, 179.
21. B. O. Patrick, W.M. Reiff, V. Sánchez, A. Storr, R.C. Thompson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2330.
22. Y. Wei, Y. Zhu, Y. Song, H. Hou, Y. Fan, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 166.
23. a) J. P. Jesson, S. Trofimenko, D. F. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3158. b) D. R. Eaton, W. D. Phillips, D. J. Caldwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 397.
24. R. N. Sylva, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 479.
25. G. A. Renovitch, W. A. Baker Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6377.
26. a) Y. Sohrin, H. Kokusen, M. Matsui, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3928. b) Th. Buchen, P. Gütlich, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *231*, 221.
27. a) J. A. Real, M.C. Muñoz, J. Faus, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3008. b) A. L. Thompson, A. E. Goeta, J. A. Real, A. Galet, M. C. Muñoz, *Chem. Comm.* **2004**, 1390.
28. P. Cecchi, M. Berrettoni, M. Giorgetti, G. Lobbia, S. Calogero, L. Stievano, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *318*, 67.
29. a) D. L. Reger, C. A. Little, A. Rheingold, M. Lam, T. Concolino, A. Mohan, G. J. Long, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4674. b) D. L. Reger, C. A. Little, A. Rheingold, M. Lam, L. M. Liable-Sands, B. Rhagitan, T. Concolino, A. Mohan, G. J. Long, V. Briois, F. Grandjean, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1508. c) D. L. Reger, C. A. Little, V. G. Young, Jr. M. Pink, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2870.
30. B. J. Childs, D. C. Craig, M. L. Scudder, H. A. Goodwin, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *274*, 32.
31. a) J. M. Holland, J. A. McAllister, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, A. J. Bridgeman, M. A. Halcrow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 548. b) K. H. Sugiyarto, W. McHale, D. C. Craig, A. D. Rae, M. L. Scudder, H. A. Goodwin, *Dalton Tans.* **2003**, 2443.
32. V. A. Money, J. Elhaik, M. A. Halcrow, J. A. K. Howard, *Dalton Trans.* **2004**, 1516.

33. a) W. Linert, M.Konecny, F. Renz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1523. b) Enamullah, H. y Linert, W. *J. Coord. Chem.* **1995**, *35*, 325.
34. R. Boča, P. Baran, M. Boča, Ľ. Dlháň, H. Fuess, W. Haase, W. Linert, B. Papánková, R. Werner, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *278*, 190.
35. McGarvey, R., R. C. W. Sung, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3644.
36. W. Linert, A. Kudryavstev, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 405.
37. C. Brewer, G. Brewer, C. Luckett, G. Marbury, C. Viragh, A. M. Beatty, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2402.
38. M. Mikami, M. Konno, Y. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *63(3)*, 566.
39. a) H. Köppen, E. W. Müller, C. P. Köhler, H. Spiering, E. Meissner, P. Güttlich, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *91(5)*, 348. b) S. Decurtins, P. Güttlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, A. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174. c) R. Jakobi, H. Romstedt, H. Spiering, P. Güttlich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31(2)*, 178.
40. a) T. Kohlhaas, H. Spiering, P. Güttlich, *Z. Phys. B.* **1997**, *102*, 455. b) H. Romstedt, A. Hauser, H. Spiering, *J. Phys. Chem. Solids*, **1998**, *59(2)*, 265.
41. D. Chernyshov, M. Hostettler, K. W. Törnroos, H-B Bürgi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3825. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3955.
42. a) P. Güttlich, *Struct. Bonding*, (Berlin), **1981**, *44*, 83, b) E. Köning, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 219. c) H. Toftlund, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *94*, 67.
43. P.L. Fanke, J. G. Haasnoot, A. P. Zuur, *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, *59*, 5.
44. a) S. Decurtins, P. Güttlich, C.P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1. b) J. Jetic, R. Hinek, S. C. Capelli, A. Hauser, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3080.
45. a) P. Poganiuch, S. Decurtins, P. Güttlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3270. b) R. Hinek, P. Güttlich, A. Hauser, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 567.
46. A. B. Koudriavtsev, A. F. Stassen, J. G. Haasnoot, M. Grunert, P. Weinberger, W. Linert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3666.

69. a) J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, P. Gütlich, V. Ksenofontov, H. Spiering, P. Gütlich, H. A. Goodwin, (Eds.) *Top. Curr. Chem.* "Spin Crossover in Transition Metal Compounds I", Springer-Verlag, Berlin **2004**, 233, 167. b) V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, J. A. Real, P. Gütlich, *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 12266. c) N. O. Moussa, G. Molnar, S. Bonhommeau, A. Zwick, S. Mouri, K. Tanaka, J.A. Real, A. Bousseksou, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 107205(1-4) d) V. Ksenofontov, H. Spiering, S. Rieman, Y. Garcia, A. B. Gaspar, N. Moliner, J. A. Real, P. Gütlich, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *348*, 381. e) J. F. Létard, J. A. Real, N. Moliner, A. B. Gaspar, L. Capes, O. Cador, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10630.
70. W. Skibar, H. Kopacka, K. Wurst, C. Salzmann, K. H. Ongania, F. Fabrizi de Biani, P. Zanello and B. Bildstein, *Organometallics*, **2004**, *23*, 1024.
71. W. Vreugdenhil, J. H. Van Diemen, A. G. De Graaf, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, A. M. Van der Kraan, O. Kahn, J. Zarembowitch, *Polyhedron*, **1990**, *9*, 2971.
72. Y. Garcia, O. Kahn, L. Rabardel, B. Chansou, L. Salmon, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4663.
73. a) J. Kröber, E. Codjovi, O. Kahn, F. Grolière, C. Jay, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9810. b) J. Kröber, J. P. Audière, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, J. G. Haasnoot, F. Grolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linarès, F. Varret, A. Gonthier-Vassal, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1404. c) A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Cracco, O. Kahn, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1833. d) E. Codjovi, L. Sommier, O. Kahn, C. Jay, *New J. Chem.* **1996**, *20*, 503.
74. a) M. Verelst, L. Sommier, P. Lecante, A. Mosset, O. Kahn, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 980. b) F. G. Lavrenova, N. G. Yudina, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Polyhedron*, **1995**, *14*, 1333. c) Y. Murakami, T. Komatsu, N. Kojima, *Synth. Met.* **1999**, *103*, 2157.
75. a) O. Roubreau, J. M. Alcazar Gomez, E. Balskus, J. J. A. Kolnaar, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 144. b) M. Thomann, O. Kahn, J. Guilhem, F. Varret, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6029. c) J. J. A. Kolnaar, G. van Dijk, H. Kooijman, A. L. Spek, V. G. Ksenofontov, P. Gütlich, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2433. d) Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, E. Codjovi, R. Lapouyade, O. Kahn, L. Rabardel, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7(6)*, 857. e) Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen,

- R. Lapouyade, L. Fournès, L. Rabardel, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gütlich, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2426. f) J. J. A. Kolnaar, M. I. de Heer, H. Kooijman, A. L. Spek, G. Schmitt, V. Ksenofontov, P. Gütlich, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 881.
76. a) O. Kahn, L. Sommier, E. Codjovi, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 3199. b) K. Yoshizawa, H. Miyajima, T. Yamabe, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4383.
77. W. Linert, M. Verdager (Eds.) *"Molecular Magnets Recent Highlights"* Springer-WienNewYork, Austria, **2003**.
78. S. Nagasato, I. Katsuki, Y. Motoda, Y. Sunatsuki, N. Matsumoto, M. Kojima, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2534.
79. M. Yamada, M. Ooidemizu, Y. Ikuta, S. Osa, N. Matsumoto, S. Iijima, M. Kojima, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8406.
80. Y. Sunatsuki, Y. Ikuta, N. Matsumoto, H. Ohta, M. Kojima, S. Iijima, S. Hayani, Y. Maeda, S. Kaizaki, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1614.  
b) Y. Sunatsuki, H. Ohta, M. Kojima, Y. Ikuta, Y. Goto, N. Matsumoto, S. Iijima, H. Akashi, S. Kaizaki, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4154.
81. a) M. Yamada, E. Fukumoto, M. Ooidemizu, N. Bréfuel, N. Matsumoto, S. Iijima, M. Kojima, N. Re, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6967. b) S. Arata, H. Torigoe, T. Iihoshi, N. Matsumoto, F. Dahan J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9288.
82. P. Gütlich, H. A. Goodwin, (Eds.) *Top. Curr. Chem. "Spin Crossover in Transition Metal Compounds I-III"*, Springer-Verlag, Berlin **2004**, 233-235.
83. J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, *Dalton Trans.* **2005**, 2062.

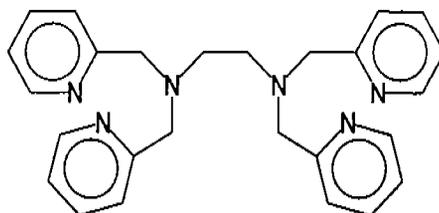
# *Capítulo I*

## *Compuestos Mononucleares*

## I.1 Antecedentes

### I.1.1 Sistemas mononucleares de Fe(II) y ligantes N<sub>6</sub> o N<sub>5</sub> con transición de espín

A principios de la década de los 90 Toftlund en Dinamarca con Hendrickson y McKusker en USA, por un lado y Moreno y Ruiz en México con Solans en España, por otro, estudian y presentan el estudio estructural (rayos X y espectroscopía Mössbauer) del sistema SCO [Fe(*tpen*)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (*tpen* = tetraquis(2-metilpiridil) etilendiamina) (esquema I.1.1).<sup>1</sup>



Esquema I.1.1. Tetraquis(2-metilpiridil) etilendiamina, *tpen*

Este compuesto presenta una transición de espín gradual en el intervalo de 3 K a 400 K, con una temperatura crítica de 365 K en estado sólido y 363 K en disolución. El valor máximo correspondiente al estado de alto espín a 400 K es  $\mu_{ef} = 4.5$  MB, es decir, no alcanza el estado puro de 100 % de alto espín, dado que la temperatura de transición se registra en un valor alto a saber, cerca de los 400 K.

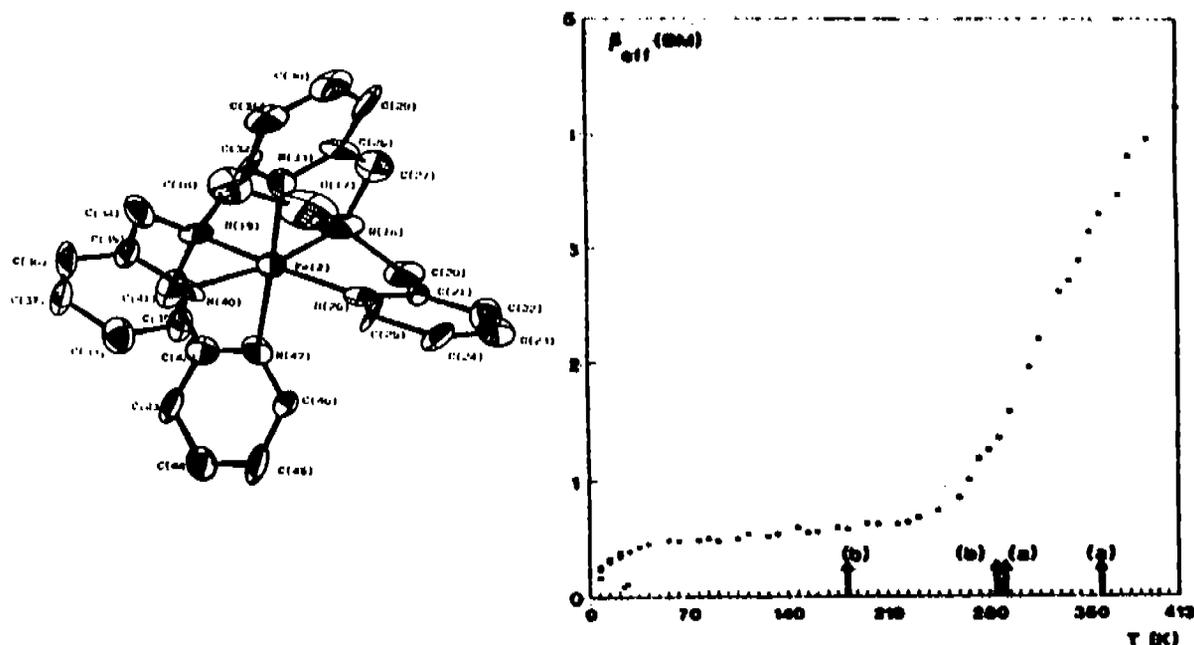


Figura I.1.1. Estructura y  $\mu_{ef}$  vs  $T$  del [Fe*tpen*](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Toftlund, Hendrickson, Chang y McKusker, determinan la constante que caracteriza el equilibrio de esta transición empleando la siguiente ecuación:

Donde:

$$K_{eq} = \frac{\chi_m - \chi_{LS}}{\chi_{HS} - \chi_m}$$

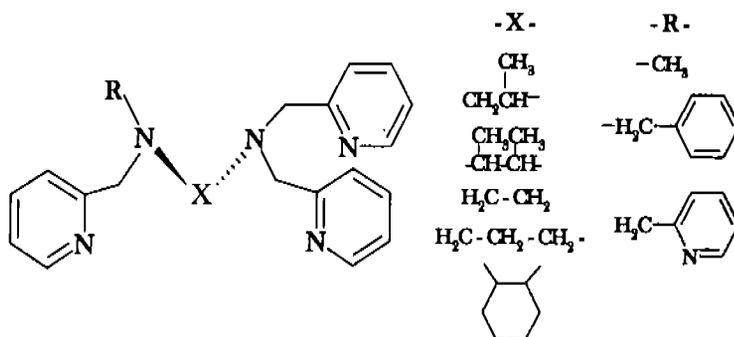
$\chi_m$  = susceptibilidad molar de la muestra a una temperatura dada

$\chi_{LS}, \chi_{HS}$  = susceptibilidades molares de la muestra de los estados puros de bajo espín (LS) y alto espín (HS)

Con el valor de la constante y con el comportamiento de la susceptibilidad molar en función de la temperatura de este sistema, calculan los parámetros termodinámicos de dicha transición ( $\Delta H = 6.31$  kcal/mol y  $\Delta S = 17.4$  kcal/molK, con  $T_c = 363$  K).

Estos resultados forman parte de un extenso estudio de una gran variedad de compuestos de Fe(II) análogos,<sup>2</sup> al que varios grupos de investigación se avocaron (principalmente el de Toftlund y Hendrickson), los cuales orientaron sus estudios exclusivamente a las propiedades magnéticas de los compuestos con su caracterización termodinámica y cinética.

La estructura general de los compuestos estudiados por estos grupos se caracteriza por tener un centro de Fe(II) coordinado a ligantes polidentados electrodonadores por nitrógeno del tipo  $N_5$  y  $N_6$  principalmente, en cuya formulación se incluyen nitrógenos alifáticos y aromáticos (esquema I.1.2)<sup>2</sup> ya que los primeros, por ser mejores donadores  $\sigma$  dan lugar a compuestos de

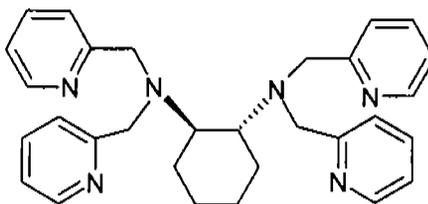


Esquema I.1.2. Ligantes tipo  $N_n$  con  $n = 4,5$  y  $N_{aromático}$  y  $N_{alifático}$

alto espín y los segundos al ser buenos aceptores  $\pi$  producen compuestos de bajo espín. Es decir, el diseño de estos ligantes favorece las posibilidades de obtener compuestos de espín intermedio, susceptible a los cambios de temperatura, luz o presión.

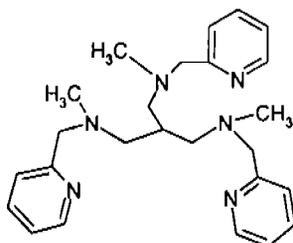
En este contexto, Toftlund, Hendrickson y colaboradores reportan la influencia de los cambios conformacionales de los ligantes en el entrecruzamiento de espín de los compuestos.<sup>3</sup>

Por ejemplo, comparando los compuestos de  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{tpen}]^{2+}$  con los del  $[\text{Fe}(\text{tpchxn})]^{2+}$  ( $t\text{-tpchxn}$  = trans-1,2-bis(bis(2-piridilmetil)amino)ciclohexano) (esquema I.1.3):



Esquema I.1.3: trans-1,2-bis(bis(2-piridilmetil)amino)ciclohexano,  $t\text{-tpchxn}$

detallan cómo el disolvente induce un cambio conformacional en el ciclohexano del  $t\text{-tpchxn}$ , lo cual provoca a su vez dos clases diferentes del compuestos de alto espín ( $HS$ ) evidenciados en los estudios cinéticos del sistema. Por medio de la técnica de impacto de rayo láser (440 nm), se manifiestan dos mecanismos de relajación simultáneos (fenómeno llamado decaimiento bifásico) en el intervalo de 191-280 K. Con esta filosofía Toftlund, en colaboración con otros grupos continúa con el estudio de la influencia de la configuración y conformación de los ligantes en el estudio cinético del equilibrio de transición Eq.A.G.1 de los

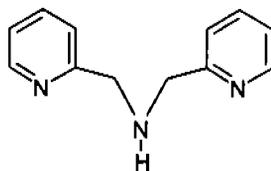


Esquema I.1.4: 1,1,1-tris((N-(2-piridilmetil)-N-metilamino)metil)etano,  $tpt\text{Metame}$

compuestos y presenta los resultados de la investigación del perclorato de Fe(II) y el ligante tripodal,  $tpt\text{Metame}$ ,<sup>4</sup> esquema I.1.4.

El comportamiento magnético de este compuesto se estudia en el intervalo de 4 a 300 K y presenta transición de espín (sin histéresis) con una temperatura crítica de 196 K. Los autores realizan un estudio detallado de las distancias Fe-N(alifático) y Fe-N(piridínico) a 300 K y a 153 K. En este intervalo de temperatura se observa que la disminución de las distancias en la transición para el caso de los nitrógenos alifáticos es menor que en los compuestos de ligantes con menores restricciones conformacionales y configuracionales, atribuyendo este cambio precisamente a esta restricción. El análisis de los parámetros de rayos X a temperaturas por debajo y por encima de la temperatura crítica indica que la conformación del ligante se mantiene tanto en alto como en bajo espín. Se reportan además los parámetros termodinámicos  $\Delta S$  y  $\Delta H$  del equilibrio, obtenidos por medio de un estudio de espectroscopía UV-Visible de la transición magnética en disolución. Finalmente los autores describen la cinética de relajación del compuesto por medio de la técnica de impulsos láser, el cual presenta un decaimiento simple no bifásico.

Para 1996 se tenían suficientes resultados sobre percloratos de cinco compuestos de Fe(II) con ligantes hexa o pentadentados (cuyo resumen estructural se presenta en el esquema I.1.2), incluyendo los resultados del compuesto con la dipiridilmetilamina (*dpa*, esquema I.1.5).<sup>5</sup>



Esquema I.1.5. Dipiridilmetilamina, *dpa*

Los estudios cinéticos obtenidos por medio de los experimentos con la técnica *LIESST* de las transiciones magnéticas de esta serie, así como los estudios del comportamiento de un sistema análogo *SCO* en estado sólido empleando espectroscopía RAMAN y también en disolución<sup>6</sup> con espectroscopía UV-Vis, permitieron sistematizar y establecer excelentes correlaciones entre los parámetros de activación del equilibrio  ${}^5T_2 \rightarrow {}^1A_1$  y los parámetros estructurales del campo octaédrico provocados por las características de los ligantes, como la distancia promedio metal-ligante  $[Fe-L]_{prom}$  y el parámetro de distorsión trigonal  $\Phi^*$ .<sup>5,7</sup>

\* El parámetro de distorsión trigonal  $\Phi$ , puede definirse como

De esta manera, durante los últimos 15 años los sistemas mononucleares de Fe(II) coordinado a ligantes poli donadores por nitrógeno ( $N_5$  o  $N_6$ ) en un ambiente octaédrico  $[FeN]_{Oh}$ , ha proporcionado un fértil campo de investigación con resultados muy abundantes en el área de la magnetoquímica. Así, se han establecido las bases para la comprensión del comportamiento magnético en estado sólido de este tipo de compuestos. Toftlund, McKenzie y Hendrickson han sido quienes más han contribuido en el estudio de estos sistemas elaborando revisiones muy importantes al respecto.<sup>8</sup> De tal manera que, actualmente, se cuenta con un gran acervo de resultados experimentales y teóricos, al grado que el marco teórico de las correlaciones entre la estructura y el comportamiento magnético de esta clase sistemas, se presume completo.

### I.1.2. Análogos enzimáticos

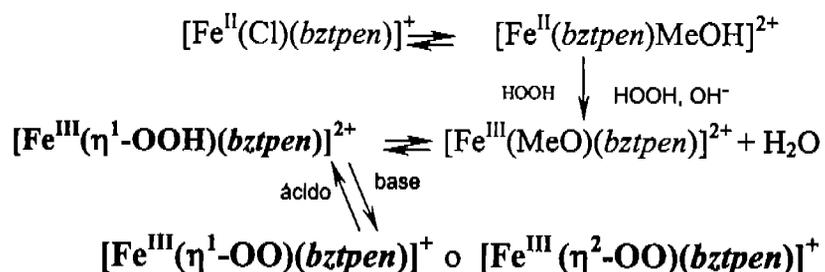
Considerando lo planteado en la sección anterior, la caracterización magnética de este tipo de sistemas es obligada. Sin embargo, además de las propiedades magnéticas se sabe que el sistema de compuestos con ligantes pentadentados tipo *Rtpen* (con X = etileno en el esquema I.1.2), funcionan como modelos de intermediarios enzimáticos potenciales tipo *hemo*, característicos de los procesos de fijación de oxígeno y de los procesos oxidativos.<sup>9</sup>

A mediados de los 90, los grupos de Toftlund y McKenzie en Dinamarca, y Tuchagues en Francia, publicaron sus estudios de compuestos tipo  $[Fe^{II}(X)(Rtpen)]^+$ , donde se verifica la capacidad de éstos para fijar el radical hidroxiperoxo ( $\bullet OOH$ ) desplazando al ligante monodentado  $X^-$  al ser tratados con peróxido de hidrógeno en disoluciones de metanol, con la consecuente oxidación del centro metálico.<sup>10</sup> Dichos estudios revelaron que, agregando base al fragmento de  $[Fe^{III}(\eta^1-OOH)(Rtpen)]^{2+}$  producido, se obtiene el catión complejo con el radical dióxígeno:  $[Fe^{III}(\eta^n-OO)(Rtpen)]^+$  con  $n = 1$  o  $2$ .

$$\Phi = \sum_1^{24} (|60 - \theta|) / 24$$

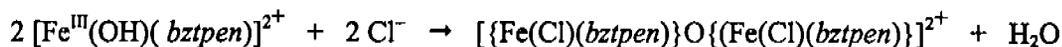
donde  $\theta$  representa los ángulos trigonales por los ángulos complementarios de los triángulos que definen las ocho caras del octaedro, dando un total de 24 ángulos trigonales (ver página 75).

Los compuestos tipo  $[\text{Fe}(\text{Cl})(\text{Rtpen})]^+$  y donde R = bencilo (bz), es decir,  $\text{Rtpen} = \text{bztpen}$ , han sido estudiados con esta perspectiva.<sup>11</sup> En el siguiente esquema se describe el mecanismo general propuesto de la actividad hidroxiperoxidasas de estos compuestos:



Las especies propuestas han sido detectadas principalmente por técnicas espectroscópicas de UV-Vis, de masas  $\text{FAB}^+\text{-ES}$  (electrospray) y  $\text{RMN}$  en disolución.

En colaboración con un nutrido grupo de investigadores coordinado por Feringa en Holanda, Toftlund publicó resultados de estos sistemas en medios acuosos, donde se observa que al añadir peróxido de hidrógeno a los derivados de  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{bztpen})]^{2+}$ , el cloruro es desplazado por el anión hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ), generándose la especie  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{bztpen})]^{2+}$ .<sup>12</sup> Esta última reacciona con otra especie idéntica y simultáneamente el cloruro se vuelve a coordinar al hierro, generándose una especie dinuclear con  $\text{O}^{-2}$  como puente, de acuerdo con la siguiente ecuación química<sup>12b</sup>:



Los resultados obtenidos, demuestran el gran potencial que tienen los compuestos mononucleares del tipo  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}(\text{bztpen})]^+$  como precursores de compuestos de  $\text{Fe}(\text{III})$  que podrán ser análogos de hidroxiperoxidasas y de los agentes fijadores de oxígeno. Finalmente, aunado a estos antecedentes se evaluó la actividad de superóxido-dismutasa ( $\text{SOD}$ ) de los complejos de  $\text{Fe}(\text{II})$ ,<sup>13</sup> obteniéndose también en este sentido resultados exitosos.

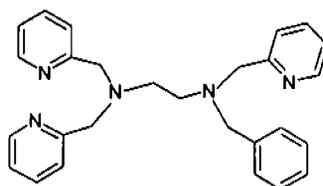
## I.2. Hipótesis y Objetivos

### Hipótesis:

1. La obtención de compuestos de fórmula catiónica:



donde *bztpen* es el ligante pentadentado *N-bencil, N,N',N'-tris(2-metilpiridil)-etilendiamina* (esquema I.2.1) y  $\text{X}^-$  es un ligante aniónico monodentado que ocupará el sitio de la sexta posición, generará una serie de compuestos cuyas propiedades estructurales y magnéticas serán moduladas por la naturaleza electrodonadora del ligante  $\text{X}^-$ .



Esquema I.2.1. *N-bencil, N,N',N'-tris(2-metilpiridil)-etilendiamina, bztpen*

2. En la serie de nuevos compuestos de Fe(II),  $[\text{Fe}(\text{X})(\text{bztpen})]^+$ , la fuerza de enlace entre el ligante  $\text{X}^-$  y el centro metálico, así como la simetría del campo  $[\text{Fe-L}]_{Oh}$  determinará el grado de estabilidad relativa en disolución de los compuestos de la serie

### Objetivos:

1. Sintetizar y caracterizar, en sólido y en disolución, una serie de nuevos compuestos tipo  $[\text{Fe}(\text{X})(\text{bztpen})]^+$  donde *bztpen* es *N-bencil, N,N',N'-tris(2-metilpiridil)-etilendiamina* (esquema I.2.1) y  $\text{X}^- = \Gamma^-, ^-\text{CN}, ^-\text{NCS}, ^-\text{NCO}, \text{N}(\text{CN})_2^-$ . Los resultados de estos compuestos se sumarán a lo ya informado sobre los compuestos con  $\text{X}^- = \text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$ .<sup>11b</sup>

2. Evaluar en todos los compuestos en estado sólido, el comportamiento magnético y su correlación con parámetros cristalográficos moleculares, en particular: distancia de enlace Fe-X, distancia promedio en el centro de coordinación  $[\text{Fe-L}]_{\text{prom}}$  y el grado de distorsión trigonal,  $\Phi$ .

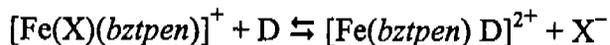
3. Con la integración de los resultados en estado sólido evaluar la estabilidad de los compuestos de Fe(II), correlacionando los resultados con las propiedades aceptoras/donadoras  $\sigma/\pi$  del ligante monodentado, con la fuerza del campo cristalino, con la simetría adquirida por el sistema y con su respuesta magnética. Comparar los resultados con la posición de los ligantes  $X^-$  en la serie espectroquímica.

4. Determinar en disolución los máximos ( $\lambda_{max}$  / nm) y su respectivo coeficiente de absorbitividad molar ( $\epsilon$  / L cm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>) de todos los compuestos. Identificar las transferencias de carga presentes en los compuestos Metal-Ligante (M-L), Ligante-Metal (L-M) así como la magnitud energética asociada.

5. Determinar los máximos asociados a la transición *d-d* de los compuestos que los presenten en disolución. Con este dato, caracterizar el campo octaédrico (*Oh*) de cada compuesto desde el punto de vista de simetría y de energía.

6. Determinar el potencial óxido-reducción ( $E_{1/2}$ ) de cada uno de los compuestos. Con este dato, determinar la estabilidad relativa de los compuestos frente a la oxidación.

7. Determinar el grado de sustitución del ligante  $X^-$  por el disolvente (D) en cada compuesto, es decir la cuantitatividad del equilibrio:



### I.3. Síntesis

Todos los procedimientos se desarrollaron usando atmósfera de argón con la técnica Schlenk convencional. Las sustancias disponibles comercialmente se utilizaron sin purificación previa. El ligante *bztpen* se sintetizó tal como se describe previamente en la literatura.<sup>12b</sup>

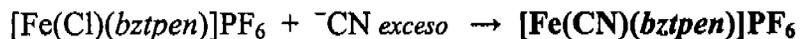
La reacción general para la obtención de los compuestos (incluyendo el ya reportado)<sup>12b</sup> con  $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NCO}^-$  y  $\text{N}(\text{CN})_2^-$  (dicianamida, *dic*), se representa en la siguiente ecuación química:



Durante el desarrollo de las síntesis todas las disoluciones fueron metanólicas.

A una disolución que contiene 0.08 g (0.24 mmol) de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$  en 5 ó 10 mL de disolvente, se le añadió, gota a gota, una disolución de 0.1 g del compuesto *bztpen* (0.24 mmol) disuelto en 10 mL. A la disolución amarilla resultante se le añadió, gota a gota, de 10 a 20 mL de una disolución *ca.* 0.1 M de la sal que contiene al anión correspondiente (ligante monodentado)  $\text{X}^-$ . La disolución color amarillo (halogenuros:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , pseudohalogenuros:  $\text{NCO}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ) o ámbar ( $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ) se dejó agitando por un lapso de 30 minutos, después del cual se añadieron lentamente 20 mL de una disolución con 0.12 g de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (0.71 mmol). En caso que se haya presentado precipitado, éste se retiró y la disolución final de color característico, se dejó evaporando lentamente en atmósfera inerte durante tres o cuatro días. Transcurrido este lapso se obtuvieron cristales de cada uno de los compuestos, todos ellos apropiados para la determinación estructural con difracción de Rayos-X.

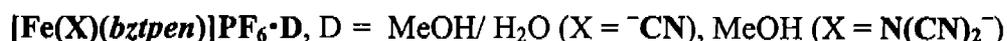
Para la obtención del compuesto con cianuro ( $\text{CN}^-$ ), se siguió prácticamente el mismo procedimiento: se añade una disolución de KCN, salvo que en este caso la materia prima fue el complejo de cloruro disuelto en 20 mL de una mezcla metanol-acetona. La reacción se representa en la siguiente ecuación química:



## I.4. Resultados y Discusión

I.4.1. Espectroscopía IR, espectrometría de masas  $FAB^+$ .

Todos los procedimientos dieron como resultado compuestos de coordinación cuya caracterización espectroscópica (tabla I.4. *a,b*), análisis elemental (tabla I.4.2) y de difracción de Rayos-X (tabla 1.4.3) indican que los compuestos obtenidos tienen como fórmula general:



Las señales y fragmentos de los espectros de  $\text{IR}_{\text{med}}$  y de  $FAB^+$  respectivamente de todos los compuestos se presentan en la tabla I.4.1*a*, así como los colores a la vista que presentan las muestras cristalinas o en polvo.

$\text{X}^-$	Color	IR / $\text{cm}^{-1}$ ( $\neq \text{bztpen}$ )	$FAB^+$ / m/z $[\text{Fe}(\text{X})(\text{bztpen})]^+$
Br	Amarillo	845, 547 ( $\text{PF}_6^-$ )	558
NCO	Amarillo	2212 (N=C=O) 845, 547 ( $\text{PF}_6^-$ )	521
$\text{N}(\text{CN})_2$	Café	2160, 2221, 2250 (N=C-N-C=N) 845, 547 ( $\text{PF}_6^-$ )	545

Los espectros de IR (figura I.4.1) de los compuestos (línea continua en la figura I.4.1) presentan las señales características del ligante pentadentado (línea discontinua en la figura I.4.1) y del contraión hexafluorofosfato. Para todos los compuestos dichas señales se encuentran ubicadas en la misma frecuencia (tabla I.4.1*a*).

En los casos de los compuestos cuyo ligante monodentado tiene un grupo ciano los espectros presentan las señales en las frecuencias características  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , siendo la principal la ubicada en el intervalo de frecuencias<sup>15</sup> de  $\sim 2200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  (figura I.4.2 y tabla I.4.1b).

El orden de frecuencias a la cual cada compuesto presenta esta señal es el siguiente:

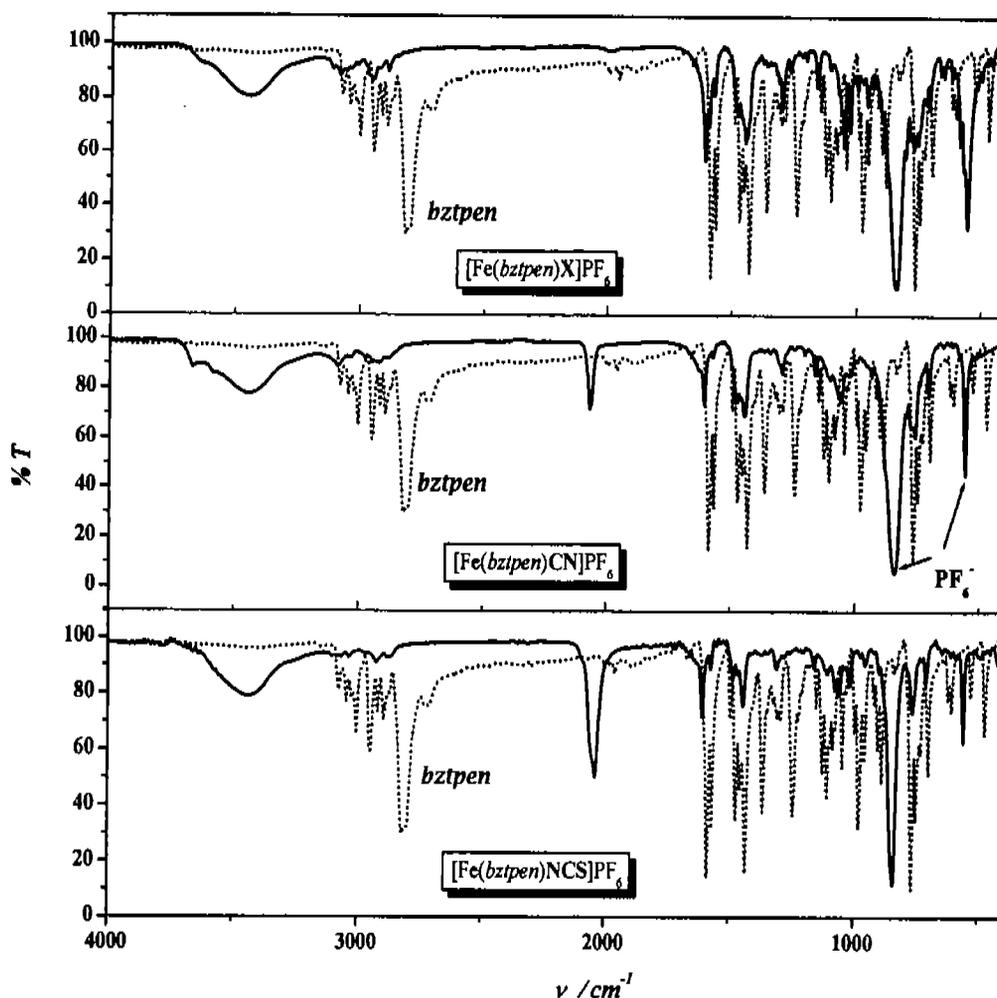
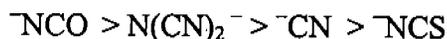
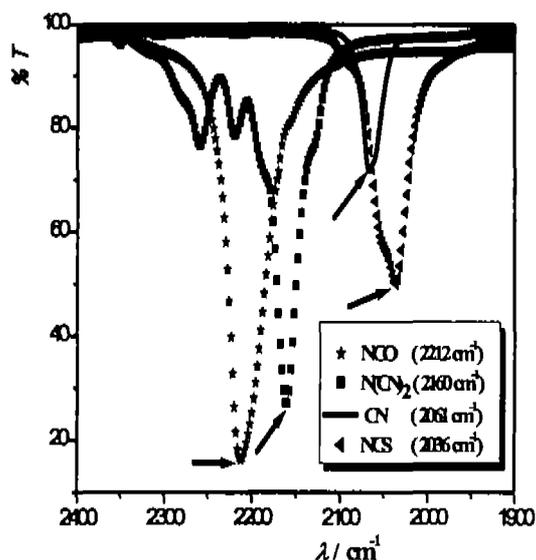


Figura I.4.1. Espectros IR mediano de compuestos mononucleares.  $\text{X}^-$  (halogenuro),  $\text{CN}^-$  y  $\text{NCS}^-$

En primera instancia, los espectros de IR de todos los compuestos confirman la coordinación del ligante pentadentado (*bztpen*) al metal, dado que en todos ellos se registran las señales correspondientes al mismo ligante libre, con la salvedad de que la transmitancia de las señales correspondientes a los metilos y metilenos del *bztpen* disminuyen significativamente debido al efecto de la coordinación con el metal (figura I.4.1).



$X^-$	$\nu(C\equiv N)_{\text{libre}}$ / $\text{cm}^{-1}$	$\nu(C\equiv N)_{\text{coord}}$ / $\text{cm}^{-1}$	$\Delta$
$\text{NCO}$	2081	2068	-13
$\text{NCS}$	2070	2036	-34
$\text{N(CN)}_2$	2170	2160	-10

Figura I.4.2 (a la izquierda). Señales correspondientes a la  $\nu(C\equiv N)$  de compuestos mononucleares con cianuro.

Respecto al ligante monodentado ( $X^-$ ), los compuestos que poseen el grupo ciano presentan en sus espectros de IR las señales en los valores de frecuencias  $\nu(C\equiv N)$  característicos, siendo la principal de éstas, la ubicada en el intervalo  $\sim 2200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  (figura 1.4.2).<sup>14</sup> La comparación de esta señal con la correspondiente a la del cianuro libre ( $2080\text{ cm}^{-1}$ ) indica, de manera indirecta, el grado de interacción Fe-(NC/CN) en cada caso. Comparando la  $\nu(C\equiv N)$  de los compuestos con la correspondiente del ligante libre observamos que con la salvedad del compuesto de  $\text{NCO}$ , todos experimentan una disminución en la frecuencia respectiva. Este hecho demuestra que la coordinación del ligante monodentado al centro metálico compromete la densidad de carga en ese sentido, debilitando el enlace  $C\equiv N$ , vía la donación de densidad electrónica actuando como electrodonadores  $\sigma$  y/o  $\pi$  en los casos de los compuestos con halogenuro y los pseudohalogenuros  $\text{NCS}$  y  $\text{N(CN)}_2^-$ . En el compuesto con  $\text{CN}^-$  se comprueba el carácter de aceptor  $\pi^*$  de éste, ya que la coordinación vía el átomo de carbono posibilita, además de la donación electrónica  $\sigma$ , la retribución de densidad electrónica a los orbitales de antienlace del  $C\equiv N$ , provocando el debilitamiento de esta interacción. En el caso de la dicianamida además existe cianuro sin coordinar, de ahí la generación de más señales respecto a la señal principal debido a la presencia de mayores modos de vibración. El compuesto con  $\text{NCO}$  no cumple con la

tendencia descrita, ya que la frecuencia  $\nu(\text{C}=\text{N})$  es mayor ( $2212\text{ cm}^{-1}$ ), que la del ligante ( $2168\text{ cm}^{-1}$ ).

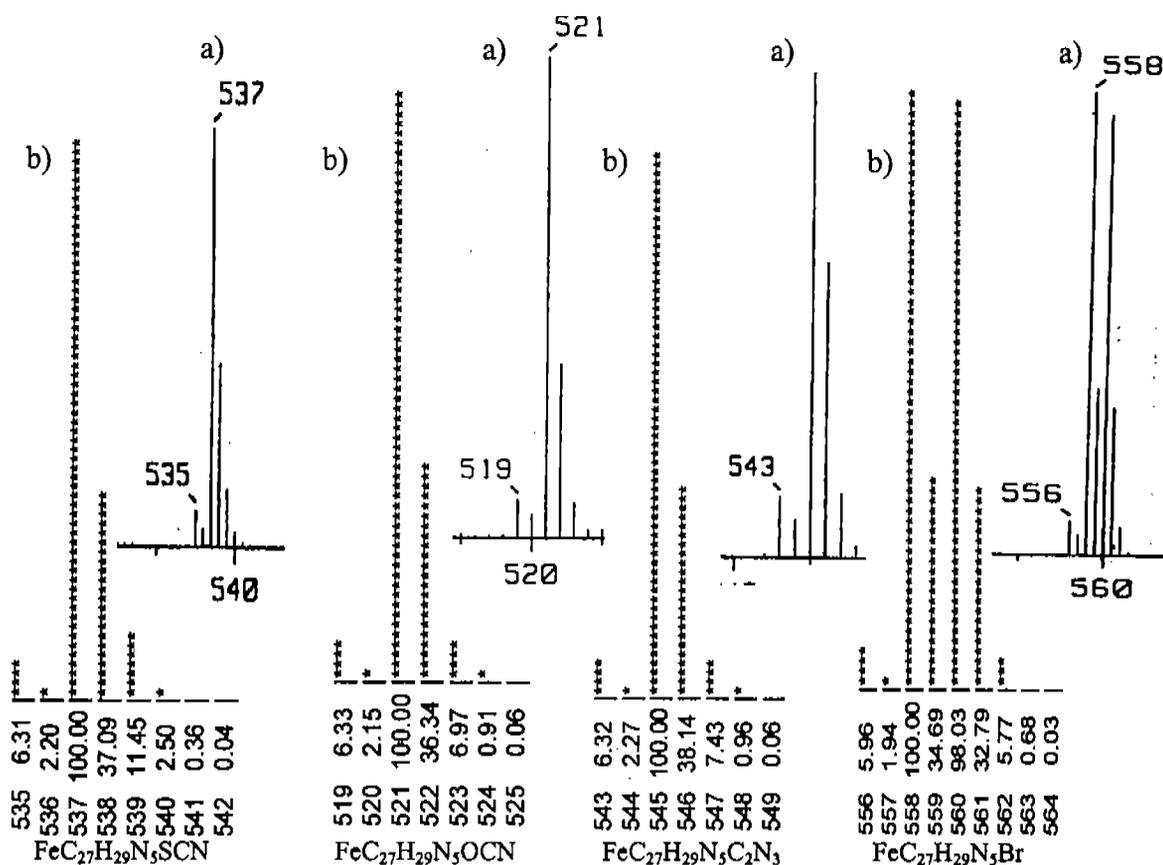


Figura I.4.3. Distribución isotópica de fragmentos escogidos de algunos de los compuestos obtenidos experimentalmente (a) y simulada (b)

Finalmente todos los espectros presentan claramente las señales correspondientes a los modos de vibración de la entidad octaédrica hexafluorofosfato,  $\text{PF}_6^-$  ( $840$  y  $560\text{ cm}^{-1}$ ), lo que indica la inclusión de esta molécula como contraion de la unidad catiónica claramente identificada con los espectros de masas  $\text{FAB}^+$  (tabla I.4.1 y figura I.4.3) los cuales presentan los principales fragmentos (con mayor abundancia relativa) cuyos valores de  $(m/z)$  numéricos corresponden inequívocamente a la masa de los cationes  $[\text{Fe}(\text{bztpen})(\text{X})]^+$ . Por otro lado, la distribución isotópica experimental de los mismos corresponde satisfactoriamente con la distribución isotópica simulada (figura I.4.3).

X	Fórmula	Formula	%C exp (teo) [% error]	%H exp (teo) [% error]
Cl	[Fe(Cl)(bztpen)]PF <sub>6</sub>	659.5	49.6 (49.13) [0.95 %]	4.46 (4.40) [1.34 %]
Br	[Fe(Br)(bztpen)]PF <sub>6</sub>	704	46.52 (46.02) [1.07 %]	4.07 (4.12) [0.95 %]
I	[Fe(I)(bztpen)]PF <sub>6</sub>		43.12 (43.14) [0.05 %]	3.65 (3.86) [1.23 %]
OCN	[Fe(NCO)(bztpen)]PF <sub>6</sub>	606	49.62 (50.45) [1.67 %]	3.87 (4.35) [12.40 %]
SCN	[Fe(NCS)(bztpen)]PF <sub>6</sub>	687	49.57 (49.27) [0.60 %]	4.06 (4.25) [4.68 %]
N(CN)	[Fe(N(CN) <sub>2</sub> )(bztpen)]PF <sub>6</sub> ·MeOH	727	49.3 (49.9) [1.21 %]	4.15 (4.57) [9.08 %]
CN	[Fe(CN)(bztpen)]PF <sub>6</sub> ·MeOH·H <sub>2</sub> O	700	50.03 (51.43) [2.80 %]	5.02 (4.57) [8.96 %]

En cuanto al análisis elemental, los resultados indican que los compuestos obtenidos tienen como fórmula general: [Fe(X)(bztpen)]PF<sub>6</sub>·D; donde: D = metanol y agua para <sup>-</sup>CN, metanol para N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>. Estos resultados pueden consultarse en la tabla I.4.2, donde se presentan los valores de los análisis elementales encontrados, calculados y el error calculado.

#### I.4.2. Estructura molecular y cristalina

Los datos de red y celda, las distancias y ángulos, así como las figuras de todas las estructuras cristalinas pueden consultarse en el Apéndice A.3.

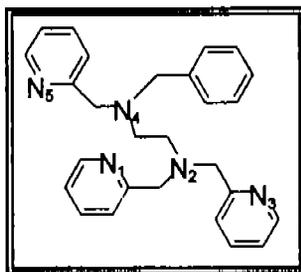
En todos los casos el átomo de hierro se encuentra en un ambiente octaédrico distorsionado [FeN<sub>x</sub>X<sub>y</sub>] ( $x = 6 - y$ ,  $y = 0, 1$ ) con cinco de los átomos de nitrógeno provienen del ligante bztpen y la posición restante se encuentra ocupada por el ligante monodentado,

(X<sup>-</sup>). El arreglo anterior, constituye la unidad monocatiónica, [Fe(bztpen)X]<sup>+</sup>, la cual tiene un hexafluorofostato (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) neutralizando la carga. En el compuesto con cianuro una molécula de agua y de metanol completan la unidad asimétrica y en el caso del compuesto con dicianamida se encuentra una molécula de metanol.

Los parámetros cristalográficos principales para cada uno de los compuestos se pueden ver en la tabla I.4.3.

Tabla I.4.3. Parámetros cristalográficos de los compuestos monocatiónicos							
Parám X	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	<sup>-</sup> NCS	<sup>-</sup> NCO	<sup>-</sup> CN	N(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Forma	Trigonal	Ortorrmbico	Ortorrmbico	Trigonal	Trigonal	Trigonal	Trigonal
Masa Molar / g mol <sup>-1</sup>	659.82	704.28	751.27	682.45	666.39	700.45	722.46
Esp. Gr.	R3m	C2/c	C2/c	R3m	R3m	R3m	R3m
a / Å	18,444(3)	18,452(3)	17,445(8)	8,814(3)	18,227(8)	9,485(5)	9,4229(3)
b / Å	18,444(3)	16,937(19)	18,445(8)	8,814(3)	18,227(8)	9,485(5)	11,4330(4)
c / Å	16,762(3)	18,471(2)	18,465(7)	19,003(4)	18,250(19)	16,570	16,5440(8)
α / °	90	90	90	95,70(3)	90	81,56(5)	81,908(2)
β / °	90	90	90	92,74(3)	90	81,56(5)	66,604(2)
γ / °	90	90	90	92,74(3)	90	81,56(5)	66,604(2)
Z	8	8	8	4	8	2	2
V / Å <sup>3</sup>	5502,40(6)	5772,51(13)	6949,07(4)	5888,78(19)	5911,30(5)	5502,40(6)	610,43(11)
T / K	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)	293(2)
μ / mm <sup>-1</sup>	0.745	0.71073	0.740	0.7106	0.71073	0.71069	0.71073
ρ <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.195	0.655	0.592	0.595	1.023	0.610	0.498
ρ <sub>exp</sub> / g cm <sup>-3</sup>	-0.498	-0.471	-0.697	-0.267	-0.449	-0.483	-0.426
wR2	0.1538	0.1571	0.1275	0.0807	0.2194	0.1465	0.1436

La numeración del *bztpen* en el  $[\text{Fe-N}_5]$  se basa en las etiquetas que se presentan en el esquema I.4.1.



Esquema I.4.1. Etiquetas de los nitrógenos en el *bztpen*

En la figura I.4.4 pueden observarse las estructuras de los cationes con bromuro y con isocianato.

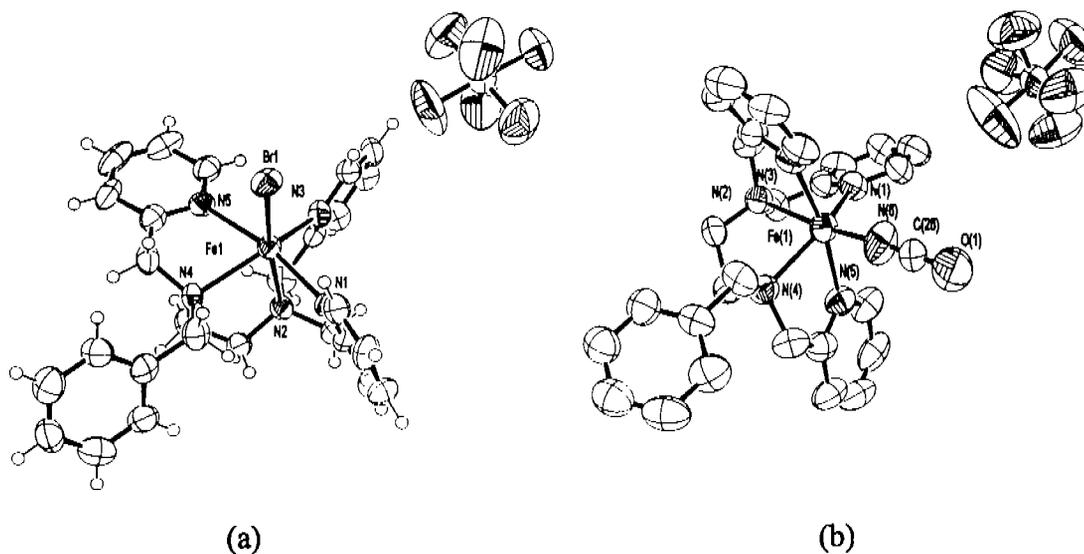


Figura I.4.4. Diagramas Ortep al 30 % para las estructuras cristalinas de los compuestos  $[\text{Fe}(\text{Br})(\text{bztpen})]^+$  (a) y  $[\text{Fe}(\text{NCO})(\text{bztpen})]^+$  (b)

Todos los compuestos presentan el isómero geométrico mostrado en la figura I.4.5a (por claridad la asignación de prioridad en la figura se encuentra en números romanos) cuyo nombre determinado empleando las reglas de asignación de índices de configuración para compuestos octaédricos<sup>15</sup> es *OC-6-4,5* en los compuestos con  $\text{X}^-$  diferente al  $\text{CN}^-$  y *OC-6-5,4*

para el  $[\text{Fe}(\text{CN})(\text{bztpen})]\text{PF}_6$ , debido a que en este caso el ligante monodentado se coordina por carbono, átomo con menor peso atómico que el nitrógeno.\*

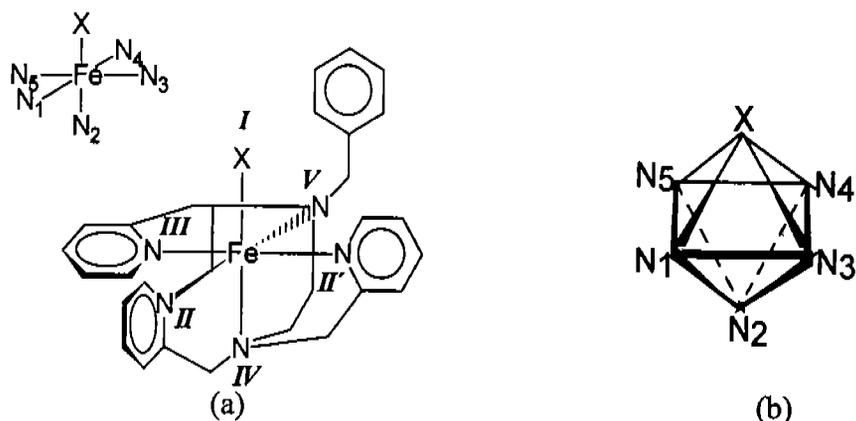


Figura I.4.5. Isómero geométrico en el que cristalizan todos los compuestos mononucleares (las prioridades se encuentran en números romanos) (a) y octaedro del Fe(II) definido por los ligantes (b)

A pesar de esta diferencia, el isómero obtenido en todos los compuestos es el mismo, y que puede describirse con el ligante pentadentado unido al átomo de hierro rodeándolo y definiendo una pirámide de base cuadrada distorsionada con el átomo de nitrógeno  $\text{N}_2$  en la posición apical de la pirámide (figura I.4.5b). Este átomo es el centro de un trípode cuyos brazos se encuentran definidos por sus dos sustituyentes picolilo  $[\text{N}_2\text{-CH}_2\text{-N}_1(\text{py})]$  y  $[\text{N}_2\text{-CH}_2\text{-N}_3(\text{py})]$  y la etilendiamina  $[\text{N}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}_4]$ . Estos fragmentos se encuentran enlazados en el otro extremo al centro metálico por los átomos nitrógeno 1, 3 y 4. El quinto nitrógeno  $\text{N}_5$  de la pirámide cuadrada proviene del picolilo enlazado al  $\text{N}_4$  de la etilendiamina, en el cual se encuentra el bencilo.

El octaedro se completa con el átomo del ligante monodentado (para los compuestos con halogenuro:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , para los compuestos con  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NCO}^-$  y  $\text{NC-N-CN}^-$  el  $\text{N}_6$  y para el compuesto con  $\text{CN}^-$  el C, los cuales se encuentran en posición *trans* respecto al  $\text{N}_2$  (figura I.4.5b).

Las distancias de enlace  $[\text{Fe-L}]$  para cada uno de los compuestos se pueden consultar en la tabla I.4.4a.

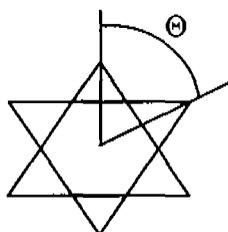
\* Si se desea consultar cómo se determina esta nomenclatura así como los isómeros geométricos restantes posibles para el bztpen en un ambiente octaédrico y su nombre correspondiente puede consultarse el Apéndice A.2.

Tabla 1. Distancias y ángulos del $D_{1c}$ ángulo de distribución de los átomos mononucleares							
Distancias X	Cl <sup>-</sup> /Å	Br <sup>-</sup> /Å	I <sup>-</sup> /Å	NCS/Å	NCO/Å	CN/Å	N(CN) <sub>2</sub> /Å
Fe1 - N2	2,254(3)	2,244(5)	2,226(4)	2,252(2)	2,244(4)	2,024(2)	1,963(3)
Fe1 - N4	2,288(3)	2,292(5)	2,283(4)	2,245(4)	2,272(4)	2,079(3)	2,086(3)
Fe1 - X, N6	2,3294(10)	2,4979(11)	2,719(9)	2,026(5)	2,007(5)	1,914(3)	1,955(4)
Ángulos	°	°	°	°	°	°	°
N1 - Fe1 - N3	100,74(11)	101,58(19)	102,08(13)	101,47(16)	101,11(16)	91,05(11)	88,54(13)
N1 - Fe1 - N5	168,69(11)	169,20(2)	169,64(17)	171,01(17)	168,56(17)	174,90(10)	177,40(13)
N2 - Fe1 - N3	74,36(11)	74,80(2)	74,87(17)	74,75(18)	74,62(15)	81,79(10)	81,85(13)
N2 - Fe1 - N5	98,51(10)	99,40(2)	99,28(17)	106,17(15)	98,67(14)	93,19(10)	93,64(13)
N3 - Fe1 - N4	143,10(11)	143,60(2)	144,35(17)	143,73(17)	144,28(14)	166,55(10)	167,01(13)
N3 - Fe1 - M	107,25(8)	106,59(16)	105,7(13)	96,9(2)	109,0(2)	93,93(12)	99,45(14)
N4 - Fe1 - M	104,29(8)	103,58(14)	102,68(11)	114,90(19)	101,4(2)	95,47(12)	92,95(13)
Fe - N6 - C(M)				147,7(6)	171,9(5)	179,3(3)	166,0(3)
N6 - C <sub>NCO</sub> - O1					177,0(7)		
C <sub>D1c</sub> - N7 <sub>D1c</sub> - C <sub>D1c</sub>							120,6(4)

Como ya se ha mencionado todos los compuestos son hexacoordinados, de geometría octaédrica distorsionada. En la tabla I.4.4a se tabula el valor de las distancias promedio en el octaedro ( $Oh$ )  $[Fe-L]_{prom}$  donde  $L = bztpen$  y  $M$ , y los ángulos que definen el octaedro en el

Átomos que def. el ángulo	Cl <sup>-</sup> /°	Br <sup>-</sup> /°	I <sup>-</sup> /°	NCS <sup>-</sup> /°	NCO <sup>-</sup> /°	CN <sup>-</sup> /°	N(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> /°
X1 N3 N1	56.81	58.56	58.89	61.84	50.23	57.5	66.14
X1 N5 N4	73.46	58.42	76.76	47	55.85	56.41	57.87
N1 N2 N3	77.46	77.97	59.92	50.89	51.94	60.91	55.27
N1 N4 X1	57.02	54.84	51.59	52.45	54.32	62.07	53.11
N2 N3 N5	73.33	55.31	55.91	72.38	77.52	60.48	62.74
N2 N4 N5	75.59	53.95	54.67	51.07	62.66	61.75	55.91
N3 N1 X1	65.17	57.8	77.95	56.73	55.5	56.8	59.17
N3 N5 N2	48.31	50.3	48.51	59.69	50.19	64.58	62.03
N4 X1 N5	46.16	73.16	67.65	58.69	56.97	59.55	64.15
N4 N5 N2	53.73	66.73	50.51	56.01	60.62	62.15	57.03
N5 N2 N4	50.68	50.11	57.76	53.23	55.27	59.38	60.1
N5 N4 X1	60.38	73.77	74.82	70.27	69.18	56.49	57.81

Fe(II) para cada uno de los compuestos. El arreglo de éstos demuestra claramente la distorsión respecto a los 90° y 180° de un octaedro regular, la cual se impone debido a las restricciones geométricas de la estructura del ligante pentadentado. En la tabla I.4.4 se presentan además los ángulos entre los átomos de ligante monodentado no halógeno: Fe-C≡N, Fe-N<sub>6</sub>-C y N<sub>6</sub>-C≡X (X = O, S y N-CN). Para saber qué grado de distorsión presenta cada compuesto se determinó el parámetro de distorsión trigonal Φ (ver el esquema I.4.2), cuyo valor puede consultarse en la tabla I.4.4b.



$$\Phi = \sum_i^{24} (|60 - \theta_i|) / 24$$

Esquema I.4.2. Parámetro de distorsión trigonal (Φ): θ representa los ángulos trigonales complementarios de los triángulos que definen las ocho caras del octaedro, dando un total de 24 ángulos trigonales.

Debido a que no hay alguna interacción intermolecular relevante ya sea de hidrógeno o de apilamiento π podemos atribuir la cohesión intermolecular en la celda a la interacción electrostática entre los cationes de [Fe(X)(bztpen)]<sup>+</sup> y los aniones de PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

### I.4.3. Magnetismo

La susceptibilidad magnética a temperatura ambiente de las muestras cristalinas de todos los compuestos puede verse en la tabla I.4.5.

	Cl <sup>-</sup>	Γ	NCO	N(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>
	3.44 [5.26]	-	3.3 [5.22]	< 0
	amarillo	amarillo	amarillo	café

Como se ve, los compuestos donde  $X^-$  es un halogenuro o  $\text{NCS}^-$  y  $\text{NCO}^-$ , son paramagnéticos (amarillos a la vista) con valores de susceptibilidad (y momento magnético) característicos del estado  $^5T_{2g}$  que corresponde a 4 electrones desapareados. Los compuestos con cianuro y con dicianamida son diamagnéticos (color oscuro) típico del estado  $^1A_{1g}$  y que corresponde a un sistema diamagnético. La respuesta magnética de los compuestos con  $\text{NCO}^-$  y  $\text{NCS}^-$  se midieron en el intervalo de temperatura comprendido entre 5 K y 350 K, los datos obtenidos para el compuesto de  $\text{NCS}^-$  se presentan en la figura I.4.6.

Ambos compuestos presentan un valor de  $\chi_M T$  constante, de  $3.3 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$  para el  $\text{NCS}^-$  y  $3.4 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$  para  $\text{NCO}^-$ , en el intervalo de 350 K hasta aproximadamente 10 K, punto a partir del cual los valores de  $\chi_M T$  experimentan una pronunciada caída. Este comportamiento es típico de los sistemas paramagnéticos en todo el intervalo de temperatura. En estado cristalino ninguno de los compuestos paramagnéticos presenta transición de espín térmica, es decir, mantienen su respuesta magnética como paramagnetos en todo el intervalo de temperatura.

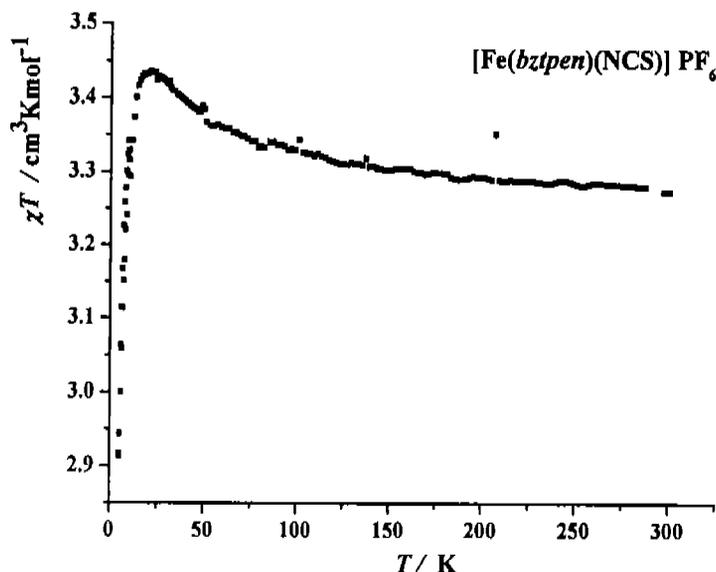


Fig. I.4.6. Producto  $\chi_M T$  (10 000 G) en función de la temperatura del derivado con isotiocianato

Para ver si mantienen su carácter diamagnético en disolución, se determinó el espectro de resonancia RMN de disoluciones en acetonitrilo deuterado de los compuestos con  $\text{CN}^-$  y  $\text{N}(\text{CN})_2^-$  a temperatura ambiente. El compuesto con cianuro mantiene su comportamiento diamagnético aun en disolución, (figura I.4.7), no así el compuesto con



#### I.4.4. Parámetros estructurales y respuesta magnética en estado cristalino.

Como puede observarse en la descripción cristalográfica de los compuestos en la sección I.4.2.2, éstos cristalizan de manera similar, tanto desde el punto de vista de la celda, como desde el punto de vista de la simetría del ambiente del centro metálico: ambiente octaédrico distorsionado, de configuración *OC-6-45* y *OC-6-54* (compuesto con  $\bar{\text{CN}}$ ).

En cuanto a la esfera de coordinación en cada compuesto, la manera en la que se ven modificados los parámetros tanto de distancia promedio Metal-Ligante en el centro octaédrico  $[\text{Fe-L}]_{\text{prom}}$  como del ángulo de distorsión trigonal  $\Phi$ , con respecto a la fuerza del campo cristalino<sup>15</sup> que cada ligante  $X^-$  le confiere al centro metálico, es decir, a su carácter donador  $\sigma$  o aceptor  $\pi$ , correlaciona con lo predicho en la serie espectroquímica. Así, comparando dentro del sistema: los buenos donadores  $\sigma$  serán de campo débil, tendrán distancias largas Fe-L y presentarán una gran distorsión, en tanto que los buenos aceptores  $\pi$ , serán de campo fuerte, presentarán distancias cortas y poca distorsión.

Considerando lo anterior, puede entenderse por qué ninguno de los compuestos mononucleares es un sistema con transición de espín. Los compuestos, con halogenuros,  $\bar{\text{NCS}}$  y  $\bar{\text{NCO}}$  son paramagnéticos, con un valor de  $\chi_{MT}$  correspondiente a la configuración de alto espín:  $(t_{2g})^4(e_g)^2$  (término  ${}^5T_{2g}$ ). Esta respuesta magnética es congruente con el color amarillo de los cristales y con los parámetros de distancia Metal-Ligante promedio,  $[\text{Fe-L}]_{\text{prom}}$ , y del grado de distorsión,  $\Phi$ , de las estructuras cristalinas correspondientes (tabla I.4.4), ya que en general, los compuestos paramagnéticos, que son compuestos de coordinación octaédricos de Fe(II) coordinado a ligantes donadores por nitrógenos  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-L}_{\text{N}6}]_{\text{Oh}}$ , tienen un valor de distancia  $[\text{Fe-L}]_{\text{prom}}$  de 2.2 a 2.3 Å,<sup>[A.G.55b],19</sup> el cual es justamente el intervalo en el que se encuentran los compuestos paramagnéticos de nuestro sistema, donde  $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\bar{\text{NCO}}$ ,  $\bar{\text{NCS}}$ , además de tener ambientes octaédricos con una gran distorsión,<sup>7</sup> con una distorsión trigonal  $\Phi$  mayor de  $7^\circ$ . Por otro lado, los parámetros  $[\text{Fe-L}]_{\text{prom}}$  y  $\Phi$  de los compuestos diamagnéticos con  $X = \bar{\text{CN}}$  y  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ , (con término  ${}^1A_{1g}$ ) tienen valores correspondientes a los observados en compuestos  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-N}_n]_{\text{Oh}}$  diamagnéticos:<sup>[A.G.55b],19</sup>  $[\text{Fe-L}_{\text{N}6}]_{\text{prom}} \leq 2.00 \text{ \AA}$  y  $\Phi \leq 3^\circ$  criterios que describen ambientes octaédricos prácticamente regulares,<sup>7</sup> con colores oscuros como el café o rojo intensos de los cristales de los compuestos informados en este trabajo. Considerando que las redes cristalinas de estos compuestos no presentan interacciones intermoleculares significativas, las características estructurales arriba

analizadas para cada compuesto ( $[\text{Fe-L}]_{\text{prom}}$  y  $\Phi$ ) aportan una primera explicación del por qué estos compuestos no presentan transición de espín térmica, pues sus parámetros se encuentran en los extremos del intervalo definido para los compuestos del tipo  $[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{L}_N]_{O_h}$  estudiados hasta ahora, es decir, en el caso de la distancia

$$[\text{Fe-L}]_{\text{prom}}: \text{[A.G.55b],}^{19}$$

$$[\text{Fe-L}]_{\text{prom}} \leq 2.00 \text{ \AA} \Rightarrow \text{Sistemas diamagnéticos}$$

$$2.00 \text{ \AA} < [\text{Fe-L}]_{\text{prom}} < 2.2 \text{ \AA} \Rightarrow \text{Sistemas con posible transición de espín}$$

$$2.2 \leq [\text{Fe-L}]_{\text{prom}} \Rightarrow \text{Sistemas paramagnéticos}$$

Por lo que queda claro que los compuestos que podrían presentar entrecruzamiento de espín térmico tendrán que manifestar valores de  $[\text{Fe-L}]_{\text{prom}} \sim 2.0$  y  $2.1 \text{ \AA}$ . Nuestros compuestos no son el caso. <sup>[A.G.55b],19</sup>

Como se mencionó en la sección anterior, se registró la variación del producto  $\chi_M T$  en función de la temperatura de  $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{bztpe})]\text{PF}_6$  (fig. I.4.5) y  $[\text{Fe}(\text{NCO})(\text{bztpe})]\text{PF}_6$  las cuales tienen un comportamiento de un paramagneto típico, con un valor constante de alto espín,  $HS$ , de  $3.3 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  para  $\text{NCS}^-$  y  $3.4 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  para  $\text{NCO}^-$  (4 electrones desapareados por ion metálico) en el intervalo comprendido entre la temperatura ambiente hasta 10 K, punto a partir del cual la  $\chi_M T$  experimenta una caída brusca. La decisión sobre el efecto al que debe atribuirse esta abrupta disminución, depende de la distorsión del octaedro ( $O_h$ ) del centro metálico. Si el campo está muy distorsionado el estado con término espectroscópico  ${}^5T_{2g}$  (triplete) rompe su degeneración en un estado doblemente degenerado. En el cual se produce otra ruptura de la degeneración en un orbital singulete  ${}^5A_1$  y otro  ${}^5B_1$  con  $S = 2$  y  $M_s = 0, \pm 1, \pm 2$ , este fenómeno se conoce como desdoblamiento a campo cero ( $ZFS$  por sus siglas en inglés).<sup>16†</sup> Si el octaedro  $O_h$  es razonablemente regular, el estado real es el  ${}^5T_{2g}$  y la caída correspondería al acoplamiento espín orbital ( $\lambda_{\text{ef}}$  para el  $\text{Fe}(\text{II}) \sim -80 \text{ cm}^{-1}$ ). Dado el valor de  $\Phi$  para ambos compuestos de  $8.51^\circ$  en el derivado con  $\text{NCS}^-$  y  $7.21^\circ$  en  $\text{NCO}^-$ , nos inclinamos por la explicación de que en estos sistemas se registra un desdoblamiento a campo cero a temperaturas menor a 10 K.

Con el análisis de los resultados anteriores, podemos observar las características magnéticas, y por ende de campo, que los ligantes monodentados provocan en el fragmento

<sup>†</sup> Consultar apéndice A.1

$[\text{Fe}(\text{X})(\text{bztpen})]^+$  en cada compuesto. Dichas características, como se menciona anteriormente, son consecuencia del campo que los ligantes confieren al centro de Fe(II), lo cual es coherente con lo predicho en la serie espectroquímica: <sup>15,19</sup>

$X^-$	<i>Fuerza de campo cristalino</i> $\rightarrow$									
	I	Br	Cl	NCO	NCS	N(CN) <sub>2</sub>	CN			
$[\text{Fe-L}]_{\text{prom}}$	2.31	< 2.29	< 2.26	< 2.20	≈ 2.19	< 2.00	≈ 1.99			
$\Phi$	8.70	> 8.29	> 7.84	> 7.21	8.51	>> 3.04	> 2.75			

Para nuestro sistema correlacionamos la simetría del campo octaédrico con estabilidad del compuesto, encontrando que los dos compuestos diamagnéticos son los más estables.

#### I.4.5. Estudios en disolución.

##### I.4.5.1. Espectro de Absorción Electrónica

Los espectros UV-Vis de todos los compuestos así como de una mezcla equimolar de  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$  y *bztpen* fueron determinados en acetonitrilo en el intervalo de 290 a 1100 nm a 12 diferentes concentraciones.

En la figura I.4.8 pueden verse los espectros en los intervalos Ultravioleta *a*) y Visible *b*), los valores de los máximos con sus respectivos coeficientes de absorbitividad molar  $\epsilon$  ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) pueden consultarse en la tabla I.4.6.

En los espectros podemos observar que los compuestos presentan un máximo en un valor alrededor de 390 nm el cual corresponde a la Transferencia de Carga Metal-Ligante (*MLCT*, por sus siglas en inglés).<sup>15,18</sup> Para algunos compuestos es posible distinguir otra señal correspondiente a la Transferencia de Carga Ligante-Metal (*LMCT*, por sus siglas en inglés)<sup>15,18</sup> en el intervalo de 530-560 nm.

Para el caso de los compuestos de alto espín en disolución es posible determinar el máximo asociado a la transición *d-d*, manifiesta en los valores centrados en 860 ( $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NCO}^-$  y  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ), 930 ( $\text{Cl}^-$ ) y 960 ( $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$ ).

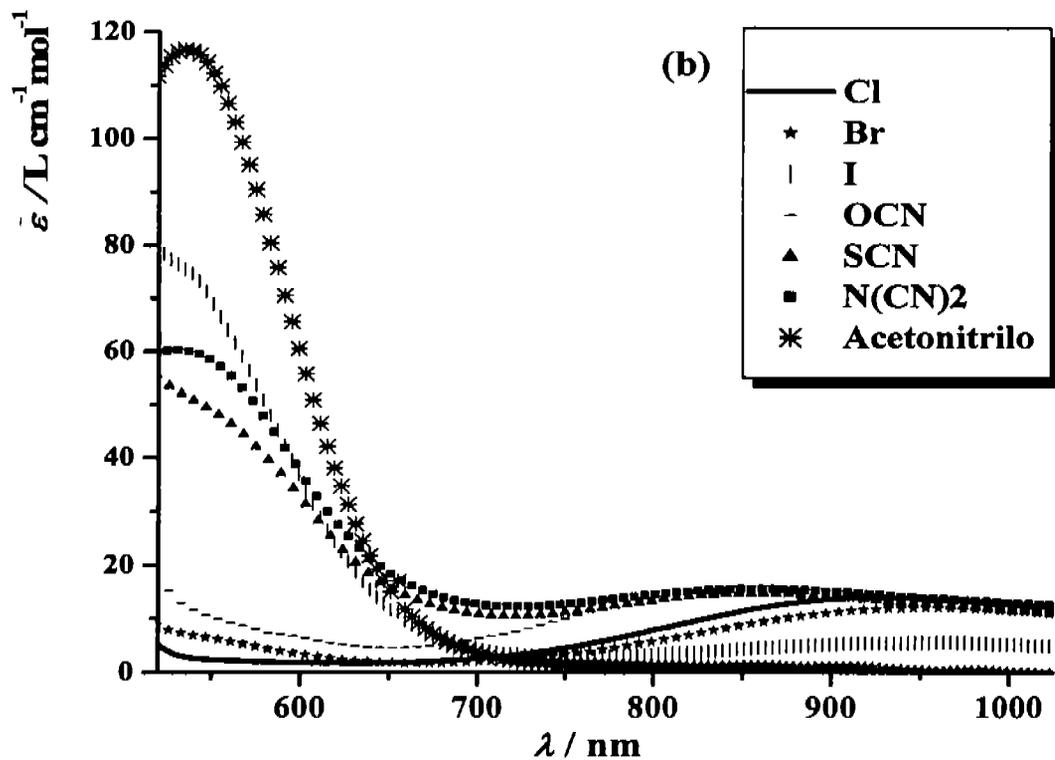
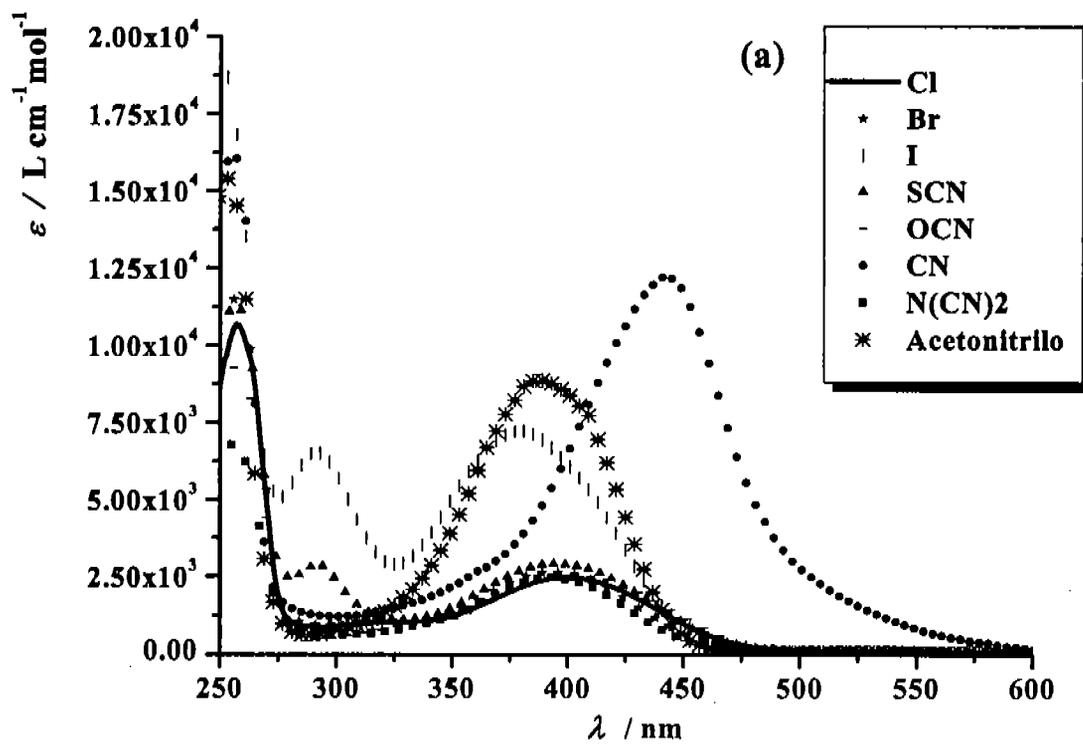


Fig. I.4.8. Espectros UV-Vis en  $\text{CH}_3\text{CN}$ . a) Primer máximo (UltraVioleta) y b) Segundo ( $\sim 500$  nm) y Tercer máximos (Visible).

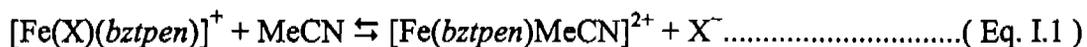
$X^-$	$\lambda_{max} / \text{nm} (TC)$ [ $\epsilon / \text{Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ]	$\lambda_{max} / \text{nm} (d-d)$ [ $\epsilon / \text{Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ]	$E (d-d) /$ $\text{cm}^{-1}$
$\text{Cl}^-$	400 [2,457.2]	929 [13.95]	10,764
$\text{Br}^-$	392 [1,676]	929 [12]	-
$\text{I}^-$	380 [7,233.5] 542 [77]	959 [5.6]	10,428
$\text{SCN}^-$	404 [2,500]	860 [15]	-
$\text{NCS}^-$	394 [2,903] 531 [53.3]	858 [14.7]	11,655
$\text{OCN}^-$	392 [2,460] 531 [60.2]	860 [15]	10,428
$\text{CN}^-$	443 [12,295]	-	-

Estos resultados, integrados a los estudios de voltamperometría cíclica demuestran en primer lugar que los fragmentos monocatiónicos, monovalentes de la mayoría de los compuestos se conservan en disolución. Respecto a las transiciones electrónicas en cada uno de los espectros, podemos observar que tienen un máximo de absorción en la longitud de onda cercana a 390 nm, con coeficientes de absorbitividad molar ( $\epsilon / \text{Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) de cerca de 10000. Estas absorciones se asocian a la Transferencia de Carga Metal-Ligante<sup>18</sup>  $\text{Fe} \rightarrow \text{bztpen}$ ,  $t_{2g} \rightarrow \pi^*_L$ , en las cuales se registra la transferencia de carga de los orbitales  $d$  del metal hacia el ligante orgánico donador por nitrógenos y dado que esta transferencia es muy intensa, el coeficiente es grande.

Como se menciona antes, con excepción del compuesto con  $\text{CN}^-$  todos los demás son de alto espín en disolución (paramagnéticos), de manera que, es posible determinar el máximo de absorción asociado a la transición  $d-d$  que corresponde a la transición  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ , ya que para

los compuestos paramagnéticos esta transición se manifiesta y se presenta en un valor de energía (región del Visible) tal que no se ve opacada por las señales de transferencia de carga. Este máximo, se presenta en los valores de longitud de onda ~ 860 nm ( $\text{NCS}$ ,  $\text{NCO}$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ), 930 nm ( $\text{Cl}^-$ ) y 960 nm ( $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$ ), con valores de  $\epsilon / \text{Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$  inferiores a 20. La energía asociada para esta absorción también puede consultarse en la tabla I.4.6 y para la serie de compuestos con  $\text{X}^- = \text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NCO}$ ,  $\text{NCS}$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{CN}^-$  respectivamente confirma el orden de estabilidad relativa establecida en el análisis de Rayos X. El derivado con  $\text{CN}^-$  es el compuesto de más alta simetría y el más estable, y por ende el desplazamiento de la banda de absorción *d-d* hacia la zona ultravioleta es mayor y en caso de que lograra manifestarse (mientras más simétrico el octaedro menos probable es esta transición), quedaría oculta bajo las bandas de transferencia de carga *MLCT* del  $\text{Fe(II)-bztpen, CN}$ , la cual en este caso es muy intensa y experimenta un desplazamiento del máximo de 390 nm a 440 nm observado en la figura I.4.8a.

La señal de absorción cercana a 560 nm, que se aprecia en los espectros de las especies con  $\text{X}^- = \text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  y  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ , es característica del sistema  $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{MeCN}]^{2+}$  en acetonitrilo ( $\text{MeCN}$ ), esto sugiere la presencia de dos especies en equilibrio en las disoluciones de los compuestos donde se presenta, lo cual puede explicarse debido a cierto grado de sustitución  $\text{X}^-$  por una molécula de disolvente en el catión, es decir, que esta señal de absorción, es una evidencia de que el equilibrio paralelo I.1a, pudiera suceder de manera significativa para estos compuestos.



En caso de que el equilibrio I.1 no se compruebe por voltametría cíclica esta señal puede asociarse a una Transferencia de Carga: *Ligante monodentado*  $\rightarrow \text{Fe(II)}$ ,<sup>19</sup> es decir:  $\text{I}^- \rightarrow \text{Fe(II)}$ ,  $\text{NCS}^- \rightarrow \text{Fe(II)}$ , y  $\text{N}(\text{CN})_2^- \rightarrow \text{Fe(II)}$ .

## I.4.5.2. Electroquímica

Los estudios electroquímicos de estos sistemas se hicieron empleando la técnica de voltamperometría cíclica. Para cada compuesto se obtiene el voltamperograma correspondiente y en la mayoría de los casos se observan señales cuasirreversibles para el sistema Fe(II)/Fe(III)<sup>‡</sup>. El cálculo de los potenciales de media onda se determina de acuerdo con la expresión  $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ , cuyo valor para cada compuesto puede consultarse en la tabla I.4.5. Con fines de comparación, dada la posibilidad de que ocurra el equilibrio de sustitución descrito en el equilibrio Eq. I.1, se hizo el voltamperograma de una mezcla estequiométrica (1:1) de la sal de hierro (II) Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y del ligante pentadentado *bztpen* en acetonitrilo. De esta mezcla se obtuvo un valor de  $E_{1/2} = 0.576$  V, el cual se puede asignar a la especie [Fe(*bztpen*)MeCN]<sup>2+</sup>.

X	$E_{pa} / V$	$E_{pc} / V$	$i_{pa}/i_{pc}$	$\Delta E_p / V$	$E_{1/2}^{FeXL} / V$	$\Delta E_{1/2} / V$	% $\alpha$
N(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.400	0.312	0.93	0.088	0.356	0.220	-
I <sup>-</sup>	0.255	0.179	0.75	0.074	0.216	0.360	68.7
Br <sup>-</sup>	0.297	0.213	0.88	0.084	0.255	0.321	11.1
I <sup>-</sup>	0.255	0.179	0.75	0.074	0.216	0.360	10.8
NCS <sup>-</sup>	0.267	0.179	0.98	0.088	0.223	0.353	8.60
I <sup>-</sup>	0.255	0.179	0.75	0.074	0.216	0.360	7.90
CN <sup>-</sup>	-0.040	-0.108	0.93	0.070	-0.074	0.650	-

En las figuras I.4.9, I.4.10 y I.4.11 se presentan los voltamperogramas obtenidos de los compuestos con cianuro (CN<sup>-</sup>), con isocianato (NCO<sup>-</sup>), y con yoduro (I<sup>-</sup>) respectivamente.

<sup>‡</sup> Dado que nuestro sistema parte de la especie en su forma reducida (reductor) denotaremos esta expresión de esta manera y no conforme a la convención: oxidante/reductor.

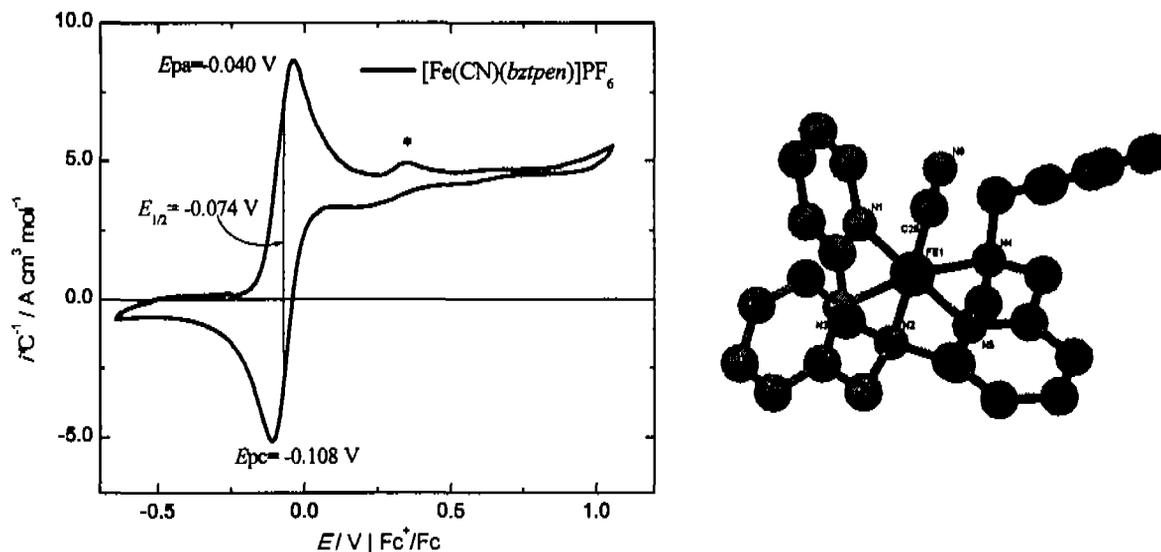
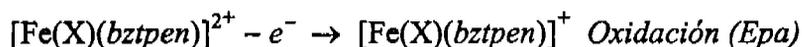
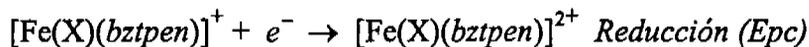


Figura I.4.9. Voltamperograma típico del derivado con  $\text{CN}^-$  a una concentración:  $10^{-3}$  M. Electrolito soporte:  $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$  0.1 M. Electrodo de trabajo: carbono vítreo ( $0.071 \text{ cm}^2$ ). Velocidad:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . A la derecha se representa el catión del derivado con  $\text{CN}^-$ .

Analizados de manera simultánea los parámetros  $\Delta E_p$  y el cociente  $i_{pa}/i_{pc}$  proporcionan información acerca del equilibrio redox que se esté caracterizando, considerando la naturaleza química de los sistemas estudiados. En particular, en el intervalo de potencial utilizado (ventana de trabajo), los compuestos presentados en este texto pueden presentar únicamente la transferencia de un electrón, es decir, oxidación del catión Fe(II) a Fe(III) y la reducción de éste a Fe(II).



Con base en lo anterior, observando la forma de los voltamperogramas, con excepción del voltamperograma del compuesto con yoduro, añadiendo que un valor de  $\Delta E_p \geq 60 \text{ mV}$  en este tipo de sistemas sugiere la ocurrencia de un proceso monoelectrónico,<sup>20</sup> podemos decir que en todos los compuestos, con la salvedad comentada, se registran procesos monoelectrónicos. Respecto al cociente  $i_{pa}/i_{pc}$  un valor cercano a la unidad, indica que el proceso redox estudiado es *químicamente reversible*, es decir, da cuenta de que la especie oxidada generada, no experimenta reacción química alguna, de tal manera que en el proceso de reducción se regenera la especie de partida.

Sobre nuestro sistema en particular, el voltamperograma del compuesto con sustituyente  $\text{CN}^-$  (figura I.4.9) cuyo comportamiento electroquímico es análogo al del compuesto con  $\text{N}(\text{CN})_2^-$  (dicianamida), presenta una señal de oxidación en un potencial de pico anódico de  $E_{pa} = -0.040$  V. La señal de reducción correspondiente se observa a un valor de potencial de pico catódico  $E_{pc} = -0.108$  V, la diferencia entre ambos valores de potencial es de  $\Delta E_p = 70$  mV y el valor de  $E_{1/2} = -0.074$  V. El cociente de los valores de corriente de pico anódico ( $i_{pa}$ ) y catódico ( $i_{pc}$ ), es de  $i_{pa}/i_{pc} = 0.93$ . El análisis de los parámetros emanados del proceso redox del derivado de  $\text{CN}^-$  sugiere por lo tanto que se trata de un proceso químicamente reversible que intercambia un solo electrón. La señal marcada (\*) que aparece alrededor de  $E_{pa} = 0.253$  V, corresponde a una impureza del derivado con  $\text{Cl}^-$ , el cual se emplea en su síntesis.

El voltamperograma del derivado con  $\text{NCO}^-$  (Figura I.4.10) es análogo al de los compuestos con  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{NCS}^-$  y presenta valores que también nos indican que ocurre un proceso mono electrónico ( $\Delta E_p = 70$  mV), químicamente reversible ( $i_{pa}/i_{pc} = 0.93$ ), cuyo valor de  $E_{1/2} = 0.145$  V. En este voltamperograma se observa una pequeña señal cercana a  $E_{1/2} = 0.576$  V cuyo valor de intensidad anódica representa el 7.9 % de la corriente total del sistema. Esta señal se asocia a la especie  $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{MeCN}]^{2+}$  formada a partir de la disociación del compuesto  $[\text{Fe}(\text{NCO})(\text{bztpen})]^+$ .

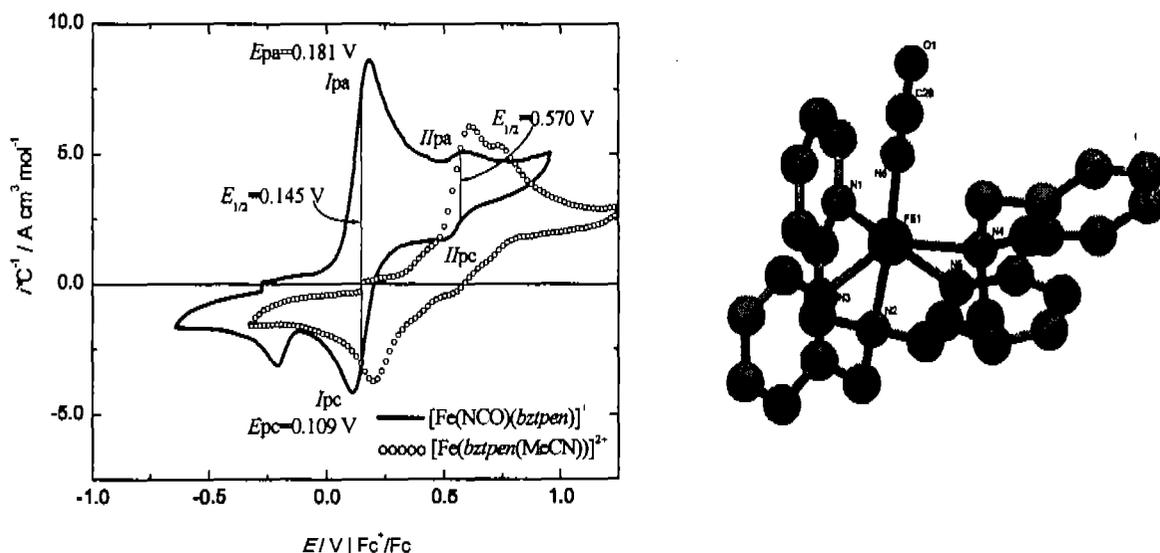
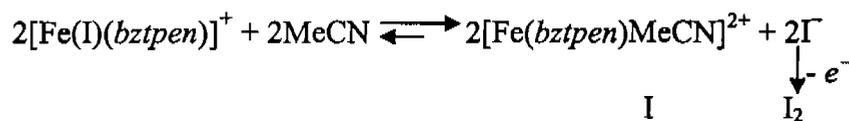


Figura I.4.10. Voltamperograma típico del derivado con  $\text{NCO}^-$  a una concentración:  $10^{-3}$  M. Electrolito soporte:  $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$  0.1 M. Electrodo de trabajo: carbón vítreo ( $0.071$   $\text{cm}^2$ ). Velocidad:  $100$   $\text{mVs}^{-1}$ . El voltamperograma de la mezcla (1:1)  $\text{Fe}(\text{II})/\text{bztpen}$  en  $\text{MeCN}$  se representa con círculos. A la derecha se representa el catión del derivado con  $\text{NCO}^-$ .



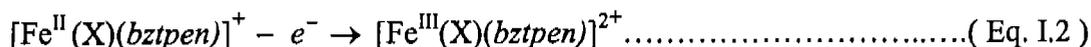
Se determinó la conductividad para una disolución 1 mM del mismo compuesto con yoduro en acetonitrilo y el valor obtenido ( $303 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) se aproxima mucho al valor esperado para un electrolito 2:1 ( $220\text{-}300 \mu\text{S cm}^{-1}$ ). Lo cual confirma la formación de la especie  $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{MeCN}]^{2+}$  de una manera cuantitativa. Continuando con el tratamiento de este voltamperograma, se determinó el valor de la corriente normalizada para la señal de  $E_{\text{pa}}=0.387$  V ( $I_{\text{pa}}$ ). El valor obtenido es de  $i_{\text{pa}}=2.71 \text{ A cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , el cual corresponde a aproximadamente al 30 % del valor total, por lo que se asoció la señal a dicho potencial a la especie  $[\text{Fe}(\text{I})(\text{bztpen})]^+$ . Los resultados sugieren la presencia del anión  $\Gamma^-$  libre, el cual resultó electroactivo en las condiciones de estudio empleadas, razón por la cual se realizó el estudio electroquímico de disoluciones 1 mM de KI, encontrando que las señales marcadas con (\*) corresponden a los procesos redox del par  $\Gamma/\text{I}_2$  (Figura I.4.9c). Ahora bien, por lo anterior, tomaremos con mucha reserva el valor del  $\% \alpha_{\text{dis}}$  para el compuesto con  $[\text{Fe}(\text{I})(\text{bztpen})]^+$ , ya que la generación del anión yoduro en el medio y su consecuente oxidación desplaza el equilibrio hacia una disociación más cuantitativa:



De tal manera que la especie sustituida se estabiliza precisamente debido a la generación del anión yoduro, fenómeno que puede constatare en la figura I.4.11, donde se puede comparar la señal de la especie  $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{MeCN}]^{2+}$  generada en la mezcla  $\text{Fe}(\text{II}):\text{bztpen}$  en MeCN, sin factor alguno que la estabilice y la señal con la especie generada por la sustitución en el compuesto de yoduro. Claramente se observa cómo se transforma la señal, indicando la generación de una especie con un proceso redox químicamente reversible.

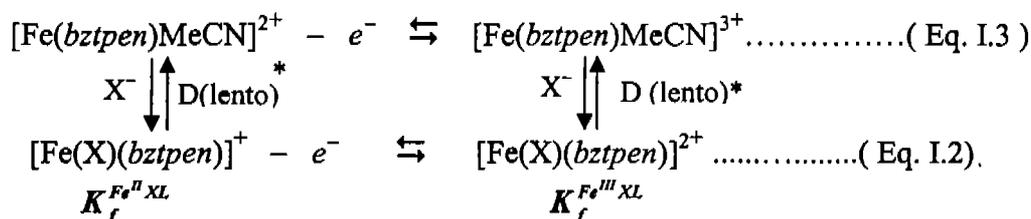
Como puede constatare al atender los valores de los parámetros resultantes de los estudios electroquímicos, la primera conclusión que puede hacerse es acerca de la permanencia en disolución de la entidad monocatiónica-monovalente de todos los compuestos de manera cuantitativa, con excepción del compuesto de yoduro.

Respecto al proceso:



se determinó el potencial  $E_{1/2}$  asociado y el  $\Delta E_p$ , (diferencia de la intensidad de los potenciales de pico anódico y catódico) para todos los compuestos. Como se ha mencionado anteriormente, este último valor tiene relación directa con el número de electrones intercambiables en el proceso Eq. I.2 de cada uno de los compuestos, de tal forma que cuando  $\Delta E_p \geq 0.06/n$  V el proceso redox registrado implica un electrón.<sup>20</sup> Ésto sucede con los compuestos de este sistema, con un valor de  $\Delta E_p$  de todos ellos característico de un proceso redox monoelectrónico.

Ahora bien, si consideramos que la formación del compuesto con el ligante monodentado se realiza a partir del derivado con disolvente  $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{MeCN}]^{2+}$ , el potencial redox que se determina es, en realidad, un potencial que se ve determinado por equilibrios de formación y redox paralelos, como se describe en el esquema I.4.1:



Esquema I.4.1. Equilibrios condicionales del proceso redox de los compuestos mononucleares. \* Los equilibrios de disociación están considerados como de cinética lenta.

La mayoría de los compuestos presentan valores de  $E_{1/2}$  inferiores a 0.576 V (potencial redox de la especie con disolvente  $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{MeCN}]^{2+}$ ). Para deducir de qué manera se relacionan las constantes de formación respectivas y los potenciales involucrados, consideremos el equilibrio de formación de los compuestos mononucleares a partir de  $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{MeCN}]^{2+}$  y  $\text{X}^-$ .

La expresión para la constante de formación del derivado de Fe(II) es:



$$K_f^{\text{Fe}^{II}\text{XL}} = \frac{[\text{Fe}^{II}(\text{X})(\text{bztpen})]^+}{[\text{Fe}^{II}(\text{bztpen})\text{MeCN}]^{2+} [\text{X}^-]} \dots\dots\dots (\text{Ec. I.1})$$

De manera análoga la constante de formación del compuesto de Fe(III) está expresada por:

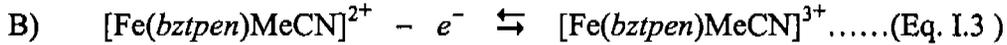


$$K_f^{Fe^{III}XL} = \frac{[Fe^{III}(X)(bztpen)]^{2+}}{[Fe^{III}(bztpen)MeCN]^{3+} [X^-]} \dots\dots\dots(\text{Ec. I.2})$$

Los correspondientes procesos de reducción y las expresiones de sus potenciales con base en la ecuación de Nerst se representan de la siguiente manera:



$$E^A = E_{1/2}^A + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{III}(X)(bztpen)]^{2+}}{[Fe^{II}(X)(bztpen)]^+} \dots\dots\dots(\text{Ec. I.3})$$



$$E^B = E_{1/2}^B + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{III}(bztpen)(MeCN)]^{3+}}{[Fe^{II}(bztpen)(MeCN)]^{2+}} \dots\dots\dots(\text{Ec. I.4})$$

Despejando la concentración de los derivados sustituidos a partir de las ecuaciones Ec I.1 y Ec. I.2:

$$[Fe^{II}(bztpen)MeCN]^{2+} = \frac{[Fe^{II}(X)(bztpen)]^+}{K_f^{Fe^{II}LM} [X^-]} \dots\dots\dots(\text{Ec I.5})$$

$$[Fe^{III}(bztpen)MeCN]^{3+} = \frac{[Fe^{III}(X)(bztpen)]^{2+}}{K_f^{Fe^{III}LM} [X^-]} \dots\dots\dots(\text{Ec. I.6})$$

y sustituyendo Ec. 1.5 y Ec. 1.6 en la Ec. 1.4, el potencial respectivo queda expresado de la siguiente manera:

$$E^B = E_{1/2}^B + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{K_f^{Fe^{II}XL}}{K_f^{Fe^{III}XL}} \cdot \frac{[Fe^{III}(X)(bztpen)]^{2+}}{[Fe^{II}(X)(bztpen)]^+} \right] \dots\dots\dots(\text{Ec. I.7})$$

Rearreglando Ec. I.7:

$$E^B = E_{1/2}^B + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{K_f^{Fe^{II}XL}}{K_f^{Fe^{III}XL}} \right] + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{[Fe^{III}(X)(bztpen)]^{2+}}{[Fe^{II}(X)(bztpen)]^+} \right] \dots\dots\dots(\text{Ec. I.8})$$

Considerando que en el equilibrio el potencial impuesto por ambos procesos redox (A y B) es el mismo y comparando la expresión Ec. 1.8 con la expresión del potencial  $E^A$  (Ec. 1.3) podemos ver que:

$$E_{1/2}^A = E_{1/2}^B + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{K_f^{Fe^{II}XL}}{K_f^{Fe^{III}XL}} \right] \dots\dots\dots(\text{Ec I.9})$$

o bien,

$$E_{1/2}^A = E_{1/2}^B - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{K_f^{Fe^{III} XL}}{K_f^{Fe^{II} XL}} \right] \dots\dots\dots (Ec. I.10)$$

Como podemos ver, la ecuación Ec. I.10, es la expresión de la dependencia del potencial involucrado en el proceso redox de los compuestos monodentados  $[Fe(X)(bztpen)]^{+2+}$  con sus constantes de formación a partir de la especie con acetonitrilo  $[Fe(bztpen)MeCN]^{2+/3+}$ .

Con base en la deducción anterior, los desplazamientos en el valor de  $E_{1/2}^A$  (lo denominaremos ahora  $E_{1/2}^{FeXL}$ , con  $L=bztpen$ ) de los compuestos  $[Fe(bztpen)X]^{n+}$ , pueden establecerse con base en la ecuación (Ec. I.10), donde el  $E_{1/2}^B$  (a partir de ahora  $E_{1/2}^{FeLD}$ , con  $D=MeCN$ ) para este sistema es el potencial para el par redox  $[Fe^{III}(bztpen)MeCN]^{3+}/[Fe^{II}(bztpen)MeCN]^{2+}$  (0.576 V) y las constantes de estabilidad son las de la formación de los compuestos  $[Fe^{III}(X)(bztpen)]^{2+}$  y  $[Fe^{II}(X)(bztpen)]^{+}$ .

Considerando este criterio, si la constante de estabilidad del compuesto  $[Fe^{III}(X)(bztpen)]^{2+}$  es mayor que la de la especie con Fe(II), el valor de  $E_{1/2}^{FeXL}$  será menor que  $E_{1/2}^{FeLD}$ ,  $E_{1/2}^{FeLD} > E_{1/2}^{FeXL}$ , en tanto que cuando la especie de Fe(II) sea más estable que la de Fe(III),  $E_{1/2}^{FeLD} < E_{1/2}^{FeXL}$ . El valor absoluto de la diferencia entre  $E_{1/2}^{FeXL}$  y  $E_{1/2}^{FeLD}$  será mayor mientras las constantes de formación respectivas tengan valores más diferenciados. Con estos argumentos, sugerimos el parámetro  $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^{FeLD} - E_{1/2}^{FeXL}$  como un parámetro que permitirá la evaluación de la estabilidad relativa entre los compuestos  $Fe^{III}/Fe^{II}$  de este sistema.

Se llevó a cabo la comparación de las diferencias entre los valores de  $E_{1/2}$  observados entre el compuesto  $[Fe(bztpen)MeCN]^{2+}$  y cada uno de los derivados en estudio  $[Fe(X)(bztpen)]^{+}$ , con lo que establecimos el valor de  $[E_{1/2}^{FeLD} - E_{1/2}^{FeXL}]$  para todos los compuestos (tabla I.4.7 y figura I.4.10), el cual presenta valores que indican que el compuesto de Fe(III) correspondiente es el más estable en todos los casos. Como se podía suponer, el derivado oxidado de  $^-CN$  presentó el valor de  $\Delta E_{1/2}$  más grande (0.650 V) y un  $E_{1/2}^{FeXL}$  negativo. La menor diferencia correspondió a los derivados con  $\Gamma^-$  y  $N(CN)_2^-$  presentando además los valores más positivos de  $E_{1/2}^{FeXL}$  y resultando ser los compuestos generadores de

especies oxidadas menos estables. Es de llamar la atención, que el derivado con  $\text{N}(\text{CN})_2^-$  representa el sistema más estable frente a la oxidación, es decir que el derivado con el hierro en su valencia de  $\text{Fe}(\text{II})$  es el menos proclive a la oxidación. Las diferencias observadas en los compuestos siguen la tendencia descrita en la literatura para sistemas de  $\text{Fe}(\text{II})$  similares.<sup>21</sup>

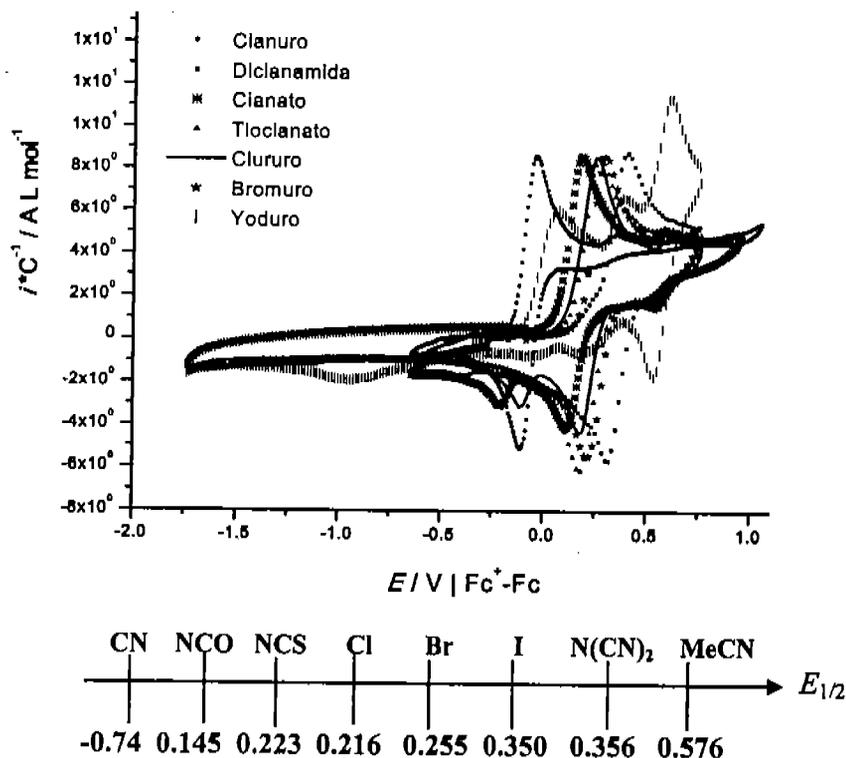


Figura I.4.10. Voltamperogramas anódicos de todos los compuestos  $\text{Fe}(\text{bztpen})\text{X}]\text{PF}_6$  y escala de potencial generada de este sistema

Desde el punto de vista de la estabilidad de los compuestos en su estado de oxidación (II), el grado de sustitución del disolvente por el ligante monodentado  $\text{X}^-$  (Eq. I.1), indica directamente qué tan estable es el compuesto en disolución, de tal manera que los valores del porcentaje de disociación  $\% \alpha$  presentados en la tabla I.4.6 representan una medida cuantitativa de la estabilidad relativa de cada compuesto  $[\text{Fe}(\text{X})(\text{bztpen})]^+$  en disolución.

El compuesto con  $\text{I}^-$  es el que presenta el  $\% \alpha$  de disociación más alto (con la salvedad mencionada anteriormente), resultado que se confirma con las determinaciones hechas por conductimetría. En el caso de los derivados  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NCS}^-$  y  $\text{NCO}^-$  su  $\% \alpha$ , coincide con la tendencia establecida en la serie espectroquímica. Finalmente no fue posible evaluar dicho parámetro para los compuestos con  $\text{CN}^-$  y  $\text{N}(\text{CN})_2^-$  lo cual puede deberse o bien a que la

sustitución no se verifica en estos casos, o bien, debido a la sensibilidad de la Voltametría Cíclica ( $10^{-3} \text{ M} - 10^{-4} \text{ M}$ ) para la estimación de la corriente asociada a  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bztpen})\text{MeCN}]^{2+}$  en estos casos, lo cual indica que el equilibrio de sustitución Eq. I.1. aunque ocurriera, la concentración generada de la especie sustituida es muy pequeña. Ahora bien, si recordamos el máximo detectado en el UV-Vis del compuesto con dicianamida ( $\text{N}(\text{CN})_2$ ) de 535 nm, podemos decir que éste corresponde a la Transición Ligante-Metal,  $\text{N}=\text{C}-\text{N}-\text{C}=\text{N}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{II})$  y no a la generación de la especie sustituida por MeCN. En tanto que en los casos de los derivados con  $\Gamma^-$  y  $\text{NCS}^-$  el equilibrio Eq. I.1 sucede de manera cuantitativa y esa señal en el UV-Vis es la correspondiente al  $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{MeCN}]^{2+}$ .

Integrando los resultados de UltraVioleta-Visible y Electroquímica se ha podido evaluar en primera instancia el ambiente electrónico en cada centro metálico eliminando el factor de interacción intermolecular. La simetría y energía del centro octaédrico  $[\text{Fe}-\text{L}]_{\text{Oh}}$  en cada compuesto están determinadas por el ligante monodentado ( $\text{X}^-$ ) y las variaciones de esos parámetros (determinados por UV-Vis) correlacionan con las propiedades o bien donadoras  $\sigma/\pi$  oceptoras  $\pi$  de esos ligantes. Ahora bien, la estabilidad relativa en disolución (evaluada por la Voltametría Cíclica) de los compuestos en este sistema, también está determinada por el ligante monodentado, ya que mientras más simétrico (y de bajo espín) se conserve el centro  $[\text{Fe}-\text{L}]_{\text{Oh}}$ , más estables serán los correspondientes derivados de Fe(III), como sucede con el derivado de  $\text{NCS}^-$ . Además, mientras más carácter de aceptor  $\pi$  tenga  $\text{X}^-$  y por lo tanto más simétricos sean los centros  $[\text{Fe}-\text{L}]_{\text{Oh}}$  de los compuestos de Fe(II), menos susceptibles son éstos a experimentar la sustitución por el disolvente. Analizando el compuesto con  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ , nuevamente este ligante confiere características peculiares en el sistema, ya que a pesar de no ser aceptor  $\pi$  sí tiene una interacción Metal-Ligante muy fuerte, provocando que el acetonitrilo no lo pueda sustituir dentro de su esfera de coordinación, además de ser el derivado menos susceptible a la oxidación. En resumen el compuesto  $[\text{Fe}(\text{N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})]\text{PF}_6$  es el más estable dentro de este sistema, desde el punto de vista de la oxidación y desde el punto de vista de la disociación.

## I.5. Conclusiones

1. En este capítulo se ha demostrado que es posible la obtención de 5 nuevos compuestos mononucleares de Fe(II), cuya caracterización espectroscópica y de Difracción de R-X demuestran que tienen la estructura general:



Donde X es un ligante aniónico monodentado:  $\Gamma^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NCO}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$  y  $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{X}]^+$  es un catión  $[\text{Fe-L}]_{\text{Oh}}$  con el Fe(II) en un ambiente octaédrico distorsionado. Los resultados de estos compuestos se integraron al derivado de cloruro y bromuro previamente reportados.

2. Todos los compuestos en estado sólido con halogenuro y con  $\text{NCS}^-$  y  $\text{NCO}^-$  son paramagnéticos a temperatura ambiente, mientras que los derivados con cianuro y con dicianamida son diamagnéticos. Ninguno de los compuestos paramagnéticos presenta propiedades *SCO*.
3. Los parámetros cristalográficos del entorno octaédrico del Fe(II),  $[\text{Fe-L}]_{\text{prom}}$  y  $\Phi$ , de cada uno de los compuestos explican su respuesta magnética y su color a la vista. Estos resultados son consistentes con lo predicho por la posición del ligante monodentado en la serie espectroquímica. Es decir, el entorno octaédrico  $[\text{Fe-L}]_{\text{Oh}}$  de todos los compuestos así como el valor de la susceptibilidad magnética molar ( $\chi_M$ ) de los mismos se encuentra modulado por el ligante monodentado.
4. Con excepción del compuesto con cianuro, todos los compuestos son paramagnéticos en disolución.
5. Se definió un parámetro que cuantifica la estabilidad de las especies de Fe(II) de este sistema en disolución respecto al disolvente acetonitrilo, llamado *grado de disociación* (%  $\alpha$ ). Dicho parámetro se determina con la interpretación de los resultados de los estudios de Voltametría Cíclica
6. Conjuntando los resultados de UV-Vis y de Voltametría Cíclica se concluye que, con excepción de los compuestos de cianuro y de dicianamida, el resto de los compuestos presentan cierto grado de sustitución del ligante monodentado por una molécula de

- disolvente. El compuesto con yoduro experimenta una sustitución de alrededor del 70%, es decir, es inestable frente a este disolvente.
7. Con la interpretación de los estudios de Voltametría Cíclica se propone utilizar el criterio:  $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^{FeLD} - E_{1/2}^{FeXL}$  y su relación con las constantes de formación de los compuestos tanto en su estado de oxidación (II)  $K_f^{FeXL^+}$ , como en su estado de oxidación (III)  $K_f^{FeXL_2^+}$ , para evaluar la estabilidad relativa de los sistemas de los pares Fe(II)/Fe(III).
  8. Con base en los valores del punto 7, se comprueba que en todos los casos el derivado oxidado es más estable que el reducido. El compuesto con cianuro genera la especie oxidada más estable y el compuesto oxidado menos estable es el derivado de dicianamida.
  9. Bajo ambos criterios (disociación y redox) el compuesto de Fe(II)  $[Fe(N(CN)_2)(bztpen)]PF_6$  es el más estable.
  10. Los resultados de los estudios en estado sólido de todos los compuestos contribuyen a la sistematización y a completar la información de la que se dispone acerca de los compuestos de coordinación de Fe(II) unidos a ligantes polidentados  $N_5$  y a especies monodentadas que regulan sus propiedades espectroquímicas y fisicoquímicas.
  11. El análisis e interpretación de los resultados del estudio de Voltametría Cíclica de los compuestos constituyen una nueva perspectiva para evaluar la estabilidad de esta clase de sistemas en disolución.

## I.6. Bibliografía

1. a) H. R. Chang, J. K. McCusker, H. Toftlund, S. R. Wilson, A. X. Trautwein, H. Winkler, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6814. b) R. Moreno-Esparza, L. Ruiz-Ramírez, X. Solans, *J. of Sol. State Chem.* **1994**, *109*, 2, 315.
2. J. J. McGarvey, I. Lawthers, K. Heremans, H. Toftlund, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 252.
3. J. K. McCusker, H. Toftlund, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1797.
4. A. H. R. Al-Obaidi, K. B. Jensen, J. J. McGarvey, H. Toftlund, B. Jensen, S. E. J. Bell, J. G. Carroll, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5055.
5. J. K. McCusker, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2100.
6. a) S. Schenker, P. C. Stein, J. A. Wolny, C. Brady, J. J. McGarvey, H. Toftlund, A. Hauser, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 134. b) C. Barry, P. L. Callaghan, Z. Ciunik, C. G. Coates, A. Døssing, A. Hazell, J. J. McGarvey, S. Schenker, H. Toftlund, A. X. Trautwein, H. Winkler, J. A. Wolny, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4289.
7. a) K. F. Purcell, *Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 18, 5147. b) P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J. F. Létard, D. Chasseau, P. Gülich, H. A. Goodwin, (Eds.) "Spin Crossover in Transition Metal Compounds II", *Top. Curr. Chem.* Springer-Verlag, Berlin **2004**, *234*, 97.
8. a) H. Toftlund, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *94*, 67. b) H. Toftlund, J. J. McGarvey, P. Gülich, H. A. Goodwin, (Eds.) *Top. Curr. Chem.* "Spin Crossover in Transition Metal Compounds II", Springer-Verlag, Berlin **2004**, *233*, 151.
9. G. Roelfes, V. Vrajmasu, K. Chen, R. Y. N. Ho, J.-U. Rohde, Ch. Zondervan, R. M. la Crois, E. P. Schudde, M. Lutz, A. L. Speck, R. Hage, B. L. Feringa E. Munck, L. Que, Jr. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2639.
10. Bernal, I. M. Jensen, K. B. Jensen, C. J. McKenzie, H. Toftlund, J. P. Tuchagues, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3669.
11. a) K. B. Jensen, C. J. McKenzie, L. P. Nielsen, J. Z. Pedersen, H. N. Svendsen, *Chem. Commun.* **1999**, 1313. b) A. Hazell, C. J. McKenzie, L. P. Nielsen, S. Schindler, M. Weitzer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 310.
12. a) G. Roelfes, M. Lubben, K. Chen, R. Y. N. Ho, A. Meetsma, S. Genseberger, R. M. Hermant, R. Hage, S. K. Mandal, V. G. Young, Jr., Y. Zang, H. Kooijman, A. L. Spek, L.

- Que, Jr., B. L. Feringa, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1929. b) L. Duellund, R. Hazell, C. J. McKenzie, L. P. Nielsen, H. Toftlund, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 152. c) O. Horner, C. Jeandey, J.-L. Oddou, P. Bonville, C. J. McKenzie, J. M. Latour, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *12*, 3278.
13. M. Tamura, Y. Urano, K. Kikuchi, T. Higuchi, M. Hirobe, T. Nagano, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 586.
14. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part. B.*, John Wiley & Sons, Inc. 5<sup>th</sup> Edit., **1997**. b) C. F. Shue, Z. C. Lee, H. H. Wei, M. C. Cheng, Y. Wang, *Polyhedron*, **1994**, *13*, 2259.
15. J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry. Principles, Structure and Reactivity*, Harper Collins College Publishers, 4<sup>th</sup> Edit. **1993**.
16. Craik, D. "Magnetism, Principles and Applications", John Wiley & Sons, Ltd. England, **1995**.
17. a) H. Live, S. I. Chan, *Anal. Chem.* **1970**, *42*, 791. b) D. Ostfeld, I. A. Cohen, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 929. c) E. M. Shubert, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 62.
18. A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Edit. 2<sup>nd</sup> Edit. **1986**, 457-470.
19. A. Hauser, P. Gülich, H. A. Goodwin, (Eds.) *Top. Curr. Chem.* "Spin Crossover in Transition Metal Compounds I", Springer-Verlag, Berlin **2004**, 233, 49.
20. P. H. Rieger, "Electrochemistry", Chapman & Hall, 2<sup>nd</sup> Edit. USA, **1994**.
21. P. N. Howker, M. V. Twigg, "Comprehensive in Inorganic Chemistry", **1981**, *44*, 1.

# *Capítulo II*

## *Compuestos Dinucleares*

## II.1. Antecedentes

### II.1.1. Compuestos dinucleares y polinucleares de Fe(II).

**II.1.1.1. Coexistencia *SCO*-Intercambio Magnético. ¿La meseta, una evidencia?** Como se menciona en los Antecedentes Generales, en los años recientes se ha dedicado un esfuerzo considerable a la síntesis de materiales moleculares con propiedades físicas magnético/eléctricas que se manifiesten de forma controlada, de tal manera que ello les otorga la posibilidad de ser buenos candidatos para el diseño de *máquinas sensoras moleculares* y de procesamiento de respuestas magnéticas o eléctricas. Lo anterior, es posible específicamente en el campo de los sistemas con entrecruzamiento de espín (*SCO*) y en el de los fenómenos de cooperatividad, donde se han proporcionado ejemplos muy interesantes de intercambio entre dos estados, controlados por temperatura, presión, luz o por el campo magnético.<sup>[A.G.82,83]</sup> Adicionalmente se ha explorado la posible coexistencia del comportamiento *SCO* y del intercambio magnético o acoplamiento magnético (*Magnetic Exchange, ME*) en compuestos polinucleares como característica principal en la modulación de la respuesta magnética.<sup>[A.G.10]</sup> En particular el grupo de Real en Valencia ha dedicado grandes esfuerzos a la búsqueda y explicación de la coexistencia de ambos fenómenos.<sup>[A.G.64]</sup> En este contexto, los resultados de éste y otros grupos han demostrado que la naturaleza del acoplamiento intramolecular ferro o antiferromagnético en los sistemas polinucleares puede modificarse al cambiar el estado de espín de cada unidad *SCO*. Sin embargo, hasta el momento, son pocos los ejemplos sintetizados y bien caracterizados de sistemas en los cuales el intercambio magnético y el *SCO* coexisten en el mismo material. Uno de esos sistemas cuya respuesta magnética es el resultado de la conjugación entre las interacciones antiferromagnéticas-intramoleculares con el fragmento *SCO* es el constituido por algunos compuestos tipo  $\{[\text{Fe}(\text{NCX})_2\text{L}]_2(\mu\text{-bpym})\}$ , (mencionados en los Antecedentes Generales) donde L = bupirimidina: *bpym*, X = S o Se [*bpym*, S] y [*bpym*, Se]) y L = 2,2'-bitiazolina (*bt*), X = S ([*bt*, S]),<sup>[A.G.65b,c]</sup> los cuales, han sido ampliamente estudiados perturbando sus estados de equilibrio con cambios de temperatura y/o presión<sup>[A.G.69a,b,c]</sup>,<sup>1</sup> y con radiación (efecto *LIESST* figura A.G.12).<sup>[A.G.69e]</sup><sup>2</sup>

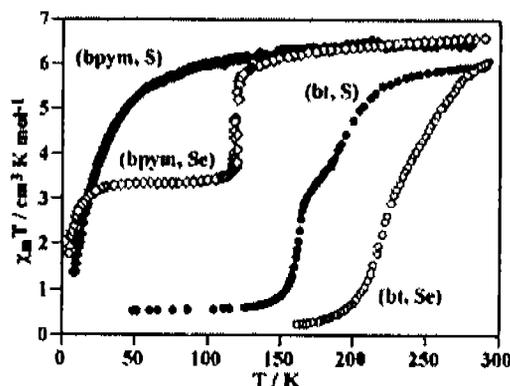
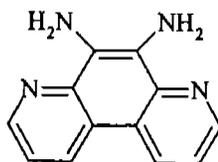


Figura A.G.12: Dependencia con la temperatura de  $\chi_M T$  de  $\{[\text{Fe}(\text{NCX})_2(\text{L})]_2(\mu\text{-bpym})\}$  donde  $\text{L} = \text{bpym}$  con  $\text{X} = \text{S}(\text{bpym}, \text{S})$  o  $\text{Se}(\text{bpym}, \text{Se})$  y  $\text{L} = \text{bt}$  con  $\text{X} = \text{S}(\text{bt}, \text{S})$  o  $\text{Se}(\text{bt}, \text{Se})$

Estos experimentos, aunados a los de Mössbauer a campo cero y de espectroscopía Raman <sup>[A.G.69c,d]</sup> han hecho posible la identificación de diferentes clases de estados par-espín en estos compuestos, llamados: par *LS-LS*, par *LS-HS* y par *HS-HS* de los cuales, en el par *LS-HS* en una unidad dinuclear un átomo de Fe(II) se encuentra en el estado de bajo espín (*LS*) en tanto que el otro Fe(II) se encuentra en el estado de alto espín (*HS*). Un hecho singular presentado por esta clase de compuestos es el de la ocurrencia de una meseta separando dos transiciones de espín comprendiendo cada una alrededor de un 50% de átomos de hierro del total, es decir, la ocurrencia de una transición en dos etapas (Two Step Spin Crossover, *TSSCO*). Este *meseta* ha sido asociado a la existencia de un estado mixto de espines *LS-HS*\* <sup>[A.G.39,40]</sup> Desafortunadamente los estudios de Rayos-X realizados a muestras cristalinas del compuesto [*bt*, S] en el centro de la meseta, no permiten la observación de los cambios de simetría esperados para los cristales que experimentan transformaciones *HS-HS* ↔ *LS-HS* y *LS-LS* ↔ *LS-HS*.<sup>3</sup> Sin embargo, esta hipótesis encontró nuevo sustento en un compuesto dinuclear reciente:  $\{[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phdia})]_2(\mu\text{-phdia})\}$ , (*phdia*: esquema II.1.1).<sup>4a</sup>

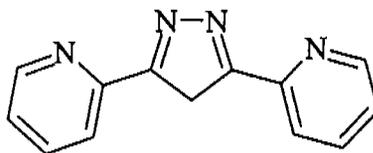
Los grupos de Real y Gütllich, reportan un detallado estudio de espectroscopía Mössbauer de la muestra en polvo de este compuesto, y al compararlo con los de los derivados de *bt* y *bpym*, identifican claramente los estados de espín de cada centro metálico en cada par característico en el intervalo de temperatura correspondiente.

\* Ver Antecedentes Generales pp 18,19

Esquema II.1.1. 4,7-fenantrolina-5,6-diamina, (*phdia*)

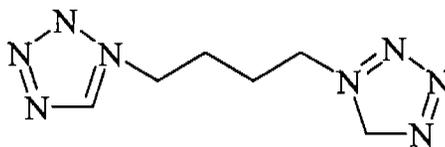
Lo anterior aunado a un estudio de luminiscencia y espectroscopia Raman realizado en colaboración con Bousseksou del derivado [*bt*, *bpym*] confirma la hipótesis de los dominios con *unidades de espín mixto*.<sup>[A.G.69c]</sup>

Recientes contribuciones de Brooker, Murray, Kaizaki han presentado una nueva serie de compuestos dinucleares *SCO*, con compuestos de Fe(II) con (*R*-pirazolil)boratos y nuevos ligantes puente, como el 3,5-Bi(2-piridil)pirazol *bpypz* (esquema II.1.2), análogo al *bpp* y que además han contribuido con resultados muy interesantes en este campo,<sup>5-7</sup> los cuales serán analizados más adelante.

Esquema II.1.2. 3,5-Bi(2-piridil)pirazol (*bpypz*)

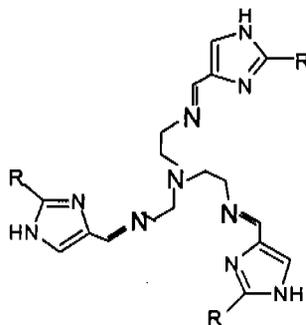
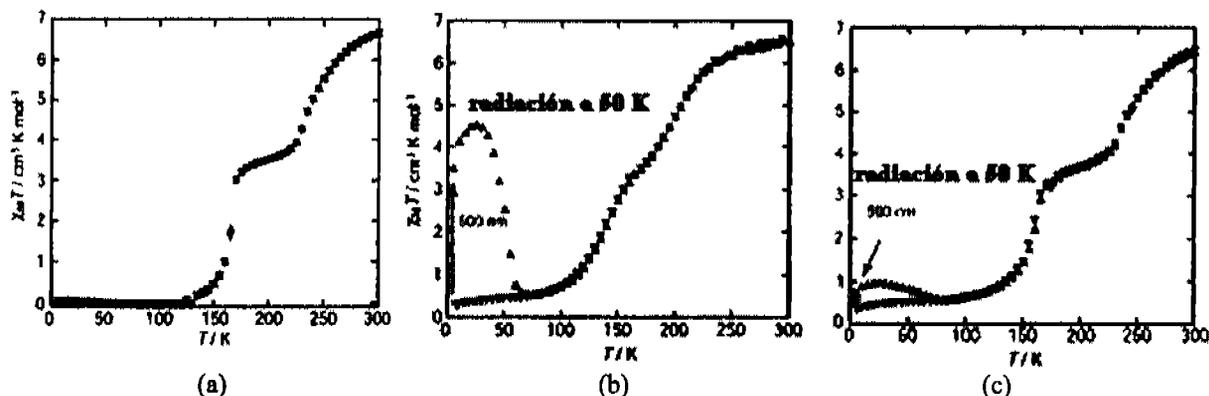
Es importante mencionar que las transiciones con dos etapas (*TSSCO*) no son exclusivas de los sistemas dinucleares. Existen unos cuantos compuestos mononucleares o polinucleares con una transición en dos etapas muy bien caracterizados. A este respecto, se ha sugerido que son las interacciones de largo alcance las que inducen rompimientos de simetría espontáneos provocando la formación de una fase intermedia donde coexisten moléculas en estados *HS* y *LS* en una relación 1:1. Un ejemplo al respecto es el compuesto  $\{[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}\}$ <sup>[A.G.38-41]</sup> (*pic* = 2-picolilamina, figura A.G.6).

Otro ejemplo que presenta este comportamiento ha sido el compuesto reportado por Koningsbruggen y Grunert en Austria:  $[\text{Fe}(\text{btzb})_3](\text{PF}_6)_2$  donde *btzb* = 1,4-bis(tetrazol-1-il)butano-*N*4, *N*4' (esquema II.1.3).<sup>8</sup>

Esquema II.1.3: 1,4-bis(tetrazol-1-il)butano- $N_4, N_4'$  (*btzb*)

De manera análoga, en el meseta del compuesto  $\{\text{Fe}[\text{Ag}(\text{CN})_2(\text{pmd})][\text{Ag}_2(\text{CN})_3]\}$  ( $\text{pmd} = 4, 4'$ -pirimidina) se han identificado cadenas infinitas de estados alternados  $\cdots\text{LS-HS-LS}\cdots$  desplegadas a lo largo del polímero tridimensional.<sup>9</sup>

En otro sistema, se sugiere que la presencia de interacciones elásticas entre las capas del polímero bidimensional  $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{L}^{\text{Me}})][\text{Fe}(\text{L}^{\text{Me}})]\text{X}$  (donde  $\text{L}^{\text{Me}} = \text{tris}[2-((2\text{-metilimidazol-4-il)metiliden)amino)etil] amina$  (esquema A.G.19) donde  $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  y  $\text{AsF}_6^-$ ) generan un estado  $\text{HS-LS}$  en la meseta (figura A.G.18).<sup>[A.G.79-81]</sup>

Esquema A.G.19. Tris[2-((2-R-imidazol-4-yl)metiliden)amino)etilo]amina (*L*)Figura A.G.18. TSSCO de  $[\text{FeH}_3\text{L}^{\text{Me}}][\text{FeL}^{\text{Me}}]$ .  $\text{X} = \text{PF}_6^-$  (a)  $\text{X} = \text{BF}_4^-$  (b)  $\text{X} = \text{AsF}_6^-$  (c)

Finalmente, otros dos compuestos mononucleares que presentan una transición en dos etapas, y que son comentados en los Antecedentes Generales: A.G.46, A.G.72 son el

$[\text{Fe}(\text{teeCl})_6](\text{BF}_4)_2$  ( cuyo comportamiento magnético puede verse en la figura II.1.1) y el  $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$  con una transición abrupta y completa (Figura A.G.14).

Hasta el momento, los compuestos monucleares mencionados son los únicos reportados que presentan un comportamiento *TSSCO* y sobre estos sistemas en general, la caracterización del estado de espín manifiesto en la meseta es uno de los aspectos de mayor interés para los grupos avocados a su estudio, tal como ocurre en el caso de los compuestos dinucleares.

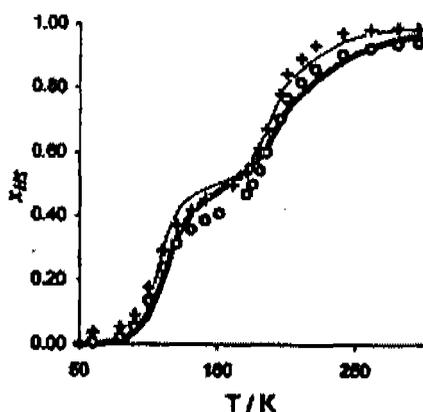
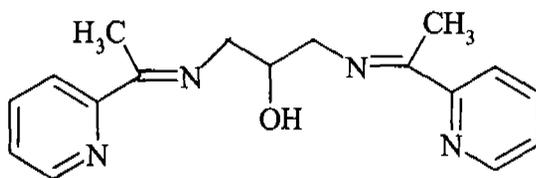


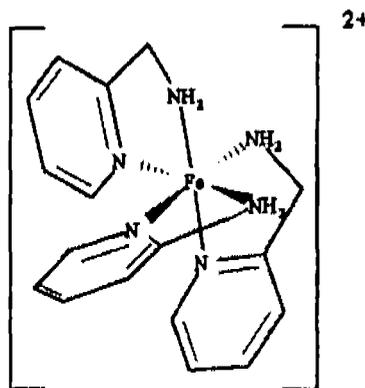
Figura II.1.1. Comportamiento *TSSCO* de  $[\text{Fe}(\text{teeCl})_6](\text{BF}_4)_2$  los puntos en cruz son datos no corregidos los círculos son datos corregidos

Ahora bien, en la actualidad, desde el punto de vista del diseño de materiales moleculares, la obtención y el estudio de nuevos compuestos dinucleares *SCO* representa un interesante reto, no sólo desde el punto de vista de la síntesis química, o de la posible conjugación de los fenómenos magnéticos mencionados en la primera parte de esta sección, sino que además estos sistemas representan el primer paso en la búsqueda de nuevos nanomateriales polinucleares y funcionales, la cual es un área relativamente poco explorada en la investigación de la química molecular. Desde esta perspectiva, la síntesis y caracterización de los primeros compuestos de Fe(II) *SCO* tri y tetra-nucleares fueron reportadas en el 2003. El compuesto trinuclear lo informa el grupo de Tuchagues.<sup>10</sup> presentando la síntesis, la estructura cristalina y el comportamiento magnético del compuesto  $[\text{Fe}_3(\text{NCS})_4\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})]$  donde L = 1,3-bis[(2-piridilmetil)imin]propan-2-ol (esquema II.1.4). Este compuesto presenta la peculiaridad de que dos hierros son paramagnéticos en todo el intervalo de temperatura, en tanto otro hierro presenta transición de espín. En este trabajo cada uno de los iones metálicos se identifica empleando la espectroscopía Mössbauer.

Esquema II.1.4. 1,3-bis[(2-piridilmetil)imino]propan-2-ol (*HL*)

Por otro lado los grupos de Lehn y Güttlich comunican la obtención de un compuesto tetranuclear tipo malla  $[2 \times 2]$  de estructura  $[\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{L}_4]^{8+}$ , cuya respuesta magnética es controlada con el cambio del sustituyente R de la posición 2 en la pirimidina central del ligante  $\text{L}^{11}$ . Al disminuir la fuerza de campo del metal por medio de efectos estéricos o electrónicos, empleando diferentes grupos orgánicos (Me o Ph), el compuesto se comporta como un sistema *SCO*. En tanto que cuando los sustituyentes favorecen campos más fuertes (H, OH) el compuesto es diamagnético. Recientemente, los grupos de Tuchagues y de Coronado y Romero, publican el estudio de un compuesto dinuclear de Fe(II) y Cr(III) muy interesante, producto de la conjugación de las propiedades cooperativas ya probadas de varios ligantes quelatos:<sup>12</sup>  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{bpy})]_2$  donde *bpp* = 3-*bpp* (esquema A.G.7), *bpy* = 2,2' bipiridina (esquema A.G.5) y  $\text{ox}^{2-}$  = anión oxalato (esquema A.G.15). En este trabajo se presentan los estudios estructurales, magnéticos y de calorimetría de este compuesto y caracterizan su comportamiento magnético dependiente tanto de la forma de cristalización como de su forma de solvatación. Encuentran que el cristal dihidratado tiene dos centros de hierro magnéticamente diferentes (uno diamagnético, *LS* y otro paramagnético, *HS*), mientras que el cristal deshidratado presenta una transición de espín incompleta con histéresis de ~15 K, por último, la muestra rehidratada ya amorfa es paramagnética con el 100 % de los Fe(II) en espín alto, *HS*.

**II.1.1.2. Caracterización de la meseta en transición de espín en dos etapas (*TSSCO*).** Las transiciones de espín en dos etapas *TSSCO*, en realidad son escasas y hay pocos ejemplos reportados bien documentados. Se ha mencionado ya que el compuesto mononuclear  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (*2-pic* = 2-picolilamina) fue el primer ejemplo *TSSCO* y generalmente está considerado como compuesto referencia (figura A.G.6<sup>a</sup>).<sup>[A.G.38-41]</sup>

Figura A.G.6a:  $\chi T$  vs  $T$  de  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ 

Cristalográficamente, en este compuesto aparentemente sólo hay un hierro equivalente en ambos estados  $HS$  y  $LS$ ,<sup>13</sup> por lo que la naturaleza de la meseta ha sido tema estudiado ya por más de 20 años.<sup>14</sup> Desde el punto de vista teórico, se pensaba que la meseta reflejaba la existencia de interacciones de corto alcance y que éstas eran las responsables de la formación de dominios definidos por pares  $LS$ - $HS$ . Sin embargo, haciendo uso de la radiación de un sincrotrón, Bürgi y colaboradores evidenciaron la existencia de una fase intermedia que define la meseta.<sup>[A.G.41]</sup> y que consta de interacciones de largo alcance verificadas en las condiciones de la meseta generando cadenas infinitas  $-\text{[LS-HS-LS]}-$  de moléculas  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]^{2+}$  en contraposición a las explicaciones previas.<sup>8</sup> En cada cadena las moléculas del compuesto interactúan fuertemente entre sí por medio de los enlaces de hidrógeno a través de los aniones  $\text{Cl}^-$  y de las moléculas de  $\text{EtOH}$ .

Contrariamente, la transición  $TSSCO$  que presenta el compuesto monomérico  $\{\text{Fe}[5\text{-NO}_2\text{-sal-N}(1,4,7,10)]\}$ , donde  $5\text{-NO}_2\text{-sal-N}(1,4,7,10)$  es un ligante hexadentado sintetizado a partir de la condensación del  $5\text{-NO}_2\text{-salicilaldehído}$  con  $1,4,7,10\text{-tetraazadecano}$ , está asociada a la existencia de dos sitios de hierro diferentes, lo cual posibilita la identificación de dos conjuntos de moléculas igualmente distribuidas en la estructura cristalina.<sup>15</sup>

Una fenomenología similar se observa para los compuestos dinucleares. Como ya se ha mencionado, se han observado transiciones  $TSSCO$  en la familia del  $\{[\text{Fe}(\text{NCX})_2(\text{L})]_2(\mu\text{-bpym})\}$ <sup>[A.G.65,69],3</sup> y en el compuesto  $\{[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phdia})]_2(\mu\text{-phdia})\}$ <sup>4</sup>

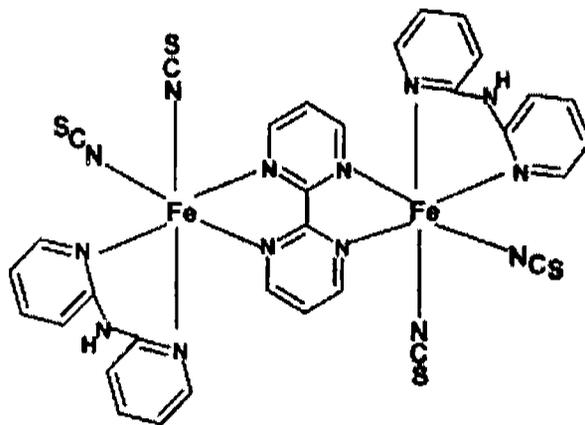
El derivado  $\{[\text{Fe}(\text{NCX})_2(\text{bpym})]_2(\mu\text{-bpym})\}$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) es un sistema *HS* y exhibe un acoplamiento antiferromagnético intramolecular, sin embargo, escogiendo un ligante apropiado exterior a la esfera de coordinación este acoplamiento se suprime, debido a la aparición de una transición *SCO* térmica en uno o ambos centros metálicos. Los estudios de las propiedades magnéticas de estos compuestos a presión variable han demostrado que la fuerza del campo puede ser modulada eficientemente de diferentes maneras. En este sentido, se ha observado que el  $\{[\text{Fe}(\text{NCX})_2(\text{bpym})]_2(\mu\text{-bpym})\}$  presenta una transición de espín en sólo uno de los dos centros  $\text{Fe}(\text{II})$  al aplicarle presión hidrostática.<sup>[A.G.69b]</sup> Ésto no es común, dado que, este compuesto, tiene ambos centros de  $\text{Fe}(\text{II})$  con ambientes completamente equivalentes según los datos de la estructura cristalina.<sup>[A.G.65b]</sup> La producción de la meseta debido a una transición de espín verificada únicamente en un centro metálico en un compuesto dinuclear con puente, y la consecuente conversión de todos los fragmentos dinucleares presentes en pares *LS-HS*, soporta la propuesta de que la formación de pares *LS-HS* es un proceso favorecido por efectos sinérgicos entre interacciones intramoleculares e intermoleculares cooperativas.<sup>[A.G.65,c]</sup> Un comportamiento similar se ha observado en el compuesto  $\{[\text{Fe}(\text{NCSe})_2(\text{bpym})]_2\text{bpym}\}$  a presión atmosférica.<sup>[A.G.69b],1</sup> Recientemente, se ha desarrollado un método de detección del estado de espín y del acoplamiento magnético en compuestos dinucleares de  $\text{Fe}(\text{II})$ .<sup>[A.G.69e]</sup> Este método implica el empleo de la técnica Mössbauer haciendo las medidas con un campo magnético externo diferente de cero (5 T). Las especies *HS-HS*, *LS-HS* y *LS-LS* fueron identificadas en los derivados:  $\{[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpym})]_2\text{bpym}\}$ ,  $\{\text{Fe}(\text{NCSe})_2(\text{bpym})\}_2\text{bpym}$ ,  $\{[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bt})]_2\text{bpym}\}$  y  $\{[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phdia})]_2(\mu\text{-phdia})\}$  a 4.2 K. Aun más, la aplicación del campo externo en la espectroscopía Mössbauer para estudiar el efecto *LIESST* en compuestos dinucleares demostró la efectividad de esta técnica. Los estudios del  $\{[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bt})]_2\text{bpym}\}$  en la meseta demuestran que los experimentos habituales de difracción de Rayos-X no ayudan a distinguir entre los dos sitios  $\text{Fe}(\text{II})$  en las especies *LS-HS*,<sup>3b</sup> de la misma manera que ocurre con los estudios Rayos-X del  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ .

Además de lo anterior, a diferencia de los compuestos mononucleares, en los compuestos dinucleares la meseta también puede deberse a la ocurrencia de una distribución porcentual de 50:50 de especies *HS-HS* y de especies *LS-LS* en lugar del 100% de especies de

*espín mixto LS-HS*. Éste fenómeno se ha observado en el compuesto reportado por Kaizaki y colaboradores,  $\{[\text{Fe}(\text{NCBH}_3)_2(4\text{-phpy})]_2(\mu\text{-bpyyz})\}$  donde, (4-*phpy* = 4-fenil-piridina, *bpyyz* = 3,5-bis(2-piridil)pirazol,<sup>6</sup> (ver esquema II.1.2), donde la meseta está definida por una distribución ordenada de moléculas *HS-HS* y *LS-LS*. En contraste a lo anterior, los resultados de Brooker, Murray reportan la primera caracterización estructural del par *LS-HS* en un compuesto dinuclear de Fe(II), el cual presenta una conversión de espín del 50 %.<sup>7</sup>

### II.1.1.3. Naturaleza cooperativa de las transiciones en sistemas *TSSCO*.

Estudios recientes en este campo han reportado cuatro nuevos compuestos dinucleares:  $\{[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{dpa})]_2(\mu\text{-bpym})\}$ ,<sup>16</sup> (esquema II.1.5) (*dpa* = 2,2'- dipiridilmetilamina, esquema I.1.5, *bpym* = bipyrimidina),  $\{[\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{pypzH})]_2(\mu\text{-pypz})\}$  (*pypz* = 2-pirazolilpiridina en su forma desprotonada),<sup>[A.G.69a]</sup> y  $\{[\text{Fe}(\text{NCX})(\text{py})]_2(\mu\text{-bpyyz})_2\}$  (donde X = S o BH<sub>3</sub>, *py* = piridina, *bpyyz*, esquema II.1.2).<sup>5b,c</sup>



Esquema II.1.5. Compuesto dinuclear  $\{[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{dpa})]_2(\mu\text{-bpym})\}$

Los dímeros con  $\mu\text{-pypz}$  y  $\mu\text{-bpyyz}$  desarrollan una transición *SCO* de una etapa relativamente cooperativa, es decir, así como la transición *TSSCO* no es exclusiva de los compuestos dinucleares *SCO*, evidentemente éstos no necesariamente deben presentar una transición en dos etapas. Así, el dímero de *dpa*-( $\mu\text{-bpym}$ ) es considerado el primer compuesto dimérico con puente *bpym* que despliega una transición de espín en una etapa. De hecho el derivado con *dpa*- $\mu\text{-bpym}$  presenta una transición *SCO* de carácter poco cooperativo caracterizado por una curva  $\chi_{MT}$  vs *T* poco común que presenta dos transiciones de espín no resueltas, cuya extensión va más allá de los 300 K. Para proporcionar más elementos que

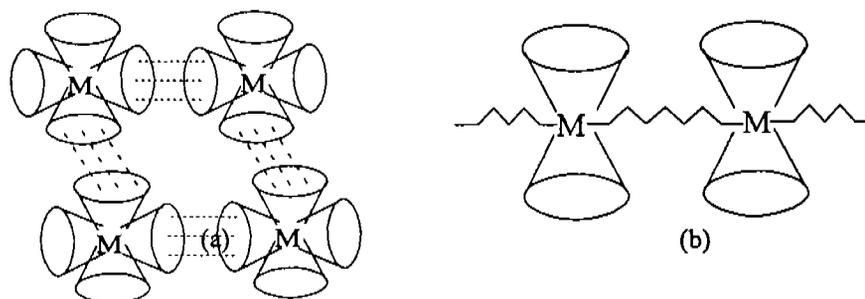
ayuden a clarificar estos fenómenos y los factores que regulan el equilibrio de espín en los compuestos dinucleares, se propone que dicho equilibrio depende de un balance delicado entre las interacciones elásticas intramoleculares e intermoleculares y también de las interacciones electrónicas presentes en los ligantes puente.

**II.1.1.4. El “desorden” cristalino y el *SCO*.** La manera en que el orden-desorden del sistema y el fenómeno *SCO* ha sido estudiado por muchos años. Y entre otras cosas se ha sugerido que el desorden está relacionado con la naturaleza del *SCO* por ejemplo en el  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2\cdot\text{EtOH}$ .<sup>13</sup> Así, como ya se indicó, los cationes del compuesto interactúan fuertemente unos con otros por medio de los enlaces de hidrógeno a través de los aniones  $\text{Cl}^-$  y las moléculas de  $\text{EtOH}$  de manera que el ordenamiento térmico de las moléculas del disolvente se puede considerar como el desencadenante del cambio de espín. De manera similar, el comportamiento de las moléculas de disolvente está asociado a la aparición del *SCO* en  $[\text{FeCl}_2(\text{dppen})_2]\cdot 2\text{D}$  (donde *dppen* es *cis*-1,2-bis(difenilfosfino)etileno), lo cual se identifica empleando estudios de espectroscopia de Mössbauer con  $\text{D} = (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  y con estudios de difracción de Rayos-X con  $\text{D} = \text{CHCl}_3$ .<sup>17</sup> Finalmente el estado de orden-desorden de los aniones no coordinantes también ha llamado la atención de los investigadores.<sup>18</sup> El compuesto  $[\text{Fe}(\text{dapp})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$  (*dapp* = bis(3-aminopropil)(2-piridilmetil)amina) es un ejemplo reciente el cual exhibe no sólo la concomitancia entre el orden-desorden de los iones perclorato y la transición *SCO* sino que también por primera vez se observa la influencia directa del ligante coordinado al  $\text{Fe}(\text{II})$  en la transición de espín.<sup>18e</sup>

## **II.1.2. Arquitecturas moleculares, los puentes.**

**II.1.2.1. Los ligantes “puente”.** Lo descrito en la sección anterior, proporciona elementos para visualizar la importancia de la obtención de compuestos dinucleares, con unidades magnéticamente activas (*SCO*) unidas por una especie química que favorezca la comunicación entre ellas, de tal manera que la respuesta magnético/electrónica de bulto sea el producto de la suma de la respuesta individual de cada centro magnético y la efectiva comunicación magnética (*ME*), o electrónica, entre esos centros. Para este propósito es importante conocer las alternativas de ligantes quelatos que cuando estén unidos a los cationes metálicos, produzcan un campo que permita las transiciones de espín. A su vez, esos ligantes,

una de dos, o bien deben establecer interacciones intermoleculares ya sea de apilamiento  $\pi$  o por medio de puentes de hidrogeno que comuniquen las unidades magnéticamente activas (esquema II.1.6a), o bien deberán dejar sitios de coordinación vacantes en los centros metálicos que permitan que éstos se coordinen a otro ligante bi o tridentado, llamado *ligante puente*, que ponga en contacto dichos sitios metálicos (esquema II.1.6b).



Esquema II.1.6. Posibles estructuras base para la generación de cadenas o redes poliméricas

**II.1.2.1.1. Ligantes puente cianuro  $[-CN-]$  y cianometalato  $[_n(-NC)-M-(CN-)_n]$ .** En los Antecedentes Generales y en el Capítulo I de este trabajo han sido mencionados varios compuestos orgánicos que han funcionado como ligantes generadores de sistemas SCO potenciales. Y hemos descrito entre otros ligantes puente como la bipyrimidina (*bpym*), la bitiazolina (*bt*), el oxalato (*ox*) o los R-triazoles (*trz*) (figura A.G.16). Sin embargo, una de las estructuras que ofrece mayores posibilidades de generar tanto sistemas cristalinos de redes y mallas interpenetradas, debido tanto a su capacidad coordinante, como a la gran comunicación magnético/electrónica del sistema  $\pi$  que posee, es la que incluye tanto al grupo cianuro ( $C\equiv N$ ) como a todos los cianometalatos ( $[M-(C\equiv N)_x]^-$ ,  $x=2,4$ ). De hecho, las propiedades magnético/electrónicas de los sistemas con puentes ciano constituyen en sí un campo muy fértil para la búsqueda de compuestos con posible aplicación en el diseño de dispositivos que funcionen como sensores, máquinas o alambres moleculares. Así, los sistemas con puentes cianuro han sido investigados a lo largo de dos siglos desde la síntesis del compuesto de Fe(II)/Fe(III) conocido como *azul de prusia*. Ahora bien, no será sino hasta la resolución de su estructura cristalina en 1973,<sup>19</sup> cuando se evidenciaron las características de ligante-puente de los grupos  $C\equiv N$  en la estructura  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$  ( $x = 14-16$ ). Este compuesto pertenece a un grupo más general conocido como *clatratos de Hofmann*,<sup>20</sup> en donde encontramos compuestos con arreglos cristalinos que contienen entre otros al anión  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ . Las

propiedades ferro/ferrimagnéticas de estos sistemas y la correlación de éstas con los arreglos polidimensionales de sus redes cristalinas concentraron la atención de las investigaciones que acerca de estos compuestos se llevaron a cabo durante la primera mitad del siglo XX. En este sentido, se obtuvieron sistemas análogos buscando que se favorecieran arreglos cristalinos de alta dimensión, que fomentaran la comunicación eléctrica o magnética entre los centros metálicos dentro de las redes cristalinas.<sup>21</sup> Con esta filosofía los ciano-metalo-compuestos informados por el grupo de Iwamoto en Japón<sup>22</sup> [ $\text{Cd}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}(\text{R-imidazoles})$ ] y por Kitazawa también en Japón,<sup>23</sup> [ $\{\text{Fe}\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}(\text{piridina})\}$ ] que incluyen en sus compuestos además del grupo cianometalato, moléculas orgánicas polidentadas, dieron lugar a un nuevo sistema de compuestos con posibilidades de comunicación y por tanto de que hubiera mayor cooperatividad intermolecular, dadas las características del grupo cianuro y la magnitud del campo que las moléculas orgánicas confieren a los centros metálicos.

Una consecuencia de esto, es que los compuestos de Kitazawa (figura II.1.2) presentan una transición de espín completa, suave y con histéresis de 10 K, la cual ha sido objeto de análisis en la medida en que las técnicas de estudio son más refinadas (Raman, altas presiones, Mossbauer, etc.) en los 10 años que tiene de informado este compuesto.<sup>24</sup>

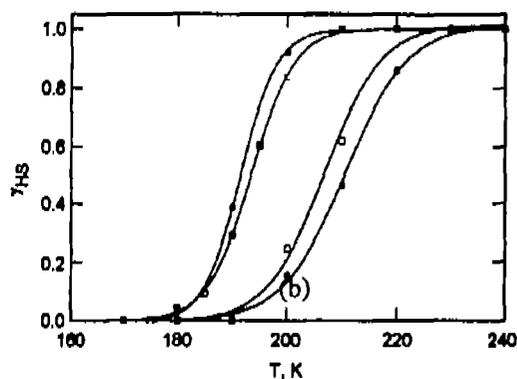
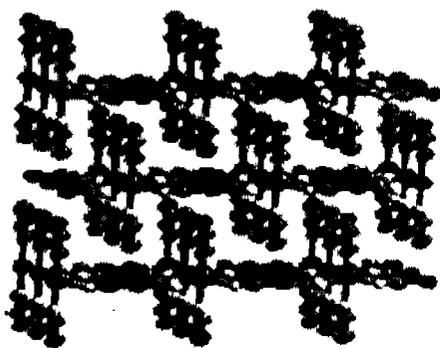


Figura II.1.2. Arreglo cristalino del  $\{\text{Fe}[\text{Ni}(\text{CN})_4](\text{piridina})\}$  (a) y comportamiento magnético (b)

En este contexto los grupos de Julve y Real ambos en Valencia, España han orientado unas de sus líneas de investigación hacia la obtención de compuestos de esta naturaleza. En el caso del grupo de Julve se estudian compuestos constituidos generalmente por Fe(III), Mn(II), Co(II) y ligantes como la bipyridina (*bpy*) o la bipyrimidina (*bpy<sub>m</sub>*, esquema A.G. 15).<sup>[A.G.68b]</sup>,

En el grupo coordinado por Real, se han obtenido y caracterizado detalladamente compuestos de Fe(II) y cianometalatos que pueden presentar transiciones magnéticas y analizando con colaboradores como Bousseksou, el efecto en éstas de la temperatura, la presión y la luz,<sup>26-29</sup> aunado a un fino y acucioso estudio estructural. Los compuestos reportados por este grupo incluyen una gran variedad de cianometalatos y ligantes orgánicos, que además generan fascinantes arreglos moleculares cristalinos tridimensionales (redes interpenetradas, triples láminas trenzadas, cajas de aristas onduladas, etc.). Uno de estos sistemas es el  $\{\text{Fe}[\text{M}(\text{CN})_4](\text{pz})\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ <sup>26a</sup> donde  $\text{pz}$ =pirazina y  $\text{M}(\text{II})$ : = Ni, Pd, Pt, (figura II.1.3), cuyos derivados hidratados ( $n = 2$ ) presentan transiciones de espín muy cooperativas en el intervalo de 300K a 170 K, con histéresis que se ve incrementada al deshidratar o por la aplicación de presión hidrostática.<sup>26b</sup> Estudios recientes con la técnica *LIESST* de impacto láser del derivado de Pt(II) y  $n = 0$  han demostrado también la fotosensibilidad del proceso de histéresis.<sup>26c</sup>

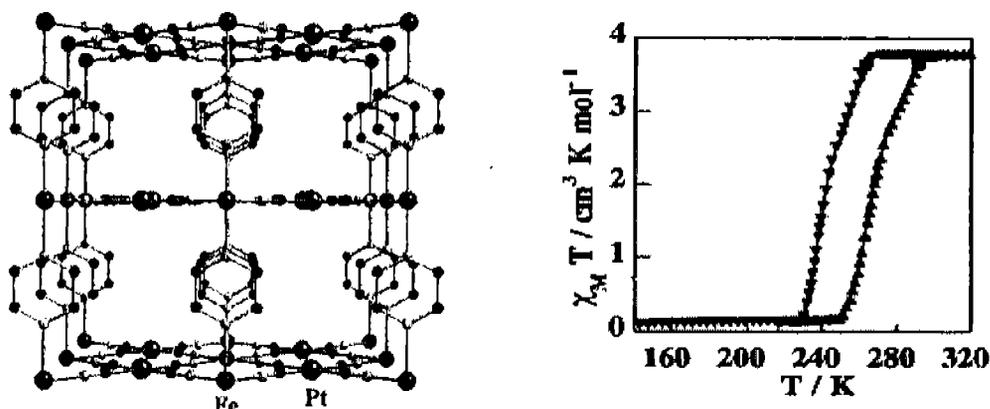


Figura II.1.3. Arreglo cristalino de  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (a) y comportamiento magnético (b)

Otra serie de compuestos reportados por este mismo grupo es la de los compuestos del tipo  $\{\text{Fe}(\text{L})_x[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\} \cdot \text{D}$ ,<sup>27</sup> donde  $\text{L} = \text{pz}$ , 4,4'-*bipy*, *pmd*, *bpe* o 3*CNpy* (3-cianopiridina) y  $x = 1, 2$ , los cuales cristalizan generando redes poliméricas (figura II.1.4), y presentan diferentes comportamientos magnéticos respecto a la temperatura, y a la presión. Así, el derivado con pirazina es diamagnético, en tanto que los demás compuestos presentan comportamientos *SCO* muy variados, desde el derivado con *bpe* que presenta *LIESST*, hasta el compuesto con cianopiridina<sup>27c</sup> que muestra una transición a una temperatura relativamente alta con una ligera meseta.

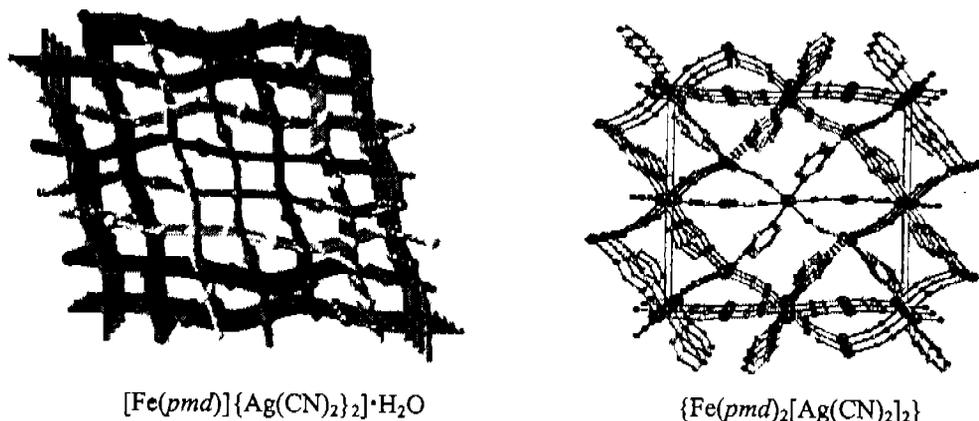


Figura II.1.4. Arreglos tridimensionales de dos compuestos de Fe(II) con cianoargentato y pirimidina

Estos estudios, se han extendido a la obtención de otros compuestos análogos, con cianocupratos<sup>28a</sup> o cianoauratos,<sup>27b,28b</sup>, los cuales han incrementado la gama de compuestos con respuestas magnéticas controladas y especialmente abren la posibilidad de caracterizar arquitecturas cristalinas con interacciones moleculares que puedan aprovecharse en el futuro en el diseño de materiales de mayor molecularidad, como por ejemplo el polímero arriba mencionado:  $\{\text{Fe}(\text{pmd})[\text{Ag}(\text{CN})_2][\text{Ag}_2(\text{CN})_3]\}$ <sup>9</sup> que además de la transición *TSSCO* presenta *LIESST* (figura II.1.5) por un lado o la identificación de los isómeros estructurales del:  $\{\text{Fe}(\text{pmd})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}$  por otro.<sup>29</sup>

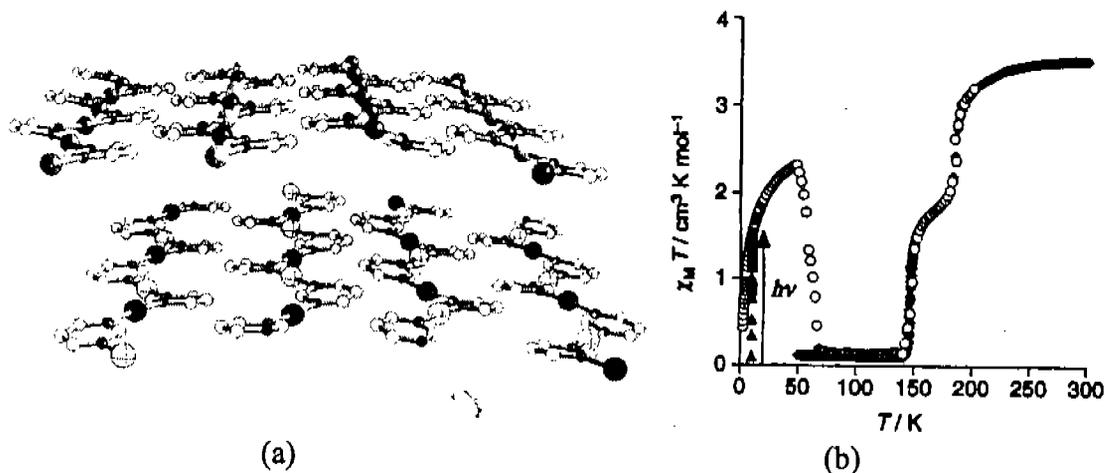
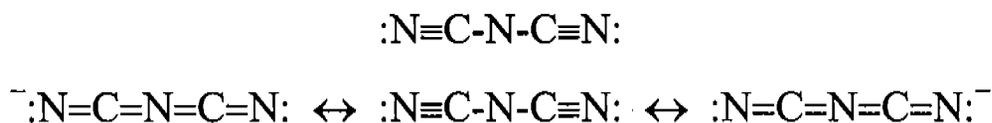


Figura II.1.5. Arreglo  $-\{\text{Fe-pmd-Fe}\}_\infty$  - (a) y comportamiento magnético y *LIESST* de  $\{\text{Fe}(\text{pmd})[\text{Ag}(\text{CN})_2][\text{Ag}_2(\text{CN})_3]\}$  (b)

**II.1.2.1.2. El ligante puente dicianamida (dca)  $[\text{NC-N-CN}]^-$ .** Otro anión que es también una alternativa para ser empleado como ligante comunicante es la dicianamida,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$  (*dca*) (esquema II.1.7), ya que además de tener dos nitrilos externos coordinantes

tiene un átomo central con un par electrónico disponible y una basicidad tal, que puede entrar en conjugación con el enlace triple de los  $C\equiv N$ , generando las estructuras resonantes mostradas en el esquema II.1.7 y favoreciendo el acoplamiento magnético o las interacciones electrónicas entre los cationes metálicos a los que está unido.<sup>30</sup>



Esquema II.1.7. Estructura de la dicianamida (*dca*) y sus estructuras canónicas

El grupo de Murray en Australia es uno de los que ha desarrollado la química de la *dca*, debido a su interés en el diseño y síntesis de arreglos estructurales multidireccionales en compuestos de coordinación. En una publicación de 2000<sup>31a</sup> reporta la síntesis y las propiedades magnéticas de los compuestos del tipo  $[M(2,2'\text{-bipy})_3][M'(dca)_3]_2$  con  $M = Fe$  y  $M' = Mn, Fe$ . La resolución de las estructuras cristalinas muestra claramente que la parte aniónica  $[M'(dca)_3]^-$  de todos los compuestos produce ventanas hexagonales que rodean al centro octaédrico de hierro formando hojas bidimensionales (Figura II.1.8). Las propiedades magnéticas de todos los compuestos, pero en particular, el derivado donde ambos centros son Fe(II), muestra claramente la existencia de acoplamientos ferromagnéticos entre los Fe(II) del catión y los centros paramagnéticos del anión.

La dicianamida es un caso particular del grupo de ligantes dicianometánidos de estructura general  $NC-X-CN$ , donde  $X = R-CH_2$  ( $R =$  sustituyente de grupo funcional orgánico),  $C-R$  o  $N$ .

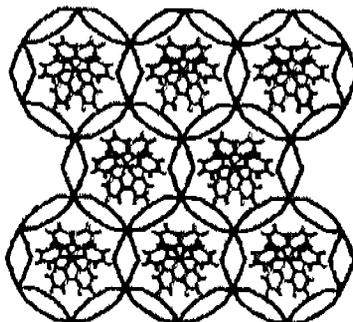
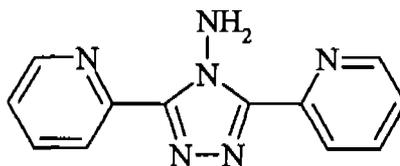


Fig. II.1.8. Estructura cristalina de  $[M(2,2'\text{-bipy})_3][M'(dca)_3]_2$

Una extensa revisión sobre compuestos polinucleares de Fe(II) con estos ligantes funcionando como puentes es la del grupo de Huttner en Alemania,<sup>31b</sup> en la cual se hace un análisis estructural detallado (distancias Fe-Fe, geometrías de los arreglos cristalinos) y además se hace un estudio de las propiedades electroquímicas de estos sistemas, empleando la voltametría cíclica para evaluar el ambiente electrónico de cada centro metálico que surge como consecuencia de los flujos electrónicos intermetálicos por medio de los enlaces  $\pi$  de los ligantes puente.

Para 2001, ningún compuesto de Fe(II) con *dca* había demostrado tener propiedades de ser un sistema con transición de espín. No será sino hasta que el grupo de Real combinando las ventajas de la *dca* con las propiedades de los ligantes generadores de sistemas cooperativos obtiene el primer sistema *SCO* de Fe(II) con *dca*. El  $\{\text{Fe}(\text{abpt})_2[\text{N}(\text{CN})_2]_2\}$  *abpt* = 4-amino-3,5-bis(piridin-2-il)-1,2,4-triazol (esquema II.1.8), del cual reportan la síntesis, estructura cristalina y las propiedades magnéticas.<sup>32</sup> Los estudios de Rayos-X demuestran que este compuesto tiene como unidad monomérica un Fe(II) coordinado a dos *abpt*, ocupando las cuatro posiciones ecuatoriales y a dos *dca* en las posiciones axiales (figura II.1.9a). Este compuesto, tiene un comportamiento magnético muy interesante (figura II.1.9b), ya que también tiene una meseta entre dos transiciones, pero ésta no se encuentra a la mitad del proceso, sino a temperaturas muy bajas: en el intervalo de 60 – 25 K con un valor de  $\chi T = 1.23 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  el cual implica aproximadamente el 37 % de moléculas *HS*. A menores temperaturas el comportamiento de  $\chi T$  descendente puede deberse al desdoblamiento a campo cero (*ZFS*). La existencia de ese porcentaje de moléculas en alto espín a tan bajas temperaturas hizo de este sistema un buen candidato para realizarle pruebas *LIESST*, resultando dichas pruebas exitosas (figura II.1.9b).



Esquema II.1.8. 4-amino-3,5-bis(piridin-2-il)-1,2,4-triazol (*abpt*)



(A.G. Eq 1). En este contexto, los grupos coordinados por Murray y Toftlund publican en 2004 una revisión de compuestos *SCO* dinucleares de Fe(II) con puentes bidentados N-N (entre ellos la *dca*) y coordinados a ligantes polidentados,  $N_n$  (análogos al *bztpen*).<sup>34a</sup> En el mismo año Janiak Freiburg, Alemania proporciona una revisión más extensa sobre los compuestos de coordinación polinucleares de estructuras poliméricas mono, di y tridimensionales y sobre las perspectivas de su aplicación.<sup>34b</sup>

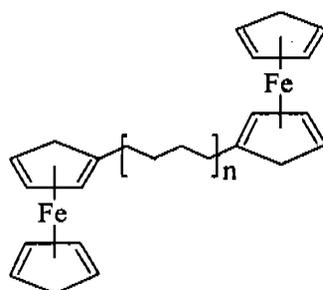
### II.1.3. Alambres moleculares.

En las secciones anteriores se ha presentado una muestra de los materiales de Fe(II) que tienen respuestas magnéticas que son el producto de la conjugación de las transiciones de espín térmicas “locales” (*SCO*) y de los intercambios magnéticos (*ME*) entre los sitios que experimenten esas transiciones, a estos materiales les llamaremos *SCO-ME*. Se ha indicado además, que la meseta que aparece en las transiciones de espín térmicas de algunos de los sistemas puede ser una prueba de la naturaleza *SCO-ME* de esos sistemas. La caracterización de esa meseta es de gran interés para los grupos de investigación del área, los cuales han llegado a la conclusión de que la meseta es el consecuencia de la generación de dominios *LS-HS-LS-HS* de largo alcance en el intervalo de temperatura en el que se manifiesta. La correlación con parámetros estructurales de este estado de *espín mixto* se ha conseguido únicamente en un par de ejemplos recientes.

Ahora bien, en cuanto a las estrategias de síntesis, se han diseñado compuestos con más de un centro metálico susceptible a la transición térmica, intercomunicados, para aumentar la probabilidad de generar compuestos *SCO-ME*. Todos estos estudios se han producido principalmente en estado sólido cristalino, de manera que ha sido factible obtener la correlación de los parámetros estructurales de esos sistemas con su respuesta magnética.

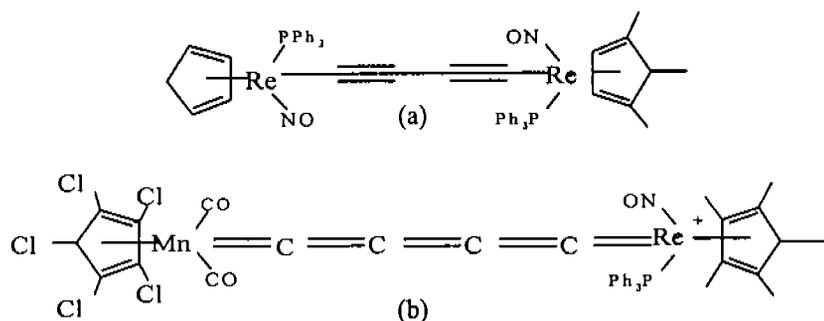
Por otra parte, es importante mencionar que estos compuestos tienen un gran potencial de manifestar propiedades que sean resultado de intercambios o comunicación *electrónica* entre los centros magnéticos debido a la similitud estructural que tienen con los compuestos de valencia mixta que tanto en sólido como en disolución, han demostrado tener comunicación electrónica Fe(II)-Fe(III) a través de los ligantes a los que están coordinados. Estos compuestos, de valencia mixta, son conocidos como *Alambres Moleculares*, debido a que

existe evidencia de que en ellos se pueden generar flujos de electrones entre catión y catión. Unos de los primeros sistemas identificados dentro de este grupo, es el constituido por varias unidades de ferroceno, unidas por puentes alquenos  $[-C=C=C-]_n$  conocidos como *cumulenos*,<sup>35</sup> (esquema II.1.9) en los cuales el flujo electrónico entre los dos hierros depende de la longitud de las cadenas que unen los ciclopentadienilos y de los sustituyentes en cada uno de ellos.



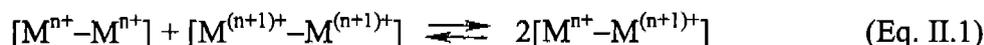
Esquema II.1.9. Cumulenos

Fue en la década de los 90 donde se vio incrementado de manera significativa el interés por compuestos de coordinación que presentasen este fenómeno, dado su potencial como *interruptores moleculares*. En este sentido, Ward en el Reino Unido hace una revisión en 1995, en la que además de los cumulenos ya mencionados el autor describe otros sistemas en los que se verifican interacciones electrónicas fuertes entre cationes metálicos.<sup>36</sup> Entre los compuestos descritos en esta revisión se encuentra el sistema conformado por compuestos de Ru(II)/Ru(III), Co(III)/Ru(II) o Co(III)/Fe(II) coordinados a ligantes puentes análogos a la 4,4'-bipiridina, (4,4'-*bipy*), es decir, estructuras cíclicas aromáticas de sistemas conjugados con átomos donadores de N, S u O en sus extremos. Otro sistema analizado es el parecido a los cumulenos, ahora compuestos organometálicos bimetálicos, con parejas de Re(I)/Re(II), Re/Mn y Fe(II)/Fe(III) coordinados a ciclopentadienilos y a cadenas carbonadas conjugadas en la posición axial (Esquema II.1.10).



Esquema II.1.10. Ejemplos de alambres moleculares no cumuleno y cumuleno

En esta revisión, la discusión se centra en la estructura molecular de los compuestos, las condiciones experimentales que podrían ser *disparadoras* del flujo electrónico en disolución (como por ejemplo cambios en el pH o la conformación del ligante puente) y sobre todo, en la determinación y comparación de las *constantes de comproporción* de cada compuesto, que pueden ser evaluadas a partir de los valores de los potenciales de media onda ( $E_{1/2} / V$ ) determinados para cada compuesto aprovechando la relación que se obtiene de la siguiente ecuación (II.3):<sup>37</sup>



$$K_c = \frac{[M^{n+} - M^{(n+1)+}]^2}{[M^{n+} - M^{n+}] [M^{(n+1)+} - M^{(n+1)+}]} \quad (\text{Ec. II.1})$$

$$\ln K_c = \frac{F}{\mathcal{R} T} \Delta E_{1/2} \quad (\text{Ec.II.3})$$

La constante de equilibrio  $K_c$ , proporciona un criterio cuantitativo que indica la estabilidad del compuesto en su estado de valencia mixta, así como sirve de parámetro para la evaluación del carácter de alambre molecular de la molécula ya que mientras más comunicación electrónica hay entre los centros metálicos, la  $K_c$  tiene un valor más alto. He ahí la importancia de su determinación y en consecuencia la importancia de los estudios de esta clase de compuestos empleando la voltametría cíclica.

En realidad, son cuatro los métodos por medio de los cuales se puede evaluar la potencialidad de un sistema como alambre molecular: <sup>A.G.70.</sup>

- 1) Midiendo la conductividad del bulto,
- 2) determinando la conductividad molecular,
- 3) identificando el punto de la transición de intervalencia con IR cercano y
- 4) evaluando la interacción interelectrónica con voltametría cíclica.

La cuarta técnica es la que ofrece mayor información con posibilidad de interpretación a nivel molecular. Aprovechando este potencial Zanello, de Siena, Italia, Bildstein de Innsbruck,

Austria,<sup>A.G.70</sup> reportan en 2004 un estudio de varios compuestos tipo cumuleno, de cadenas orgánicas alquénicas de distinta longitud con ferrocenos y fenilos en los carbonos terminales (Figura II.1.11).

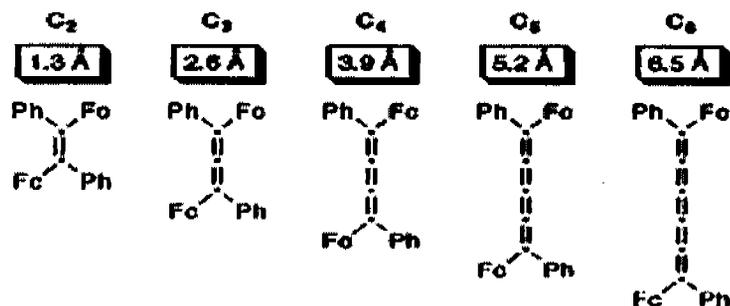


Figura II.1.11. Cumulenos de Bildstein de diferente longitud

Los autores de este artículo hacen un análisis muy detallado de las estructuras cristalinas de cada uno de los compuestos, haciendo hincapié en la relación que hay entre las distancias de los hierros en cada molécula y los resultados obtenidos de la voltametría cíclica, confirmando una conclusión trascendental obtenida en estudios previos<sup>38</sup>, la cual establece que una prueba de la comunicación interelectrónica entre dos metales en esta clase de sistemas es que su “*voltamperograma presente dos señales claramente distinguibles correspondientes a los procesos óxido reducción de cada uno de los centros metálicos, independientemente de que los ambientes químicos de cada uno de ellos sea idéntico*”<sup>†</sup> (figura II.1.12). Es decir, los procesos óxido-reducción de cada metal se verifican en potenciales diferentes, aunque los centros metálicos sean químicamente indistinguibles. La separación de los potenciales de media onda de cada señal ( $\Delta E_{1/2}$ ) corresponde al  $\Delta E_{1/2}$  descrito en la ecuación II.3 y es proporcional a la fuerza del acoplamiento electrónico que tenga lugar.

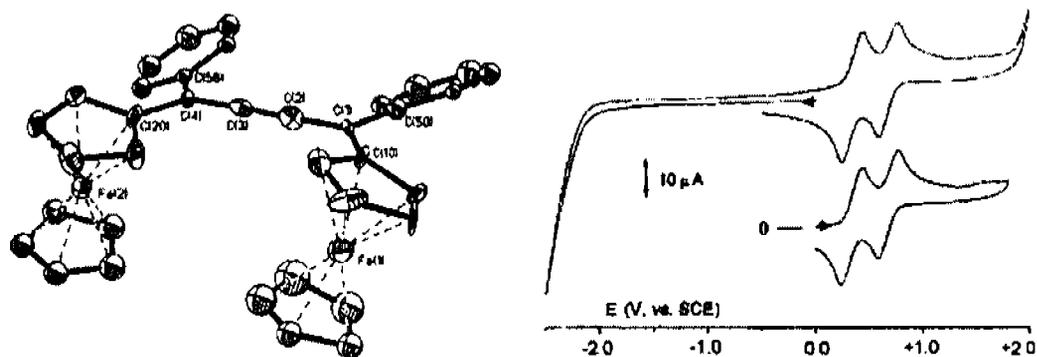
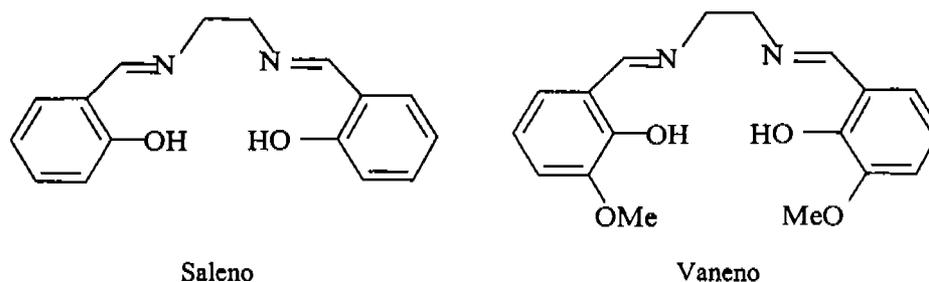


Figura II.1.12. Cumuleno con C<sub>4</sub> [Fc(Ph)C=C(Ph)Fc] y su voltamperograma

<sup>†</sup> Cita textual

Dicha interacción evidentemente depende tanto de la naturaleza de la especie que sirva como puente (por ejemplo, que tenga enlaces  $\pi$  conjugados) entre los cationes metálicos, como de la distancia entre éstos en la unidad monomérica, ya que existe una distancia máxima mas allá de la cual deja de verificarse el acoplamiento electrónico, después de este límite, la comunicación interelectrónica se suprime y los voltamperogramas resultantes presentan un sólo proceso redox con una intensidad proporcional a la correspondiente a los dos centros metálicos del monómero. Mientras más eficiente sea una especie *puente* en un compuesto con carácter de alambre molecular, la distancia límite tendrá un mayor valor. En el caso de los cumulenos ejemplificados en la figura II.1.11 el acoplamiento electrónico se pierde alrededor de los 30 Å.

Recientemente, a principios del siglo XXI la mayoría de los compuestos identificados como *alambres moleculares* tienen como puente una cadena carbonada. Sospechando el gran potencial de las estructuras ferrocénicas ( $M-\eta^5C_5$ ), asociadas a los compuestos polinucleares con cianuro como puente ( $M-C\equiv N-M'$ ), Geiß y Vahrenkamp de Friburg, Alemania, presentan la síntesis, análisis cristalográfico y estudios en disolución de UV-Vis y voltametría cíclica de los compuestos del tipo  $\{[Cp(PPhen)_2MCN]_x[Fe(L)]CN[M'Cp(PPhen)_2]_y\}^{n+}$ ,  $M = Fe, Ru, Ni$ ,  $PPhen =$  trifenilfosfina y  $L =$  saleno o vaneno (bases de Schiff donadoras por nitrógeno y oxígeno, generadores de ambientes de coordinación cuadrados, esquema II.1.11).<sup>38,39</sup>



Esquema II.1.11 Bases de Schiff utilizadas en los compuestos de Geiß y Vahrenkamp

El diseño de estos compuestos favorece la generación de cadenas polinucleares, con el hierro coordinado al ligante tetradentado ( $L$ ) en sus posiciones ecuatoriales y a los grupos ciano en las axiales, coordinados éstos a su vez por el extremo del carbono a los otros centros metálicos con ciclopentadienilo y tifenilfosfinas (Figura II.1.13).

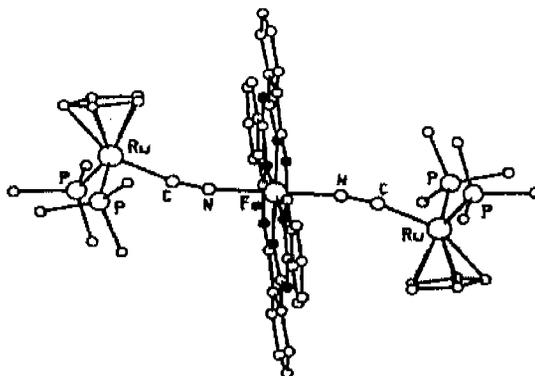
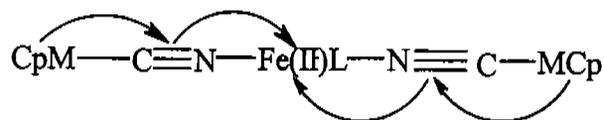


Figura II.1.13. Estructura del  $[\text{Cp}(\text{PPPhen}_3)_2\text{RuCN}]_2[\text{Fe}(\text{vaneno})]$

Esta estructura genera cadenas lineales trinucleares y optimiza en gran medida la comunicación electrónica, la cual es evidenciada por los autores con los valores de  $\Delta E_{1/2}$  de cada compuesto, en los que la distancia máxima de interacción es de  $10 \text{ \AA}$  entre cada ciclopentadienilo (esquema II.1.12).



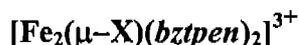
Esquema II.1.12. Representación esquemática de transferencia electrónica para compuestos trinucleares

Con este trabajo como antecedente, otros grupos dedicados al estudio de compuestos polinucleares con puente cianuro o amiduros obtienen una perspectiva relativamente nueva para el estudio de estos sistemas, haciéndolos materia de estudio tanto desde el punto de vista de materiales magnéticos, como desde el punto de vista de *interruptores* electrónicos.<sup>40</sup>

## II.2. Hipótesis y Objetivos

### Hipótesis

1. La obtención de compuestos de unidad catiónica dinuclear



donde *bztpen* es el ligante pentadentado *N-bencil, N,N',N'-tris(2-metilpiridil)-etilendiamina* (esquema I.2.1) y  $[\mu\text{-X}]^-$  es un ligante aniónico bidentado, producirá compuestos dinucleares tipo Fe(II)-X-Fe(II), que tendrán características estructurales que favorecerán transiciones magnéticas a detectarse en sólido o en disolución, o bien, acoplamientos electrónicos que podrán evaluarse en disolución.

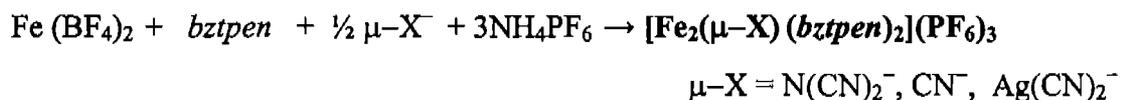
### Objetivos:

1. Obtener, caracterizar y cristalizar los nuevos compuestos dinucleares de Fe(II) con una estructura catiónica base:  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-X})(\text{bztpen})_2]^{3+}$  donde  $\mu\text{-X}$  es: dicianamida  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ , dicianoargentato  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  o cianuro  $[\text{CN}]^-$ .
2. Determinar las propiedades magnéticas de los compuestos obtenidos.
3. Para los sistemas que resulten paramagnéticos efectuar los estudios de las propiedades magnéticas a temperatura variable y a presión variable. Determinar las propiedades magnéticas de los mismos compuestos en disolución.
4. Establecer las correlaciones estructurales tanto moleculares como de red, con los resultados obtenidos en 2 y 3.
5. Estudiar y caracterizar termodinámicamente la respuesta magnética de los resultados derivados de 3.
6. Caracterizar en disolución espectroscópica y electroquímicamente cada uno de los compuestos sintetizados.
7. Determinar los parámetros electroquímicos de cada compuesto y a partir de éstos evaluar la posible comunicación electrónica intramolecular en los mismos.

## II.3. Síntesis

Todos los procedimientos se desarrollaron empleando atmósfera de argón con la técnica Schlenk convencional. Las sustancias disponibles de manera comercial fueron utilizadas sin purificación previa. El ligante *bztpen* fue sintetizado con base en un informe previo en la literatura.<sup>[1.12b]</sup>

La ruta general de síntesis para la obtención de los compuestos dinucleares se muestra en el siguiente esquema:



Durante el desarrollo de las síntesis todas las disoluciones fueron metanólicas.

En los tres casos una disolución (10 mL) del compuesto *bztpen* (0.2364 mmol) se añade gota a gota a una disolución (5 -10 mL) (0.24 mmol) de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$ . A la disolución amarilla resultante se añade por medio de un goteo muy lento una disolución (~10-20 mL) de la sal de sodio o potasio del anión puente correspondiente (0.1182 mmol). La disolución color ámbar (compuesto con dicianamida) o rojo (compuesto con cianuro o dicianoargentato) se deja agitando por un lapso de 30 minutos, después del cual se añade lentamente una disolución (20 mL) de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (0.71 mmol). En caso de la aparición de un precipitado éste se retira y la disolución colorida final (color ámbar en el caso de la dicianamida y rojo en los otros dos casos) se deja evaporando lentamente en atmósfera inerte durante tres días, lapso durante el cual se forman sólidos cristalinos de los compuestos. En el caso del procedimiento con dicianamida  $[\text{N}(\text{CN})_2^-]$  a las 24 horas precipitan cristales amarillos del compuesto dinuclear  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [*Dic(1)*]. Durante las 48 horas siguientes precipitan muestras cristalinas verde oscuro del compuesto dinuclear  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3$  [*Dic(2)*].

## II.4. Resultados y Discusión

I.4.1. Espectroscopía IR, espectrometría de masas  $FAB^+$ .

El diseño y obtención se basa en la consideración de que los compuestos mononucleares pueden ser precursores de la especie dinuclear a partir de una relación de  $P^-:[Fe(bztpen)D]^{2+}$  2:1, en presencia de un exceso de  $PF_6^-$ . Los resultados de espectroscopía IR, de espectrometría de masas  $FAB^+$  y de análisis elemental (figura II.4.1 y tablas II.4.1 y II.4.2) indican que los compuestos obtenidos tienen fórmula molecular general:



Las señales de los espectros de  $IR_{med}$  y los fragmentos de  $FAB^+$  de todos los compuestos se presentan en la tabla II.4.1, junto con los colores a la vista que presentan las muestras cristalinas o en polvo.

Tabla II.4.1. Principales $\nu(IR)$ y fragmentos catiónicos $FAB^+$ $[Fe_2(\mu-X)(bztpen)_2](PF_6)_3$			
	Color del compuesto	$\nu(IR)$ (cm <sup>-1</sup> )	Fragmentos $FAB^+$ (m/z)
$N(CN)_2$ (1)	amarillo	2203 2253 2365	545 [1] 1188 [2 - $PF_6^- + H_2O$ ] 1314 [2]
$Ag(CN)_2$	vino	2062	638 [1] 1408 [2]

Los espectros de IR (Fig II.4.1) presentan las señales características del ligante pentadentado y del contraión hexafluorofosfato, para todos los compuestos dichas señales se encuentran ubicadas a las mismas frecuencias (Tabla II.4.1).

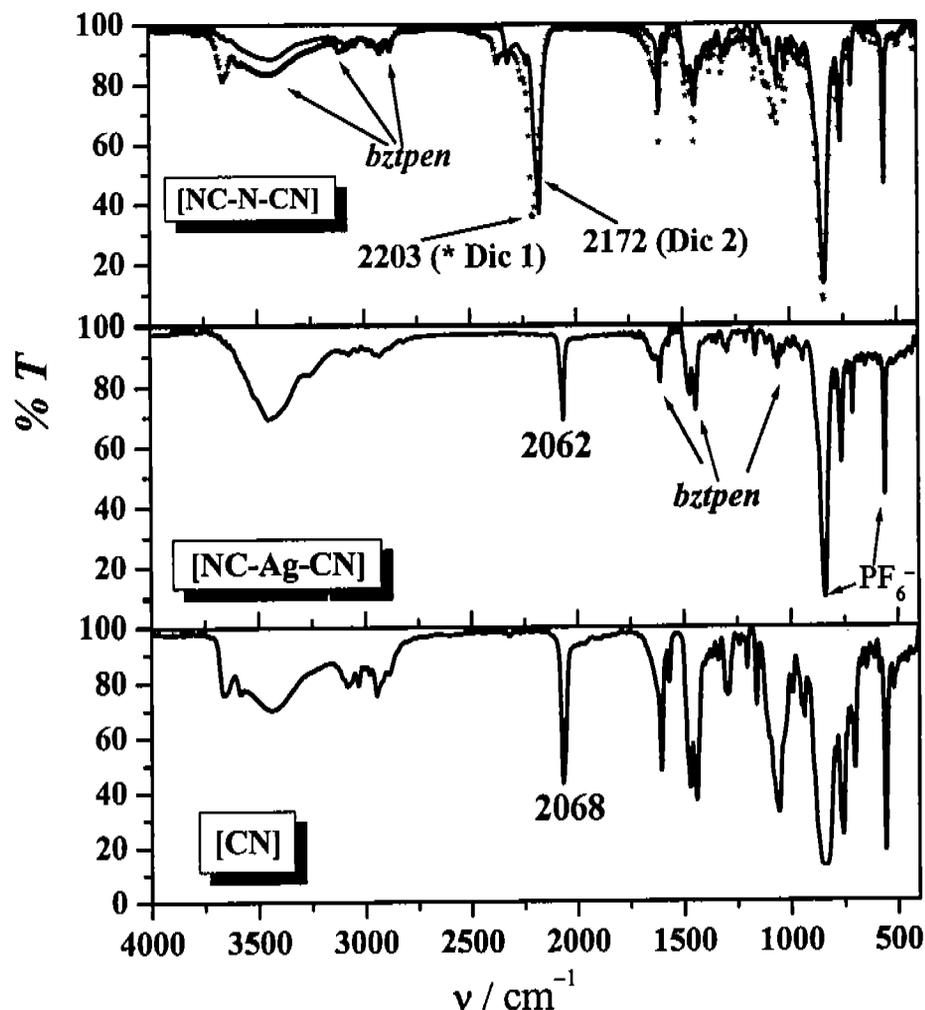


Figura II.4.1. Espectros IR mediano de compuestos dinucleares

En todos los casos el ligante puente tiene el grupo ciano, cuyo valor de frecuencia  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  en el caso de los compuestos con dicianoargentato y cianuro es menor que los correspondientes al del cianuro libre <sup>[1,14]</sup> de  $\sim 2200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  (espectro de IR figura II.4.1). En el caso de los derivados con dicianamida el valor de esta frecuencia  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  se encuentra dentro de dicho intervalo. Nuevamente esta señal,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , nos proporciona información indirecta sobre la fuerza del campo en los centros metálicos. Observando en la tabla II.4.1 y en la figura II.4.1, es posible identificar que en los espectros de los derivados con los ligantes puente dicianoargentato y cianuro, las frecuencias  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2062 y 2068  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente tienen un valor menor al de las frecuencias correspondientes en los compuestos con dicianamida 2203  $\text{cm}^{-1}$  en *Dic(1)* y 2172  $\text{cm}^{-1}$  en *Dic(2)*. Lo anterior, pone de manifiesto que

en el caso de los primeros compuestos, los nitrilos coordinados al Fe(II), es decir los N=C terminales enlazados por nitrógeno en el  $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$  y por ambos átomos en el  $\text{C}\equiv\text{N}^-$  la coordinación al catión metálico es más fuerte que en los compuestos con  $[\text{N}(\text{CN})_2^-]$ , provocando una disminución en la energía del triple enlace en los dos primeros compuestos, además de que en el caso del cianuro se verifica retrodonación, la cual aumenta la población electrónica de los orbitales  $\pi^*$  del  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Aun más, en el caso de los derivados de  $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$  y  $[\text{C}\equiv\text{N}^-]$  los nitrilos se encuentran coordinados a dos metales y en los derivados con  $[\text{N}(\text{CN})_2^-]$  los nitrilos correspondientes están coordinados únicamente a un metal. Lo anterior provoca que en los derivados de dicianoargentato y de cianuro las distancias  $[\text{Fe}-\text{NC}]$  y  $[\text{Fe}-\text{CN}]$  sean más cortas que en los derivados con dicianamida, induciendo una disminución en las distancias  $[\text{M}-\text{L}]_{\text{Oh}}$  de los centros de coordinación, la cual es una característica típica de los compuestos cuyo campo cristalino en los centros  $[\text{FeL}]_{\text{Oh}}$  es fuerte y por consiguiente son sistemas de bajo espín, *LS*. Con esto, es posible identificar un primer parámetro que coincide con la respuesta magnética de los compuestos en estado sólido, ya que los compuestos con dicianoargentato y con cianuro son diamagnéticos en tanto que, los compuestos con *dca* son paramagnéticos a temperatura ambiente.

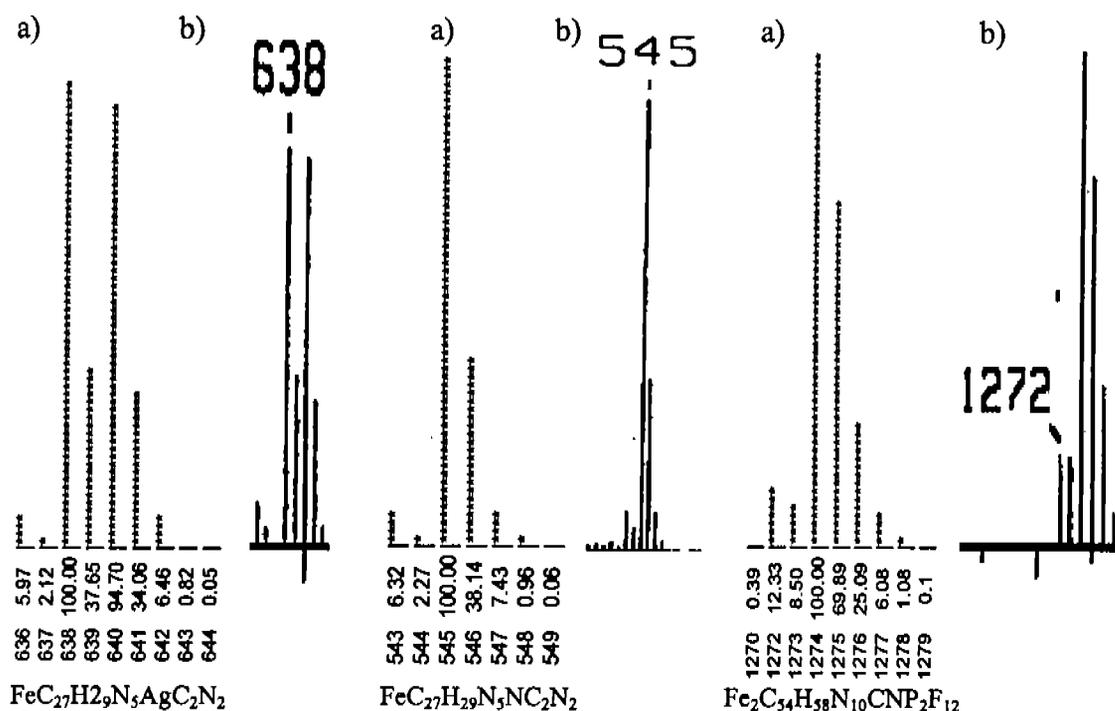


Figura II.4.2. Distribución isotópica de algunos fragmentos de los compuestos, simulada (a) y experimental (b)

En la tabla II.4.1. pueden encontrarse los valores ( $m/z$ ) de los fragmentos principales (con mayor abundancia relativa), de los espectros de masas ( $FAB^+$ ) de todos los compuestos, observándose que los valores numéricos de dos fragmentos en particular corresponden inequívocamente a la masa de los cationes  $[Fe(bztpen)(P)]^+$  y  $[Fe_2(\mu-\Xi)(bztpen)_2](PF_6)_2^+$ . En la figura II.4.3 puede compararse la distribución isotópica de uno de los fragmentos de los compuestos dinucleares de Fe(II) con la distribución isotópica simulada en la cual se puede observar la correspondencia satisfactoria entre éstas.

Los datos del análisis elemental encontrado, calculado y el % de error entre ellos de cada uno de los compuestos pueden consultarse en la tabla II.4.2, los cuales confirman que los compuestos obtenidos tienen la fórmula general que se indica a continuación:



Fórmula	%C exp (teo) [% error]	%H exp (teo) [% error]
$[Fe_2(\mu-N(CN)_2)(bztpen)_2](PF_6)_3 \cdot H_2O$	45.76 (45.5) [0.57]	4.13 (4.06) [1.69]
$[Fe_2(\mu-N(CN)_2)(bztpen)_2](PF_6)_3$	45.66 (46.06) [0.88]	3.85 (3.98) [3.37]
$[Fe_2(\mu-Ag(CN)_2)(bztpen)_2](PF_6)_3$	46.63 (46.51) [0.26]	4.26 (4.1) [3.75]
$[Fe_2(\mu-CN)(bztpen)_2](PF_6)_3$	42.06 (43.27) [2.87]	3.72 (3.73) [0.27]

#### II.4.2. Propiedades magnéticas en estado sólido.

En la tabla II.4.3 pueden consultarse la susceptibilidad magnética y color a temperatura ambiente de las muestras cristalinas de todos los compuestos dinucleares.

Tabla II.4.3. Dependencia de $\chi_M T$ con la temperatura y el color de los compuestos de hierro en el estado de alto espín en el ambiente de los ligandos nucleares.					
	Mononuclear $N(CN)_2^-$		$N(CN)_2^- (2)$	$(CN)_2$	$CN^-$
	<0		7.0 [6.2]		<0
Color de los cristales	café		verde		rojo

Los compuestos dinucleares con dicianoargentato  $[Ag(CN)_2]^-$  y con cianuro  $[CN^-]$  son diamagnéticos a temperatura ambiente, lo cual indica que ambos átomos de Fe(II) se encuentran en el estado de bajo espín  $LS$  de término  $^1A_{1g}$ . Lo anterior, es coherente con la estructura molecular de ambos compuestos, la cual, como se analizará en las secciones siguientes, tiene ambiente octaédrico prácticamente regular y distancia promedio  $[Fe-L]_{Oh}$  muy cerca a los 2.0 Å o menor.

En la figura II.4.3 se muestra la dependencia térmica de  $\chi_M T^\dagger$  de los productos con dicianamida. En el caso del compuesto  $[Fe_2(\mu-N(CN)_2)(bztpen)_2](PF_6)_3 \cdot H_2O$  *Dic(1)* a 350 K su  $\chi_M T$  es aproximadamente  $6.7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  para una muestra de monocristales (10.88 mg) (figura II.4.3a, curvas 1 y 2). Este valor está dentro del intervalo de los valores esperados para un compuesto constituido por dos iones de Fe(II) en estado de alto espín con una contribución orbital importante. A medida que la temperatura disminuye  $\chi_M T$  permanece constante al principio y comienza a decrecer de manera pronunciada por debajo de 50 K hasta un valor de  $3.17 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  cuando llega a 4.2 K. Este comportamiento puede atribuirse tanto a la presencia de desdoblamiento a campo cero (ZFS) con un  $S = 2$  como a una interacción intramolecular débil antiferromagnética mediada por el puente  $[N(CN)_2]^-$  entre los átomos de hierro.

Muestras microcristalinas de *Dic(1)* tienen un comportamiento similar al de los monocristales sin embargo, cuando las primeras se calientan a partir de 4 K presentan una transición de espín relativamente abrupta e incompleta con una  $T_c \approx 170 \text{ K}$  lo que indica que menos del 20 % de átomos de hierro están involucrados.

<sup>†</sup>  $\chi_M = \text{susceptibilidad molar/cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

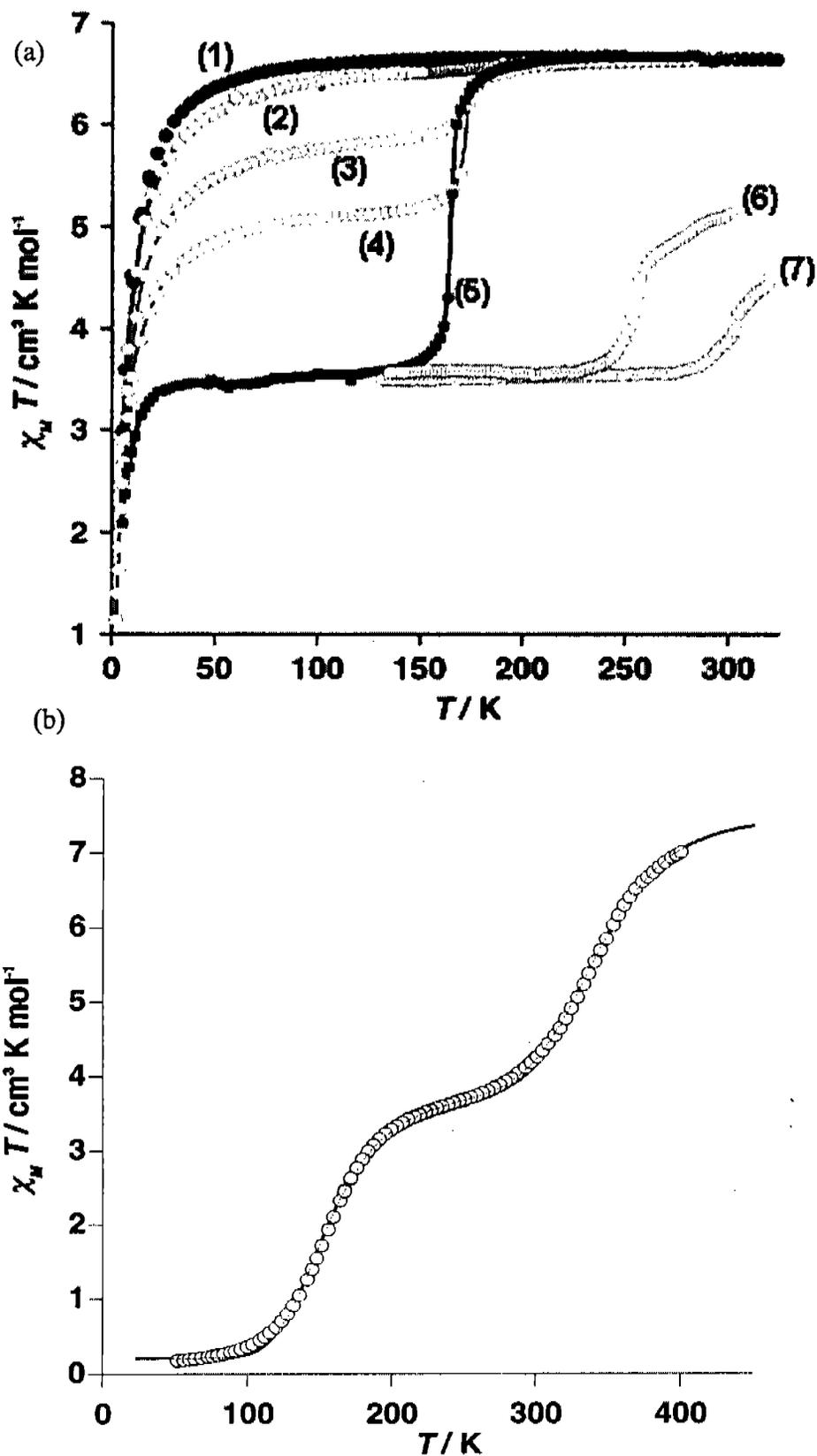


Figura II.4.3 Dependencia con la temperatura de  $\chi_{MT}$  de  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [Dic(1)] a diferentes presiones (a) y de  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3$  [Dic(2)] a presión atmosférica (b).

La extensión de la transición depende de la historia de la muestra. Por ejemplo, después de dos ciclos de enfriamiento-calentamiento, la conversión decrece de un 20 a un 10% y eventualmente desaparece después de varios ciclos (figura II.4.3a, curvas (4), (3) y (2), respectivamente), esto puede atribuirse a que se producen daños en la estructura de los cristales después de cada ciclo.

De manera interesante, cuando una muestra recién preparada de monocristales (5.46 mg) es medida en una celda de alta presión a 1 bar, se presenta una transición cooperativa, sin histéresis, que incluye al 50 % de átomos de hierro con una  $T_c = 165$  K (figura II.4.3a, curva 5). A medida que la presión se incrementa la  $T_c$  aumenta y la cantidad de especies de alto espín *HS* presentes a 300 K decrece (figura II.4.3a, curvas (5)-(7)). A 6.4 kbar, el compuesto *Dic(1)* tiene prácticamente el 50 % de átomos de Fe (II) en el estado de bajo espín *LS* a 300 K.

Para el compuesto  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3$  (*Dic(2)*) (figura II.4.3 b, círculos blancos), la  $\chi_{MT}$  es igual a  $7.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  a 400 K, indicando que a esta temperatura este compuesto es esencialmente de alto espín *HS*. Sin embargo, a medida que la temperatura disminuye, el valor de  $\chi_{MT}$  decrece abruptamente de manera continua hasta llegar a una meseta que inicia a los 285 K y permanece hasta los 208 K. El valor promedio de  $\chi_{MT}$  en esta meseta es de aproximadamente  $3.65 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  a 250 K. Por debajo de los 208 K el valor de  $\chi_{MT}$  disminuye abruptamente de nuevo en un segundo proceso, hasta llegar a un valor de  $\chi_{MT}$  de  $0.21 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  alrededor de los 50 K. Este comportamiento indica sin lugar a dudas la ocurrencia de una conversión de espín casi completa del tipo  $S = 2 \leftrightarrow S = 0$  en dos etapas (*TSSCO*) en esta especie dinuclear en donde aproximadamente el 50 % de átomos de Fe(II) participan en cada paso (con una fracción molar *HS*,  $\gamma_{HS} = 0.5$ ). La temperatura crítica, a la cual la fracción molar *HS* molar de cada paso es  $\gamma_{HSi} = 0.5$  ( $i = 1, 2$ ), es  $T_{c1} = 342.4$  K y  $T_{c2} = 156.8$  K para el primero y segundo paso, respectivamente.

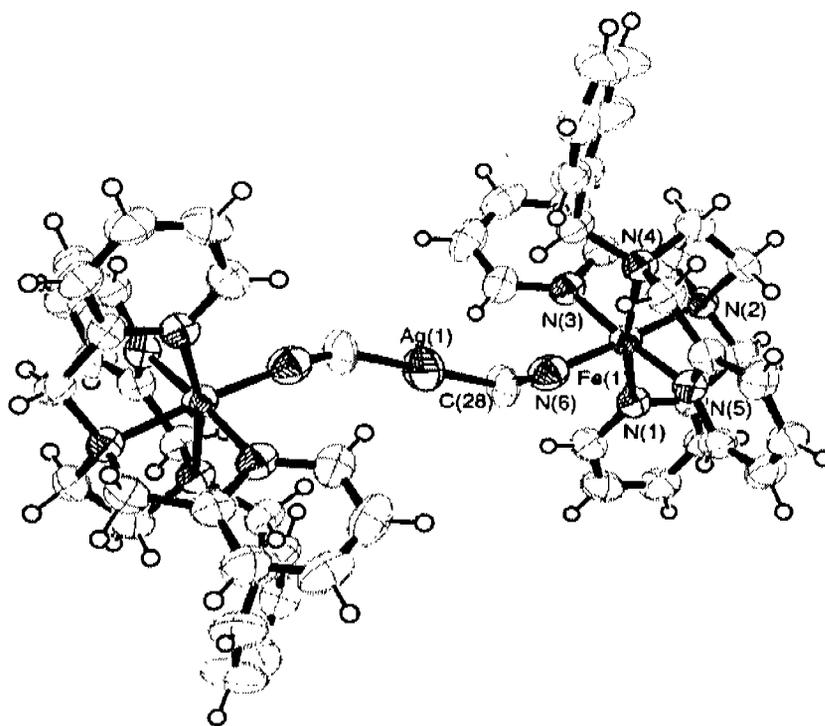
### II.4.3. Estructura cristalina y molecular

El proceso de cristalización durante la síntesis en el caso de los compuestos con  $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$  y con  $\text{CN}^-$  produce cristales prismáticos rojos, este color es característico de los compuestos de Fe(II) con campos octaédricos fuertes y por tanto diamagnéticos. En ambos casos es necesario esperar aproximadamente 24 horas evaporando el disolvente en atmósfera inerte para que se generen los primeros monocristales. En el caso de los compuestos de

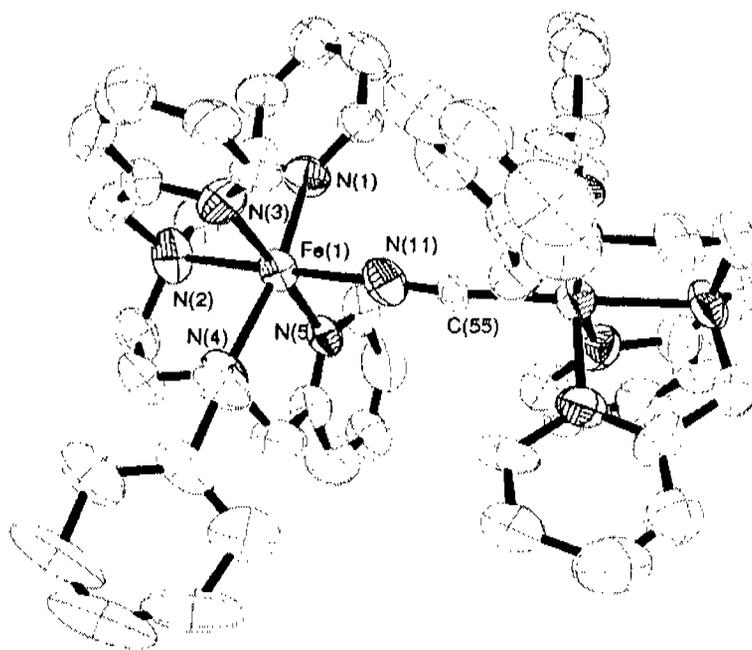
dicianamida, el compuesto *Dic(1)* precipita como polvo microcristalino amarillo prácticamente de inmediato y durante un lapso de 12 h como máximo, en tanto que para que *Dic(2)* cristalice se requieren 36h, para que aparezcan monocristales verde oscuro.

Parám $\mu-X^-$	$N(CN)_2(1)$	$N(CN)_2(2)$	$Ag(CN)_2$	$CN^+$
Masa Molar/gmol <sup>-1</sup>	738.89	1459.76	1524.39	1655.46
a / Å	19.0640(4)	9.4161(7)	34,472(6)	12.477
c / Å	18.5770(4)	20.6515(15)	20.467(5)	20.755
$\beta$ / °	104.0320(19)	90.747(2)	112.23(8)	98.91
Z	8	2	4	2
T / K	293(2)	290(2)	293.(2)	293(2)
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.605	0.656	0.946	2.098
$\rho_{elec res} / e^{-3}$	0.853 -0.644	0.485 -0.352	1.164 -0.643	1.477 -1.499
wR2	0.1876	0.1181	0.1743	0.3199

Los principales parámetros cristalográficos para cada uno de los compuestos se pueden consultar en la tabla II.4.4. Los datos completos de la red y de la celda así como los esquemas de todos los compuestos dinucleares pueden consultarse en el Apéndice A.3. Las representaciones ORTEP de los cationes de los compuestos con dicianoargentado [ $Ag(CN)_2^-$ ] (a), del compuesto con cianuro [ $CN^-$ ] (b) y de los dos cationes compuestos con dicianamida [ $N(CN)_2^+$ ] (c y d) se presentan en la figura II.4.4

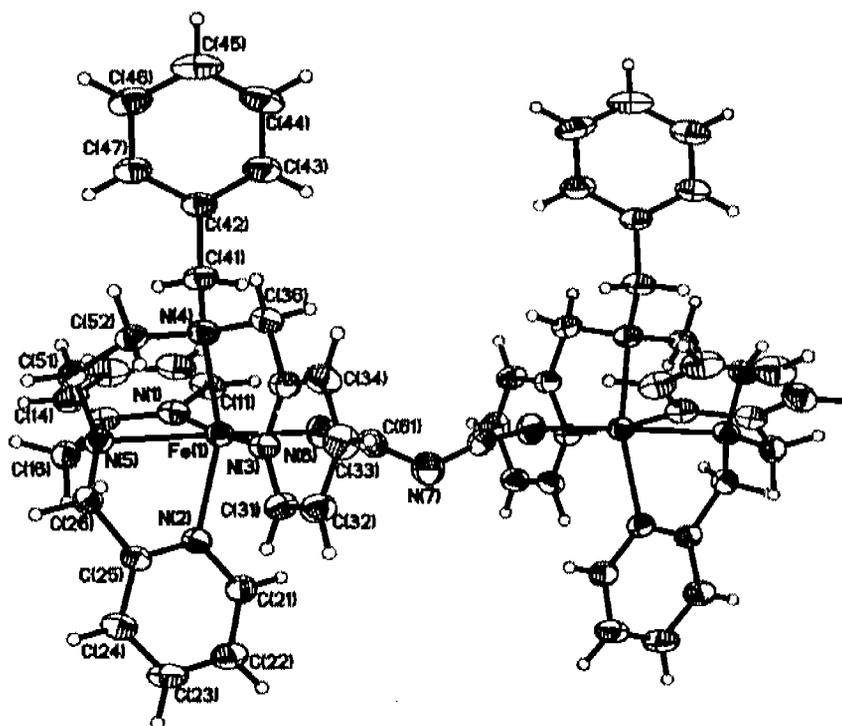


(a)  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Ag}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2]^{3+}$

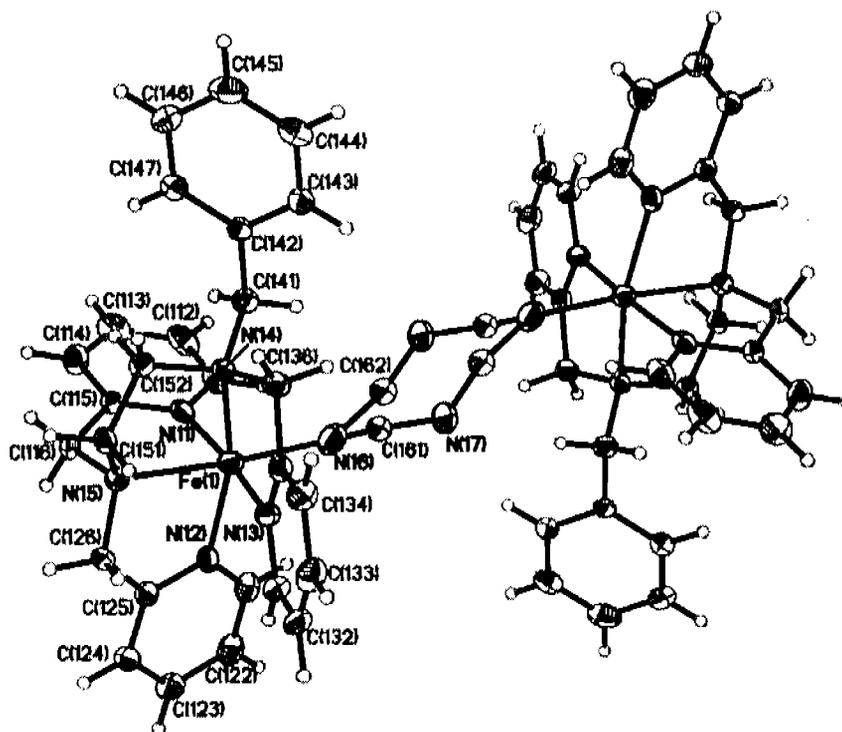


(b)  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CN})(\text{bztpen})_2]^{3+}$

Figura II.4.4. Representaciones ORTEP al 50 % de probabilidad de los cationes de los compuestos dinucleares



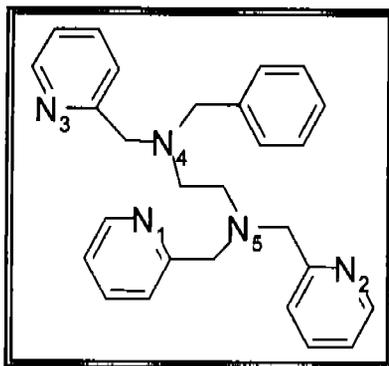
(c)  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2]^{3+}$  [Dic(1)]



(d)  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2]^{3+}$  [Dic(2)]

Figura II.4.4. Representaciones ORTEP al 50 % de probabilidad de los cationes de los compuestos dinucleares

La descripción de las estructuras se basará en el etiquetado de los átomos nitrógeno del *bztpen* presentado en el esquema II.4.1.<sup>‡</sup>



Esquema II.4.1. Etiquetado de los nitrógenos en el *bztpen*

Con excepción del compuesto *Dic(2)* de dicianamida, en cuya celda pueden identificarse dos unidades dinucleares cristalográficamente distintas, los otros compuestos cristalizan en una estructura monomérica constituida por una especie catiónica dinuclear  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-X})(\text{bztpen})_2]^{3+}$  (figura II.4.4) y tres aniones hexafluorofosfato  $\text{PF}_6^-$ . Cada catión está formado por dos fragmentos idénticos  $\{\text{Fe}(\text{bztpen})\}^{2+}$  con los átomos de Fe(II) coordinados cada uno al *bztpen* en la forma descrita en el capítulo I, la sexta posición de ambos centros está ocupada por el ligante aniónico diciano o ciano, el cual funciona como puente entre los centros metálicos y generando cationes  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-X})(\text{bztpen})_2]^{3+}$ . El ambiente de coordinación en cada hierro es octaédrico distorsionado.

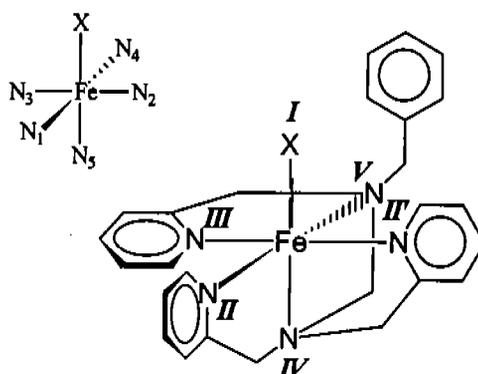


Figura II.4.5. Isómero geométrico en el que cristalizan todos los compuestos dinucleares. En este caso: X = N<sub>6</sub> en compuestos con  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$  y C o N<sub>6</sub> en el compuesto con CN

<sup>‡</sup> Observar que el etiquetado es diferente al especificado en el Capítulo I.

La configuración de todos los centros octaédricos en todos los compuestos dinucleares (Apéndice A.2) se esquematiza en la figura II.4.5, donde por claridad las asignaciones de las prioridades se representan en números romanos. La asignación para los centros [Fe-N<sub>6</sub>] es **OC-6-4,5**, OC-6-con excepción del fragmento coordinado al carbono del dinuclear con CN<sup>-</sup> el cual tiene una asignación **OC-6-5,4**.

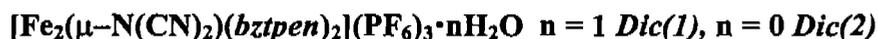
Es importante resaltar que en todas las unidades catiónicas dinucleares, los centros [Fe-N<sub>6</sub>] son isómeros ópticos unidos entre sí por el ligante puente. Y en los casos de los compuestos con puente *dca* (figura II.4.4 *c,d*) se tiene una diferencia adicional (además de la mencionada acerca las dos unidades dinucleares cristalográficamente distinguibles en *Dic(2)*): y es que en el compuesto *Dic(1)* los isómeros ópticos correspondientes tienen la misma orientación, con el grupo bencílico del mismo lado (figura II.4.4*c*). En cambio en el compuesto de *Dic(2)* en ambas unidades dinucleares los isómeros ópticos se encuentran en direcciones diferentes, de tal manera que los bencilos están dirigidos en direcciones contrarias, un bencilo hacia arriba y otro hacia abajo (figura II.4.4*d*). Esta característica se analizará con más detalle en secciones siguientes.

Las distancias [Fe-L], la distancia promedio [Fe-L]<sub>prom</sub>, los ángulos y el grado de distorsión ( $\Phi$ ) del ambiente octaédrico de cada uno de los centros en cada compuesto pueden consultarse en las tablas II.4.5*a* y II.4.5*b*, donde se observa que los compuestos con cianuro y dicianoargentato (figura II.4.4*c,d*) son los compuestos con distancias promedio [Fe-L]<sub>prom</sub> y un parámetro de distorsión trigonal  $\Phi$  más pequeños, característica que indica que los ambientes octaédricos de estos dos compuestos son más regulares, con un campo fuerte y por consecuencia son sistemas de bajo espín, *LS*, lo cual es coherente con su comportamiento magnético en estado sólido (ambos son compuestos diamagnéticos). Por otro lado, los compuestos con [N(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, presentan diferencias estructurales que se reflejan en el comportamiento magnético observado en cada uno de estos compuestos en estado sólido (figura II.4.3). El compuesto *Dic(1)* es paramagnético *HS-HS* en el intervalo completo de temperatura, de manera similar a los compuestos *SCO* de Fe(II) descritos en un trabajo recientemente publicado con compuestos polinucleares con puentes *dca*<sup>-</sup> y comportamiento paramagnético *HS-HS*.<sup>31a</sup> En cambio, el compuesto *Dic(2)* es un sistema *TSSCO*.

Distancias Puente	Mononuclear	$N(CN)_2^-$	$N(CN)_2^-$ (2) / Å		$Ag(CN)_2^-$	$CN^- / Å$
	$N(CN)_2^-$	(1) / Å	$Fe_1$	$Fe_2$	/ Å	$Fe-N^*$
<b>Fe1 – N2</b>	1.963(3)	2.148(4)	2.062(5)	2.053(4)	1.961(4)	1.975
<b>Fe1 – N4</b>	2.086(3)	2.224(4)	2.156(4)	2.162(4)	2.084(4)	2.072
<b>Fe1 – N6</b>	1.955(4)	2.065(4)	2.032(6)	2.046(7)	1.927(5)	1.964
<b>Ángulos</b>	°	°	°	°	°	°
<b>N(1) – Fe – N(3)</b>	177.40(13)	172.63(15)	171.2(2)	171.50(2)	174.9(17)	176.9
<b>N(1) – Fe – N(5)</b>	84.90(14)	76.28(15)	81.30(2)	81.20(2)	84.39(18)	83.83
<b>N(2) – Fe – N(3)</b>	93.64(13)	85.33(14)	92.00(2)	91.4(2)	91.70(16)	93.98
<b>N(2) – Fe – N(5)</b>	81.85(13)	75.07(15)	78.50(2)	78.80(2)	82.42(17)	82.21
<b>N(3) – Fe – N(4)</b>	82.94(13)	74.61(14)	174.60(2)	80.3(2)	83.40(16)	84.41
<b>N(3) – Fe – N(6)</b>	87.69(14)	91.34(17)	93.6(2)	93.10(30)	88.39(18)	86.26
<b>N(4) – Fe – N(6)</b>	92.95(13)	105.31(16)	94.60(2)	94.4(2)	92.28(18)	96.16
<b>Fe – N(6) – C(61)</b>	166.0(3)	166.3(5)	149.65(2)	150.32(3)	171.7(5)	169.68
<b>C(61) – N(7) – C(61)</b>	120.6(4)	130.9(7)	139	141	180.0(3)	

Átomos que def. el ángulo	$N(CN)_2^- (1) / ^\circ$	$N(CN)_2^- (2) / ^\circ$		$Ag(CN)_2^- / ^\circ$	$CN^- / \text{Å}$
		$Fe_1$	$Fe_2$		
P N2 N3	58.80	57.69	57.81	56.27	55.17
P N4 N1	54.09	58.05	58.03	58.63	59.24
N1 N2 P	55.12	58.08	58.15	58.57	62.85
N1 N5 N4	72.34	67.72	67.59	64.3	65.49
N2 N3 P	65.54	65.25	58.15	63.76	63.15
N2 N5 N3	56.50	63.25	62.52	61.58	62.15
N3 N2 N5	75.16	64.07	64.73	64.75	63.78
N3 N5 N4	49.62	55.94	55.78	56.51	56.66
N4 N1 P	64.14	60.41	60.49	60.03	60.82
N4 N3 P	49.20	53.68	53.74	57.7	56.76
N5 N1 N4	51.53	54.52	54.38	56.04	65.49
N5 N4 N3	75.97	64.99	65.06	64.37	64.2

La descripción estructural anterior es aplicable a todos los compuestos dinucleares. Ahora bien, describiremos con detalle los compuestos con el ligante puente dicianamida,



en primer lugar, por ser productos diferentes que proceden de una misma ruta sintética, y en segundo lugar, porque ambos compuestos demostraron tener propiedades *SCO* de diferentes características, lo cual obliga a un análisis detallado tanto del arreglo molecular y cristalino de ambos derivados como de su comportamiento magnético.

**I.4.3.1. Estructura molecular y cristalina de Dic(1).** La Figura II.4.4c muestra la estructura cristalina y la numeración del centro [FeL] de *Dic(1)*, el cual cristaliza en el grupo espacial monoclinico C2/c. Como ya se ha descrito arriba, el compuesto está conformado por especies dinucleares catiónicas  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2]^{3+}$ , tres aniones hexafluorofosfato,  $\text{PF}_6^-$  y una molécula de agua por dímero. La unidad catiónica está constituida por dos fragmentos  $\{\text{Fe}(\text{bztpen})\}^{2+}$  idénticos, unidas por un anión dicianamida  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ . Un eje  $C_2$  cruza a través del átomo de nitrógeno central del puente dicianamida N(7), relacionando las dos mitades del compuesto dinuclear.

El ligante *bztpen* rodea el átomo de hierro con distancias de enlace entre el hierro y cada uno de los nitrógenos N(1) = 2.188(4) Å, N(2) = 2.148(4) Å, N(3) = 2.271(43) Å, N(4) = 2.224(4) Å y N(5) = 2.241(4) Å, respectivamente, las cuales son mucho más largas que la distancia Fe-N del fragmento con dicianamida Fe(1)-N(6) = 2.061(4) Å. El Fe(II) se encuentra en un ambiente  $[\text{FeN}_6]_{\text{Oh}}$  octaédrico severamente distorsionado. Las distancias y ángulos de la unidad  $[\text{FeN}_6]_{\text{Oh}}$  difieren considerablemente de las respectivas en el análogo mononuclear (tabla II.4.5). Las distancias de enlace Fe-L mucho mayores en el caso del compuesto dinuclear *Dic(1)* son congruentes con su respuesta magnética *HS* a temperatura ambiente, recordando que el compuesto mononuclear es diamagnético (*LS*) en todo el intervalo de temperatura. Como en el compuesto mononuclear, las restricciones geométricas generadas por el *bztpen* inducen variaciones en los ángulos esperados de 90° y 180° del arreglo octaédrico regular. A este respecto es importante hacer notar que la diferencia promedio de los ángulos del campo compuesto respecto al campo regular (de 90° y 180°) es mayor en los hierros del compuesto dinuclear *Dic(1)*, (9.96°) que en el del compuesto mononuclear (4.30°) (tabla

II.4.5). En particular los ángulos N(2)-Fe(1)-N(1), N(5)-Fe(1)-N(6), N(1)-Fe(1)-N(5), N(3)-Fe(1)-N(5), N(6)-Fe(1)-N(4), N(2)-Fe(1)-N(4), N(3)-Fe(1)-N(4) se diferencian respectivamente de  $90^\circ$  o  $180^\circ$  en  $10.7^\circ$ ,  $12.08^\circ$ ,  $13.57^\circ$ ,  $10.41^\circ$ ,  $15.26^\circ$ ,  $34.68^\circ$  y  $15.4^\circ$  (comparados con  $1.46^\circ$ ,  $2.19^\circ$ ,  $5.10^\circ$ ,  $4.00^\circ$ ,  $2.95^\circ$ ,  $12.99^\circ$  y  $7.06^\circ$  para los ángulos correspondientes en el derivado mononuclear). El ángulo de distorsión trigonal  $\Phi$  es  $11.1^\circ$ . Este hecho es compatible con la diferencia de estado de espín observado para ambos compuestos (el mononuclear y el dinuclear), recordando que los compuestos diamagnéticos en general son más regulares (tienen mayor simetría) que sus análogos paramagnéticos. El ligante puente, como en el caso del compuesto mononuclear, el grupo  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$  es angular y no-lineal N(6)-C(61)-N(7) =  $168.3(5)^\circ$  y C(61)-N(7)-C(61)' =  $130.9(7)^\circ$ .

**II.4.3.2. Estructura cristalina y molecular de *Dic(2)*.** En la figura II.4.4b puede observarse la estructura del catión del compuesto dinuclear *Dic(2)* con la numeración correspondiente. Debido a que este compuesto produce una transición de espín en dos etapas, es decir, es un sistema *TSSCO* (figura II.4.3b) su estructura ha sido determinada en siete diferentes temperaturas escogidas a intervalos de aproximadamente 50 K. Estas son a saber: 400 K, 350 K, 290 K, 250 K, 200 K, 150 K y 90 K (tablas II.4.6 y II.4.7). En este estudio se observa en primera instancia que el grupo espacial de *Dic(2)* triclínico  $P_{-1}$  permanece a lo largo de todo el intervalo de temperatura estudiado.

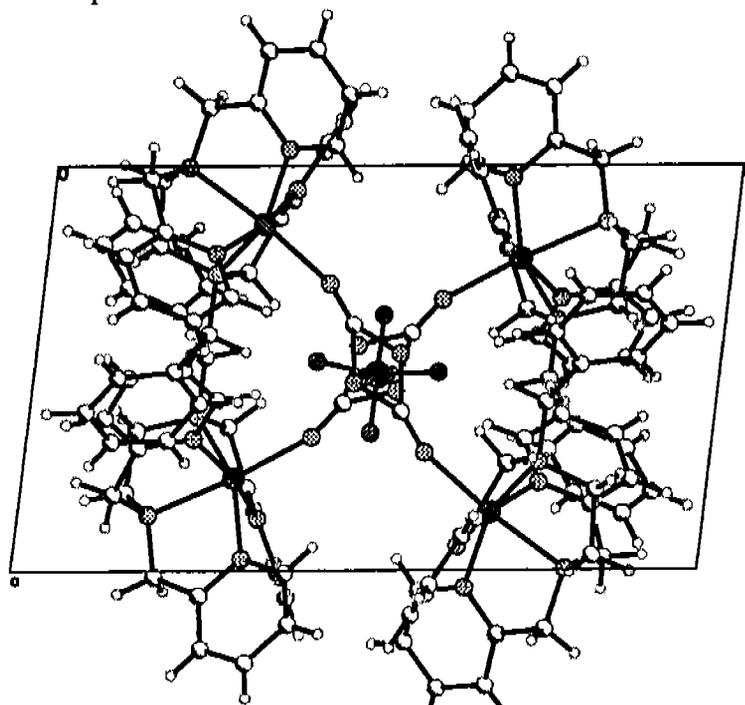


Figura II.4.6a: Una vista de la unidades dinucleares de  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2]^{3+}$  [*Dic(2)*]

El compuesto tiene dos medias moléculas catiónicas en una unidad asimétrica con un centro de inversión ubicado en el nitrógeno central (N7) de la dicianamida puente, a partir de donde se genera la otra mitad de cada catión. La numeración presentada en la figura II.4.4b, es compatible para ambas especies dinucleares. Observando a través del *eje c* de la celda unitaria, las moléculas dinucleares se ubican aproximadamente a 90° una respecto a la otra con los puentes de dicianamida en cruz, dicho puente presenta un alto grado de desorden (figura II.4.6a).

Los tres  $\text{PF}_6^-$  son cristalográficamente diferentes, uno de ellos (P(3)) se ubica exactamente al centro entre los puentes de dos moléculas del dímero. Los otros dos grupos  $\text{PF}_6^-$  P(1) y P(2), se encuentran en las cavidades formadas entre las moléculas *en cruz* (figura II.4.6 b). La estructura molecular de las unidades dicatiónicas en *Dic(2)* puede ser descrita de la misma manera que *Dic(1)*. Los átomos de hierro se encuentran en un ambiente octaédrico más o menos distorsionado según la temperatura y las distancias Fe–N del *bztpen* son más largas que las correspondientes de las dicianamidas [Fe(1)-N(16), Fe(2)-N(26)] (tabla II.4.6).

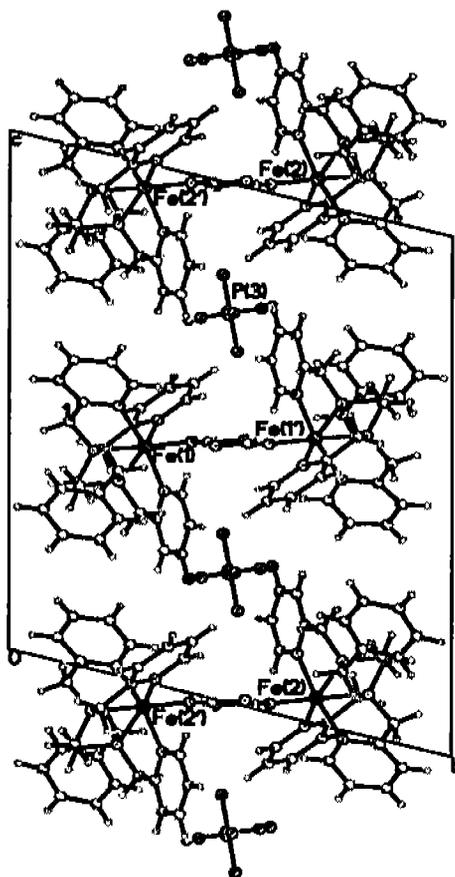


Figura II.4.6. (b): Otra vista de las unidades dinucleares de  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2]^{3+}$  [Dic(2)]

Las distancias Fe-N y volúmenes octaédricos a diferentes temperaturas (tabla II.4.6), indican claramente que ambos Fe(II) están en estado de alto espín (*HS*) a 400 K. Comparando el ambiente de coordinación  $[\text{FeN}_6]_{Oh}$  a temperatura ambiente en el mononuclear de dicianamida y los correspondientes en los dinucleares se puede observar que el promedio de las distancias  $[\text{Fe-N}]_{prom}$  en *Dic(2)* es menor que el observado en el análogo *Dic(1)*. El ángulo de distorsión promedio  $\Phi_{prom}$  es  $5.5^\circ$  y  $5.8^\circ$  para Fe(1) y Fe(2) respectivamente a 400 K, siendo estos valores intermedios respecto a los observados en el compuesto mononuclear y en el otro compuesto dinuclear *Dic(1)* (tabla II.4.5), lo cual indica una distorsión intermedia de los campos octaédricos en *Dic(2)*. Podemos llegar a la misma conclusión analizando los ángulos N(12)-Fe(1)-N(11), N(15)-Fe(1)-N(16), N(11)-Fe(1)-N(15), N(13)-Fe(1)-N(15), N(16)-Fe(1)-N(14), N(12)-Fe(1)-N(14), N(13)-Fe(1)-N(14) (tabla II.4.5), los cuales difieren en  $1.19^\circ$ ,  $5.59^\circ$ ,  $9.7^\circ$ ,  $0.88^\circ$ ,  $6.01^\circ$ ,  $23.59^\circ$  y  $11^\circ$  respectivamente, respecto a los esperados para un octaedro regular. Estas diferencias son menores que las observadas en *Dic(1)*.

Al enfriar primero a 350 K y después a 290 K se verifica una clara contracción de los centros octaédricos  $[\text{FeN}_6]_{Oh}$ , lo cual es típico de los sistemas *SCO* conocidos, aunado a lo anterior, también se observa que el color del cristal cambia de amarillo a temperaturas por encima de los 350 a café y después a rojo (tabla II.4.6). El promedio de las distancias  $[\text{Fe-N}]_{prom}$  y volúmenes octaédricos  $V_{Oh}$  a 250 K, son ligeramente menores que el valor intermedio entre los valores esperados para centros Fe(II) de alto espín, *HS* y de bajo espín, *LS* ( $\Delta[\text{Fe-N}]_{prom} = 0.070 \text{ \AA}$  y  $\Delta V[\text{FeN}_6]_{prom} = 1.09 \text{ \AA}^3$ ). Al continuar enfriando y llegar a 90 K la contracción del campo octaédrico continúa ( $\Delta[\text{Fe-N}]_{prom} = 0.071 \text{ \AA}$  y  $\Delta V[\text{FeN}_6]_{prom} = 1.09 \text{ \AA}^3$ ) y el color del cristal se vuelve más oscuro. El cambio total de la distancia promedio  $[\text{Fe-N}]_{prom}$  entre 400 K y 90 K es de  $0.142 \text{ \AA}$  y  $0.139 \text{ \AA}$  para Fe(1) y Fe(2) respectivamente, y es cerca de  $0.06 \text{ \AA}$  menor al observado generalmente para sistemas *SCO* de Fe(II),<sup>41</sup> este hecho que puede explicarse en términos de la naturaleza rígida del ligante pentadentado *bztpen*. Sin embargo, las variaciones parciales de las distancias  $[\text{Fe-N}]_{prom}$  observadas para cada intervalo de temperatura ([400-250] K y [250-90] K) en los cuales se verifica cada etapa de la transición de espín, son similares entre sí, lo que sugiere un grado de conversión de espín similar en cada paso. Ahora bien, el ángulo N(12)-Fe(1)-N(14) y su homólogo N(22)-Fe(2)-N(24) es particularmente sensible al estado de espín de la molécula y a la transición *TSSCO* (tabla II.4.7), ya que aumenta su extensión en  $10.51^\circ$  en Fe(1) y  $11.52^\circ$  en Fe(2), en

concordancia con el aumento del carácter regular del campo en el cambio de estado *HS* (400 K) al estado *LS* (90 K).

El ángulo de distorsión trigonal promedio es muy parecido para Fe(1) y Fe(2) y tiene un valor intermedio al de los observados para el compuesto mononuclear y *Dic(1)*. Este valor también es muy sensible a la conversión de espín, a medida que el estado de bajo espín se va poblando, hay una clara disminución de este parámetro (tabla II.4.6). Es importante notar que todas estas modificaciones estructurales durante la transición de espín son muy similares (incluyendo el error) para los dos centros de Fe(II), *lo cual nos indica que ambas unidades dinucleares presentan la transición de espín independiente y simultáneamente.*

Además, a los cambios observados en los dos centros de hierro octaédricos, se registran cambios en el desorden de los contraiones de  $\text{PF}_6^-$  y también en el comportamiento del ligante puente dicianamida,  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ .

Mientras la vibración térmica de todos los átomos es grande a temperaturas mayores, si se toma como referencia el átomo de fósforo central P(1) puede considerarse ordenado en tanto que P(2) y P(3) están desordenados. El desorden en P(2) puede representarse con dos orientaciones de igual población a 400 K, que disminuye rápida y linealmente hasta una población de 0.85:0.15 a 90 K. En cambio, en P(3), los componentes del desorden permanecen igualmente poblados en el intervalo de temperatura 400-290 K, con la disminución de la población de uno de los componentes de manera lineal hasta aproximadamente 0.75:0.25 entre 250 K y 90 K, sugiriendo que el cambio en el desorden está relacionado más bien al segundo paso de la transición. Los cambios del puente dicianamida, son menos aparentes. A 400 K, solamente el átomo de nitrógeno central (N7) se encuentra desordenado, pero al enfriar a 290 K, este desorden se extiende a los átomos de carbono adyacentes.

Sin embargo esto puede deberse precisamente a la reducción de las vibraciones térmicas, permitiendo una mayor resolución de los datos. Las vibraciones térmicas de los átomos de nitrógeno terminales [N(16) y N(26)] de la dicianamida (coordinados al Fe(II)), demuestran una sensibilidad particular al enfriamiento (tabla II.4.7).

Tabla II.4.6. Distancias [Fe-L] <sub>prom</sub> y Vol <sub>Oh</sub> en el Dianctar ([Fe(bzppm) <sub>2</sub> ][μ-N(CN) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> [D <sub>2h</sub> (2)]								
Distancias		400 K	350 K	290 K	250 K	200 K	150 K	90 K
Fe1	N11	2.143(6) Å	2.127(3) Å	2.073(4) Å	2.058(5) Å	2.052(5) Å	2.008(5) Å	1.985(4) Å
	N12	2.104(6) Å	2.112(5) Å	2.062(5) Å	2.047(5) Å	2.033(5) Å	1.992(5) Å	1.966(4) Å
	N13	2.173(6) Å	2.153(5) Å	2.092(4) Å	2.085(5) Å	2.074(5) Å	2.028(4) Å	1.966(4) Å
	N14	2.263(10) Å	2.203(5) Å	2.156(4) Å	2.143(5) Å	2.140(5) Å	2.105(5) Å	2.082(4) Å
	N15	2.152(10) Å	2.169(5) Å	2.124(4) Å	2.116(4) Å	2.102(4) Å	2.049(4) Å	2.014(4) Å
	N16	2.071(14) Å	2.067(6) Å	2.032(6) Å	2.017(7) Å	2.007(7) Å	1.992(6) Å	1.986(4) Å
[Fe-L] <sub>prom</sub>		2.146(28) Å	2.134(19) Å	2.086(12) Å	2.073(10) Å	2.064(12) Å	2.027(13) Å	2.004(15) Å
Vol Oh		12.84(6) Å <sup>3</sup>	12.67(5) Å <sup>3</sup>	11.89(5) Å <sup>3</sup>	11.69(4) Å <sup>3</sup>	11.63(4) Å <sup>3</sup>	10.97(4) Å <sup>3</sup>	10.61(4) Å <sup>3</sup>
Fe2	N11	2.141(7) Å	2.120(5) Å	2.060(5) Å	2.049(5) Å	2.048(5) Å	1.996(4) Å	1.978(4) Å
	N12	2.101(7) Å	2.088(5) Å	2.053(4) Å	2.043(5) Å	2.034(5) Å	1.998(4) Å	1.988(4) Å
	N13	2.167(7) Å	2.154(5) Å	2.097(4) Å	2.086(5) Å	2.072(5) Å	2.019(4) Å	1.999(4) Å
	N14	2.272(10) Å	2.212(5) Å	2.162(4) Å	2.153(5) Å	2.149(4) Å	2.097(4) Å	2.078(4) Å
	N15	2.183(9) Å	2.184(5) Å	2.134(4) Å	2.123(4) Å	2.111(4) Å	2.039(4) Å	2.021(4) Å
	N16	2.076(12) Å	2.090(7) Å	2.046(7) Å	2.026(8) Å	2.023(7) Å	2.010(5) Å	1.997(5) Å
[Fe-L] <sub>prom</sub>		2.143(9) Å	2.137(4) Å	2.088(11) Å	2.076(12) Å	2.069(12) Å	2.024(15) Å	2.004(13) Å
Vol Oh		12.76(6) Å <sup>3</sup>	12.71(5) Å <sup>3</sup>	11.92(5) Å <sup>3</sup>	11.73(4) Å <sup>3</sup>	11.58(4) Å <sup>3</sup>	10.92(4) Å <sup>3</sup>	10.53(4) Å <sup>3</sup>

	N(12)-Fe1-N(14)	N(22)-Fe2-N(24)	$\Phi$	
400 K	156.4(3)°	155.7(3)°	5.50°	5.85°
290 K	160.31(15)°	160.19(16)°	4.65°	4.75°
200 K	161.77(16)°	161.72(17)°	4.31°	4.44°
90 K	166.95(14)°	167.23(15)°	3.78°	3.73°

En general, la vibración térmica disminuye linealmente al disminuir la temperatura<sup>42</sup>, y al analizar sistemas atómicos similares, los valores de las vibraciones son comparables.

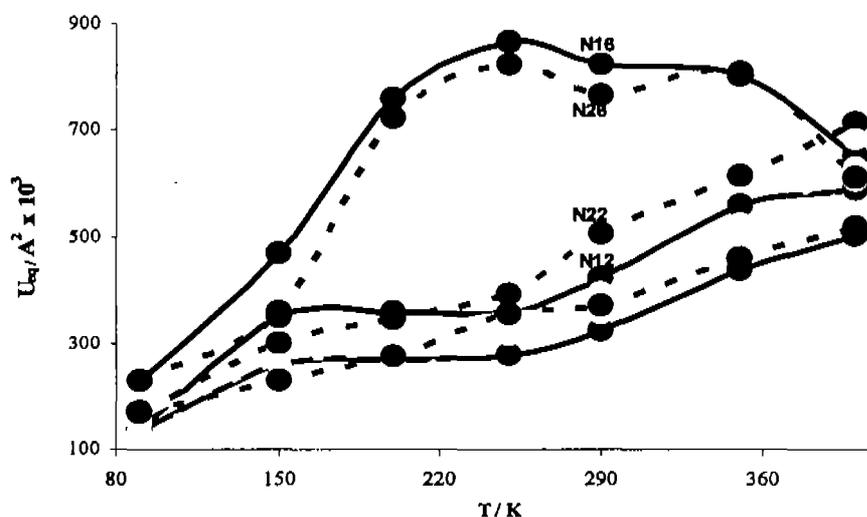


Figura. II.4.7.  $U_{eq}$  vs. T para los nitrógenos coordinados en *Dic(2)*. Los correspondientes al Fe(1) se muestran en una línea discontinua y los del Fe(2) en línea continua. Las líneas que se separan del resto corresponden a los átomos de N(16) y N(26) de la dicianamida.

En *Dic(2)*, las vibraciones de los átomos donadores del *bztpen* decrecen de una forma aproximadamente lineal. Sin embargo los parámetros de los nitrógenos de la dicianamida N(16) y N(26) no siguen esta tendencia, como puede apreciarse en la figura II.4.7.

Aunque a 400 K es difícil concluir algo al respecto debido al considerable error asociado debido a la temperatura, sí es posible indicar que mientras los desplazamientos

atómicos de N(16) y N(26) son similares a los de los nitrógenos del *bztpen* en la región de bajas temperaturas, no ocurre lo mismo al llegar a temperaturas cercanas a la del ambiente. De hecho,  $U_{eq}$  para N(16) y N(26) no se comporta de la manera lineal predicha (figura II.4.7) sugiriendo que el desorden del puente también tiene efectos en los átomos de nitrógeno terminales. Lo anterior sugiere que a 90 K, cuando el compuesto es totalmente bajo espín, los nitrógenos terminales de la dicianamida están estáticos. A 400 K el átomo central de la dicianamida [N(7)], presenta unos parámetros térmicos muy grandes, sugiriendo que la barrera potencial entre las dos posiciones del puente es lo suficientemente pequeña para permitir el intercambio entre ambas posiciones. Enfriando el sistema es posible reducir la energía térmica generándose un sistema estático. De esta manera es probable que el cambio entre el desorden dinámico y el sistema estático en el centro del puente esté asociado a la primera etapa de la transición de espín, de tal forma que al enfriar durante la segunda etapa, hace que el desorden en los extremos de la dicianamida se reduzca generando un estado más estático, correspondiente al de bajo espín.

La relación entre el ligante puente y la transición se confirma además al comparar las distancias  $Fe \cdots Fe'$  a través del puente. En una molécula aislada hipotética donde el puente dicianamida mantuviera su orientación y geometría a través de la transición, debiera haber aproximadamente 0.4 Å entre las distancias  $Fe \cdots Fe$  observadas al pasar de 400 y 90 K (debido a la contracción de ~0.2 Å observada para los hierros en cada extremo del puente). En el caso de *Dic(2)*, los cambios en las longitudes de enlace debido a la transición de espín son considerablemente menores a 0.2 Å [0.085 Å para Fe(1)-N(16) y 0.079 Å para Fe(2)-N(26)], (tabla II.4.6) lo cual produce una contracción promedio de las distancias  $Fe \cdots Fe$  de 0.164 Å. Sin embargo, los cambios en las distancias  $Fe \cdots Fe$  son muy pequeños durante la transición [−0.037 Å para Fe(1) y +0.020 Å para Fe(2)], lo cual es provocado por un aumento gradual en las distancias N(16)⋯N(16) y N(26)⋯N(26) de aproximadamente 0.15 Å entre 400 K y 90 K debido a la disminución del ángulo N⋯N⋯N [a partir de un promedio de 150(1)° a 143(2)°].

Finalmente, es muy interesante el hecho de la orientación relativa diferente de cada mitad de  $\{Fe(bztpen)\}^{2+}$  con respecto al puente dicianamida en los dos derivados dinucleares, pues en *Dic(2)* uno de los isómeros está girado en 180° respecto al otro, lo que no sucede en *Dic(1)*.

#### II.4.4. Parámetros estructurales y la respuesta magnética en estado cristalino.

Los parámetros del campo cristalino de cada centro metálico de todos los compuestos dinucleares pueden consultarse en la tabla II.4.5 y II.4.6. Los derivados con los ligantes puente dicianoargentato y cianuro son diamagnéticos, esta respuesta magnética corresponde a un estado cuyo término espectroscópico es de  $^1A_{1g}$ , típico de los sistemas de *LS*. Este hecho puede explicarse considerando el entorno de los centros metálicos de cada compuesto. En la tabla II.4.5 puede verse que las distancias promedio  $[\text{Fe-L}]_{\text{prom}}$  y el ángulo de distorsión trigonal promedio  $\Phi$ , de los compuestos con  $\text{CN}^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  tienen valores muy similares a los que típicamente se presentan en los sistemas de  $\text{Fe}(\text{II})$  diamagnéticos<sup>[A.G.55b],[CapI.19]</sup>, es decir,  $[\text{Fe-L}]_{\text{prom}} \leq 1.99 \text{ \AA}$  y  $\Phi \leq 3^\circ$ ; criterios que describen ambientes octaédricos prácticamente regulares, con una distorsión muy ligera,<sup>[CapI.7]Ap.1</sup> y con colores oscuros como el café o rojo intenso en los cristales de los compuestos.

La situación anterior, evidentemente no es el caso de los compuestos dinucleares con dicianamida, pues ahora los valores de distancia promedio  $[\text{Fe-L}]_{\text{prom}}$  y ángulo de distorsión trigonal promedio  $\Phi$  son típicos de sistemas paramagnéticos con posibilidades de presentar transición de espín:  $2.00 \text{ \AA} < [\text{Fe-L}]_{\text{prom}} < 2.2 \text{ \AA}$  y  $5^\circ < \Phi < 3^\circ$ ,<sup>[A.G.55b],[CapI.19]</sup>. Lo cual se comprueba al observar las propiedades magnéticas de ambos (sección II.4.2.) y que a temperatura ambiente son de color verde y amarillo y que presentan el comportamiento correspondiente a los sistemas de alto espín *HS* cuyo término espectroscópico es  $^5T_{2g}$  típico de los sistemas de alto espín.

**II.4.4.1. La cooperatividad y los sistemas *SCO*.** Ahora bien, la respuesta magnética en los compuestos de coordinación paramagnéticos no es consecuencia exclusiva del campo cristalino o de las características de sus centros metálicos, sino de la suma de estos dos factores con fenómenos vibracionales las interacciones moleculares dentro de la red cristalina del compuesto. Al considerar lo anterior, es claro que debe hacerse un análisis detallado de estas características en los compuestos obtenidos con dicianamida para acabar de entender su respuesta magnética, en particular convendrá examinar detenidamente el compuesto *Dic(2)*, el cual presenta un comportamiento magnético manifiestamente interesante, y del cual existen

<sup>†</sup> Los datos del Fe2 coordinado a carbono en el  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CN})(\text{bztpe})_2](\text{PF}_6)_3$  son de valores aun menores que el Fe1 coordinado a N.

pocos antecedentes en la literatura al ser un sistema con transición de espín térmica en dos etapas (*Two Step Spin Cross Over, TSSCO*).

En general, puede considerarse que la cooperatividad es la responsable de la propagación de interacciones que producen la transición de espín dentro de un cristal y que depende de la transmisión de esas interacciones, en particular elásticas, a través de la red cristalina, las cuales se ven influenciadas por “contactos” moleculares. Al respecto, los cambios geométricos intramoleculares asociados a la transición *SCO* en *Dic(2)* evidencia que este compuesto tiene una estructura muy flexible. Así, el núcleo de  $[\text{FeN}_6]_{\text{Oh}}$  experimenta cambios angulares muy significativos además de los cambios en las distancias Fe–N. Y más aún, el puente de dicianamida absorbe algunos de los efectos del cambio de espín *doblando* su ángulo central [C61-N7-C61’], en tanto que no se observan acortamientos significativos de la distancia Fe...Fe entre los dímeros, durante la transición *SCO*. De manera adicional, el empaquetamiento del cristal demuestra claramente que las especies dinucleares están relativamente aisladas, de tal manera que no hay contacto intermolecular. Todos estos hechos explican por qué la transición en *Dic(2)* es tan poco cooperativa, y por ello resulta muy complicado entender por qué la transición ocurre en dos etapas.

Para poder explicarlo, es necesario considerar la posibilidad de que la comunicación interelectrónica tenga también efectos en el magnetismo del sistema. Nuestros resultados sugieren que la cooperatividad tanto en *Dic(2)* como en *Dic(1)* es muy débil y no tiene un papel sustancial en la transición *TSSCO* de *Dic(2)*. Por otro lado, otra prueba de que no se registra algún fenómeno cooperativo en ninguno de los dos compuestos dinucleares con dicianamida es que *Dic(1)* no presenta transición cuando se estudia a presión atmosférica, pero bastó aumentar la presión del sistema incrementando con ello las interacciones intermoleculares en la red de *Dic(1)* para generar una transición de espín, que a pesar de ser incompleta (50 % de núcleos de Fe(II)) por lo menos se presenta como una transición abrupta, propia de las transiciones cooperativas (figura II.4.3a).

La transición *TSSCO* en *Dic(2)* es muy poco cooperativa. Este hecho es muy peculiar, puesto que todos los compuestos dinucleares previos, con transición *TSSCO* han demostrado tener las características de los sistemas cooperativos, entre las que se encuentran mesetas de poca extensión y con pendientes relativamente pronunciadas. En realidad, es la cooperatividad el fenómeno al que más se le ha responsabilizado de la aparición de la meseta, es decir, la

estabilización de los sistemas *LS-HS* en dominios extendidos a lo largo de toda la red cristalina. Este no es el caso en *Dic(2)*, de manera que la ausencia de los fenómenos cooperativos en *Dic(2)* produce que su meseta tenga una pendiente cercana a cero y que permanezca por un intervalo muy extendido de casi 80 K) (figura II.4.3b).

Por último, no es posible afirmar que una transición de espín se da de manera independiente primero en una de las unidades dinucleares identificadas en la estructura cristalina y posteriormente en la otra, pues los parámetros del campo octaédrico de cada Fe(II) en ambas unidades evolucionan de manera simultánea a lo largo de la transición, lo cual se puede ver en la figura II.4.8.

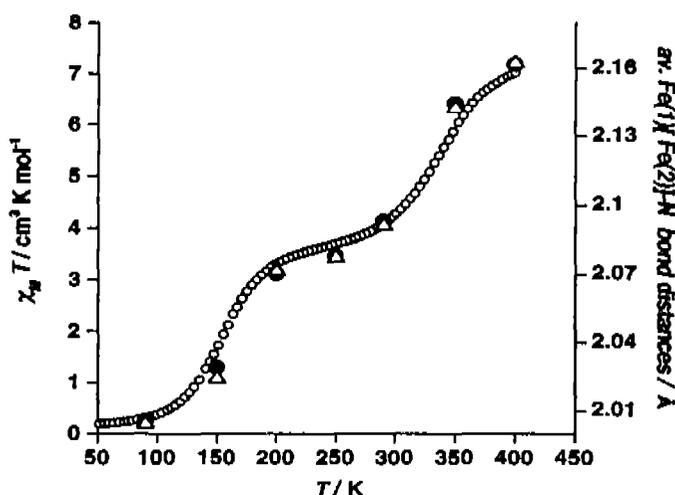
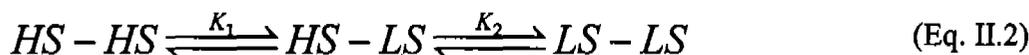


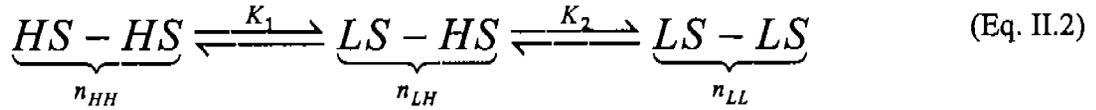
Figura II.4.8. Correlación con  $\chi_M T$  de las distancias promedio  $[\text{Fe-L}]_{\text{prom}}$  de Fe(1) (círculos) y Fe(2) (triángulos) en *Dic(2)*

Lo anterior sugiere que cada transición ocurre de manera independiente en dominios diferentes de la estructura del cristal pero simultáneamente en cada unidad.

Sin embargo, precisamente debido al carácter poco cooperativo de *Dic(2)* fue posible ajustar los datos de la respuesta magnética, considerando que existen dos equilibrios independientes en la transición completa (Eq. II.2):



**II.4.4.2. Modelación del comportamiento magnético de *Dic(2)*.** Debido a la poca cooperatividad en las transiciones observadas, es posible considerarlas como si ocurrieran a través de dos equilibrios consecutivos de espín que tienen lugar entre las especies *HS-HS*, *LS-HS* y *LS-LS* de acuerdo a la siguiente expresión:



donde  $n_{HH}$ ,  $n_{HL}$  y  $n_{LL}$  son el número de moles de las especies  $HS-HS$ ,  $HS-LS$  y  $LS-LS$ , respectivamente. Las expresiones de cada una de las constantes de equilibrio son:

$$K_1 = \frac{n_{HL}}{n_{HH}} \text{ y } K_2 = \frac{n_{LL}}{n_{HL}}$$

De esta manera, el producto  $\chi_M T$  puede expresarse empleando la siguiente relación:

$$\chi_M T = \frac{n_{HH}}{n_T} (\chi_M T)_{HH} + \frac{n_{LH}}{n_T} (\chi_M T)_{LH} \quad (\text{Ec.II.4})$$

Donde  $n_T = n_{HH} + n_{HL} + n_{LL}$  y  $(\chi_M T)_{HH}$  y  $(\chi_M T)_{LH}$  corresponden al valor de  $\chi_M T$  asociado al 100% de las especies  $HS-HS$  y  $LS-HS$ , respectivamente. Introduciendo la constante de equilibrio en la ecuación II.4 tenemos:

$$\chi_M T = \frac{K_1 K_2 (\chi_M T)_{HH} + K_2 (\chi_M T)_{LH}}{1 + K_1 K_2 + K_2} \quad (\text{Ec. II.5})$$

Al emplear la expresión de la dependencia de una constante de equilibrio respecto a la temperatura:

$$K_i(T) = \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{\mathcal{R}T} + \frac{\Delta S_i}{\mathcal{R}}\right) = \exp\left[\frac{\Delta S_i}{\mathcal{R}}\left(1 - \frac{T_d}{T}\right)\right]$$

la ecuación II.5 puede reescribirse en función de las temperaturas críticas y el cambio de entropía  $\Delta S_i$  así:

$$\chi_M T = \frac{(\chi_M T)_{HH} \cdot \exp\left[\frac{\Delta S_2}{\mathcal{R}}\left(1 - \frac{T_{c_2}}{T}\right)\right] \cdot \exp\left[\frac{\Delta S_1}{\mathcal{R}}\left(1 - \frac{T_{c_1}}{T}\right)\right] + (\chi_M T)_{LH} \cdot \exp\left[\frac{\Delta S_2}{\mathcal{R}}\left(1 - \frac{T_{c_2}}{T}\right)\right]}{1 + \exp\left[\frac{\Delta S_2}{\mathcal{R}}\left(1 - \frac{T_{c_2}}{T}\right)\right] \cdot \exp\left[\frac{\Delta S_1}{\mathcal{R}}\left(1 - \frac{T_{c_1}}{T}\right)\right] + \exp\left[\frac{\Delta S_2}{\mathcal{R}}\left(1 - \frac{T_{c_2}}{T}\right)\right]} + (\chi_M T)_{res}$$

$$(\text{Ec.II.6})$$

Donde el término  $(\chi_{MT})_{res}$  se ha añadido para dar cuenta del paramagnetismo residual a bajas temperaturas y el valor de  $(\chi_{MT})_{HL}$  se considera igual a  $(\chi_{MT})_{HH}/2$ . Al hacer un ajuste de mínimos cuadrados con la Ec.II.6, se reproduce excelentemente el comportamiento de los datos experimentales (ver figura II.4.3b, línea sólida). Los parámetros termodinámicos obtenidos del ajuste se presentan en la Tabla II.4.8 y son:  $\Delta S_1 = 114 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_2 = 63.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $(\chi_{MT})_{HH} = 7.26 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  y  $(\chi_{MT})_{res} = 0.21 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . Considerando  $T_{cr} = \Delta H_i / \Delta S_i$ , se obtienen los valores de entalpía siguientes:  $\Delta H_1 = 39 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_2 = 9.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Sin embargo los parámetros deducidos para la primera etapa de la transición corresponden a la transformación total de las especies *HS-HS* a las especies *LS-LS*. Sin embargo, los parámetros correctos para la transición intermedia *HS-HS*  $\rightarrow$  *LS-HS* son en realidad  $\Delta S_1' = \Delta S_1/2 = 57 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  y  $\Delta H_1' = \Delta H_1/2 = 19.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , los cuales corresponden a los valores observados para las transiciones de espín prácticamente completas, es decir,  $S = 2 \leftrightarrow S = 0$ .

$(\chi_{MT})_{HH} / \text{cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$	7.26	-
$\Delta S / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	57	63.4

II.4.4.3. El “desorden” cristalino y el SCO. En la presentación de la estructura del compuesto dinuclear con dicianamida *Dic(2)* (sección II.4.3) se describen detalladamente las diferentes clases de desorden observados en el arreglo cristalino del compuesto, cuyo cambio durante la conversión de espín incluye tanto a los contraiones de  $\text{PF}_6^-$  como al ligante puente  $[\text{N}(\text{CN})_2^-]$ . Mientras que el desorden térmico de P(2) de uno de los  $\text{PF}_6^-$  evoluciona linealmente al pasar de un factor de ocupación de sitio con una relación de 0.5:0.5 a 400 K a 0.85:0.15 a 90 K, el P(3) del otro  $\text{PF}_6^-$  cambia de una ocupación de 0.5:0.5 a 250 K a 0.75:0.25 a 90 K, ajustándose al comportamiento del segundo cambio de espín. Estas observaciones sugieren que el carácter de dos etapas de la transición SCO puede ser inducido por las transiciones orden-desorden del compuesto *Dic(2)*. En realidad, las transiciones orden-

desorden exhibidas por los contraiones son relativamente comunes, sin embargo, los cambios estructurales similares de los ligantes, son mucho más inusuales.<sup>18</sup> En el caso de *Dic(2)*, los cambios en los contraiones están acoplados a los cambios del ligante puente de dicianamida. Ahora bien, a pesar de que la mala calidad de los datos generados a altas temperaturas, hace muy difícil afirmar algo terminante acerca de lo que sucede, es claro que a 400 K se presenta un desorden dinámico que seguramente comprende la rotación del ligante  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ . Esto disminuye en la meseta y evoluciona a un sistema estático al enfriar a 90 K. Finalmente, la posición del P(3), localizado entre el cruce de los puentes de dicianamida (figura II.4.6), también sugiere la posibilidad de que existiese una relación entre el desorden del contraion y el del puente.

#### **II.4.5. Estudios en disolución.**

Se realizaron estudios en disolución de todos los sistemas dinucleares. Tanto las determinaciones de UV-Vis en el intervalo de 290 a 1100 nm a 12 diferentes concentraciones como las de Voltametría Cíclica se llevaron a cabo en acetonitrilo. En tanto que los estudios de magnetismo (realizados a los dinucleares con  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ ) se hicieron en acetona deuterada (acetona- $d_6$ ).

Los estudios de UV-Vis y de Voltametría Cíclica (figura II.4.10 y figura II.4.11) en disolución demuestran que la naturaleza dinuclear de todos los compuestos se retiene en disolución, es decir, que las unidades moleculares continúan definidas por dos átomos de hierro (II) coordinados al ligante pentadentado y comunicados por el puente de dicianamida.

Evidentemente, los arreglos cristalinos se pierden, de tal manera que las especies con el puente dicianamida  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3 \cdot \text{D}$  se convierten en la misma molécula dinuclear en disolución, lo que permite explicar el comportamiento magnético observado obtenido en los experimentos de resonancia a diferentes temperaturas (figura II.4.9 y tabla II.4.9), de los cuales vemos que los compuestos con dicianamida se convierten prácticamente en el mismo compuesto en disolución.

##### **II.4.5.1. Propiedades magnéticas de los compuestos con dicianamida**

Las propiedades magnéticas de los derivados de dicianamida  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$  se determinaron por RMN de  $^1\text{H}$  en acetona- $d_6$  usando el método de Evans,<sup>43</sup> en el intervalo de

temperatura de 180-330 K. Los resultados pueden verse en las figuras II.4.9a para el compuesto *Dic(1)* y II.4.9 b para el compuesto *Dic(2)*. A medida que la temperatura decrece, el producto  $\chi_M T$  cambia de  $5.23 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  y  $5.84 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  hasta  $0.92 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  y  $1.52 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  para *Dic(1)* y *Dic(2)*, respectivamente. En este caso también se hizo un ajuste de los datos experimentales con el modelo descrito arriba. Este decremento continuo en  $\chi_M T$  es congruente con una transición de espín suave en disolución. La pérdida de las dos etapas de la transición en disolución, hace posible considerar que en el proceso ocurra una sola transformación global  $HS-HS \leftrightarrow LS-LS$  caracterizada por la constante  $K_2$ , con un producto  $\chi_M T$  expresado de esta manera:

$$\chi_M T = \frac{K_2(\chi_M T)_{HH}}{1 + K_2} \quad (\text{Ec. II.7})$$

donde  $(\chi_M T)_{HH}$  es un parámetro ajustable. Con el fin de obtener un ajuste correcto, se incluyó el parámetro  $f_{HS}$ , el cual representa la fracción molar de especies *HS* que no experimentan conversión de espín. Se logró una simulación satisfactoria para cada uno de los compuestos de dicianamida obteniéndose los datos de la tabla II.4.9

Tabla II.4.9. Parámetros termodinámicos de la transición magnética en disolución <i>Dic(1)</i> y <i>Dic(2)</i>		
Parámetro	<i>Dic(1)</i>	<i>Dic(2)</i>
$T_c / \text{K}$	258	252
$\chi_M T / \text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$		
$f_{HS}$	0.20	0.046
$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	18.1	12.6

El ajuste obtenido y la comparación con los resultados experimentales se presentan en las siguientes gráficas (figura II.4.9a, b).

Como puede observarse, ambos compuestos presentan un cambio de espín muy similar caracterizado por una transición suave de una sola etapa con una temperatura crítica muy parecida. Esto confirma que las diferencias que presentan ambos derivados en sólido en el comportamiento *SCO* es la estructura cristalina. Aun más, cada una de las dos transiciones de

*Dic(2)* tienen una forma casi idéntica a la de la transición de los compuestos en disolución, confirmando con esto la hipótesis planteada antes de que en *Dic(2)* se presentan interacciones intermoleculares muy débiles y por ello, despliega dos transiciones *suaves y continuas* unidas por una meseta.

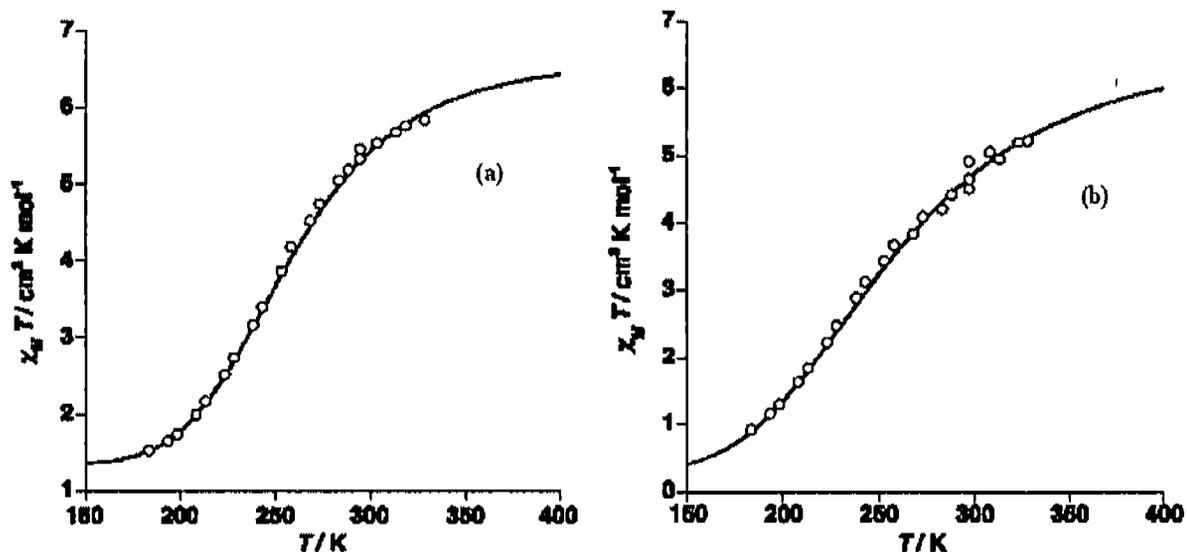
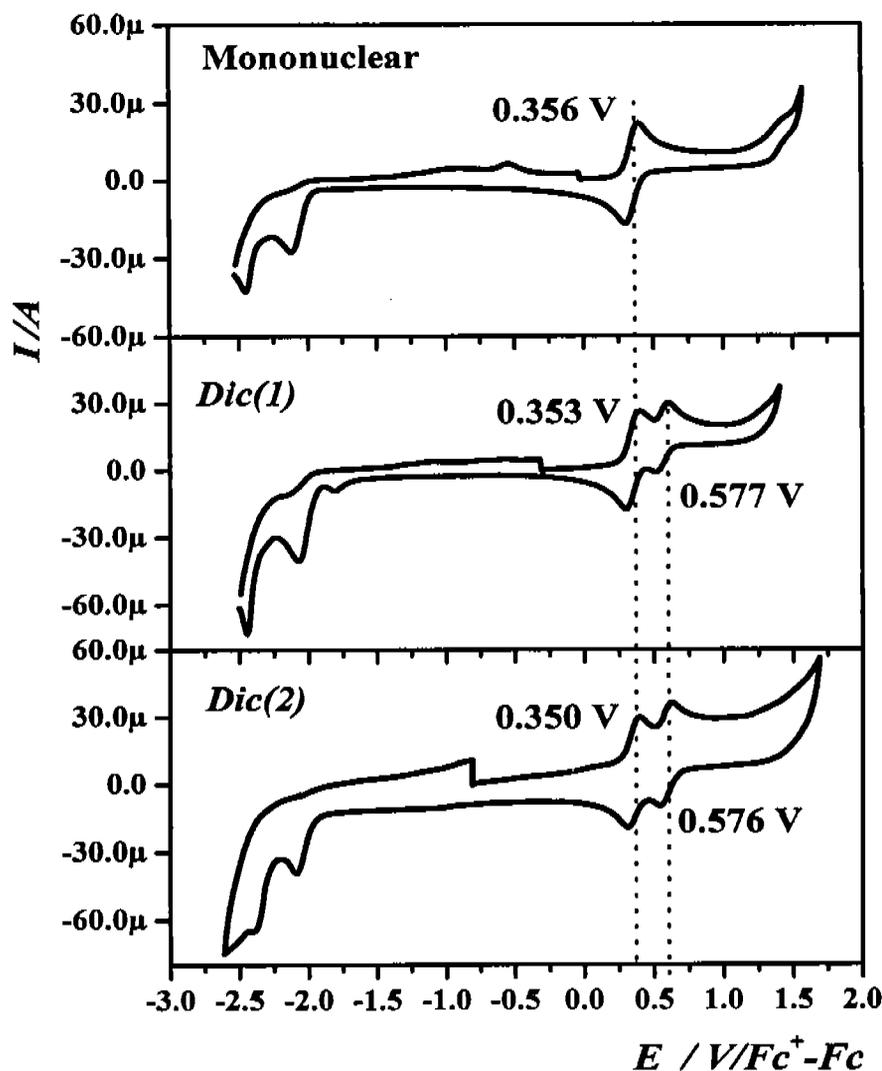


Figura II.4.9. Dependencia de  $\chi_M T$  respecto a la temperatura en disolución  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [*Dic(1)*] (a) y de  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3$  [*Dic(2)*] (b)

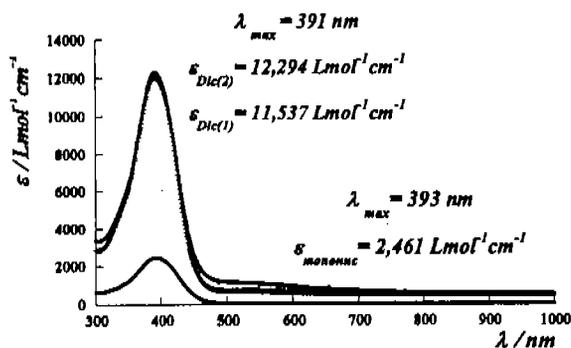
#### II.4.5.2. Espectros de absorción electrónico y Electroquímica

Los resultados obtenidos de los experimentos de UV-Vis y de Voltametría Cíclica pueden verse gráficamente en las figuras II.4.10 y II.4.11 y los valores de los parámetros correspondientes en las tablas II.4.10 y II.4.11. En la figura II.4.10 *a,b* pueden verse los voltamperogramas típicos y espectros electrónicos en los intervalos Ultravioleta *b)* y Visible *b')*, de los derivados dinucleares *Dic(1)* y *Dic(2)* y el compuesto mononuclear correspondiente para compararlos.

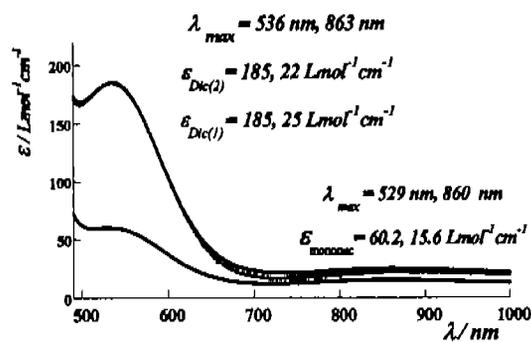
De la información procedente de ambos estudios, podemos concluir en primer lugar, que los dos compuestos de dicianamida  $[\text{N}(\text{CN})_2^-]$  en disolución son esencialmente equivalentes químicamente, ya que tanto sus espectros de absorción electrónica como sus voltamperogramas son muy similares (figura II.4.10*a,b*), con parámetros prácticamente del mismo valor tabla II.4.10. Además, comparando estos resultados con los obtenidos del derivado mononuclear (tablas I.4.6 y I.4.7), se puede concluir que el ambiente octaédrico de todos los hierros estudiados es esencialmente el mismo.



(a)



(b)



(b')

Figura II.4.10. Voltamperogramas anódicos típicos (a) y espectros de absorción electrónica (b) en  $\text{CH}_3\text{CN}$  de los compuestos tanto mononucleares como dinucleares de  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ . Condiciones de los voltamperogramas a una concentración  $10^{-3}$  M: Electrolito soporte:  $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$  0.1 M. Electrodo de trabajo: carbón vítreo ( $0.071 \text{ cm}^2$ ). Velocidad:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

**UV-Vis.** Los valores de los máximos de absorción con sus respectivos coeficientes de absorbitividad molar  $\epsilon / \text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  de todos los compuestos dinucleares ( $[\text{CN}^-]$ ,  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  y  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ ) pueden consultarse en la tabla II.4.10, en donde podemos observar que todos los compuestos presentan un máximo alrededor de 390 a 400 nm que típicamente puede asignarse a la Transferencia de Carga Metal-Ligante, *MLCT*. [Capl.15,18]

Para los compuestos con dicianamida es posible distinguir adicionalmente otra señal en 536 nm que puede asignarse a la Transferencia de Carga *LMCT*, [Capl.18,19]  $\text{dic}^- \rightarrow \text{Fe(II)}$

Debido al diamagnetismo de los compuestos con dicianoargentato y con cianuro aun en disolución, únicamente es posible identificar un máximo en estos compuestos con valores de 419 nm en el derivado de dicianoargentato y 409 nm en el de cianuro, respectivamente, asignándolo al ya mencionado proceso de Transferencia de Carga *MLCT* [Capl.15,18]  $\text{Fe} \rightarrow \text{bztpen}$ ,  $t_{2g} \rightarrow \pi^*_L$ , y con coeficientes de absorbitividad molar ( $\epsilon/\text{Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) de alrededor de  $10^5$ . Para ninguno de los sistemas diamagnéticos es posible registrar la señal *d-d*. En cambio, como los compuestos con dicianamida son paramagnéticos a temperatura ambiente es posible identificar dicho máximo correspondiente a la transición,  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ , [Capl.15,18] con un máximo en 836 nm y cuyo valor de energía asociado es de  $\sim 11,600 \text{ nm}$  (tabla II.4.10), este valor, es típico para sistemas con potencial comportamiento *SCO*. [A.G.55b]Ap.1

$\mu\text{-X}^-$	$\lambda_{max} / \text{nm (TC)}$ [ $\epsilon / \text{Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ]	$\lambda_{max} / \text{nm (d-d)}$ [ $\epsilon / \text{Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ]	E (d-d) / $\text{cm}^{-1}$
$[\text{CN}^-]$	536	-	-
$[\text{CN}^-]$	409 [16,673]	-	-

Se puede ver entonces, que debido al paramagnetismo tanto de los compuestos dinucleares como del mononuclear de dicianamida en disolución, es posible identificar los

mismos máximos en los dinucleares previamente asignados en el derivado mononuclear (figura II.4.10b), pudiéndose entonces asignar a las mismas transiciones identificadas en el derivado mononuclear (tabla I.4.6 y tabla II.4.10) con el mismo valor de longitud de onda y al tomar en consideración el aumento del número de los centros  $[\text{Fe-L}]_{Oh}$  en los compuestos dinucleares, explicarse por qué los valores de coeficiente de absorvividad molar de éstos, son de prácticamente el triple que los correspondientes del mononuclear.

$\mu\text{-X}^-$	$\lambda_{max} / \text{nm} (TC)$ [ $\epsilon / \text{Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ]	$\lambda_{max} / \text{nm} (d-d)$ [ $\epsilon / \text{Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ]	E (d-d) / $\text{cm}^{-1}$
CN	409 [16,673]	-	-

### Voltametría Cíclica.

Los voltamperogramas de los compuestos  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3$  [Dic(2)],  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CN})(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3$  y  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Ag}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3$  se muestran en las figuras II.4.11 a, b y c respectivamente, donde se presentan las intensidades de los picos anódicos (pa) y catódicos (pc),  $I_{pa}/I_{pc}$ ,  $\Pi_{pa}/\Pi_{pc}$ , manifiestos para cada proceso, junto con los valores de los potenciales de media onda asociados ( $E_{1/2}$ ) a cada uno. Los valores determinados pueden consultarse en la tabla II.4.11.

El voltamperograma del compuesto con dicianamida Dic(2), presenta dos procesos redox cuasirreversibles cuyos potenciales son  $E_{1/2}^1 = 0.350 \text{ V}$  para el primer proceso y  $E_{1/2}^2 = 0.576 \text{ V}$  para el segundo. Ambos potenciales pueden atribuirse a la producción de las especies  $\text{Fe}_A^{\text{II}}\text{-Fe}_B^{\text{III}}$  ( $E_{1/2}^1$  a partir de  $I_{pa}$  e  $I_{pc}$ ) y  $\text{Fe}_A^{\text{III}}\text{-Fe}_B^{\text{III}}$  ( $E_{1/2}^2$  a partir de  $\Pi_{pa}$  y  $\Pi_{pc}$ ).

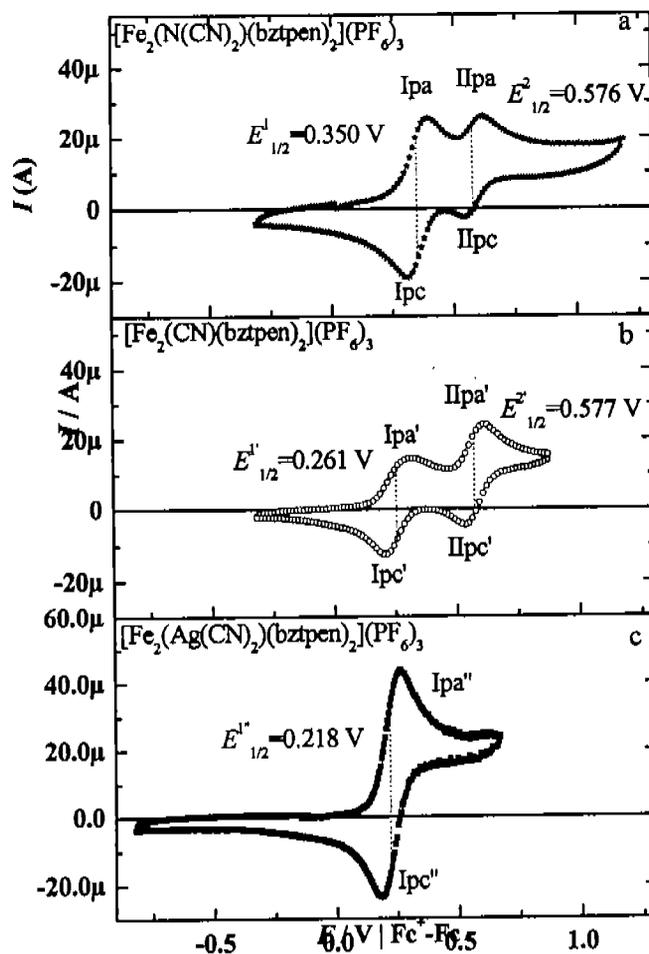
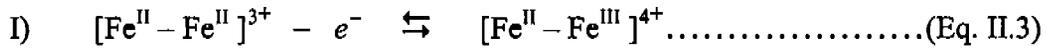


Figura II.4.11. Voltamperogramas típicos de los compuestos dinucleares obtenidos en disoluciones  $10^{-3}$  M en  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Electrolito soporte:  $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$  0.1 M. Electrodo de trabajo: carbón vítreo ( $0.071 \text{ cm}^2$ ). Velocidad:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

$\mu\text{-X}^-$	$E_{1/2}^1 / \text{V}$	$E_{1/2}^2 / \text{V}$	$\Delta E_{1/2} / \text{V}$	$Kc$
CN	0.261	0.577	0.316	$2.27 \times 10^5$

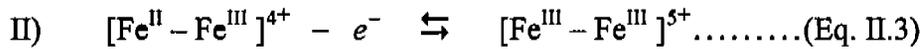
Visto con más detalle el proceso que ocurre al primer potencial  $E_{1/2}^1$ , se describe con la siguiente ecuación (por simplificación expresaremos los derivados dinucleares únicamente con los centros metálicos y su valencia):



Cuyo potencial en términos de la ecuación de Nerst se expresa:

$$E^1 = E'_{1/2} - \frac{0.06}{n} \log \frac{[Fe^{II} - Fe^{II}]^{3+}}{[Fe^{II} - Fe^{III}]^{4+}} \dots\dots\dots(Ec. II.8)$$

De manera similar, el segundo proceso ( $E^2_{1/2}$ ) y su potencial se describen con las siguientes expresiones:



$$E^2 = E^2_{1/2} - \frac{0.06}{n} \log \frac{[Fe^{II} - Fe^{III}]^{4+}}{[Fe^{III} - Fe^{III}]^{5+}} \dots\dots\dots(Ec. II.9)$$

A un mismo valor de potencial  $E^1 = E^2$  (de ahora en adelante las especies dinucleares se expresarán sin su carga):

$$E'_{1/2} - \frac{0.06}{n} \log \frac{[Fe^{II} - Fe^{II}]}{[Fe^{II} - Fe^{III}]} = E^2_{1/2} - \frac{0.06}{n} \log \frac{[Fe^{II} - Fe^{III}]}{[Fe^{III} - Fe^{III}]} \dots\dots\dots(Ec. II.10)$$

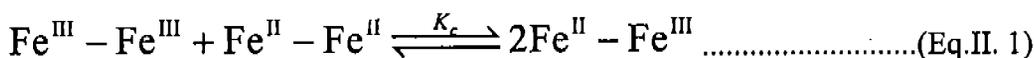
Despejando los potenciales:

$$\left\{ -\frac{0.06}{n} \log \frac{[Fe^{II} - Fe^{II}]}{[Fe^{II} - Fe^{III}]} \right\} + \left\{ \frac{0.06}{n} \log \frac{[Fe^{II} - Fe^{III}]}{[Fe^{III} - Fe^{III}]} \right\} = E^2_{1/2} - E'_{1/2}$$

factorizando las expresiones logarítmicas, tenemos:

$$\frac{0.06}{n} \log \left\{ \frac{[Fe^{II} - Fe^{III}]}{[Fe^{III} - Fe^{III}]} \times \frac{[Fe^{II} - Fe^{III}]}{[Fe^{II} - Fe^{II}]} \right\} = \Delta E_{1/2} \dots\dots\dots(Ec. II.11)$$

Si observamos la expresión dentro de los corchetes del logaritmo podemos constatar que ésta es la expresión de la constante de estabilidad del siguiente equilibrio:



El cual, como se explica en los antecedentes de este capítulo es el equilibrio de *comproportación* ( $K_c$ ),<sup>37,38</sup> que describe la generación de la especie dinuclear en su valencia mixta a partir de las especies oxidada y reducida correspondientes. Por lo tanto, es posible determinar el valor de esta constante a partir de los potenciales redox involucrados en cada proceso redox arriba descritos y le Ec.II.1 1, con  $n = 1$ :

$$0.06 \log \left\{ \frac{[\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}]^2}{\underbrace{[\text{Fe}^{\text{III}} - \text{Fe}^{\text{III}}][\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{II}}]}_{K_c}} \right\} = \Delta E_{1/2}$$

es decir:

$$K_c = 10^{\Delta E_{1/2} / 0.06}$$

De esta manera, la diferencia observada entre los valores de potencial de los dos procesos para este sistema nos proporciona una medida cuantitativa de la posibilidad del sistema para generar el derivado dinuclear de valencia mixta.

Para el caso del compuesto con dicianamida (*Dic* (2)). La diferencia observada entre los valores de potencial de los dos procesos es de  $\Delta E_{1/2} = E^1_{1/2} - E^2_{1/2} = 0.226 \text{ V}$ , la cual permite calcular el valor correspondiente para la constante de equilibrio ( $K_c$ , *comproportación*) de  $6.77 \times 10^3$  (tabla II.4.11).

Se hizo un estudio a 10 diferentes velocidades de barrido del voltamperograma del compuesto con dicianamida *Dic*(2), cuyo voltamperograma a 100 mV/s se ve en la figura II.4.11a.

En el análisis de las corrientes de ambos procesos redox de pico anódico y catódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $v^{1/2}$ ), (figura II.4.12) se observa en primer lugar una ligera diferencia entre las rectas  $I_{pa}/I_{pc}, I_{pa}/I_{pc}$  de ambos procesos, marcada con una estrella en la figura II.4.12. Si cada proceso es químicamente reversible la recta correspondiente a las intensidades catódicas deben caer dentro de la recta de su correspondiente proceso anódico. Debido a un problema de corrección de la línea base para la determinación de los potenciales máximo y mínimo de cada proceso obtenemos esa ligera

diferencia en ambos casos. Este problema, para los fines de interpretación, no es grave y se resolvió en este caso sacando el promedio de las intensidades de pico anódico y catódico para cada punto de ambos procesos redox. Como resultado, se tiene una recta para cada proceso I y II, con la pendiente que corresponde a la que describirían las rectas de pico anódico y catódico en cada uno de ellos.

Analizando el gráfico de la figura II.4.11, observamos una importante disminución de la pendiente de la recta correspondiente al segundo proceso redox con respecto a la pendiente de la recta del primer proceso. Dado que las intensidades son proporcionales a la concentración de los centros metálicos oxidables, este comportamiento es una primera evidencia de que ocurre una reacción electroquímica acoplada durante el segundo proceso redox.

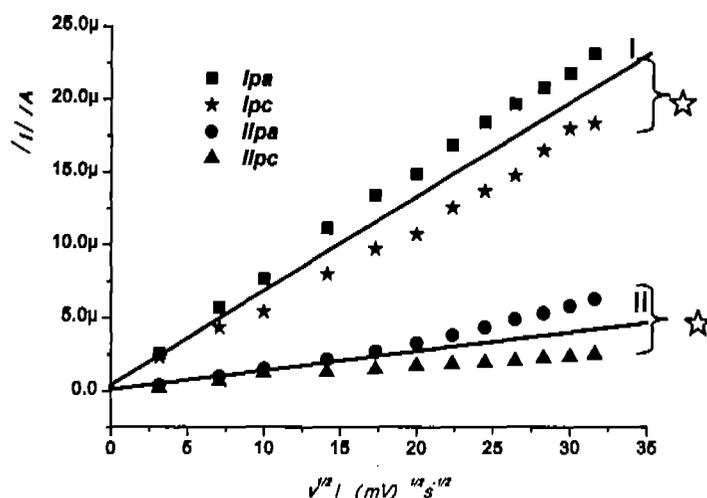


Figura II.4.12. Gráfico de la función voltamperométrica del compuesto dinuclear  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3 \text{ Dic}(2)$

Para corroborar lo anterior, usando la función voltamperométrica ( $I_p \cdot v^{-1/2}$  vs  $v^{1/2}$ ) se analizaron los datos obtenidos por medio de los estudios llevados a cabo a diferentes velocidades, <sup>[CapI.20]</sup> y los correspondientes procesos anódicos ( $I_{pa}$ ,  $II_{pa}$ ) y catódicos ( $I_{pc}$ ,  $II_{pc}$ ) de ambos centros metálicos, encontrándose los resultados que se presentan en la figura II.4.13.

Se observa que en todos los casos se presenta el comportamiento independiente de la velocidad de barrido. Sin embargo, en el caso de la función que corresponde al primer pico de oxidación ( $I_{pa}$  (a) símbolo de cuadros en la figura II.4.13) correspondiente a la generación de la especie  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ , se obtiene el valor más alto con respecto al valor de las otras señales, lo cual puede interpretarse como una mayor cantidad de especie electrolizada en el electrodo,

hecho que puede ser consecuencia de la reacción electroquímica acoplada identificada en este estudio.

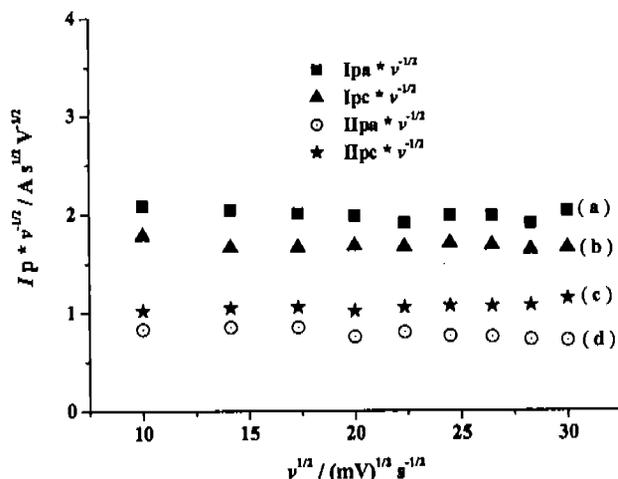


Figura II.4.13. Función voltamperométrica para los procesos anódicos y catódicos del compuesto  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3$  Dic(2)

El voltamperograma del compuesto dinuclear con puente  $\text{CN}^-$  (figura II.4.11b) presenta también dos procesos redox cuasirreversibles con potenciales de media onda de  $E^{1'}_{1/2} = 0.261$  V para el primer proceso y  $E^{2'}_{1/2} = 0.577$  V para el segundo (tabla II.4.12). Se confirma que  $[\text{Fe}_2(\text{CN})(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3$  también retiene su naturaleza dinuclear en disolución y por lo tanto, ambos potenciales pueden atribuirse a las especies  $\text{Fe}^{\text{III}} - \text{Fe}^{\text{II}}$  ( $E^{1'}_{1/2}$ ) y  $\text{Fe}^{\text{III}} - \text{Fe}^{\text{III}}$  ( $E^{2'}_{1/2}$ ) en este compuesto. La diferencia entre ambos potenciales de pico es  $\Delta E_{1/2} = E^{1'}_{1/2} - E^{2'}_{1/2} = 0.316$  V, con el valor correspondiente de la constante de comproporciación  $K_c = 2.3 \times 10^5$ .

Los resultados de ambos estudios, con  $[\text{N}(\text{CN})_2^-]$  y con  $[\text{CN}^-]$ , permiten determinar la constante de comproporciación para cada compuesto (tabla II.3.11), cuyos valores ( $6.8 \times 10^3$ ,  $[\text{N}(\text{CN})_2^-]$  y  $2.3 \times 10^5$   $[\text{CN}^-]$ ), son altos, del orden de las  $K_c$  reportadas para sistemas con propiedades de alambres moleculares probadas.<sup>35-40</sup>

Por lo anterior y conociendo la naturaleza química de los sistemas dicianamida y cianuro, podemos proponer que el comportamiento electroquímico de ambos evidencia que los procesos redox de sus sistemas no son independientes y que el proceso electroquímico acoplado puede deberse a que los centros metálicos se encuentran intercomunicados vía el ligante puente. Con base en este razonamiento, se propone que el anión  $[\text{N}(\text{CN})_2^-]$  tiene un fuerte carácter de *puente comunicador electrónico*, dado el valor de su  $K_c$  y su similitud al

comportamiento del compuesto con  $\text{CN}^-$ , ligante que ya ha demostrado ampliamente sus propiedades de potenciador de acoplamiento electrónicos.<sup>40</sup>

Con estos resultados con compuestos de valencia (II)  $[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{II}}]$ , podemos proyectar con amplias perspectivas la obtención de sistemas con propiedades de alambre molecular más potentes, a saber los compuestos análogos de valencia mixta  $[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}]$ .

Finalmente, en la figura II.4.11c se muestra el voltamperograma del compuesto dinuclear con puente  $[\text{NC}-\text{Ag}-\text{CN}]^-$ . En este caso se observa un solo proceso redox monoelectrónico ( $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \approx 60$  mV) cuasirreversible a  $E^{1''}_{1/2} = 0.218$  V. El valor de la intensidad de pico anódico ( $I_{pa}''$ ) es el doble del observado en los correspondientes procesos de los compuestos con dicianamida y cianuro ( $I_{pa}$ ,  $I_{pa}'$  respectivamente en la figura II.4.11).

Este último resultado indica que la oxidación se lleva a cabo de manera simultánea en ambos centros, descartando por completo la posibilidad de que esté presente alguna reacción electroquímica acoplada. En términos de la química del sistema, podemos decir que en este caso el ligante puente dicianoargentato  $[\text{NC}-\text{Ag}-\text{CN}]^-$  no posibilita la comunicación interelectrónica entre los centros de Fe(II).

De manera global, los resultados de los estudio por Voltametría Cíclica de los tres sistemas dinucleares, se pueden explicar si se toma en consideración la naturaleza del ligante puente en cada uno de los tres compuestos, ya que los ligantes puente dicianamida y cianuro pueden establecer la comunicación a través de los enlaces  $\pi$  que se encuentran entre los dos centros metálicos. En tanto que en el caso del ligante dicianoargentato la presencia del átomo de plata impide el traslape de orbitales que posibilita la deslocalización electrónica dejando a cada centro metálico aislado del otro.

Otro factor que influye en la posibilidad de comunicación electrónica en este sistema es la distancia Fe-Fe en cada una de las unidades dinucleares de cada compuesto, las cuales son de 8.6 Å en el compuesto con  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ , 7.2 Å en el de  $[\text{CN}^-]$  y 9.8 Å en el compuesto con  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ .

Esto último indica que, en este sistema de estructura molecular  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-X})(\text{bztpen})_2]^{3+}$ , la distancia límite entre los centros de Fe(II) es cerca de 9 Å. De manera que a valores más altos, las entidades  $[\text{Fe}-\text{L}_6]$  se comportarán como unidades mononucleares independientes y se tratará de un sistema sin posibilidades de generar un sistema de alambre molecular.

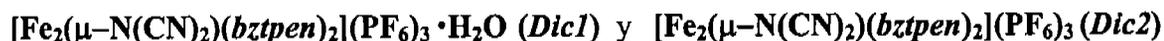
## II.5. Conclusiones

1. La estructura general de 3 nuevos compuestos dinucleares de Fe(II) con ligantes aniónicos puente de dicianamida  $[\text{N}(\text{CN})_2^-]$ , dicianoargentato  $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$  o cianuro  $[\text{CN}^-]$  es



Con el ligante puente uniendo los dos centros de Fe(II) en la entidad catiónica.

2. El procedimiento de síntesis que emplea la dicianamida produce dos compuestos diferentes:



2. Los derivados con dicianoargentato y cianuro son diamagnéticos a temperatura ambiente.
3. Los derivados con dicianamida son paramagnéticos a temperatura ambiente.
4. El compuesto *Dic(1)* presenta un magnetismo dependiente de la textura de la muestra (cristalina o en polvo) y del sentido de la determinación (enfriando o calentando). De tal manera que *Dic(1)* presenta según la condición, una transición *SCO* incompleta. Es posible aumentar la extensión de esta transición, así como su carácter cooperativo al realizar la determinación a presiones mayores lográndose la respuesta más óptima a 1 bar de presión hidrostática.
5. El compuesto *Dic(2)* presenta una conversión de espín gradual en dos etapas, es decir es un sistema *TSSCO*.
6. A diferencia de los sistemas *TSSCO* antes reportados, la transición *Dic(2)* no puede asociarse a la existencia de dos Fe(II) cristalográficamente diferentes en la celda o a algún otro parámetro estructural. El estado de espín en la meseta puede estar definido por una fase intermedia o bien por el 100 % de moléculas *LS-HS* o por el 50 % de moléculas *HS-HS* y 50% *LS-LS*. Con el equilibrio-modelo utilizado para el ajuste de los datos y la determinación de los parámetros termodinámicos de la transición en este

trabajo, concluimos que existen pares *LS-HS* de espín mixto en la meseta del compuesto *Dic(2)*, dado el éxito del ajuste.

7. La transición *TSSCO* de *Dic(2)* no es cooperativa. El desorden presente y evidenciado por los estudios de cristalografía es un factor que influye en este peculiar comportamiento magnético.
8. La estabilización del estado *LS-HS* en *Dic(2)* depende de un delicado balance entre las interacciones intra e intermolecular en estado sólido a lo largo del intervalo de temperatura 5-400 K.
9. Todos los compuestos dinucleares en disolución conservan su naturaleza dinuclear. Los compuestos de dicianamida en disolución se comportan químicamente de manera idéntica, ya que, al perderse el arreglo cristalino *Dic(1)* y *Dic(2)* en disolución son el mismo compuesto.
10. Los compuestos con puente dicianamida y con puente cianuro, tienen procesos redox cuasirreversibles en los que se observa una reacción química acoplada, lo cual, visto de manera global está describiendo una reacción de comproporción, de la cual fue posible determinar su constante  $K_c$ .
11. La cuantificación de la constante de comproporción permite la identificación de los sistemas que podrían funcionar como alambres moleculares a saber, los análogos de valencia mixta ( $\text{Fe}_A^{\text{III}}\text{-Fe}_B^{\text{II}}$ ) de los compuestos dinucleares con dicianamida y con cianuro.
12. Los estudios electroquímicos del compuesto dinuclear con dicianoargentato presentan un proceso redox único monoeléctrico cuasirreversible, donde se verifica la oxidación de cada centro de Fe(II) de manera independiente sin que haya influencia alguna entre ellos. Es decir, en este caso no se manifiesta la comunicación interelectrónica entre los centros de Fe(II).

## II. 6. Bibliografía

1. P. Gütlich, A.B.Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Garcia *J.Phys.:Condens. Matter* **2004**, *16*, S1087.
2. G. Chastanet, A. B. Gaspar, J. A. Real, J. F. Létard, *Chem. Commun.* **2001**, 819.
3. a) A. B. Gaspar, A. L. Thompson, M. C. Muñoz, V. Ksenofontov, A. E. Goeta, P. Gütlich, J. A. Real (manuscrito en preparación). b) A. L. Thompson "Structure-Property Correlations in Novel Spin Crossover Compounds", Ph.D. Thesis **2004**; c) S. Brooker, P. G. Plieger, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 408; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 424.
4. a) V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, V. Niel, S. Reiman, J. A. Real, P. Gütlich, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1291. b) A. Gaspar, *Tesis Doctoral*, Universidad de Valencia, Valencia, **2002**.
5. a) B. A. Leita, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. P. Smith, J. D. Cashion, *Chem. Commun.* **2004**, 156. b) N. Suemura, M. Ohama, S. Kaizaki, *Chem. Commun.* **2001**, 1538. c) K. Nakano, N. Suemura, S. Kawata, A. Fuyuhiko, T. Yagi, S. Nasu, S. Morimoto, S. Kaizaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 982.
6. K. Nakamo, S. Kawata, K. Yoneda, A. Fuyuhiko, T. Yagi, S. Nasu, S. Morimoto, S. Kaizaki, *Chem. Commun.* **2004**, 2892.
7. K. S. Murray, B. A. Leita, B. Moubaraki, D. Offermann, S. Brooker, M. H. Klingele, J. G. Cashion, *Chem. Commun.* **2005**, 987.
8. C. M. Grunert, J. Schweifer, P. Weiberger, W. Linert, K. Mereiter, G. Hilscher, M. Müller, G. Wiesinger and P. J. Koningsbruggen, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 155.
9. a) V. Niel, A. L. Thompson, A. E. Goeta, C. Enachescu, A. Hauser, A. Galet, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2047.
10. G. Psomas, N. Bréfuel, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4590.
11. M. Ruben, E. Breuning, J. M. Lehn, V. Ksenofontov, F. Renz, P. Gütlich, G. B. M. Vaughan, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4422.
12. M.C. Giménez-López, M. Clemente-León, E. Coronado, F. M. Romero, S. Soba, J.-P. Tuchagues, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2783.
13. B. A. Katz, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6214. b) L. Wiehl, G. Kiel, C. P. Köhler, H. Spiering, P. Gütlich, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1565.

14. A. Hauser, J. Jeftic, H. Romstedt, R. Hinek, H. Spiering, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 471.
15. a) V. Petrouleas, J. P. Tuchagues, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *137*, 21. b) D. Boinnarad, A. Bousseksou, A. Dworkin, J. M. Savariault, F. Varret, J. P. Tuchages, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 271. c) A. Bousseksou, G. Molnár, P. Demosnt, J. Menegotto, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2069.
16. A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, J. A. Real, P. Güttlich, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *373*, 385.
17. a) a) E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, J. Waigel, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1241. b) C. C. Wu, J. Jung, P. K. Gantzel, P. Güttlich, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5339.
18. a) J. Fleisch, P. Güttlich, K. M. Hasselbach, W. Müller, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 958. b) E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, S. N. Nelson, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3022. c) E. Weihl, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1993**, *49*, 289. d) G. S. Matouzenko, G. Molnar, N. Bréfuel, M. Perrin, A. Bousseksou, S. A. Borshch, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 550. e) G. S. Matouzenko, A. Bousseksou, S. A. Borshch, M. Perrin, S. Zein, L. Salmon, G. Molnar, S. Lecocq, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 227.
19. H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Pludi, *Inorg. Chem.* **1973**, *16*, 2704.
20. J. H. Rayner, H. M. Powell, *J. Chem. Soc.* **1952**, 319.
21. a) C. L. Bowes, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 13. b) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **1996**, *271*, 49. c) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, *272*, 704. d) O. Kahn, *Nature*, **1999**, *399*, 21. e) Z. N. Chen, R. Appelt, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *309*, 65. f) J. Černák, M. Orendáč, I. Potočňák, J. Chomič, A. Orendáčová, J. Skoršepa, A. Feher, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *224*, 51.
22. T. Soma, T. Iwamoto, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1849.
23. a) T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6(1)*, 119. b) T. Kitazawa, K. Hosoya, M. Takahashi, M. Takeda, I. Marchuk, S.M. Filipek, *J. Rad. Nuc. Chem.* **2003**, *255(3)*, 509.
24. G. Molnár, T. Kitazawa, L. Dubrovinsky, J. J. McGarvey, A. Bousseksou, *J. Phys.: Condens. Matter.* **2004**, *16*, S1129.

25. L. M. Toma, R. Lescouëzec, F. Lloret, M. Julve, J. Vaissermann, M. Verdaguer, *Chem. Commun.* **2003**, 1850.
26. a) V. Niel, J. M. Martínez-Agudo, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3838. b) G. Molnár, V. Niel, J. A. Real, L. Dubrovinsky, A. Bousseksou, J. J. McGarvey, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 3149. c) S. Bonhommeau, G. Molnár, A. Galet, J. A. Real, J.J. McGarvey, A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4069.
27. a) V. Niel, M.C. Muñoz, A.B. Gaspar, G. Levchenko, J. A. Real, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8(11)*, 2446. b) V. Niel, A. L. Thompson, M. C. Muñoz, A. Galet, A. E. Goeta, J. A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3759. c) A. Galet, V. Niel, M.C. Muñoz, J.A. Real, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14224.
28. a) V. Niel, A. Galet, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Chem. Commun.* **2003**, 1248. b) A. Galet, M. C. Muñoz, V. Martínez, J. A. Real, *Chem. Commun.* **2004**, 2268.
29. A. Galet, M.C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8749.
30. J. Carranza, C. Brennan, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3164.
31. a) S. R. Batten, P. Jensen, B. Mourabaki, K. S. Murray, *Chem. Commun.* **2000**, 2331. b) V. Jacob, S. Mann, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, E. Kaifer, P. Rutsch, P. Kircher, E. Bill, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2625.
32. N. Moliner, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, V. Niel, J. Cano, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3986.
33. A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J.A. Real, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 815.
34. a) S. R. Batten, J. Bjernemose, P. Jensen, B. A. Leita, K. S. Murray, B. Moubaraki, F.P. Smith, H. Toftlund, *Dalton Trans.* **2004**, 3370. b) C. Janiak, *Dalton Trans.* **2004**, 2781.
35. a) C. Le Vanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, M. D. Raush, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2964. b) B. Bildstein, M. Schweiger, H. Kopacka, K. Wurst, *J. Org. Chem.* **1998**, *553*, 73.
36. M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 121.
37. J. H. K. Yip, J. Wu, K.-Y. Wong, K.-W. Yeung, J. J. Vittal, *Organometallics*, **2002**, *21*, 1621.

38. A. Geiß, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1793.
39. a) A. Gueiss, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4029. b) A. Gueiss, M. J. Kolm, C. Janiak, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4037.
40. P. Alborés, L. D. Slep, T. Weyhermüller, L. M. Baraldo, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6762.
41. E. König, *Progress Inorg. Chem.* **1987**, *35*, 527. b) J. A. Reyna, *Tesis de licenciatura*, UNAM, México, **2004**
42. B. T. M. Willis, A. W. Pryor "Thermal Vibrations in Crystallography" Cambridge Press, Great Britain, **1975**.
43. a) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003. b) D. H. Live, S. I. Chan, *Anal. Chem.* **1970**, *42*, 791.
44. A. J. Simann, S. Döpner, F. Banse, S. Bourcier, G. Boucchoux, A. Boussac, P. Hildebrand, J. J. Girerd, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1627.
45. a) N. Moliner, M. C. Muñoz, P. J. van Koningsbruggen, J. A. Real, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *274*, 1. b) N. Moliner, M. C. Muñoz, S. Létard, J. F. Létard, X. Solans, R. Burriel, M. Castro, O. Kahn, J. A. Real, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *291*, 279.
46. a) V. Petrouleas, J. P. Tuchagues, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *137*, 21. b) D. Boinnarad, A. Bousseksou, A. Dworkin, J. M. Savariault, F. Varret, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 271. c) A. Bousseksou, G. Molnár, P. Demosnt, J. Menegotto, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2069.
47. A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, J. A. Real, P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *373*, 385.
48. a) E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, J. Waigel, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1241. b) C. C. Wu, J. Jung, P. K. Gantzel, P. Gütllich, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5339.

# *Capítulo III*

## *Conclusiones y Perspectivas*

### III. Conclusiones Generales y Perspectivas

En este trabajo se ha presentado la síntesis de nuevos compuestos de coordinación de Fe(II) que coordinado a un ligante pentadentado tipo N<sub>5</sub> (*bztpen*) y a otro ligante de manera monodentada ( $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NCO}^-$  y  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ) en el caso de compuestos mononucleares y bidentada ( $\mu\text{-X} = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$  y  $[\text{CN}^-]$ ) en el caso de los compuestos dinucleares, genera una serie de compuestos de estructura general:



La síntesis y obtención de las correspondientes estructuras cristalinas de todos los compuestos hizo posible su caracterización estructural y magnética. Dada la estabilidad de estos sistemas en disolución, además fue posible caracterizarlos desde el punto de vista de su estabilidad y de sus características electrónicas.

En el caso de los compuestos mononucleares, se pudieron establecer correlaciones entre las características estructurales en estado sólido de los compuestos, sobre todo con las propiedades magnéticas de los mismos. Se ha identificado congruencia entre las propiedades que el ligante monodentado confiere al centro metálico y las predicciones que su posición relativa en la serie espectroquímica implica. Se encontró además correlación entre el carácter simétrico de los compuestos (en la cual influye de manera importante el ligante monodentado) y su estabilidad. Específicamente, evaluando los parámetros de distancia promedio  $[\text{Fe-L}]_{Oh}$  y el ángulo de distorsión trigonal  $\Phi$ , en el caso de los compuestos mononucleares se demostró que en tanto más carácter donador  $\pi$  tiene el ligante monodentado, más octaédrica es la simetría del centro de coordinación de  $[\text{Fe-L}]_{Oh}$ . Todo esto favorece sistemas más simétricos, de respuesta magnética diamagnética. Como puede constatarse en la siguiente escala:

$X^-$	<i>Fuerza de campo cristalino</i>									
	I	Br	Cl	NCO	NCS	$\text{N}(\text{CN})_2$	CN			
$[\text{Fe-L}]_{prom}$	2.31	< 2.29	< 2.26	< 2.20	≈ 2.19	< 2.00	≈ 1.99			
$\Phi$	8.70	> 8.29	> 7.84	> 7.21	8.51	>> 3.04	> 2.75			
$\chi_M / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	> 0	> 0	> 0	> 0	> 0	< 0	< 0			

Los estudios en disolución de los sistemas mononucleares, sobre todo los de Voltametría Cíclica (VC) además de confirmar la permanencia de casi todos los sistemas catiónicos, llevan a la conclusión de que el mayor carácter de aceptor  $\pi$  del ligante monodentado  $X^-$ , favorece sistemas más estables: en su estado de oxidación Fe(II) menos

susceptibles a las sustitución por parte del disolvente y en su estado de oxidación de Fe(III), termodinámicamente más favorecidos. Es importante subrayar que para evaluar estos dos aspectos se propusieron *dos criterios de evaluación de la estabilidad relativa*, a saber: el %  $\alpha_{dis}$ , como el grado de disociación respecto al disolvente y el  $\Delta E_p$  que con referencia también del disolvente evalúa la proclividad de los compuestos a ser oxidados sin modificar su estructura molecular. Se concluye que los compuestos más simétricos y más estables tanto en estado sólido como en disolución son los compuestos  $[\text{Fe}(\text{N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})]\text{PF}_6$  y  $[\text{Fe}(\text{CN})(\text{bztpen})]\text{PF}_6$ . El primero (con dicianamida) es el compuesto más estable bajo los dos criterios de estabilidad que fueron evaluados: no experimenta sustitución por el disolvente y de todos los compuestos es el menos proclive a la oxidación. Ahora bien, el  $[\text{Fe}(\text{CN})(\text{bztpen})]\text{PF}_6$  es el compuesto con el derivado oxidado más estable y respecto a la sustitución por el disolvente tampoco experimenta la sustitución del CN por el disolvente. Esta característica hace de ambos compuestos unos malos candidatos para los estudios que sobre bioinorgánica se desarrollan en esta clase de compuestos. Por lo tanto, se propone otro derivado que dentro del sistema es el que pueda generar un derivado oxidado estable y que permita cierto grado de sustitución por parte del disolvente, paso necesario para desarrollar el mecanismo por ejemplo de hidroxido peroxidasa (esquema en Antecedentes del Capítulo I). Para ensayos futuros de evaluación de actividad hidroxiperoxidasa, proponemos los compuestos de estabilidad intermedia, los de  $\text{NCS}$  o  $\text{NCO}$  por ejemplo.

En el caso de los sistemas dinucleares la inclusión de la posibilidad de acoplamientos magnéticos o electrónicos intermetálicos vía el ligante puente  $\mu\text{-X}$ , hizo de este sistema un campo muy fértil de estudio desde varios aspectos. Desde el punto de vista sintético se logró definir una ruta de síntesis para obtener los sistemas dinucleares deseados en su forma cristalina. La caracterización de los entornos de coordinación de cada centro de Fe(II) también fue congruente con la respuesta magnética a condiciones ambiente. Muy importante resultó, dentro de los compuestos obtenidos, el sistema cuyas características estructurales y comportamiento magnético en estado sólido constituye un reto para su caracterización y explicación completa: el sistema conformado por los compuestos de dicianamida, de estructura general  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$   $n = 1$  o  $0$ . Por un lado el derivado hidratado es paramagnético en el intervalo de temperatura estudiado (5 – 400 K). A este sistema fue posible inducirle una transición de espín térmica aplicándole presión hidrostática,

lo cual provocó fenómenos en el cristal que hicieron posible general un sistema *SCO* aunque de transición incompleta sí abrupta. El segundo sistema es el compuesto que en sí constituye una importante aportación en Magnetoquímica. Ya que este compuesto dinuclear presenta un equilibrio de espín en dos etapas, es decir, es un sistema *TSSCO*. La extensión de su meseta (ca. 100 K) a la mitad de la transición (50 % de alto espín), hace de este sistema el primero en presentar una curva  $\chi_T$  vs T con esas características. Ya que el compuesto no manifiesta interacciones cooperativas, para la caracterización termodinámica de esta transición, se desarrolló un estudio de la evolución con la temperatura de los parámetros estructurales tanto del entorno de coordinación, como de la red del compuesto por medio de Rayos-X a 7 temperaturas diferentes. El análisis depurado estructural del sistema nos lleva a la conclusión que los dos centros de Fe(II) distinguibles en la celda transitan de manera independiente y simultánea. Los centros experimentan los cambios estructurales de tal manera que se generan pares de espín mixtos *HS-LS* en la meseta y que son producto intermedio en el equilibrio generado en entre el sistema de bajo espín total (*LS-LS*) y alto espín total (*HS-HS*). En disolución ambos compuestos de dicianamida se convierten en un sistema *SCO* con una transición de espín suave y similar entre ambas.

Los derivados dinucleares de cianuro y de dicianoargentato son diamagnéticos tanto en sólido como en disolución. Por otro lado, los estudios en disolución de todos los compuestos dinucleares por medio Voltametría Cíclica (VC) se identificaron evidencias importantes de que los derivados de cianuro y de dicianamida son sistemas precursores de un *alambre molecular*. Dada las características de su comportamiento voltamperométrico, en el que se identificaron equilibrios simultáneos durante sus procesos redox, se propone que existe comunicación interelectrónica vía el ligante puente de estos compuestos.

Sobre el sistema *TSSCO* es importante obtener más información sobre el estado de espín y la estructura de los centros magnéticos en la meseta de la transición. Para este fin, un estudio de Espectroscopía RAMAN o bien Mössbauer a campo cero son técnicas idóneas cuyos resultados complementarían en mucho la comprensión de este sistema. En cuanto a los sistemas en disolución de los que presentaron potencial de alambre molecular, éstos pueden ser utilizados como materia prima para obtener el correspondiente de valencia mixta Fe(II)-Fe(III), el cual tiene amplias posibilidades de ser un *alambre molecular*. Se tienen al respecto diseñados experimentos de espectroelectroquímica: UV-Vis-VC y RPE-VC.

# *Capítulo IV*

## *Parte Experimental*

## IV. Parte Experimental

### IV.1 Reactivos

Las características y la calidad de cada uno de los diferentes reactivos utilizados para la síntesis en este trabajo, se establecen con datos del fabricante. La información complementaria se describe en este apartado, la siglas TF, TE, PF, PM y el símbolo  $\rho^{20^\circ}$  significan respectivamente temperatura de fusión, temperatura de ebullición, peso fórmula, peso molecular y densidad a 20 °C. El porcentaje se refiere al grado de pureza del reactivo.

#### IV.1.1 Sustancias sólidas

Para las síntesis del ligante *bztpen*:

**Clorhidrato de picolilo** (*2-Picolyl chloride hydrochloride*). Sólido blanco, a medida de su exposición al ambiente deviene en amarillo pálido. Tóxico, irritante, altamente higroscópico, de olor característico. TF = 125-129°, PF = 164.04 g mol<sup>-1</sup>, 98%. Marca Aldrich, No. Catálogo: 16,270-1.

**Hidróxido de Sodio** (Sodium hydroxide) Sólido blanco, perlas. Tóxico, muy irritante, muy higroscópico. PF = 40 g mol<sup>-1</sup>, 99.1%. Marca J.T. Baker, No. Catálogo: 3722-01.

Para las síntesis de los compuestos:

**Tetrafluoroborato de hierro(II)** (*Iron(II) tetrafluoroborate hexahydrate*). Sólido verde pálido. Corrosivo, altamente higroscópico. PF = 337.55 g mol<sup>-1</sup>, 97 %. Marca Aldrich, No. Catálogo: 40,166-8.

**Cloruro de potasio** (*Potassium Chloride*). Sólido blanco. TF: 770°, PF: 74.56 g mol<sup>-1</sup>,  $\rho^{20^\circ} = 1.98 \text{ g mL}^{-1}$ , 99.99 %. Marca Aldrich, No. Catálogo: 31,012-3.

**Bromuro de potasio** (*Potassium Bromide*). Sólido blanco. TF: 734°, PF: 119.01 g mol<sup>-1</sup>,  $\rho^{20^\circ} = 2.75 \text{ g mL}^{-1}$ , 98 %. Marca Aldrich, No. Catálogo: 20,768-3.

**Yoduro de potasio** (*Potassium Iodide*). Sólido blanco. PF: 166.01 g mol<sup>-1</sup>,  $\rho^{20^\circ} = 3.130 \text{ g mL}^{-1}$ , 99 %. Marca Aldrich, No. Catálogo: 20,796-9.

**Cianuro de potasio** (*Potassium Cyanide*). Sólido blanco. Severamente tóxico. TF: 634°, PF: 65.12 g mol<sup>-1</sup>,  $\rho^{20^\circ} = 1.52 \text{ g mL}^{-1}$ , 97 %. Marca Aldrich, No. Catálogo: 20,781-0.

**Cianato de potasio** (*Potassium Cyanate*). Sólido blanco. TF: 634°, PF: 97.18 g mol<sup>-1</sup>  $\rho^{20^\circ} = 1.52 \text{ g mL}^{-1}$ , 97 %. Marca Aldrich, No. Catálogo: 20,781-0.

**Tiocianato de potasio** (*Potassium Thiocyanate*). Sólido blanco. Tóxico. TF: 173°, PF: 98.18 g mol<sup>-1</sup>  $\rho^{20^\circ} = 1.886 \text{ g mL}^{-1}$ , 98 %. Marca Aldrich, No. Catálogo: 45,307-2.

**Dicianamida de sodio** (*Sodium Dicyanamide*). Sólido blanco. Tóxico. PF: 89.03 g mol<sup>-1</sup>, 3% de NaCl. Marca Aldrich, No. Catálogo: 17,832-2.

**Dicloroargentato de potasio** (*Potassium Dicyanoargentate (I)*). Sólido blanco. Severamente tóxico. PF: 199.01 g mol<sup>-1</sup>. Marca Aldrich, No. Catálogo: 37,916-6.

#### IV.1.2. Sustancias líquidas

Para las síntesis del ligante

**Bencil etilendiamina** (*Bencylethylenediamine*). Líquido incoloro, volátil. Severamente tóxico. TE = 162 °C, PM = 150.23 g mol<sup>-1</sup>,  $\rho^{20^\circ} = 1.00 \text{ g mL}^{-1}$ , de 97 %. Marca Aldrich, No. Catálogo 46,229-2.

**Diclorometano** (*Dichloromethane*). Líquido incoloro, volátil. Severamente tóxico, inflamable, cancerígeno. TE = 40 °C, PM = 84.93 g mol<sup>-1</sup>,  $\rho^{20^\circ} = 1.325 \text{ g mL}^{-1}$ , 99.6 %. Marca Aldrich, No. Catálogo 15,479-2.

**Éter de petróleo** (*Petroleum ether*). Líquido incoloro, volátil. Tóxico, inflamable. TE = 35°- 60°,  $\rho^{20^\circ} = 0.64 \text{ g mL}^{-1}$ . Marca Aldrich, No. Catálogo 44,344-1.

Para las síntesis de los compuestos y su cristalización y sus estudios en disolución:

**Alcohol metílico, metanol** (*Methyl alcohol*). Líquido incoloro, volátil. Irritante. TE = 64.5 °C, PM = 32.04 g mol<sup>-1</sup>,  $\rho^{20^\circ} = 0.79 \text{ g mL}^{-1}$ , 99 %. Marca Aldrich, No. Catálogo 17,995-7.

**Acetona** (*Acetone*). Líquido incoloro, volátil. Inflamable, irritante. TE = 56 °C, PM = 58.08 g mol<sup>-1</sup>,  $\rho^{20^\circ} = 0.791 \text{ g mL}^{-1}$ , 99 %. Marca Aldrich, No. Catálogo 17,997-3.

Para los estudios en disolución:

**Acetonitrilo** (*Acetonitrile*). Líquido incoloro, TE = 81.6 °C, PM = 41.05 g mol<sup>-1</sup>,  $\rho^{20^\circ} = 0.786 \text{ g mL}^{-1}$ , grado HPLC 99.93 %. Marca Aldrich, No. de Catálogo 43,913-4.

**Acetona-d<sub>6</sub>** (*Acetone-d<sub>6</sub>*). Líquido incoloro, TF = -93.8 °C, TE = 55.5 °C, PM = 64.13 g mol<sup>-1</sup>,  $\rho^{20^\circ} = 0.872 \text{ g mL}^{-1}$ , de 100.00 %. Marca Aldrich, No. de Catálogo 23,696-9.

## IV.2. Condiciones experimentales, quipos y métodos

### IV.2. 1. Estudios en estado sólido.

Los espectros de infrarrojo fueron determinados pastillas de KBr y se obtuvieron en el intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , en un Espectrofotómetro FTIR Perkin-Elmer, Modelo 1605.

Los espectros FAB<sup>+</sup> se determinaron con un Espectrómetro JMS-SX JEOL, modelo 102 A.

Respecto a los análisis elementales se determinan los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en un equipo microanalizador Fissons EA 1105 CHNS-O. Con estándares de sulfanilamida y ácido benzoico para la calibración.

Algunas muestras se mandaron a Tucson Arizona a los Laboratorios *Desert Analytics*.

Las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura variable fueron realizadas con muestras de los compuestos en monocristal (20-30 mg) utilizando un susceptómetro SQUID Quantum Design MPMS2 equipado con un magneto de 5.5 T, operando a 1 T y en un intervalo de temperatura de 1.8 – 300 K. Las medidas magnéticas a presión fueron realizadas una celda cilíndrica de presión hidrostática de bronce con berilio enriquecido de 1 mm de diámetro y 5-7 mm de longitud, especialmente diseñada para el dispositivo del SQUID.<sup>1</sup> Se utilizó como medio transmisor de la presión aceite de silicón operando en un intervalo de 1 a 12 kbar. El susceptómetro fue calibrado con  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Las susceptibilidades experimentales se corrigieron por diamagnetismo utilizando las constantes de Pascal.

### IV.2.2. Estudios en disolución.

Los espectros de absorción (190 nm -1100 nm) UV-Vis se realizaron en  $\text{CH}_3\text{CN}$  HPLC. Las mediciones se realizaron dentro celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico en un Espectrofotómetro HP 8493 con arreglo de diodos de barrido rápido.

Las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura variable se llevaron a cabo utilizando el método de Evans en el intervalo de 183 K a 323 K, en  $(\text{CD}_6)_2\text{CO}$  a una concentración 0.01 M. Los desplazamientos químicos están referidos a tetrametilsilano (TMS). Todos los espectros se hicieron en un Equipo Varian Unity Inova 300 a 300 Mhz.

Los estudios de voltametría cíclica se realizaron en disoluciones  $10^{-3}$  M en acetonitrilo HPLC con 0.1 M de  $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$  como electrolito soporte, en un potencionstato galvanostato Autolab modelo PGstat30, empleando un sistema de tres electrodos y a diferentes velocidades

de barrido. Como electrodo de trabajo se empleó un electrodo de carbón vítreo ( $0.071 \text{ cm}^2$ ), como electrodo auxiliar un electrodo de alambre de Pt y como electrodo de referencia se empleó  $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}-\text{AgBr}_{(\text{s})}-\text{Ag}$   $0.1 \text{ M}$ . El electrodo de trabajo fue pulido con alúmina asegurando la ausencia de residuos en la superficie. Todos los voltamperogramas fueron iniciados a partir del potencial de corriente nula ( $E_i = 0$ ) y el barrido fue realizado en ambas direcciones, positiva y negativa. Para determinar los potenciales de media onda ( $E_{1/2}$ ), de acuerdo a la convención de la IUPAC, se obtiene el voltamperograma del sistema ferroceno/ferricinio. El dominio de electroactividad en las condiciones de trabajo fue de  $-1.726 \text{ V}$  a  $0.274 \text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$ . Los potenciales de media onda fueron estimados utilizando la relación  $E_{1/2} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$ , donde  $E_{\text{pa}}$  y  $E_{\text{pc}}$  son los potenciales de pico anódico y catódico, respectivamente.

#### IV.2.3. Difracción R-X de monocristales.

Los datos de difracción de los compuestos mononucleares  $[\text{Fe}(\text{NCO})(\text{bztpen})]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Fe}(\text{N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  y dinucleares  $[\text{Fe}_2(\mu-\text{N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3$ ,  $[\text{Fe}_2(\mu-\text{N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Fe}_2(\mu-\text{Ag}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3$  fueron colectadas a  $293 \text{ K}$  con un Difractómetro Enraf-Nonius CAD4 utilizando radiación de grafito-monocromado de  $\text{Mo-K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Las estructuras fueron resueltas por métodos directos utilizando SHELXS-97 y refinados por mínimos cuadrados de matriz completa en  $F^2$  usando SHELXL-97.<sup>2</sup> Los átomos de hidrógeno de las moléculas de disolvente fueron ubicadas en el mapa diferencial, pero debido a los inestable de los refinamientos, los átomos de hidrógeno de  $\text{CH}_3\text{OH}$  se refinaron utilizando un modelo con los átomos colocados en posiciones ideales.

Los experimentos de difracción R-X a temperatura variable de  $[\text{Fe}_2(\mu-\text{N}(\text{CN})_2)(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3$  se realizaron empleando radiación de grafito-monocromada de  $\text{Mo-K}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) en un difractómetro Bruker ProteumM con un detector de área Apex y Bede Microsource<sup>®</sup>. En general, se desarrollaron tres series de barrido- $\omega$  reducido ( $0.3^\circ$ ) a diferentes arreglos, de tal forma que se abarcara una esfera de espacio recíproco a una resolución máxima de  $\text{\AA}$ . El control de la temperatura se llevó a cabo empleando un Criostato Oxford Cryostream serie 700 a flujo abierto de  $\text{N}_2$  en el dispositivo de enfriado,<sup>3</sup> y los datos fueron colectados a  $400 \text{ K}$ ,  $350 \text{ K}$ ,  $290 \text{ K}$ ,  $250 \text{ K}$ ,  $200 \text{ K}$ ,  $150 \text{ K}$  y  $90 \text{ K}$ .

En cada caso, los parámetros de celda fueron determinados y refinados empleando el software SMART<sup>4</sup> y los datos iniciales fueron integrados empleando el programa SAINT.<sup>5</sup> Las estructuras fueron resueltas por métodos directos y refinados por mínimos cuadrados de matriz completa en  $F^2$  usando el software SHELXTL.<sup>6</sup> Las intensidades de reflexión fueron corregidas por efectos de absorción e integración numérica basada en las medidas y en la indexación de las faces del cristal faces (emplenado el software SHELXTL).<sup>6</sup>

Los átomos diferentes al hidrógeno fueron refinados de manera anisotrópica, con excepción de los átomos con desorden. Las dos mitades del catión dinuclear está relacionados por un centro de inversión, sin embargo el átomo de nitrógeno central del puente dicianamida ocupa una posición fuera de la posición de simetría, y por lo tanto se encuentra en desorden entre dos posiciones. La distancia entre estas dos posiciones es suficiente para hacer el refinamiento anisotrópico a todas las temperaturas, sin embargo, a 290 K y por temperaturas por debajo, los átomos de carbón en el puente están también modeladas con desorden. Estas dos posiciones están mucho más cercanas unas de otras con un traslape considerable, haciendo el refinamiento anisotrópico imposible. Así pues, a 290 K, 250 K, 200 K y 150 K, los desplazamientos del átomo de carbono son modelados como isotrópicos. A 90 K, el desorden continúa, pero el movimiento térmico está lo suficientemente reducido y permite el refinamiento de los parámetros de desplazamiento anisotrópico. Además, existe desorden en los contraiones de  $\text{PF}_6^-$ . El fósforo P(1), a pesar de que el  $\text{PF}_6^-$ , se encuentra suelto, a temperaturas altas fue modelado sin desorden, considerando que los parámetros de desplazamientos mayores se deben a efectos térmicos. Éste no es el caso para el P(2) y el P(3). A 400 K, P(2) se encuentra modelado con dos componentes igualmente ocupadas compensadas de manera rotacional y coincidentes en el átomo central de fósforo. El desorden es claramente de naturaleza dinámica, a medida que se va enfriando, se van dando los cambios en la ocupación (modelada de manera lineal) hasta que la componente menor está sólomente ocupado en un 15% a 90 K. El desorden en P(3) es también de naturaleza rotacional, pero está mejor estructurado si el eje de rotación coincide con los enlaces F(35)-P(3)/P(3)-F(36), así, a 400 K, el total de los ocho átomos ecuatoriales de flúor están modelados con dos componentes igualmente ocupadas. Como en P(2) hay claramente un aspecto dinámico de desorden, pero al contrario, las componentes sin orden de P(3) son modeladas con una ocupación igual manera a partir de 400 K bajando hacia 250 K, después de lo cual la ocupación también es modelada

reduciendo la linearidad. A bajas ocupancias el refinamiento anisotrópico del movimiento térmico conduce a desplazamientos en los parámetros de los átomos de fluor, de tal manera que para P(2) la componente menor se encuentra modelada como isotrópica a 250 K y por debajo, mientras que para P(3) este es el caso solamente a 150 K y 90 K. En muchos casos fueron necesarias restricciones para mantener las geometrías octaédricas, y en general éstas fueron utilizadas para retringir distancias similares a un valor consistente. Los átomos de Hidrógeno fueron ubicados de forma geométrica y refinados utilizando el modelo de montado

Los datos cristalográficos de los compuestos mononucleares  $[\text{Fe}(\text{Cl})(\text{bztpen})]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Fe}(\text{Br})(\text{bztpen})]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Fe}(\text{I})(\text{bztpen})]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{bztpen})]\text{PF}_6$  y el compuesto dinuclear  $[\text{Fe}_2(\text{CN})(\text{bztpen})_2](\text{PF}_6)_3$ , fueron obtenidos con un difractómetro Siemens P4 utilizando el sistema XSCAnS, versión 2.10, con fuente de radiación Mo- $\text{K}_\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Todas estas estructuras fueron resueltas empleando el método de Patterson con el programa SHELXS 97-2<sup>7</sup> y refinadas con el método de mínimos cuadrados mediante el programa SHELXL-97-2<sup>8</sup>. Todos los átomos, excepto los hidrógenos fueron refinados anisotrópicamente. Las posiciones de los átomos de hidrógeno fueron generadas geoméricamente e incluidos en el refinamiento con parámetros térmicos isotrópicos. El factor de dispersión para átomos y las correcciones a las dispersiones anómalas fueron tomadas de las Tablas Internacionales de Cristalografía.<sup>9</sup> Los gráficos de las estructuras moleculares fueron generados usando el programa ORTEP3 para Windows.<sup>10</sup>

**IV. 2. Bibliografia**

1. V. P. Dyakonov, G. G. Levchenko, *Sov. J. Pribori Texnika Eksperimenta* **1983**, *5*, 236-242;
- b) M. Baran, G. G. Levchenko, V. P. Dyakonov, G. Shymchak, *Physica C* **1995**, *245*, 257-260.
2. G. M. Sheldrick, SHELXS97 and SHELXL97. University of Göttingen, Germany 1997.
3. J. Cosier and A. M. Glazer, *J. Appl. Cryst.* **1986**, *19*, 105-107.
4. SMART-NT, *Data Collection Software*, Version 5.0; Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, USA, **1999**.
5. SAINT-NT, *Data Reduction Software*, Version 5.0., Bruker Analytical Instruments Inc., Madison, Wisconsin, U.S.A., **1999**.
6. SHELXTL, *Structure Refinement and Solution Software*, Version 5.1., Bruker Analytical Instruments Inc., Madison, Wisconsin, U.S.A., **1999**.
7. Sheldrick, G.M. SHELXS-97-2. *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
8. Sheldrick, G.M. SHELXL-97-2. *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
9. Wilson, A.J.C., Ed., *International Tables for Crystallography*, Volume C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **1995**. Table 4.2.4.2, p.193
10. ORTEP3 for Windows - Farrugia, L. *J. J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.

# *Apéndices*

## A.1. La Teoría del Equilibrio de Espín

**A.1.1. Los cimientos teóricos del los edificios experimentales.** La idea de que una molécula o conjunto de moléculas se comporte como un dispositivo electrónico o magnético ha inspirado la imaginación de los científicos desde hace tiempo.<sup>1-3</sup> Una de las estrategias más simples se basa en el concepto de *bisestabilidad molecular* que se fundamenta en el cambio entre dos estados moleculares tal y como sucede con un interruptor binario.<sup>4</sup>

La bisestabilidad molecular ha sido definida como *la propiedad de un sistema molecular para cambiar entre dos estados estables de una manera reversible y detectable en respuesta a una perturbación apropiada.*<sup>5</sup> Con esta perspectiva, el fenómeno de la transición de espín, conocido también como equilibrio de espín o entrecruzamiento de espín (*spincrossover*) representa un ejemplo destacado de la bisestabilidad molecular. Este fenómeno tiene lugar tanto en disolución como en estado sólido. En el primer caso, el proceso es esencialmente molecular debido a que las moléculas se encuentran aisladas. En estado sólido, la situación es muy diferente y, en general, el fenómeno incluye la presencia de fenómenos *cooperativos*. Ahora bien, la *cooperatividad* es uno de los aspectos más importantes de la transición de espín, ya que implica la discontinuidad en las propiedades ópticas y magnéticas y en ocasiones, viene acompañada de histéresis térmica. Lo anterior, además confiere a los sistemas cooperativos capacidad potencial para almacenar información a nivel molecular.<sup>[A.G.51]</sup>

La dificultad que se presenta al abordar la fenomenología de la cooperatividad reside en su naturaleza intermolecular. El control de las interacciones no covalentes entre las unidades monoméricas que constituyen un sólido es uno de los campos de mayor actividad de lo que hoy en día se conoce como Química Supramolecular<sup>6</sup> y en particular, de la ingeniería cristalina.<sup>7</sup> Sin embargo, a pesar de lo mucho que se ha avanzado en la última década, aun no es posible predecir si una disposición molecular en una red puede ser más o menos efectiva que otra desde el punto de vista de la cooperatividad, o incluso si va a favorecer o a impedir la conversión de espín.

Al respecto, podemos decir que actualmente el químico carece de una guía conceptual que le permitan el diseño y la obtención de sólidos con propiedades magnéticas o electrónicas determinadas, a lo más, con base en la experiencia, puede desarrollar reacciones únicamente con la hipótesis de cuál podría ser el arreglo molecular del producto, y con la esperanza de que ese arreglo favorezca las propiedades magnéticas buscadas. En realidad, esa será la razón de ser del Químico que pretende ir más allá de la pura descripción de la naturaleza y pretende *crear* nuevos materiales que contribuyan a la investigación en sistemas que se constituyan en nuevas alternativas de generación de energía y trabajo, eficientes y limpias.

A pesar de todos los inconvenientes, el estudio de los sistemas con transiciones de espín representa una riqueza conceptual poco aparente a primera vista, la cual pretendemos exponer tomando como referencia los compuestos de coordinación con cationes del metal Fe.

#### **A.1.2. Teoría del Campo Cristalino.** <sup>Cap1.15</sup>

Los compuestos de simetría octaédrica de la primera serie de transición de configuraciones electrónicas  $3d^n$  ( $4 < n < 7$ ), tienen la posibilidad de presentarse en dos estados electrónicos estables: compuestos de espín alto (*HS*) y compuestos de espín bajo (*LS*). Antes de generarse estos dos estados, es decir, antes de formar un compuesto, los orbitales *d* de cualquier catión libre  $M^{n+}$  son energéticamente degenerados. Si acercamos a dicho catión 6 especies donadoras con pares electrónicos, llamadas ligantes (L), por los vértices de un octaedro en el cual está circunscrito el catión, la degeneración de los orbitales se rompe como consecuencia de la interacción del metal con los 6 ligantes. De esta manera se generan dos subconjuntos de orbitales, 3  $t_{2g}$  y 2  $e_g$  separados por una diferencia energética que llamaremos  $10 Dq$ , que es una medida de la fuerza del campo que los ligantes imprimen en el sistema al romper la degeneración y generar el ion compuesto  $[ML_6]^{n+}$  cuya carga total depende de la carga de los ligantes y del ion. La población relativa de los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  (o configuración electrónica) depende de la diferencia energética entre la energía de apareamiento o repulsión interelectrónica (**P**) y el  $10 Dq$ . Cuando  $P > 10 Dq$ , la configuración electrónica energéticamente más favorable es la del estado de alto espín, *HS*, en donde se encuentra desapareado el mayor número posible de electrones. Si por el contrario,  $P < 10 Dq$  los

electrones favorecen la configuración con mínima multiplicidad de espín, es decir, la de bajo espín *LS* y se aparean.

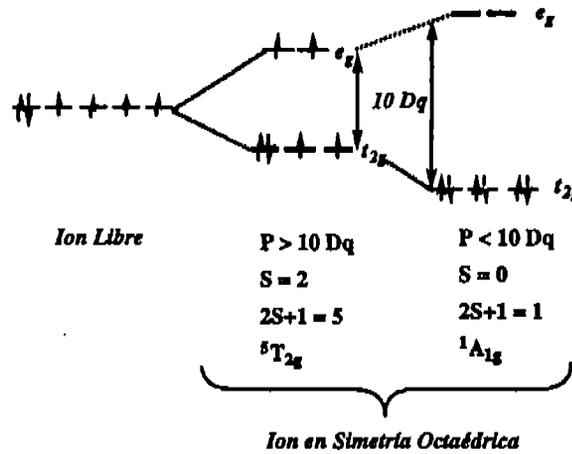


Figura A.1.1. Configuraciones electrónicas del Fe(II)

Estas dos situaciones se ilustran en la figura A.1.1. para el caso del  $Fe^{2+}$  o Fe(II), en donde el estado de *HS* se encuentra definido por el término espectroscópico  ${}^5T_{2g}$  y el de *LS* por el término  ${}^1A_{1g}$ .

La diferencia energética entre los estados electrónicos (espectroscópicos) *HS* ( ${}^5T_{2g}$ ) y *LS* ( ${}^1A_{1g}$ ) respecto a la fuerza del campo, se esquematiza cualitativamente en el diagrama de Orgel que se muestra en la figura A.1.2.

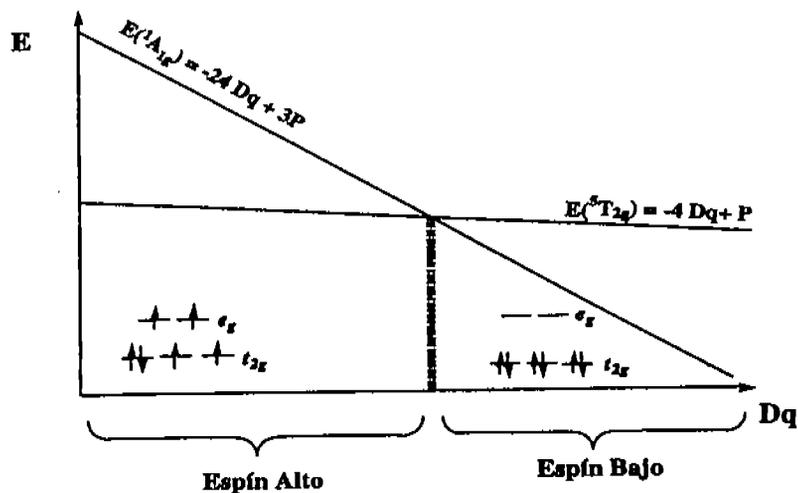


Figura A.1.2. Diagrama de Orgel donde se representa la evolución energética de los sistemas  ${}^5T_{2g}$  y  ${}^1A_{1g}$ .

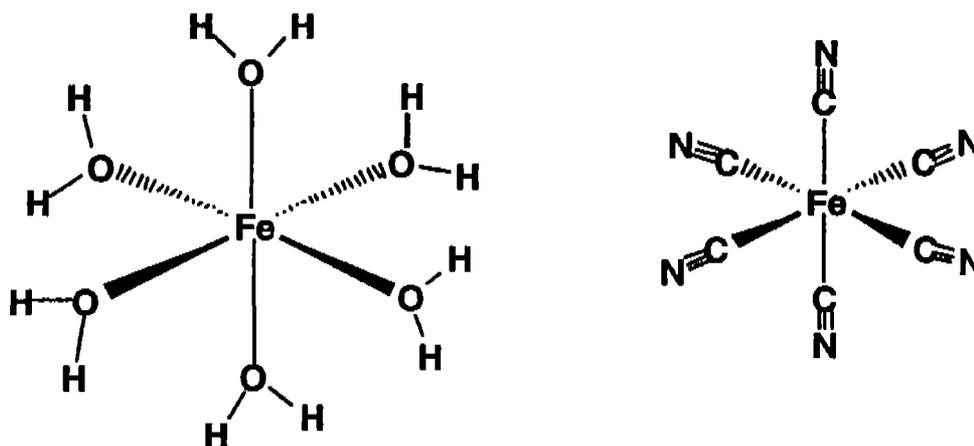


Figura A.1.3. Esquema de los compuestos que representan las dos posibilidades en compuestos de Fe(II).

Ejemplos representativos de cada una de las familias de compuestos en cada configuración son el catión hexaquo de hierro(II)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (*HS*) y el anión hexacianoferrito

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (*LS*) representados en la figura A.1.3.

Las propiedades espectrofotométricas de estos compuestos son muy diferentes. En general, los compuestos de alto espín de Fe(II) presentan una absorción muy débil en la región de  $10000 - 14000 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la transición  ${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$ , en tanto que los compuestos de bajo espín de Fe(II) cuando presentan absorciones éstas, en su valor más intenso se localizan en las regiones de  $15000 - 20000 \text{ cm}^{-1}$  y  $25000 - 30000 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las transiciones  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$  y  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$ .<sup>[Capl.18]</sup>

Las propiedades magnéticas de los compuestos *LS* y *HS* son también muy distintas. La configuración electrónica correspondiente al estado fundamental  ${}^1\text{A}_{1g}$  provoca que el compuesto sea diamagnético ( $S = 0$ ). Mientras que para la configuración *HS* con estado  ${}^5\text{T}_{2g}$  genera que el sistema sea paramagnético ( $S = 2$ ). Gran parte de los compuestos de hierro (II) con una simetría pseudooctaédrica están concentrados en estas dos categorías.

Pero existe un tercer grupo de compuestos de Fe(II) que tiene la singularidad de poder adoptar la configuración *HS* o *LS* dependiendo de la perturbación externa aplicada sobre el

sistema, la cual puede lograrse variando la temperatura, la presión o por la acción de la luz. Esta particularidad se conoce como *equilibrio* o *transición* (o en nuestro grupo, *entrecruzamiento*) de espín (TS) y en inglés *Spin Crossover (SCO)*. En los compuestos de coordinación con esta característica, es decir, con la posibilidad de presentar transición de espín, el  $[10 Dq \approx P]$  y es del orden de  $k_B T$ ,\* y sus propiedades físicas cambian drásticamente como consecuencia de dicha perturbación, por esta razón, los espectros del mismo compuesto a temperaturas significativamente diferentes son muy distintos, con las características típicas del sistema en bajo espín a temperaturas bajas y con las características del compuesto en alto espín a temperaturas altas. Otro cambio dramático muy evidente es el color de los compuestos, conocido como termocromismo, como sucede en el compuesto  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ , que cambia de manera reversible de incoloro a violeta. [A.G.39b] O como el sistema dinuclear  $[(\text{Fe}_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)(\text{bzpen})_2)](\text{PF}_6)_3$  presentado en esta tesis que cambia de manera reversible de amarillo (*HS*) a café oscuro (*LS*).

De forma simultánea tiene lugar un cambio en las propiedades magnéticas del compuesto. En la figura A.G.2 se ilustra el cambio de espín inducido térmicamente en el compuesto  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ . La conversión de espín se produce a una temperatura crítica bien definida  $T_c = 176 \text{ K}$ . A valores mayores de esta temperatura el compuesto es paramagnético ( $\chi_M T \approx 3.3 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ , donde  $\chi_M$  es la susceptibilidad magnética y T la temperatura absoluta). [A.G.12a]

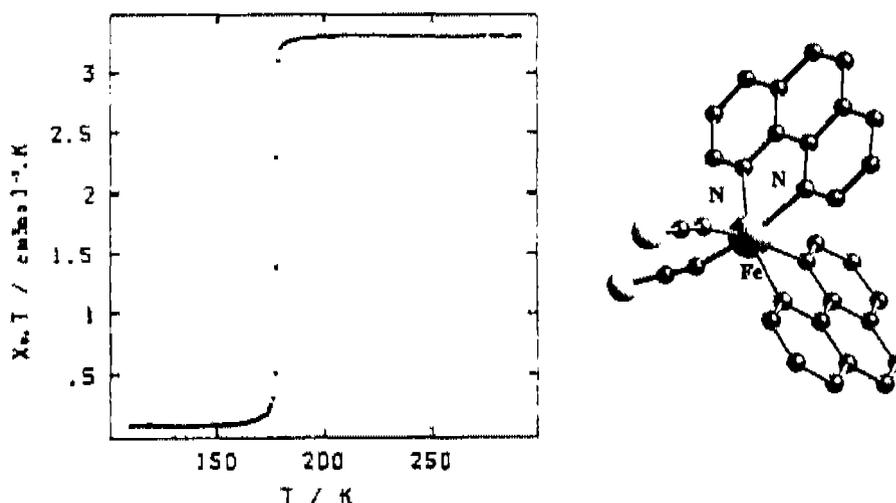
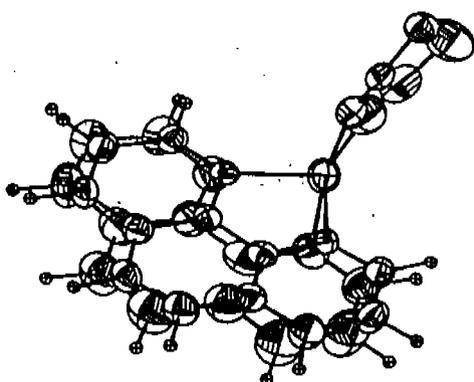


Figura A.G.2. Transición de espín térmica y estructura molecular de  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$

\*  $k_B = \text{Constante de Boltzman}$

A nivel molecular, la conversión de espín puede considerarse como una transferencia electrónica entre los orbitales  $e_g \leftrightarrow t_{2g}$ . Así, el cambio de configuración electrónica  $HS \rightarrow LS$  implica el despoblamiento de los orbitales  $e_g$ , de carácter antienlazante. Además, el aumento de la población en los orbitales  $t_{2g}$  permite una mayor deslocalización electrónica  $d\pi \rightarrow p\pi^*$  que provoca generalmente un aumento de la banda de transferencia de carga  $M \rightarrow L$  en la región de 400 – 600 nm. Todos estos cambios se traducen en un acortamiento de la distancia de enlace metal-ligante. El proceso inverso  $LS \rightarrow HS$  viene caracterizado por un aumento de dicha distancia de enlace. Por tanto, el fenómeno de conversión de espín siempre viene acompañado de modificaciones estructurales intramoleculares. Éstas afectan principalmente las distancias de enlace M-L, así como a los ángulos de enlace del centro octaédrico  $[Fe-L]_{Oh}$  y al ángulo de distorsión trigonal definido por las dos caras triangulares opuestas del octaedro. En la figura A.1.4, se ilustran estos cambios estructurales en la unidad asimétrica del compuesto  $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ . [A.G.12a]



$[Fe(NCS)_2(phen)_2]^{[A.G.12a]}$		
	293 K	135 K
Fe-N(1)	2.199(3)	2.014(4)
Fe-N(1)	2.213(3)	2.005(4)
Fe-N(1)	2.057(4)	1.958(4)
N(1)-Fe-N(2)	76.1(1)	81.8(1)
N(1)-Fe-N(20)	103.2(1)	95.3(1)
N(1)-Fe-N(20)	89.6(1)	89.1(1)

Figura A.1.4. Superposición de las unidades asimétricas a 293 y 135 K del compuesto  $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$

Las distancias de enlace M-L observadas en los compuestos de Fe(II) son del orden  $R_{LS} = 2 \text{ \AA}$  y  $R_{HS} = 2.2 \text{ \AA}$  para los estados electrónicos de bajo espín y de alto espín respectivamente. En el contexto de la teoría del campo cristalino el valor de  $10 Dq$  es inversamente proporcional a  $R_i^6$  por lo tanto es posible estimar el cambio del campo cristalino que tiene lugar en el transcurso de la transición de espín a partir de la siguiente expresión:<sup>8,[A.G.55b]</sup>

$$(Dq)_{LS} / (Dq)_{HS} = (R_{HS}^6 / R_{LS}^6) \approx 1.74$$

Los valores típicos de  $(10 Dq)_{LS}$  y  $(10 Dq)_{HS}$  para los compuestos de Fe(II) con transición de espín son  $11500 \text{ cm}^{-1}$  -  $12500 \text{ cm}^{-1}$  para la configuración de espín alto (*HS*) y  $19000 \text{ cm}^{-1}$  -  $21000 \text{ cm}^{-1}$  para la configuración de espín bajo (*LS*).

### A.1.3. Aspectos termodinámicos

Son varios los modelos teóricos que permiten describir la termodinámica de la conversión de espín. Alguno de ellos, los más sencillos, no consideran de forma explícita la influencia que ejercen las vibraciones intramoleculares y de la red sobre la variación de la energía libre. Estos modelos, basados en dos estados de energía se deben a Slichter y Drikamer,<sup>9</sup> Wajnflasz y Pick,<sup>10</sup> Bari y Sivadière<sup>11</sup> y Boussekou y Varret<sup>12</sup> principalmente. El primer modelo que considera explícitamente las vibraciones intramoleculares y de la red fue planteado por Zimmermann y Köning.<sup>13</sup> El modelo descrito por Kambara<sup>14</sup> considera el acoplamiento entre los estados electrónicos y vibracionales intramoleculares y de la red en el contexto de una disorsión Jahn-Teller. Este modelo, aunque cuantitativamente correcto, nunca se ha utilizado para ajustar datos experimentales debido a la naturaleza tan compleja de los cálculos.

#### A.1.3.1 Transiciones de espín térmicamente inducidas

Si se considera el número de Avogadro (*N*) de moléculas, cada molécula podrá existir en el estado de espín alto (*HS*) o en el estado de espín bajo (*LS*) de acuerdo con la transformación:



La magnitud termodinámica que gobierna este proceso es la energía libre de Gibbs (*G*), que a presión constante se expresa como:

$$G = n_{HS}G_{HS} + (1 - n_{HS})G_{LS} + G_{\text{int}} - TS_{\text{mez}} \quad (\text{Ec. A.1.1})$$

En la ecuación Ec. A.1.1,  $G_{HS}$  y  $G_{LS}$  son las energías libres de Gibb estándar para los estados electrónicos *HS* y *LS* en ausencia de interacciones intermoleculares y  $n_{HS}$  representa la fracción de moléculas en *HS*. El parámetro  $G_{\text{int}} = \Gamma n_{HS}(1 - n_{HS})$  refleja la magnitud de las interacciones intermoleculares. La entropía de mezcla  $S_{\text{mez}}$  se expresa como:

$$S_{mez} = k [N \ln N - n_{HS} N \ln n_{HS} N - (1 - n_{HS}) N \ln (1 - n_{HS}) N] \quad (\text{Ec. A.1.2})$$

Introduciendo la condición de equilibrio termodinámico Ec.A.1.3 en Ec.A.1.1

$$(\delta G / \delta n_{HS})_{T,P} = 0 \quad (\text{Ec. A.1.3})$$

se obtiene la relación:

$$\ln [n_{HS} / (1 - n_{HS})] = -[\Delta G + \delta G_{int} / \delta n_{HS}] / RT \quad (\text{Ec. A.1.4})$$

Donde  $\Delta G = G_{HS} - G_{LS}$ .

Si  $\Delta G < 0$  el estado electrónico de las moléculas es *HS* y cuando  $\Delta G > 0$  el estado es *LS*. En condiciones de equilibrio térmico,  $\Delta G = 0$  y  $n_{HS} = n_{LS}$ , la temperatura crítica ( $T_c$ )  $T_{1/2}$  a la cual tiene lugar la transición, se expresa:

$$T_{1/2} = \Delta H / \Delta S \quad (\text{Ec. A.1.5})$$

En el caso límite de ausencia de interacciones intermoleculares ( $\Gamma = 0$ ), la dependencia térmica de la fracción molar  $n_{HS}$  se expresa de la siguiente manera:

$$n_{HS} = 1 / (1 + \exp[\Delta G/RT]) = 1 / (1 + \exp[\Delta H/RT - \Delta S/R]) \quad (\text{Ec. A.1.6})$$

En la figura A.1.5 puede observarse la dependencia térmica de  $n_{HS}$ . Los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  asociados a la transición representada en la figura son  $8.3 \text{ kJmol}^{-1}$  y  $55 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  ( $T_{1/2} = 160 \text{ K}$ ) respectivamente. A temperaturas inferiores a  $100 \text{ K}$  todas las moléculas están en el estado *LS*. Por el contrario, a temperaturas cerca de  $250 \text{ K}$  la mayor parte de las moléculas están en el estado de *HS* y la fracción molar de espín alto tiende a la unidad a medida que aumenta la temperatura.

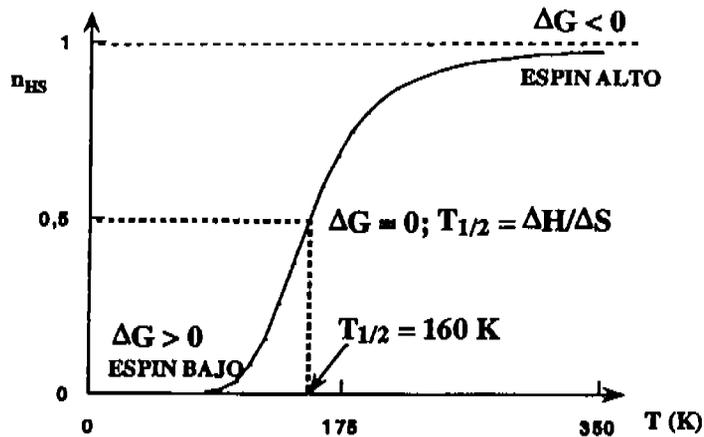


Figura A.1.5. Dependencia térmica de la fracción molar HS, en ausencia de interacciones intermoleculares ( $\Gamma = 0$ ), calculada para  $\Delta H = 8.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $\Delta S = 55 \text{ J K mol}^{-1}$

### A.1.3.2. Entropía en las transiciones de espín.

En sistemas poco cooperativos, en los que la conversión de espín tiene lugar de forma progresiva, el valor de  $\Delta S$  puede estimarse a partir de las propiedades termodinámicas del sistema según la expresión de la constante de equilibrio (Ec. A.1.7):

$$[K_{\text{eq}}(T)] = n_{HS} / n_{LS} = \exp[-[\Delta H(T) + \Delta S(T)/R]] \quad (\text{Ec. A.1.7})$$

En general, la dependencia de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  con la temperatura es prácticamente despreciable por lo que  $\ln K_{\text{eq}}$  vs  $1/T$  es lineal pudiendo conocer  $\Delta H$  y  $\Delta S$  a partir de (Ec. A.1.5). La variación de la entropía se puede expresar como la suma de las contribuciones electrónicas  $\Delta S_{\text{elec}}$  y vibracionales  $\Delta S_{\text{vib}}$  (Ec. A.1.8).

$$\Delta S = \Delta S_{\text{elec}} + \Delta S_{\text{vib}} \quad \text{Ec. A.1.8}$$

$\Delta S_{\text{elec}}$  contiene la degeneración orbital y de espín de los dos niveles electrónicos. Generalmente la contribución orbital a  $\Delta S_{\text{elec}}$  se considera despreciable debido a que las distorsiones del octaedro de coordinación rompen la degeneración del estado  ${}^5T_{2g}$ , consecuentemente:

$$\Delta S_{\text{elec}} \approx \Delta S_{\text{elec,espín}} = N k \ln [(2S + 1)_{HS} N \ln n_{HS} / (2S + 1)_{LS}] \quad \text{Ec. A.1.9}$$

Donde  $(2S + 1)_{HS}$  y  $(2S + 1)_{LS}$  son multiplicidades de espín de los estados  $HS$  y  $LS$  respectivamente. Para el ion  $\text{Fe(II)}$ , donde la conversión de espín tiene lugar entre los estados  $S = 0 \leftrightarrow S = 2$ ,  $\Delta S_{\text{elec,espín}} = N k \ln(5/1) = 13.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Experimentalmente los valores de  $\Delta S$  para compuestos de  $\text{Fe(II)}$ , referidos a conversiones de espín completas, se encuentran en el intervalo  $35 - 50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Los valores experimentales de  $\Delta S$  son por lo tanto muy superiores a los  $13.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  correspondientes a la variación de la entropía de origen electrónico  $\Delta S_{\text{elec}}$ , la contribución restante proviene de las variaciones de los modos vibracionales. Así, la diferencia del valor total de entropía obtenida experimentalmente y la entropía de origen electrónico determina dicha contribución vibracional. Sorai y Seki<sup>15</sup> fueron los primeros que relacionaron la importancia de la contribución vibracional a la entropía en las conversiones de espín. La  $\Delta S_{\text{vib}}$  incluye las contribuciones de los cambios de los modos vibracionales asociados con la conversión de espín en la molécula (intramolecular) y en la red (intermolecular),  $\Delta S_{\text{vib,mol}}$  y  $\Delta S_{\text{vib,red}}$ , respectivamente.  $\Delta S_{\text{vib,mol}}$  es una cantidad siempre positiva dado que las distancias metal-ligante  $[M-L]$  son mayores para la molécula en  $HS$  y, por consiguiente, es mayor el número de estados para un mismo modo vibracional.  $\Delta S_{\text{vib,red}}$  es difícil de estimar, aunque se supone siempre mucho menor que el  $\Delta S$  intramolecular.

### A.1.3.3. Efectos cooperativos, interacciones intermoleculares.

El origen del fenómeno de las transiciones de espín es puramente molecular aunque, en estado sólido, su manifestación depende de las interacciones intermoleculares. Cuanto mayor sean las interacciones intermoleculares mayor serán los efectos cooperativos. La ecuación (Ec. A.1.1) da cuenta de las características más importantes de la cooperatividad al incluir el parámetro de interacción  $G_{\text{int}} = \Gamma n_{HS} (1 - n_{HS})$ , donde  $\Gamma$  refleja la tendencia de las moléculas de un tipo ( $HS$  o  $LS$ ) a rodearse de moléculas con el mismo estado electrónico ( $\Gamma > 0$ ).<sup>9</sup> Cuanto mayor es el efecto cooperativo, más abruptas son las curvas  $n_{HS}$  vs  $T$ , de modo que para un valor crítico del parámetro de interacción  $\Gamma$ , los sistemas presentan histéresis térmica. Sustituyendo en la ecuación (Ec.A.1.4) la expresión de  $G_{\text{int}}$ , obtenemos finalmente:

$$\ln [n_{HS}/(1 - n_{HS})] = -[\Delta H + \Gamma(1 - 2n_{HS})] / RT + \Delta S / R \quad \text{Ec. A.1.10}$$

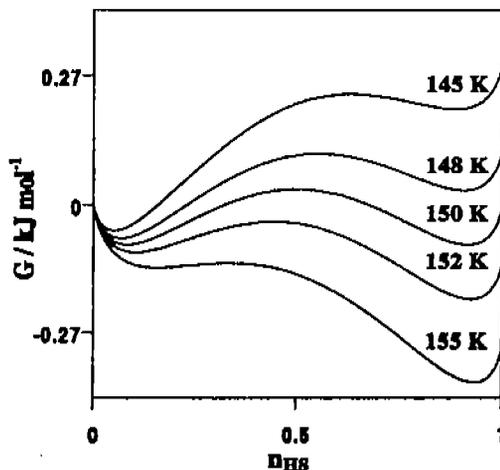


Figura A.1.6. Dependencia con la fracción molar de espín alto ( $n_{HS}$ ) de la energía libre de Gibbs ( $G$ ) a varias temperaturas  $\Delta H = 9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 60 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$  y  $\Gamma = 3.6 \text{ kJ mol}^{-1}$

En la figura A.1.6 se muestran las curvas de  $G$  en función de la fracción molar de alto espín ( $n_{HS}$ ) para varias temperaturas próximas a  $T_{1/2}$ , con  $\Delta H = 9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 60 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$  y  $\Gamma = 3.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . En el intervalo de temperatura considerado (155 – 145 K), cuando  $\Gamma > 2 RT_c$ , la energía libre de Gibbs ( $G$ ) exhibe dos mínimos. Si  $\Gamma < 2 RT_c$ , presenta dos mínimos, uno para los valores de  $n_{HS}$  próximos a cero y otros valores de  $n_{HS}$  próximos a la unidad.

Estos estados mínimos corresponden a las fases  $LS$  y  $HS$  respectivamente. Para  $T < T_c$  el primer mínimo representa un estado estable y el segundo un estado metaestable, la situación inversa ocurre cuando  $T > T_c$   $n_{HS} = 0.5$  los dos mínimos están situados simétricamente con respecto a la fracción molar.

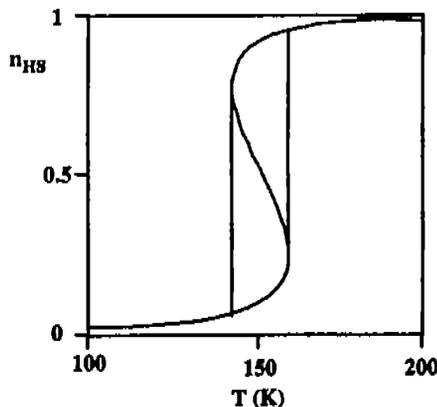


Figura A.1.7. Dependencia con la fracción molar de espín alto ( $n_{HS}$ ) para el caso de las moléculas de transición de espín.

La histéresis térmica se observa cuando se sobrepasa un valor crítico o energía de barrera de  $\Gamma$  es decir, cuando  $\Gamma > 2 RT_c$ . En la figura A.1.7, los puntos calculados entre las dos tangentes verticales no tienen sentido físico. Una estimación razonable de los parámetros termodinámicos se logra cuando las dos líneas paralelas que pasan por los puntos de inflexión,  $T_{1/2} \downarrow$ ,  $T_{1/2} \uparrow$ , de las curvas experimentales, son tangentes a la curva teórica (figura A.1.7). Es importante hacer mención, que este modelo, elaborado por Slichter y Drickamer, no proporciona información alguna sobre la naturaleza del término de *cooperatividad*  $\Gamma$ . Para dar un significado físico microscópico al parámetro de interacción han sido propuestos varios modelos. Uno de ellos es el modelo de interacción elástica y expansión de la red. En esta aproximación la diferencia de volumen entre las moléculas de espín alto y bajo es responsable de las deformaciones elásticas de largo alcance.<sup>16-18</sup>

La existencia de interacciones intermoleculares de largo alcance, responsables de la cooperatividad se manifiesta de forma clara en los estudios de dopaje en estado sólido. En este tipo de experiencias el catión Fe(II) es paulatinamente sustituido por un catión que forma un compuesto isoestructural al de Fe(II). Como ejemplo, se tiene el estudio de la conversión de espín de los compuestos  $[\text{Fe}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{NCS})_2(\text{btr})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{btr} = 4,4'$ -bis1,2,4-triazol, esquema A.G.17) para diferentes valores de  $x$ .<sup>19</sup> A medida que el valor de  $x$  disminuye, la separación entre los centros que transitan es mayor y, en consecuencia, disminuyen los efectos cooperativos haciéndose más estrecho el intervalo de histéresis hasta llegar a desaparecer en un valor de  $x = 0.26$ .

**A.1. Bibliografía**

1. a) J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 378. b) J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 495. c) J.S. Miller, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 601.
2. a) M. Verdaguier, *Polyhedron*, **2001**, *20*, 1115. b) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi
3. S. Decurtins, R. Pellaux, G. Antorrena, F. Palacio, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 841.
4. R.C. Haddon, A. A. Lamola, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1985**, *82*, 1874. b) O. Kahn *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42(10)*, 834.
5. O. Kahn, J.P. Launay, *Chemtronics* **3**, **1988**, 140.
6. a) J. M. Lehn, "Supramoleculuar Chemistry. Concepts and Perspectives" VCH, Weinheim, **1995**. b) G. R. Desiraju, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311.
7. S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1460.
8. H. L. Schäfer, G. Gliemann, "Basic Principles of Ligand Field Theory", Wiley, London, **1972**.
9. C. P. Slichter, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1972**, *56*, 2142.
10. J. Wajnflasz, R. Pick, *J. Phys. IV France*, **1971**, *32*, C1-91.
11. R. Bari, J. Sivardiére, *J. Phys. Rev.*, **1972**, *B5*, 4466.
12. a) A. Bousseksou, H. Constant-Machado, F. Varret, *J. Phys. I. France*, **1995**, *5*, 747.  
b) A. Bousseksou, F. Varret, J. Nasser, *J. Phys. I. France*, **1993**, *3*, 1463. c) G. Lemerrier, A. Bousseksou, S. Seigneuric, F. Varret, J.-P. Tuchaagues, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *226*, 289.
13. R. Zimmermann, E. Köning, *J. Phys. Chem. Solids*, **1997**, *38*, 779.
14. T. Kambara, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4199.
15. M. Sorai, s. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, **1974**, *35*, 555.
16. H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E. W. Müller, P. Gütlich, *J. Chem. Phys.*, **1982**, *68*, 65.
17. N. Willenbacher, H. Spiering, *J. Phys. C*, **1988**, *21*, 1423.
18. N. Willenbacher, H. Spiering, *J. Phys. Condens. Matter.* **1989**, *1*, 10080.
19. J.P. Martin, J. Zarembowitch, A. Ddworkin, J. G. Haasnoot, E. Codjovi, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2617.

A.2. Índices de configuración para compuestos octaédricos<sup>1,15</sup>

Para la asignación del índice de configuración absoluta se deben establecer los números de prioridad que cada sustituyente tiene, con base en las recomendaciones de la IUPAC que se aplican a la nomenclatura de compuestos orgánicos (masa molar del sustituyente, masa molar de los átomos unidos al sustituyente, etc.).

1. Para los sistemas octaédricos se inicia el nombre con las siglas: OC-6-XX
2. XX son dos dígitos que indican la prioridad de dos de los sustituyentes.
3. El primer dígito es el número de prioridad del átomo unido en posición *trans* al átomo unido con prioridad 1. (Éstos dos átomos son los que definen el eje de referencia del octaedro)
4. El segundo dígito es el número de prioridad del átomo unido en posición *trans* al átomo cuyo número de prioridad es el menor, en el plano perpendicular al eje de referencia.

Después, se asigna la prioridad 1 al sustituyente monodentado en los compuestos cuya fórmula general es  $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{X}]^+$ , donde  $\text{X} = \Gamma, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{NCS}^-, \text{NCO}^-$  y  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ . En el caso de que el sustituyente sea  $\text{CN}^-$  se le asigna la prioridad de 5.

El *bztpen* es el ligante pentadentado indicado en la figura 1, donde los números en itálicas indican la prioridad propuesta para los átomos donadores. Para el caso del derivado con  $\text{NC}^-$ , los números de prioridad son una unidad inferior.

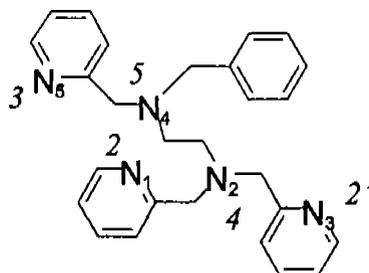


Figura A.2.1.- Estructura del *bztpen*

El primer isómero geométrico que se propone, se presenta a continuación (figura 2):

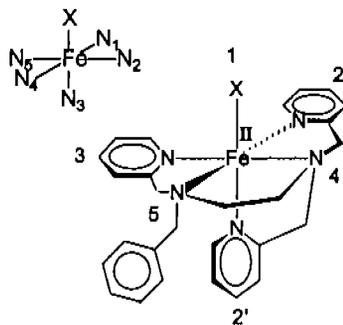


Figura A.2.2. Isómero geométrico número 1

Con base en las reglas indicadas previamente, el nombre que se asigna a este derivado es OC-6-2'5.

El segundo isómero geométrico que se propone, se presenta a continuación (figura 3):

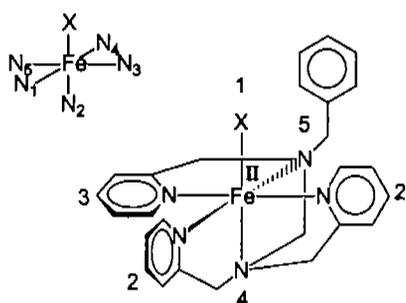


Figura A.2.3. Isómero geométrico número 2

Con base en las reglas indicadas previamente, el nombre que se asigna a este derivado es OC-6-45.

El tercer isómero geométrico que se propone, se presenta a continuación (figura 4):

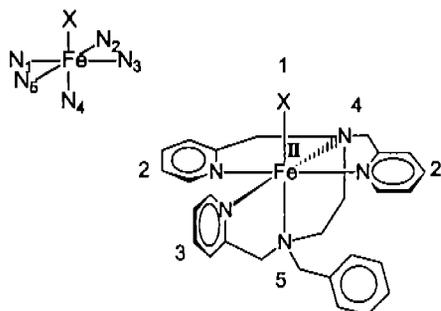


Figura A.2.4. Isómero geométrico número 3

Con base en las reglas indicadas previamente, el nombre que se asigna a este derivado es OC-6-52'.

El cuarto isómero geométrico que se propone, se presenta a continuación (figura 5):

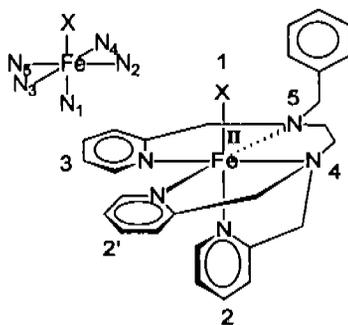
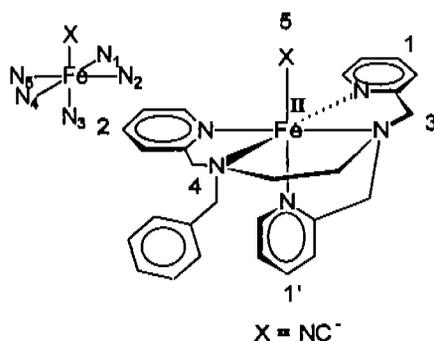


Figura A.2.5. Isómero geométrico número 4

Con base en las reglas indicadas previamente, el nombre que se asigna a este derivado es OC-6-25.

Para el caso del derivado con  $\text{NC}^-$  (figura A.2.5), el orden de los números de prioridad es diferente, en este caso la asignación se indica en la figura 5. Este caso es similar a la geometría que presenta el isómero OC-6-45, pero el cambio en el átomo donador del ligante monodentado (el C del  $\text{NC}^-$ ), obliga a que la prioridad 1 sea para los átomos de nitrógeno de las piridinas unidas al nitrógeno  $\text{N}_2$  del fragmento etilendiamina del *bztpen*.



Con base en las reglas indicadas previamente, el nombre que se asigna a este derivado es OC-6-54. Adicional a los isómeros geométricos que aquí se presentan, existen también isómeros ópticos de cada uno de ellos.

## Solid- and Solution-State Studies of the Novel $\mu$ -Dicyanamide-Bridged Dinuclear Spin-Crossover System $\{[\text{Fe}(\text{bztpen})]_2[\mu\text{-N}(\text{CN})_2]\}(\text{PF}_6)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}^{**}$

Norma Ortega-Villar,<sup>[a, d]</sup> Amber L. Thompson,<sup>[b]</sup> M. Carmen Muñoz,<sup>[c]</sup>  
 Víctor M. Ugalde-Saldívar,<sup>[d]</sup> Andrés E. Goeta,<sup>[b]</sup> Rafael Moreno-Esparza,<sup>\*, [d]</sup> and  
 José A. Real<sup>\*, [a]</sup>

**Abstract:** The mononuclear diamagnetic compound  $[\text{Fe}(\text{bztpen})[\text{N}(\text{CN})_2]](\text{PF}_6)\text{CH}_3\text{OH}$  (**1**) (bztpen = *N*-benzyl-*N,N,N'*-tris(2-pyridylmethyl)ethylenediamine) has been synthesized and its crystal structure studied. Complex **1** can be considered to be the formal precursor of two new dinuclear, dicyanamide-bridged iron(II) complexes with the generic formula  $\{[\text{Fe}(\text{bztpen})]_2[\mu\text{-N}(\text{CN})_2]\}(\text{PF}_6)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1$  (**2**) or 0 (**3**)), which have been characterized in the solid state and in solution. In all three complexes, the iron atoms have a distorted  $[\text{FeN}_6]$  octahedral coordination defined by a bztpen ligand and a terminal (**1**) or a bridging dicyanamide ligand (**2** and **3**). In the solid state, **2** and **3** can be considered to be molecu-

lar isomers that differ by the relative position of the phenyl ring of the two  $\{[\text{Fe}(\text{bztpen})[\text{N}(\text{CN})_2]]^+\}$  halves (*cis* and *trans*, respectively). Depending on the texture of the sample, **2** exhibits paramagnetic behavior or displays a very incomplete spin transition at atmospheric pressure. Complex **3** undergoes a gradual two-step spin transition with no observed hysteresis in the solid state. Both steps are approximately 100 K wide, centered at  $\approx 200$  K and  $\approx 350$  K, with a plateau of approximately 80 K separating the transitions.

**Keywords:** dinuclear compounds · iron complexes · spin crossover · X-ray diffraction

The crystal structure of **3** has been determined in steps of approximately 50 K between 400 K and 90 K, which provides a fascinating insight into the structural behavior of the complex and the nature of the spin transition. Order–disorder transitions occur in the dicyanamide bridge and the  $\text{PF}_6^-$  ions simultaneously, with the spin-crossover behavior suggesting that these transitions may trigger the two-step character. In solution, **2** and **3** display very similar continuous spin conversions. Electrochemical studies of **2** and **3** show that the voltammograms are typical of dimeric systems with electronic coupling of the metals through the dicyanamide ligand.

### Introduction

In recent years, considerable effort has been focused on the synthesis of molecular materials exhibiting physical properties that may be switched in a controlled manner because they are potentially good candidates for signal generation and processing. This is particularly true within the realm of spin crossover (SCO) and related cooperative phenomena, where interesting examples of thermal, pressure, light and magnetic-field switching between two states have been provided.<sup>[1]</sup> In addition, it was realized long ago that the possible coexistence of SCO and magnetic coupling in polynuclear compounds could be exploited to modulate a magnetic signal.<sup>[2]</sup> It was foreseen that the nature of intramolecular ferromagnetic or antiferromagnetic coupling in such systems could be modified to switch the spin state of the SCO units. Nowadays, only a few examples can be found showing this phenomenology in which magnetic exchange and SCO coexist in the same material.<sup>[3]</sup> The interplay between intramolecular antiferromagnetic interactions and SCO has been ex-

[a] N. Ortega-Villar, Prof. Dr. J. A. Real

Institut de Ciència Molecular/Departament de Química Inorgànica  
 Universitat de València  
 Doctor Moliner 50, 46100 Burjassot (Spain)  
 Fax: (+34) 963-544-859  
 E-mail: jose.a.real@uv.es

[b] Dr. A. L. Thompson, Dr. A. E. Goeta

Department of Chemistry, University of Durham  
 South Road, Durham DH1 3 LE (UK)

[c] Prof. Dr. M. C. Muñoz

Departament de Física Aplicada, Universitat Politècnica de València  
 Camino de Vera s/n, 46071, Valencia (Spain)

[d] N. Ortega-Villar, Prof. Dr. V. M. Ugalde-Saldívar,

Prof. Dr. R. Moreno-Esparza  
 Facultad de Química (UNAM)  
 Edificio B. Av. Universidad 3000. Coyoacán, Mexico D.F. 04510  
 (México)  
 Fax: (+52) 555-616-2010  
 E-mail: moresp@servidor.unam.mx

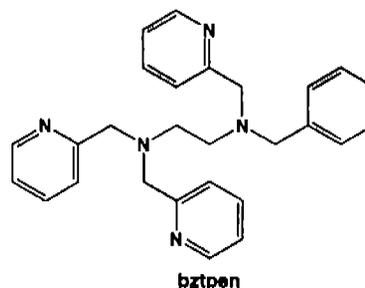
\*\* bztpen = *N*-benzyl-*N,N,N'*-tris(2-pyridylmethyl)ethylenediamine.

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.chemurj.org/> or from the author.

hibited in some  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{NCX})_2]_2(\mu\text{-bpym})$  compounds, notably those with  $\text{L} = \text{bpm}$ ,  $\text{X} = \text{S}$  or  $\text{Se}$  ( $[\text{bpm}, \text{S}]$  and  $[\text{bpm}, \text{Se}]$ ) and  $\text{L} = 2,2'$ -bithiazoline ( $\text{bt}$ ),  $\text{X} = \text{S}$  ( $[\text{bt}, \text{S}]$ ). Studies have been carried out by perturbing the system by changing the temperature and/or pressure and with light irradiation (LIESST effect). These experiments have made it possible to identify the occurrence of different kinds of spin-pair states in these compounds, namely LS–LS, LS–HS, and HS–HS in which, for instance, LS–HS indicates that, in a dinuclear unit, one iron(II) atom is low-spin (LS), while the other is high-spin (HS). A singular feature in these compounds is the occurrence of a plateau between two separate spin transitions that each involve  $\approx 50\%$  of the iron ions. This plateau has been associated with the existence of the mixed spin state LS–HS. Unfortunately, standard single-crystal X-ray studies carried out on compound  $[\text{bt}, \text{S}]$  in the middle of the plateau have not enabled the observation of the predicted symmetry change in crystals that involve the transformations  $\text{HS–HS} \rightleftharpoons \text{LS–HS}$  and  $\text{LS–LS} \rightleftharpoons \text{LS–HS}$ .<sup>[3h,i]</sup> However, this hypothesis has found new support in the novel dinuclear compound  $[\text{Fe}(\text{phdia})(\text{NCS})_2]_2(\mu\text{-phdia})$ .<sup>[4]</sup> Recent contributions from Brooker, Murray, and Kaizaki and co-workers have reported new iron(II) dinuclear SCO compounds that have added new interesting results in this field,<sup>[5–7]</sup> further details of which are given later. It is also worth mentioning that two-step transitions are not a singularity associated exclusively with the dinuclear nature of the system as there are a few well-characterized mononuclear and polymeric compounds exhibiting two-step SCO. In this respect, long-range ordering interactions inducing spontaneous symmetry breaking and formation of an intermediate phase in which HS and LS molecules coexist at a 1:1 ratio has been observed for  $[\text{Fe}(\text{pic})_3]_2\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ <sup>[8]</sup> (where  $\text{pic} = 2$ -picolyamine). Furthermore, this behavior is also observed in  $[\text{Fe}(\text{btzb})_3](\text{PF}_6)_2$ , where  $\text{btzb} = \text{tris}(1,4\text{-bis}(\text{tetrazol-1-yl})\text{-butane-}N4, N4')$ .<sup>[6b]</sup> Similarly, the occurrence of infinite chains of alternate  $\cdots\text{LS–HS–LS}\cdots$  states has been observed in the plateau displayed by the three-dimensional polymer  $[\text{Fe}(\text{pmd})[\text{Ag}(\text{CN})_2][\text{Ag}_2(\text{CN})_2]]$ ,<sup>[9a]</sup> and the presence of interlayer elastic interactions in the 2D polymer  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{\text{Me}})]_2[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Me}})]_2\text{X}$  (where  $\text{L}^{\text{Me}} = \text{tris}[2\text{-}[(2\text{-methylimidazol-4-yl})\text{-methylidene}]\text{amino}]\text{ethylamine}$  and  $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , and  $\text{AsF}_6^-$ ) has been shown to produce a HS–LS state in the plateau.<sup>[6b]</sup>

Currently, the study of new dinuclear SCO compounds represents a challenge, not only with regard to the fundamental and synthetic aspects, but also because they represent the first step in the search for new functional polynuclear nanomaterials, an almost unexplored area of research in molecular chemistry. In this regard, the synthesis and characterization of the first tetranuclear iron(II) SCO compound has recently been reported.<sup>[10]</sup> In our pursuit of new polynuclear SCO compounds, we have explored an alternative synthetic approach based on the use of  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{X})]^{n+}$  moieties, where  $\text{L}$  is a pentadentate ligand and  $\text{X}$  is a labile solvent molecule or an anionic ligand susceptible to being substituted by a suitable bridge—which is dicyanamide in the

complexes discussed in this paper. Toftlund, McKenzie, and co-workers adopted this strategy in similar pentadentate compounds from a bioinorganic perspective (see ref. [19]). Herein we report the synthesis, crystal structure, and magnetic characterization in the solid state of the LS precursor  $[\text{Fe}(\text{bztpen})[\text{N}(\text{CN})_2]](\text{PF}_6) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**1**) ( $\text{bztpen} = N$ -benzyl- $N,N,N'$ -tris(2-pyridylmethyl)ethylenediamine) and the related dinuclear system  $[\text{Fe}(\text{bztpen})_2[\text{N}(\text{CN})_2]](\text{PF}_6)_3 \cdot n\text{S}$  ( $\text{S} = \text{solvent}$ ), which represents the first example of a  $\mu$ -bridged dicyanamide dinuclear SCO complex. This



compound undergoes a two-step spin transition whereas the occurrence and nature of the SCO in the corresponding monohydrate (**2**, which can be considered to be a coordination isomer of **3**), depends on the texture and history of the sample. Electrochemical, UV/Vis, and NMR (Evans method) studies have been also carried out in solution. The SCO behaviors have been analyzed within the framework of regular solution theory.<sup>[11]</sup>

## Results

**Solid-state magnetic properties:** Compound **1** was found to be diamagnetic in the 400–4.2 K temperature region, indicating that the iron atom is in the LS ground state. Figure 1 shows the thermal dependence of the  $\chi_M T$  product for **2** and **3** as a function of temperature, where  $\chi_M$  is the molar magnetic susceptibility and  $T$  is the temperature. At 350 K,  $\chi_M T$  is  $\approx 6.7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  for a sample of **2** (see Figure 1a, curve (1)) consisting of small single crystals (10.88 mg). This value is within the range of expected values for a complex consisting of two iron(II) ions in the HS state with a significant orbital contribution.  $\chi_M T$  initially remains constant as the temperature is lowered, and below 50 K, it starts to decrease steeply to  $3.17 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  at 4.2 K. This behavior may be attributed to the occurrence of zero-field splitting of the  $S = 2$  ground state and/or a very weak intramolecular antiferromagnetic interaction mediated by the  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$  bridge between the iron atoms. Precipitated microcrystalline samples behave similarly to the single crystals; however, in general, the former undergoes a very incomplete and relatively steep spin transition at  $T_c \approx 170 \text{ K}$  involving less than 20% of the iron atoms on warming from 4 K. The extent of the transition depends on the history of the sample. For example, after two cooling–warming cycles, the conversion de-

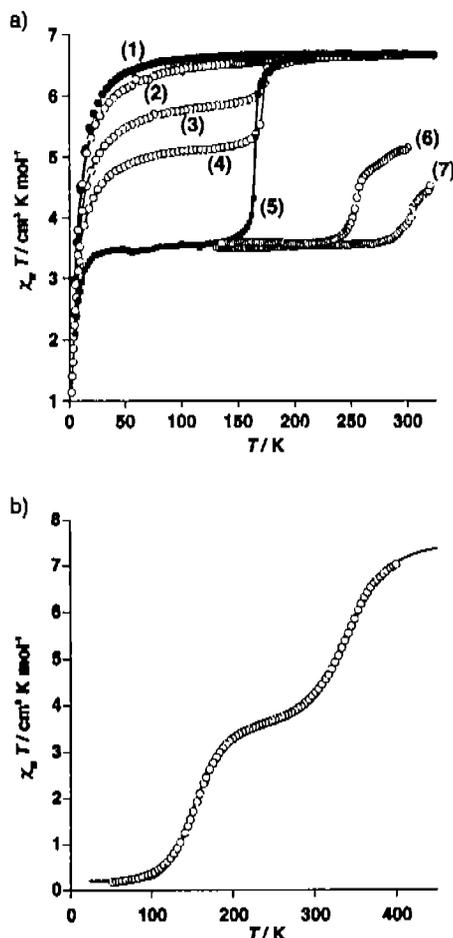
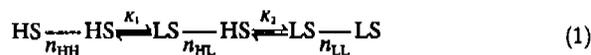


Figure 1. Magnetic properties in the solid state. a)  $\chi_M T$  versus  $T$  plots for compound 2: (1) single crystals; (2–4) precipitated sample after annealing; (5–7) measurements of the single crystals in the high-pressure cell at 1 bar, 3.2 kbar, and 6.4 kbar, respectively. b)  $\chi_M T$  versus  $T$  plots for compound 3, the solid line represents the best fits between calculated and experimental data.

creases from  $\approx 20\%$  to 10% or even vanishes (Figure 1a, curves (4), (3), and (2), respectively), which is probably attributable to damage to the crystals. Interestingly, when freshly prepared single crystals (5.46 mg) are measured in a high-pressure cell at 1 bar, they display a cooperative transition, without hysteresis, involving 50% of the iron atoms at  $T_c = 165$  K (Figure 1a, curve (5)). This could be the result of two combined effects: 1) a very small hydrostatic pressure generated by the silicone oil used for transmitting pressure in the cell, and 2) the fact that the sample is wetted by the oil. As the pressure is increased,  $T_c$  increases and the amount of HS species present at 300 K decreases (Figure 1a,

curves (5)–(7)). At 6.4 kbar, compound 2 has essentially 50% of the iron(n) atoms in the LS state, at 300 K.

For compound 3 (Figure 1b, white circles),  $\chi_M T = 7.0$  cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> at 400 K, indicating that this complex is essentially in the HS state. However, as the temperature is lowered,  $\chi_M T$  decreases continuously reaching a plateau in the temperature region  $\approx 285$ –208 K. The average value of the plateau is  $\chi_M T \approx 3.65$  cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> at 250 K. Below 210 K,  $\chi_M T$  decreases again in a second step, and  $\chi_M T = 0.21$  cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> at 50 K. This behavior indicates the occurrence of an almost complete two-step  $S = 2 \rightleftharpoons S = 0$  spin conversion in the dinuclear species involving  $\approx 50\%$  of iron(n) atoms in each step (HS molar fraction  $\gamma_{HS} = 0.5$ ). The characteristic temperature, at which the HS molar fraction of each step is  $\gamma_{HS} = 0.5$  ( $i = 1, 2$ ), is  $T_{c1} = 342.4$  K, and  $T_{c2} = 156.8$  K for the first and second steps, respectively. Owing to the lack of cooperativity, these conversions can be considered as two consecutive spin equilibria supposedly taking place between the species HS–HS, LS–HS, and LS–LS according to Equation (1), where  $n_{HH}$ ,  $n_{HL}$ , and  $n_{LL}$  are the number of moles of the species HS–HS, HS–LS, and LS–LS, respectively.



The equilibrium constants are  $K_1 = n_{HL}/n_{HH}$  and  $K_2 = n_{LL}/n_{HL}$ . The  $\chi_M T$  product can be expressed by Equation (2), where  $n_T = n_{HH} + n_{HL} + n_{LL}$  and  $(\chi_M T)_{HH}$  and  $(\chi_M T)_{LH}$  correspond to the  $\chi_M T$  value associated to 100% of HS–HS and LS–HS species, respectively.

$$\chi_M T = \frac{n_{HH}}{n_T} (\chi_M T)_{HH} + \frac{n_{LH}}{n_T} (\chi_M T)_{LH} \quad (2)$$

The introduction of the equilibrium constants into Equation (2) gives Equation (3).

$$\chi_M T = \frac{K_1 K_2 (\chi_M T)_{HH} + K_2 (\chi_M T)_{LH}}{1 + K_1 K_2 + K_2} \quad (3)$$

Inclusion of the thermal dependence of the equilibrium constants gives Equation (4).

$$K_i(T) = \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT} + \frac{\Delta S_i}{R}\right) = \exp\left[\frac{\Delta S_i}{R} \left(1 - \frac{T_d}{T}\right)\right] \quad (4)$$

Consequently, Equation (3) can be rewritten as a function of the characteristic  $T_d$  temperature and  $\Delta S_i$  to give Equation (5), where the term  $(\chi_M T)_R$  has been added to account for residual paramagnetism at low temperature and  $(\chi_M T)_{HL}$  is considered to be equal to  $(\chi_M T)_{HH}/2$ .

$$\chi_M T = \frac{(\chi_M T)_{HH} \cdot \exp\left[\frac{\Delta S_1}{R} \left(1 - \frac{T_{d1}}{T}\right)\right] \cdot \exp\left[\frac{\Delta S_2}{R} \left(1 - \frac{T_{d2}}{T}\right)\right] + (\chi_M T)_{LH} \cdot \exp\left[\frac{\Delta S_2}{R} \left(1 - \frac{T_{d2}}{T}\right)\right]}{1 + \exp\left[\frac{\Delta S_1}{R} \left(1 - \frac{T_{d1}}{T}\right)\right] \cdot \exp\left[\frac{\Delta S_2}{R} \left(1 - \frac{T_{d2}}{T}\right)\right] + \exp\left[\frac{\Delta S_2}{R} \left(1 - \frac{T_{d2}}{T}\right)\right]} + (\chi_M T)_R \quad (5)$$

The best least-squares fit of Equation (5) is in excellent agreement with the experimental measurements (see Figure 1b, solid line). The parameters obtained from the fit are  $\Delta S_1 = 114 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_2 = 63.4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $(\chi_M T)_{\text{HH}} = 7.26 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , and  $(\chi_M T)_{\text{R}} = 0.21 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . For  $T_{\text{cl}} = \Delta H_i / \Delta S_i$ , the values for the enthalpy variations are  $\Delta H_1 = 39 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $\Delta H_2 = 9.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . However, the thermodynamic parameters deduced for the first step actually correspond to the total transformation of the HS-HS species to the LS-LS species. Consequently, the correct parameters for the HS-HS  $\rightarrow$  LS-HS transformation are in fact  $\Delta S'_1 = \Delta S_1/2 = 57 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  and  $\Delta H'_1 = \Delta H_1/2 = 19.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . These thermodynamic parameters agree quite well with what is expected for an almost complete  $S = 2 \rightleftharpoons S = 0$  spin conversion.

**Crystal and molecular structure of 1:** The molecular structure of **1** is displayed in Figure 2 together with the atom numbering scheme. Complex **1** crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$ . The iron atom is in a distorted octahedral  $[\text{FeN}_6]$  environment, whereby five of the nitrogen atoms belong to the pentadentate bztpen ligand and the remaining position is occupied by the dicyanamide anion, which acts as a monodentate ligand. A disordered  $\text{PF}_6^-$  group balances the charge of the  $[\text{Fe}(\text{bztpen})[\text{N}(\text{CN})_2]]^+$  species and there is one additional methanol solvent molecule in the asymmetric unit. The bztpen ligand is wrapped around the iron atom defining a distorted square pyramid with the nitrogen atom N(5) lying on the axial apex. The N(5) atom is in the center of a tripod whose arms are defined by two picolyamine-like moieties (N(5)-C(16)-C(15)-N(1) and N(5)-C(26)-C(25)-N(2)) and one ethylenediamine-like moiety (N(5)-C(51)-C(52)-N(4)). These arms are anchored to the iron atom by the N(1), N(2), and N(4) atoms. The Fe-N bond lengths average  $2.0 \text{ \AA}$  (Fe(1)-N(1) =  $1.975(3)$ , Fe(1)-N(2) =  $1.963(3)$ , and Fe(1)-N(4) =  $2.086(3) \text{ \AA}$ ), with a similar bond length to N(5) ( $2.002(3) \text{ \AA}$ ). The fifth nitrogen atom of the square pyramid, N(3), belongs to a picolyamine-like fragment attached to the N(4) atom of the ethylene diamine-like moiety and the Fe(1)-N(3) bond length is  $1.995(3) \text{ \AA}$ . The octahedron is completed by the N(6) atom belonging to the dicyanamide ligand (Fe(1)-N(6) =  $1.955(4) \text{ \AA}$ ), which is in a *trans* conformation with respect to N(5). These structural data indicate that the Fe atom is in the low-spin state at room temperature, in accordance with the magnetic measurements. The arrangement of the angles around the iron atom clearly

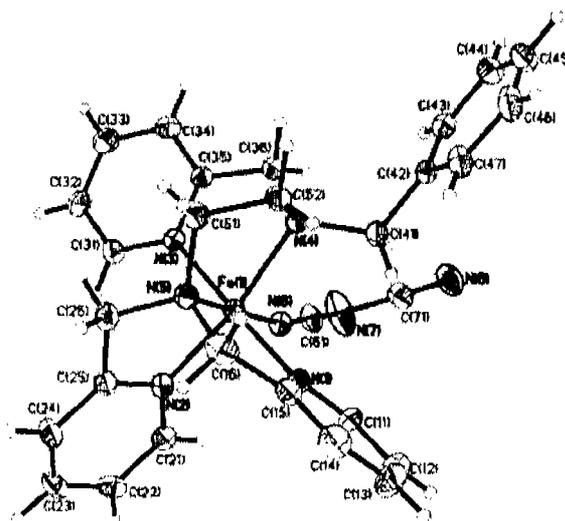


Figure 2. Molecular structure of compound **1** (displacement ellipsoids are shown at the 25% probability level for clarity).

shows distortion from the expected  $90^\circ$  and  $180^\circ$  for a regular octahedron. This is imposed by the geometrical constraints created by the structure of the ligand. In addition, the dicyanamide  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$  ion is bent (as would be expected, C(61)-N(7)-C(71) =  $120.6(4)^\circ$ ) and while each N-C-N half has a different angle, they are almost linear (N(6)-C(61)-N(7) =  $174.8(5)$  and N(8)-C(71)-N(7) =  $172.9(6)^\circ$ ).

No significant hydrogen bonding and/or  $\pi$  stacking is observed in the crystal, and cohesion appears to arise from the electrostatic interaction between  $[\text{Fe}(\text{bztpen})[\text{N}(\text{CN})_2]]^+$  ions and  $\text{PF}_6^-$  ions. Relevant crystal data for **1** are presented in Table 1, selected bond lengths and angles are presented in Table 2.

Table 1. Crystallographic data for **1**, **2**, and **3**.

	1	2	3
formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{Fe}_1\text{N}_8\text{O}_1\text{P}_1$	$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{Fe}_1\text{N}_{6.5}\text{O}_{0.5}\text{P}_{1.5}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{F}_{18}\text{Fe}_2\text{N}_{12}\text{P}_3$
$M_w$	722.46	738.89	1459.76
space group	$P\bar{1}$ (2)	$C2/c$ (15)	$P\bar{1}$ (2)
$a$ [Å]	9.4229(3)	19.0640(4)	9.4161(7)
$b$ [Å]	11.4330(4)	19.4420(6)	16.4923(13)
$c$ [Å]	16.5440(8)	18.5770(4)	20.6515(15)
$\alpha$ [°]	81.312(2)	90	104.691(2)
$\beta$ [°]	81.908(2)	104.0320(19)	90.747(2)
$\gamma$ [°]	66.604(2)	90	97.624(2)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1610.43(11)	6680.0(3)	3071.1(4)
$Z$	2	8	2
$T$ [K]	293(2)	293(2)	290(2)
$\lambda$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.592	0.605	0.656
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.490	1.469	1.579
$R1$ <sup>[a]</sup>	0.0715	0.0699	0.0694
$wR2$	0.1436	0.1876	0.1181

[a]  $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ;  $wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2] / \sum [w(F_o^2)]^{1/2}$ ;  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP]$  where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$  ( $m = 0.0806$  (1), 0.1470 (2), and 0.0526 (3);  $n = 0.0000$  (1), 1.1304 (2), and 0.0000 (3)).

Table 2. Selected bond lengths [Å] and angles [°] for 1 and 2.

	1	2
Fe–N(1)	1.975(3)	2.188(4)
Fe–N(2)	1.963(3)	2.148(4)
Fe–N(3)	1.995(3)	2.271(4)
Fe–N(4)	2.086(3)	2.224(4)
Fe–N(5)	2.002(3)	2.241(4)
Fe–N(6)	1.955(4)	2.065(4)
N(6)–C(61)	1.143(5)	1.130(7)
C(61)–N(7)	1.318(6)	1.292(7)
N(7)–C(71)	1.313(6)	
C(71)–N(8)	1.118(5)	
N(1)–Fe–N(2)	88.54(13)	100.06(15)
N(1)–Fe–N(3)	177.40(13)	172.63(15)
N(1)–Fe–N(4)	94.62(13)	98.24(15)
N(1)–Fe–N(5)	84.90(14)	76.28(15)
N(1)–Fe–N(6)	93.35(14)	92.33(18)
N(2)–Fe–N(3)	93.64(13)	85.33(14)
N(2)–Fe–N(4)	167.01(13)	145.44(14)
N(2)–Fe–N(5)	81.85(13)	75.07(15)
N(2)–Fe–N(6)	99.45(14)	102.96(17)
N(3)–Fe–N(4)	82.94(13)	74.61(14)
N(3)–Fe–N(5)	94.00(14)	100.49(14)
N(3)–Fe–N(6)	87.69(14)	91.34(17)
N(4)–Fe–N(5)	85.87(12)	81.18(14)
N(4)–Fe–N(6)	92.95(13)	105.31(16)
N(5)–Fe–N(6)	177.81(14)	167.74(16)
C(61)–N(6)–Fe	166.0(3)	166.3(5)
N(6)–C(61)–N(7)	174.8(5)	168.7(6)
C(71)–N(7)–C(61)	120.6(4)	
N(8)–C(71)–N(7)	172.9(6)	

**Crystal and molecular structure of 2:** Figure 3 shows the crystal structure of 2 together with the atom numbering scheme. Complex 2 crystallizes in the monoclinic space group  $C2/c$ . The compound is made up of a dinuclear cation-

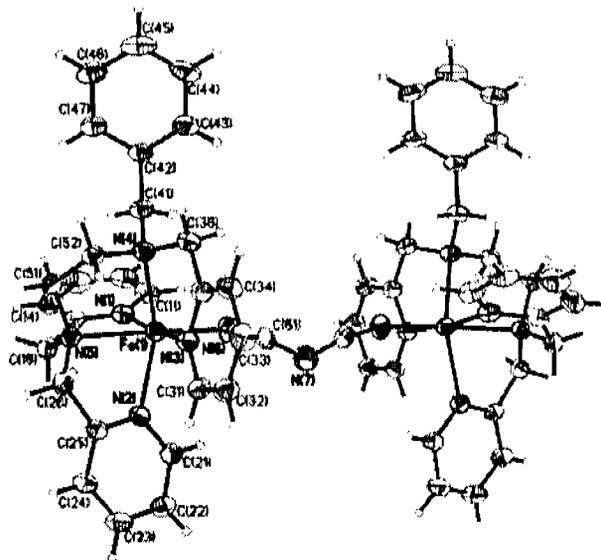


Figure 3. Molecular structure of compound 2 (displacement ellipsoids are shown at 25% probability level for clarity).

ic species  $\{[(\text{Fe}(\text{bztppen}))_2[\text{N}(\text{CN})_2]]^{3+}$  and three hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ) anions together with one water molecule per formula unit. The cationic unit is made up of two identical  $[\text{Fe}(\text{bztppen})]^{2+}$  fragments, bridged by one  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$  ion. A twofold axis passing through the central nitrogen atom of the dicyanamide bridge N(7) relates the two halves of the dinuclear complex. The bztppen ligand surrounds the iron atom with Fe–N bond lengths  $\text{Fe}(1)\text{--N}(1\text{--to-}5) = 2.188(4), 2.148(4), 2.271(4), 2.224(4),$  and  $2.241(4)$  Å, respectively, which are much longer than the Fe–N bond length to the dicyanamide unit  $\text{Fe}(1)\text{--N}(6) = 2.065(4)$  Å. The iron atom is in a severely distorted octahedral  $[\text{FeN}_6]$  environment. The bond lengths and angles of the  $[\text{FeN}_6]$  core differ considerably with respect to those of 1. The bond lengths, much longer in 2, are consistent with the HS state observed from the magnetic data. As in 1, the geometrical constraints created by the structure of the bztppen ligand impose a departure from the octahedral arrangement of the Fe atom and the expected  $90^\circ$  and  $180^\circ$  for a regular octahedral system. In this respect, it is worthwhile noting that the absolute average difference of the bond angles from the regular octahedron is much bigger for 2 ( $9.96^\circ$ ) than for 1 ( $4.30^\circ$ ). In particular, the angles  $\text{N}(2)\text{--Fe}(1)\text{--N}(1)$ ,  $\text{N}(5)\text{--Fe}(1)\text{--N}(6)$ ,  $\text{N}(1)\text{--Fe}(1)\text{--N}(5)$ ,  $\text{N}(3)\text{--Fe}(1)\text{--N}(5)$ ,  $\text{N}(6)\text{--Fe}(1)\text{--N}(4)$ ,  $\text{N}(2)\text{--Fe}(1)\text{--N}(4)$ , and  $\text{N}(3)\text{--Fe}(1)\text{--N}(4)$  differ by  $10.7^\circ, 12.08^\circ, 13.57^\circ, 10.41^\circ, 15.26^\circ, 34.68^\circ,$  and  $15.4^\circ$ , respectively, (compared to  $1.46^\circ, 2.19^\circ, 5.10^\circ, 4.00^\circ, 2.95^\circ, 12.99^\circ,$  and  $7.06^\circ$  for the same angles in 1), from what is expected for a regular octahedron. The average trigonal distortion angle,  $\phi_i^{[12]}$  is  $3.9^\circ$  and  $11.1^\circ$  for 1 and 2, respectively. These results are consistent with the different spin states observed for the two compounds because the low-spin complexes are generally more regular than their high-spin counterparts. As in 1, the  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$  group is angular and nonlinear ( $\text{C}(61)\text{--N}(7)\text{--C}(61)' = 130.9(7)^\circ$  and  $\text{N}(6)\text{--C}(61)\text{--N}(7) = 168.3(5)^\circ$ ). Relevant crystal data and selected bond lengths and angles for 2 are presented in Table 1, and Table 2, respectively.

**Crystal and molecular structure of 3:** The crystal structure of 3 has been studied at seven selected temperatures with intervals of approximately 50 K (400 K, 350 K, 290 K, 250 K, 200 K, 150 K, and 90 K). The crystal structure of 3 remains in the triclinic space group  $P\bar{1}$  throughout the temperature range studied. There are two half molecules in the asymmetric unit, both of which occupy a position such that an inversion center in the middle of the dicyanamide bridge generates the other half of the molecule. Figure 4 displays the molecular structure of one of the dinuclear units together with the atom numbering scheme, which is consistent for both dinuclear species. Viewed down the  $c$  axis, the molecules sit at approximately  $90^\circ$  to each other and can be seen to cross at the dicyanamide bridges, which are disordered (Figure 5). Directly between the center of the disordered bridges lies one of the three crystallographically inequivalent  $\text{PF}_6^-$  ions, namely that which is defined by P(3). The other two  $\text{PF}_6^-$  groups, defined by P(1) and P(2), lie in the cavities formed by the criss-crossing of the two bulky molecules.

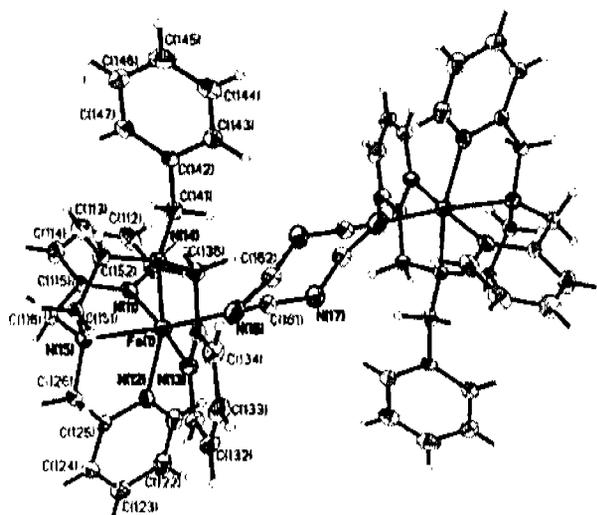


Figure 4. Molecular structure of compound **3** at 290 K (displacement ellipsoids are shown at 25% probability level for clarity). The second crystallographically inequivalent half molecule is numbered so that the first numerical digit of the atom label changes from 1 to 2 (thus N(11) becomes N(21) and C(111) becomes C(211)).

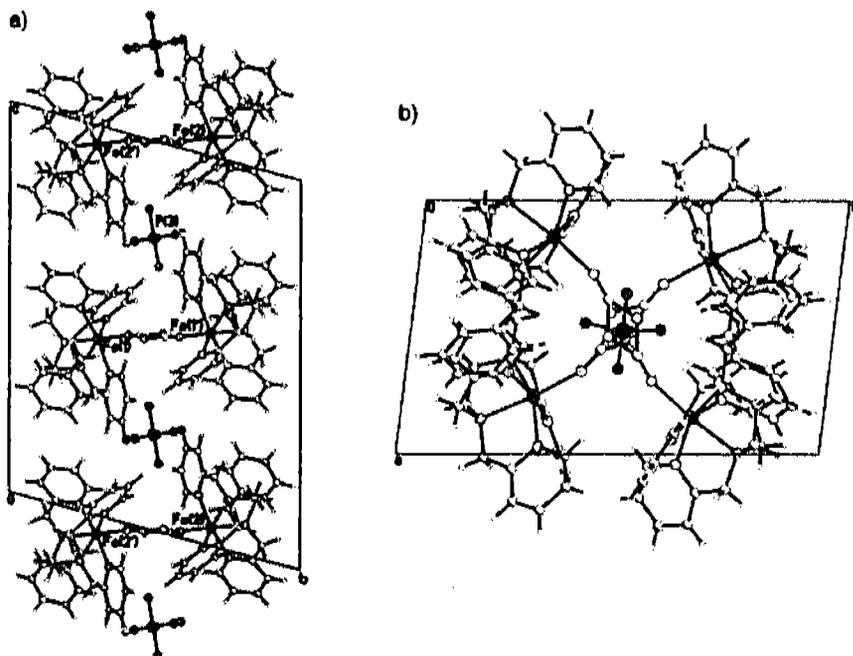


Figure 5. a) Side and b) top perspectives of the molecular packing of **3** at 400 K.

The molecular structure of **3** may be described in the same way as **2**. The iron atoms are in a distorted octahedral environment and the Fe–N bond lengths to the bztpen ligand are much longer than those to the dicyanamide bridges (Fe(1)–N(16), Fe(2)–N(26), see Table 3). The mean

Fe–N bond lengths and the octahedral volumes (calculated with IVTON<sup>[13]</sup> and included in Table 3), clearly indicate that both iron centers are essentially in the high-spin state at 400 K. A comparison of the coordination core [FeN<sub>6</sub>] for **1–3** demonstrates that the average Fe–N bond lengths for **3** are smaller than those seen in **2**. The average trigonal distortion angle,  $\Phi^{[12]}$  is 5.5° and 5.8° at 400 K for Fe(1) and Fe(2), respectively; values that are also between those observed for **1** and **2**, indicating an intermediate distortion of the octahedra in **3**. The same conclusion can be drawn, for instance, from the angles N(12)–Fe(1)–N(11), N(15)–Fe(1)–N(16), N(11)–Fe(1)–N(15), N(13)–Fe(1)–N(15), N(16)–Fe(1)–N(14), N(12)–Fe(1)–N(14), N(13)–Fe(1)–N(14), which differ by 1.19°, 5.59°, 9.7°, 0.88°, 6.01°, 23.59°, and 11° respectively, from what would be expected for a regular octahedron. These differences are smaller than those observed in **2**.

On cooling to 350 K and 290 K, there is clearly a contraction of the FeN<sub>6</sub> octahedra that is typical of the type usually seen in SCO compounds. In addition, the color of the crystal has changed from pale yellow to red. The average Fe–N bond lengths and octahedral volumes at 250 K, are slightly smaller than half way between those expected for high- and low-spin iron(II) centers ( $\Delta[\text{Fe–N}_{av}] = 0.070 \text{ \AA}$  and  $\Delta V[\text{FeN}_6]_{av} = 1.09 \text{ \AA}^3$ ). On cooling to 90 K, the contraction of

the coordination polyhedra continues ( $\Delta[\text{Fe–N}_{av}] = 0.071 \text{ \AA}$ , and  $\Delta V[\text{FeN}_6]_{av} = 1.09 \text{ \AA}^3$ ) and the crystal becomes still darker in color. The total [Fe–N<sub>av</sub>] change between 400 K and 90 K is equal to 0.142 Å and 0.139 Å for Fe(1) and Fe(2), respectively, and is  $\approx 0.06 \text{ \AA}$  smaller than that usually observed for a complete iron(II) SCO;<sup>[14]</sup> a fact that may be related to the more rigid nature of the pentadentate bztpen ligand. However, the partial [Fe–N<sub>av</sub>] variations observed for each transition, step 1 (400–250 K) and step 2 (250–90 K), are very similar, which suggests a similar extent of spin conversion in each step. Particularly sensitive to the spin state and to the occurrence of two steps is the angle N(12)–Fe(1)–N(14) and the homologous N(22)–Fe(2)–N(24) (Table 4), which increase by 10.51° for site 1 and 11.52° for site 2, in accordance

with the increased regularity on changing from the HS state (400 K) to the LS state (90 K). The average trigonal distortion angle is very similar for Fe(1) and Fe(2). It has a value between those observed for **1** and **2**. This angle is also sensitive to the spin conversion and decreases as the LS state is

Table 3. Fe–N bond lengths [Å] and octahedral volumes [Å<sup>3</sup>] for 3.

	400 K	350 K	290 K	250 K	200 K	150 K	90 K
Fe(1)–N(11)	2.143(6)	2.127(5)	2.073(4)	2.058(5)	2.052(5)	2.008(5)	1.985(4)
Fe(1)–N(12)	2.104(6)	2.112(5)	2.062(5)	2.047(5)	2.033(5)	1.992(5)	1.966(4)
Fe(1)–N(13)	2.173(6)	2.153(5)	2.092(4)	2.085(5)	2.074(5)	2.028(4)	1.966(4)
Fe(1)–N(14)	2.263(10)	2.203(5)	2.156(4)	2.143(5)	2.140(5)	2.105(5)	2.082(4)
Fe(1)–N(15)	2.152(10)	2.169(5)	2.124(4)	2.116(4)	2.102(4)	2.049(4)	2.014(4)
Fe(1)–N(16)	2.071(14)	2.067(6)	2.032(6)	2.017(7)	2.007(7)	1.992(6)	1.986(4)
average	2.146(28)	2.134(13)	2.086(12)	2.073(10)	2.064(12)	2.027(13)	2.004(15)
O <sub>h</sub> volume	12.84(6)	12.67(5)	11.89(5)	11.69(4)	11.63(4)	10.97(4)	10.61(4)
Fe(2)–N(11)	2.141(7)	2.120(5)	2.060(5)	2.049(5)	2.048(5)	1.996(4)	1.978(4)
Fe(2)–N(12)	2.101(7)	2.088(5)	2.053(4)	2.043(5)	2.034(5)	1.998(4)	1.958(4)
Fe(2)–N(13)	2.167(7)	2.154(5)	2.097(4)	2.086(5)	2.072(5)	2.019(4)	1.999(4)
Fe(2)–N(14)	2.222(10)	2.212(5)	2.162(4)	2.153(5)	2.149(4)	2.097(4)	2.078(4)
Fe(2)–N(15)	2.183(9)	2.184(5)	2.134(4)	2.123(4)	2.111(4)	2.039(4)	2.021(4)
Fe(2)–N(16)	2.076(12)	2.090(7)	2.046(7)	2.026(8)	2.023(7)	2.010(5)	1.997(5)
average	2.143(9)	2.137(4)	2.088(11)	2.076(12)	2.069(12)	2.024(15)	2.004(13)
O <sub>h</sub> volume	12.76(6)	12.71(5)	11.92(5)	11.73(4)	11.55(4)	10.92(4)	10.63(4)

Table 4. Selected structural parameters for 3.

	N(12)–Fe1–N(14) [°]		N(22)–Fe2–N(24) [°]		Trigonal distortion	
					Fe(1)	Fe(1)
400 K	156.4(3)	155.7(3)	5.50	5.85		
350 K	157.54(18)	157.80(19)	5.26	5.20		
290 K	160.31(15)	160.19(16)	4.65	4.75		
250 K	160.99(16)	161.09(17)	4.47	4.59		
200 K	161.77(16)	161.72(17)	4.31	4.44		
150 K	164.22(16)	165.26(17)	4.11	3.95		
90 K	166.95(14)	167.23(15)	3.78	3.73		

populated (Table 4). It is important to note that all these structural modifications upon spin conversion are comparable (within error) for the two independent iron(II) centers, indicating that both independent dinuclear units undergo spin crossover simultaneously.

In addition to the changes in the iron octahedra, there are also changes in the disorder of the PF<sub>6</sub><sup>−</sup> counterions (defined with reference to the central phosphorus atom) and in the behavior of the dicyanamide bridging ligand. While the thermal motion of all atoms is large at high temperatures, P(1) was considered to be ordered throughout, whereas P(2) and P(3) are both disordered. The disorder in P(2) was modeled with two orientations of equal occupancy at 400 K, decreasing fairly linearly to the occupancy ratio 0.85:0.15 at 90 K. In contrast, in P(3), the disordered components remain equally occupied in the temperature interval 400–290 K, with the occupancy of one component decreasing approximately linearly to 0.75:0.25 between 250 K and 90 K. This suggests that the change in the disorder is related to the second step of the transition.

The changes in the dicyanamide bridge seem less apparent at first. At 400 K, only the central nitrogen atom is modeled as disordered. On cooling to 290 K, this disorder appears to spread to the adjacent carbon atoms. This could, however, merely be an effect caused by the reduction of thermal motion leading to data with a higher resolution. A comparison of the thermal motion of the terminal nitrogen atoms of the dicyanamide bridge, that is, those ligating the iron centers, shows that there is a change on cooling (Figure 6). In general, thermal motion should decrease line-

arly with cooling.<sup>[15]</sup> Given the similar atom conditions, the thermal motion should be comparable. In 3, the thermal motion of the ligating nitrogen atoms of the bztpen ligand decrease approximately linearly, and all within error. However, the thermal parameters for N(16) and N(26) (both part of the dicyanamide bridging ligands) do not follow this trend. It is difficult to be certain what is happening at high temperatures owing to considerable

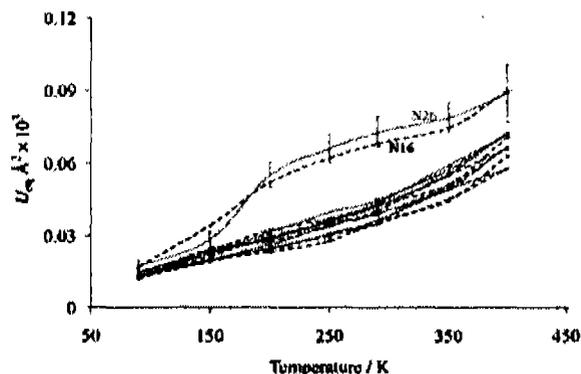


Figure 6.  $U_{eq}$  vs. temperature for the ligating nitrogen atoms in 3. Those ligating Fe(1) are shown in black with a broken line and those ligating Fe(2) in grey with a solid line (to guide the eye). The behavior of the dicyanamide atoms N(16) and N(26) isolates them from the remaining nitrogen atoms. The largest  $U_{eq}$  are shown.

errors. While it is clear that the atomic displacement for N(16) and N(26) is comparable to that of the bztpen nitrogen atoms at low temperatures, this is not the case at high temperatures. Indeed,  $U_{eq}$  for N(16) and N(26) do not behave in the predicted linear fashion, suggesting that the disorder in the bridge also affects the terminal nitrogen atoms. This indicates that at 90 K, when the compound is entirely low spin, the terminal nitrogen atoms in the bridge are static. At 400 K, it is not certain whether the disorder in the terminal nitrogen atoms is still present because the errors are large, but it is safe to assume that any disorder present includes a large dynamic component because the energy barrier between such close positions would be small and the thermal energy present at high temperatures would be large enough to enable movement between the two. At 400 K, the thermal parameters for the central nitrogen in the dicyanamide bridge are also extremely large, suggesting that the potential energy barrier between the two positions of the bridge is small enough to allow movement between the two positions. Cooling would reduce the thermal energy in the system and the disorder would begin to become static in nature. Therefore, it is probable that this change between

dynamic and static disorder in the center of the bridge is associated with the first step of the spin-crossover transition and on cooling through the second step of the transition, the disorder in the ends of the dicyanamide bridge is reduced leading to static disorder corresponding to the low-spin state.

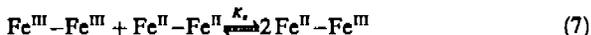
The connection between the bridge and the transition is further confirmed by a comparison of the Fe...Fe distances across the dicyanamide bridge. In a hypothetical isolated molecule in which the dicyanamide bridge is linear and retains its orientation and geometry during the transition, there should be a difference of approximately 0.4 Å between the Fe...Fe distances seen at 400 K and 90 K (arising from a contraction of  $\approx 0.2$  Å for the irons at each end of the dicyanamide ligand). In the case of **3**, the change in the Fe-N bond lengths arising from the spin transition are considerably less than 0.2 Å (0.085 Å for Fe(1)-N(16) and 0.079 Å for Fe(2)-N(26)), but they should still lead to an average contraction of the Fe...Fe distances of 0.164 Å. However, the Fe...Fe distance changes very little during the transition ( $-0.037$  Å for Fe(1) and  $+0.020$  Å for Fe(2)), which is caused by a gradual increase in the N(16)...N(16) and N(26)...N(26) distances of approximately 0.15 Å between 400 K and 90 K owing to a decrease in the N...N...N angle (from an average of 150(1) to 143(2)°).

Finally, it is interesting to point out the different relative orientation of each of the [Fe(bztpen)]<sup>2+</sup> halves with respect to the dicyanamide bridge for **2** and **3**. As shown in Figure 3, the pendent phenyl rings in **2** are on the same side of the molecule to give a *cis*-like conformation, while in **3** they point in opposite directions to give a *trans*-like conformation.

**Studies in solution:** The cyclic voltammograms recorded for complexes **1–3** in acetonitrile are displayed in Figure 7. The potentials of **2** and **3** versus Fc/Fc<sup>+</sup> were virtually the same with two quasireversible oxidations  $E_{1/2}^1 = 0.353$  and 0.350 V and  $E_{1/2}^2 = 0.577$  and 0.576 V (for **2** and **3**, respectively), while only one reversible oxidation was observed for **1** at  $E_{1/2} = 0.344$  V. These results in conjunction with the UV/Vis behavior (see below) confirm that the coordination sphere of each Fe in all the complexes remains intact in solution. They also confirm that the dinuclear nature of **2** and **3** is retained in solution because the two redox potentials corresponding to the Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup> and Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup> species are observed. The difference between the two potentials  $\Delta E_p = E_{1/2}^1 - E_{1/2}^2 = 0.224$  V and 0.226 V. This corresponds to a value of the equilibrium constant  $K_e = 6.26 \times 10^3$  and  $6.77 \times 10^3$  for **2** and **3** respectively, where  $K_e$  is defined according to Equation (6):

$$K_e = \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}]^2}{[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{III}}][\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{II}}]} \quad (6)$$

for the equilibrium [Eq. (7)]:



Analysis of the behavior of the voltamperometric function of **2** and **3** shows an important depletion of the intensity in the second process, which is probably caused by the influence of the first redox process on the second.

The magnetic properties of **2** and **3** were measured in [D<sub>6</sub>]acetone by the Evans method in the temperature range 180–330 K.<sup>[6]</sup> The results are shown in Figure 8a and b. As the temperature decreases, the  $\chi_M T$  product changes from 5.23 cm<sup>3</sup>K mol<sup>-1</sup> and 5.84 cm<sup>3</sup>K mol<sup>-1</sup> to 0.92 cm<sup>3</sup>K mol<sup>-1</sup> and 1.52 cm<sup>3</sup>K mol<sup>-1</sup> for **2** and **3**, respectively. This continuous decrease in  $\chi_M T$  is consistent with a spin conversion taking place in solution. Experimental and calculated data have been fitted as described previously. The lack of two steps in solution makes it possible to consider the occurrence of only the global transformation HS-HS $\rightleftharpoons$ LS-LS, characterized by the constant  $K_2$ . The  $\chi_M T$  product can be obtained from Equation (8), where  $(\chi_M T)_{\text{HS}}$  has been considered as an adjustable parameter.

$$\chi_M T = \frac{K_2(\chi_M T)_{\text{HS}}}{1 + K_2} \quad (8)$$

To obtain a good fit, the parameter  $f_{\text{HS}}$  has been included, which accounts for the HS molar fraction of species that

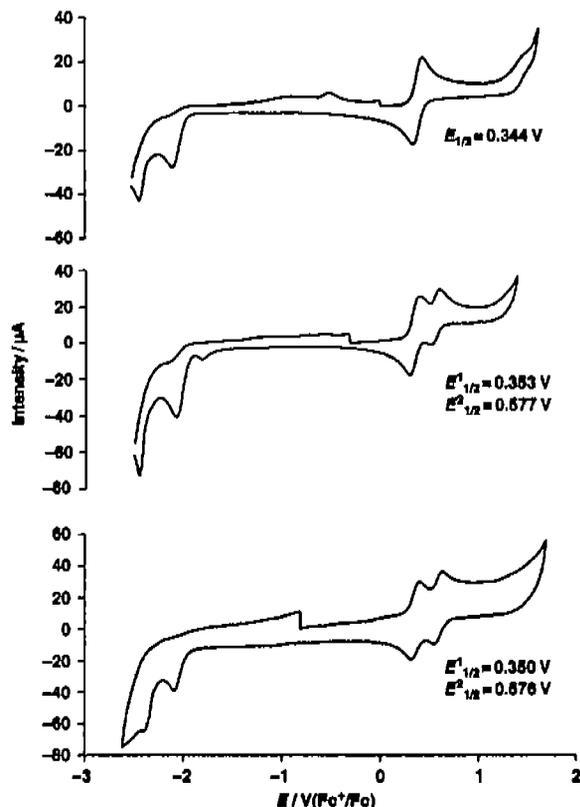


Figure 7. Cyclic voltammograms, recorded in CH<sub>3</sub>CN, of **1** (top), **2** (middle), **3** (bottom).

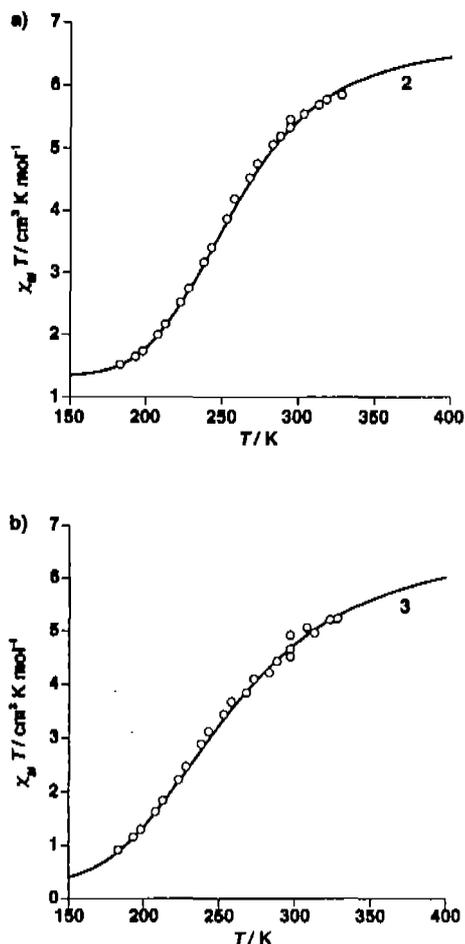


Figure 8. Magnetic properties in liquid solution state.  $\chi_M T$  versus  $T$  plots for compounds 2 (top) and 3 (bottom). The solid lines represent the best fit between calculated and experimental data.

does not undergo spin conversion. Satisfactory simulations are obtained for  $T_c = 258$  K,  $\Delta S = 70$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> ( $\Delta H \approx 18.1$  kJ mol<sup>-1</sup>),  $(\chi_M T)_{\text{HS}} = 6.7$  cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> and  $f_{\text{HS}} = 0.20$  for 2, and  $T_c = 252$  K,  $\Delta S = 50$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> ( $\Delta H = 12.6$  kJ mol<sup>-1</sup>),  $(\chi_M T)_{\text{HS}} = 6.5$  cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> and  $f_{\text{HS}} = 0.046$  for 3.

The electronic spectra of 1–3, dissolved in acetonitrile (see the Supporting Information), show that 2 and 3 exhibit virtually identical UV/Vis spectra with a strong absorption at  $\lambda = 391$  nm with  $\epsilon = 11537$  L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> and 12294 L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> for 2 and 3 respectively, and a weaker absorption at  $\lambda = 536$  nm with  $\epsilon = 185$  L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> for both. On the other hand, 1 shows both absorption bands centered at  $\lambda = 393$  and 529 nm with  $\epsilon = 2491$  and 60.2 L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, respectively. The d–d absorption bands of these three complexes are centered at 863 nm (11587.5 cm<sup>-1</sup>) for 2 and 3 with  $\epsilon = 25$  L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> and 22 L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> for 2 and 3 respectively, while in 1, the d–d absorption band is at 860 nm (11628 cm<sup>-1</sup> with  $\epsilon = 15.6$  L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>).

## Discussion

**Synthetic approach:** The synthesis and characterization of the system [Fe(tpen)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O, where tpen is the hexadentate ligand *N,N,N',N'*-tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethylenediamine, was first reported more than ten years ago.<sup>[17]</sup> The anhydrous and hydrate (*n* = 2/3) derivatives are essentially LS at 300 K, but show the onset of a spin equilibrium at higher temperatures that is much more marked for the hydrated compound ( $T_c \approx 365$  K). This derivative shows the singularity of undergoing a fast spin-crossover transition with respect to the <sup>57</sup>Fe Mössbauer timescale (10<sup>7</sup>–10<sup>8</sup> s<sup>-1</sup>). From a synthetic viewpoint, it is clear that the use of hexadentate ligands, such as tpen, are not conducive to the investigation of new polynuclear SCO complexes because, on one hand, they form strong ligand field LS iron(II) complexes, and on the other hand, labilization of at least one coordination site in the precursor complex to insert a potential bridging ligand is difficult. Interestingly, the search for new synthetic analogues of the active intermediate in the reaction cycle of bleomycin<sup>[18]</sup> has led to the synthesis of new ligands derived from tpen. These include *N*-methyl-, *N*-ethyl-, or *N*-benzyl-*N,N',N'*-tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethylenediamine, generically referred to as Rtpen.<sup>[19]</sup> The use of such pentadentate aminopyridyl ligands based on ethylenediamine has allowed the formation of hexacoordinated iron(II) complexes whose spin state depends on the nature of the monodentate ligand in the sixth coordination site (i.e. solvent, halide, or pseudohalide groups). Therefore, in this context, we decided to investigate the interaction between the complex [Fe(bztpen)S]<sup>2+</sup> (S = H<sub>2</sub>O or MeOH) and the bridging dicyanamide anion.

The mononuclear compound 1 precipitates as red prismatic diamagnetic single crystals from appropriate stoichiometric amounts of reactants. The crystal structure and the solid state magnetic behavior of 1 indicate the presence of LS iron(II). This suggests that, in this case, the formal replacement of one pyridyl group by one dicyanamide ligand does not trigger the weakening of the ligand field at the iron(II) site that is necessary in order to observe SCO phenomena. In this respect, it is worth mentioning that only one example of an iron(II) SCO compound containing the dicyanamide anion as a ligand has been reported to date, namely [Fe(abpt)<sub>2</sub>(dca)<sub>2</sub>] (abpt = 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole).<sup>[20]</sup> From a comparison of this derivative with the related [Fe(abpt)<sub>2</sub>(NCX)<sub>2</sub>] (X = S or Se), it is clear that the ligand field strength of dicyanamide is markedly weaker than that of the pseudohalides NCS<sup>-</sup> and NCS<sub>2</sub><sup>-</sup>.<sup>[21]</sup>

The formation of 2 or 3 takes place from a dca<sup>-</sup>: [Fe(bztpen)S]<sup>2+</sup> ratio close to 1:2, in the presence of an excess of PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Complex 2 precipitates as a pale yellow, microcrystalline powder, while 3 needs at least 36 h to grow as brown prismatic single crystals. The most remarkable structural difference between both dimers is the orientation of the phenyl rings with respect to one another. While the phenyl groups appear to be in a *cis* conformation in 2, the *trans* conformation is retained in 3. Most probably, the formation

of **2** is controlled kinetically, whereby **3** is the thermodynamically stable species. The coordination core of **2** (at 300 K) is considerably more distorted than that of **3** (at 400 K, where it is essentially HS). These structural differences are reflected in the differences in magnetic behavior observed for **2** and **3** in the solid state. Compound **2** displays HS–HS behavior in the whole range of temperatures. Similarly, recent work aimed at synthesizing dca-bridged dinuclear Fe<sup>II</sup> SCO compounds led to double dca bridges and HS–HS behavior.<sup>[22]</sup>

**Two-step SCO behavior:** Two-step SCO transitions are scarce and only a few well-documented examples have been reported. The mononuclear complex [Fe(2-pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·EtOH (2-pic = 2-picolyamine) was the first example of a two-step SCO and is generally considered prototypical.<sup>[23]</sup> This compound contains only one crystallographically unique iron center in both the HS state and the LS state;<sup>[24]</sup> however, the nature of the plateau has been subject of study for more than 20 years.<sup>[25]</sup> From a theoretical viewpoint it was believed that the plateau reflected the existence of short-range interactions responsible for the occurrence of clusters defined by LS–HS pairs. However, Bürgi and co-workers used synchrotron radiation to reveal the existence of an intermediate phase that defines the plateau.<sup>[26]</sup> Furthermore, in contrast to previous studies, it clearly establishes that long-range order occurs in the plateau defined by infinite [LS–HS–LS] chains of [Fe(2-pic)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> molecules.<sup>[6]</sup> Within each chain, the complex molecules strongly interact with each other through hydrogen bonds between the Cl<sup>−</sup> ions and the EtOH molecules. This is in contrast to the situation in the two-step spin transition exhibited by the monomeric compound [Fe[5-NO<sub>2</sub>-sal-N(1,4,7,10)]], where 5-NO<sub>2</sub>-sal-N(1,4,7,10) is a hexadentate ligand synthesized from the condensation of 5-NO<sub>2</sub>-salicylaldehyde with 1,4,7,10-tetraazadecane). In this complex, the transition is associated with the existence of two different iron sites, which allows the identification of two equally distributed sets of molecules in the crystal.<sup>[27]</sup>

A similar phenomenology may be observed for dinuclear compounds. As mentioned in the Introduction, step-wise transitions have been observed for the {[Fe(L)(NCX)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-bpym)} family<sup>[9]</sup> and the compound {[Fe(phdia)(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-phdia)}.<sup>[4]</sup> The {[Fe(bpym)(NCX)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-bpym)} (X = S or Se) derivative is HS and displays intramolecular antiferromagnetic coupling. However, this coupling can be suppressed by the appropriate choice of the peripheral ligands owing to the occurrence of thermal SCO in one or even both iron centers. Magnetic studies performed on these compounds under pressure have nicely demonstrated that the ligand field strength can be tuned in a much more efficient manner. Thus, {[Fe(bpym)(NCX)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-bpym)} has been observed to undergo thermal spin transition in only one of the two centers under hydrostatic pressure.<sup>[34]</sup> This is unusual given that, according to an X-ray structure determination, both centers have entirely equivalent surroundings,<sup>[36]</sup> as is the case in **3**. The appearance of the spin transition in only

one center of the bridged pair, concluding in a plateau with all pairs present in LS–HS pair formation, supports the suggestion that LS–HS pair formation is a preferred process arising from a synergetic effect between intramolecular and cooperative intermolecular interactions.<sup>[36]</sup> Similar behavior has been observed for {[Fe(bpym)(NCSe)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>bpym} at atmospheric pressure.<sup>[34]</sup> A method has recently been developed for direct monitoring of the spin state and the magnetic coupling in dinuclear iron(II) compounds.<sup>[37]</sup> This method involves Mössbauer measurements carried out in an external magnetic field (5 T). The species HS–HS, LS–HS, and LS–LS have been identified in {[Fe(bpym)(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>bpym}, [Fe(bpym)(NCSe)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>bpym}, {[Fe(bt)(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>bpym}, and {[Fe(phdia)(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-phdia)} at 4.2 K. Moreover, the application of applied-field Mössbauer spectroscopy to study the LIESST effect on dinuclear compounds demonstrates the effectiveness of this approach. The crystal structure of {[Fe(bt)(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>bpym} in the plateau indicates that standard X-ray diffraction experiments cannot distinguish between the two iron(II) sites belonging to the LS–HS species,<sup>[38]</sup> as occurred in the standard X-ray studies of [Fe(2-pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·EtOH. In contrast to mononuclear compounds, the plateau in dinuclear compounds may also arise from the occurrence of a 50:50 distribution of HS–HS and LS–LS dinuclear species instead of 100% of LS–HS species. This was the case recently observed by Kaizaki and co-workers for the compound {[Fe(4-phy)(NCBH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-bpyppz)} (4-phy is 4-phenyl-pyridine, bpyppz is 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazolate), where the plateau is defined by an ordered distribution of HS–HS and LS–LS molecules.<sup>[6]</sup> In contrast to this, the results by Brooker, Murray, and co-workers report the first structural characterization of the LS–HS spin pair in a new dinuclear iron(II) compound, which displays a 50% conversion.<sup>[7]</sup>

As far as compound **3** is concerned, we have observed the occurrence of two crystallographically distinct dinuclear molecules in the solid state. As a consequence, the step-wise nature of the SCO could be assumed to be associated with this fact. However, our multitemperature X-ray study demonstrates that the two molecules undergo SCO simultaneously (Figure 9). We believe that a more sophisticated structural analysis, similar to that performed on [Fe(2-pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·EtOH, might provide evidence of the occurrence of an intermediate phase in which the LS–HS molecules exist.

**Cooperative nature of the SCO:** As already discussed, the two-step SCO is not an exclusive feature of dinuclear complexes. Current research in this field has afforded four new dinuclear complexes: {[Fe(dpa)(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-bpym)},<sup>[28]</sup> {[Fe(pypzH)(NCSe)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-pypz)} (where dpa stands for 2,2'-dipyridylamine, and pypzH and pypz<sup>−</sup> are 2-pyrazolylpyridine and its deprotonated form, respectively),<sup>[34]</sup> and {[Fe(NCX)(py)]<sub>2</sub>(μ-bpyppz)<sub>2</sub>} (where X = S or BH<sub>3</sub>).<sup>[36,c]</sup> The μ-pypz and μ-bpyppz dimers undergo relatively cooperative one-step SCO, which indicates that two-step SCO is not a property intrinsic to dinuclear species. Interestingly, the dpa-(μ-bpym) dimer seems to be the first member of the bpym-bridged dimers that apparently display only one-step behav-

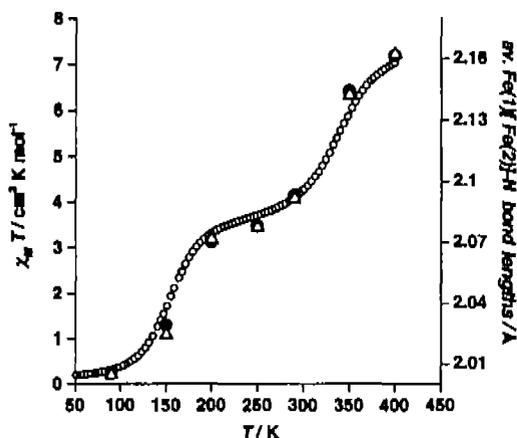


Figure 9. Correlation between the thermal dependence of the magnetic behavior and the average Fe(1)-N and Fe(2)-N bond lengths in **3**.

ior. Indeed, the dpa- $\mu$ -bpym derivative undergoes a very poorly cooperative SCO transition characterized by an unusually shaped  $\chi_M T$  vs  $T$  curve. In our opinion, this fact could indicate the occurrence of two unresolved spin transitions that spread over a range of more than 300 K. In the light of this phenomenon, it is difficult to assess the factors that control the SCO regime in dinuclear complexes because it seems to depend on a delicate balance between intra- and intermolecular elastic, and perhaps electronic, interactions.

The cooperativity that leads to the propagation of the spin-crossover transition through a crystal is dependent on the transmission of elastic interactions through the crystal lattice mediated by intermolecular interactions. In this respect, the geometrical intramolecular changes associated with the SCO demonstrate that **3** has a very flexible structure. For instance, the [FeN<sub>6</sub>] core experiences noticeable angular changes in addition to the Fe-N bond length changes. Furthermore, by bending, the flexible dicyanamide bridge absorbs some of the effects of the spin change because no significant shortening of the Fe...Fe intra-dimer distance is observed upon SCO. In addition, the crystal packing clearly shows that the dinuclear species are relatively well isolated because no strong intermolecular contacts between complex molecules (coupled directly or through PF<sub>6</sub><sup>-</sup> groups) are observed. These facts explain why the transition is poorly cooperative; however, it is difficult to ascertain why this system displays a step-wise transition and whether electronic communication may play a role in it. These results suggest that the lack of cooperativity does not play any substantial role in the observation of two-step SCO in **3**.

**Disorder and SCO:** The interplay between order-disorder and SCO phenomena has been discussed for many years. For instance, disorder was suggested to be related to the nature of the SCO in [Fe(2-pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·EtOH.<sup>[24b]</sup> As noted above, the complex cations [Fe(2-pic)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> strongly interact with each other through hydrogen bonds between Cl<sup>-</sup>

anions and EtOH solvent molecules. Thermal ordering of the ethanol molecules was considered to be a trigger of the spin change. Similarly, order-disorder transitions in solvent molecules have been associated with the SCO in [Fe(dppen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>S (where dppen is *cis*-1,2-bis(diphenylphosphino)ethylene, from Mössbauer studies<sup>[29a]</sup> for S = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, and from X-ray studies<sup>[29b]</sup> for S = CHCl<sub>3</sub>). Order-disorder transitions in uncoordinated anions have also received much attention.<sup>[30]</sup> The complex [Fe(dapp)(abpt)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (dapp = bis(3-aminopropyl)(2-pyridylmethyl)amine) is a recent example which not only exhibits a concomitance between the order-disorder transition of the perchlorate ions and the SCO, but also represents the first observation of such a transition involving the ligand directly coordinated to the iron(II) atom.<sup>[30a]</sup> Similarly, in the case of **3** we have also observed the occurrence of different kinds of disorder, which change during the spin conversion and involve both the PF<sub>6</sub><sup>-</sup> counterions and the dicyanamide bridging ligand. While the thermal disorder of the P(2) PF<sub>6</sub><sup>-</sup> changes linearly from an occupation ratio 0.5:0.5 at 400 K to 0.85:0.15 at 90 K, the P(3) PF<sub>6</sub><sup>-</sup> changes from the occupation ratio 0.5:0.5 at 250 K to 0.75:0.25 at 90 K, and coincides with the second spin change. These observations may suggest that the two-step character of the SCO could be triggered by order-disorder transitions in **3**. While order-disorder transitions exhibited by counterions are not uncommon, similar structural changes in ligands are considerably more unusual.<sup>[30a]</sup> In the case of **3**, the changes in the counterions appear to be coupled with changes to the bridging dicyanamide. Given the quality of the data at high temperature, it is difficult to be certain of exactly what is happening. However, it seems clear that there is dynamic disorder at 400 K which could involve rotation of the [N(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> ligand. This is reduced at the plateau and becomes static on cooling to 90 K. The location of the P(3) PF<sub>6</sub><sup>-</sup> between the crossing dicyanamide ligands (Figure 5) suggests that there may be a connection between the counterion disorder and the disorder in the bridge; however, this is difficult to confirm.

**Solution studies:** Most dinuclear systems synthesized so far are insoluble or unstable in solution, but this is not the case for **2** and **3** and electrochemical studies have demonstrated the stability of these dinuclear complexes in solution. These studies along with the UV/Vis study, confirm that the coordination sphere of each iron atom in all the complexes remains intact in solution. The observed influence of the first redox process on the second, can be attributed to the withdrawal of electronic density from the iron that is oxidized first by the second. This phenomenon is commonly observed in systems referred to as molecular wires. All this and the magnitude of the splitting observed in the couples indicates a large degree of electronic coupling between the iron atoms through the dicyanamide bridge in the spin-crossover units, which is comparable with that observed in biferrrocenes with steric hindrance between substituents, that is, 2,2'-dimethyl-biferrrocene ( $\Delta E_p = 0.26$  V in CH<sub>3</sub>CN) and in  $\alpha,\omega$ -diferrrocenyl cumulenes.<sup>[31]</sup>

On cooling, both compounds undergo a very similar spin change that appears to be characterized by a single step taking place at similar characteristic temperatures ( $T_c$ ). This confirms that the crystal structure is responsible for the differences between the SCO transitions in **2** and **3** in the solid state. Another interesting result is that the two transitions observed in the solid state for **3** present similar shapes compared to those observed for **2** and **3** in solution. This confirms our previous hypothesis concerning the very weak intermolecular interactions operative in **3**. A similar behavior has been observed in  $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$  for which a rapid SCO conversion in the solid state was observed.<sup>[17]</sup>

### Conclusion

Herein we have reported a novel synthetic strategy to obtain dinuclear spin crossover complexes. Starting from the monomeric precursor  $[(\text{Fe}(\text{bztpen}))\text{N}(\text{CN})_2]^+$ , two isomeric forms of the first dicyanamide-bridged iron(II) dinuclear spin-crossover system  $[(\text{Fe}(\text{bztpen}))_2\text{N}(\text{CN})_2]^{3+}$  have been synthesized and characterized for the first time. One form (**3**) displays a gradual two-step spin conversion. For the second form (**2**), this conversion depends on the texture (crystalline or precipitate) and the history of the sample. Although there are two crystallographically different iron(II) atoms in **3**, the two-step conversion is not associated with this fact. Probably, the occurrence of an intermediate phase defined by 100% LS-HS molecules or by 50% HS-HS and 50% LS-LS pairs should be the origin of this observation. The stabilization of the LS-HS state seems to depend on a delicate balance between intra- and intermolecular interactions in the solid state. The electronic coupling between the iron(II) atoms through the dicyanamide bridge, observed from electrochemical measurements in solution, should favor the stabilization of the intermediate spin state.<sup>[5b]</sup> However, this state seems to succumb in acetonitrile solution, in which both forms display a similar continuous spin transition.

### Experimental Section

Manipulations were performed under an atmosphere of argon by means of standard Schlenk techniques. Commercially available chemicals were used without prior purification. The bztpen ligand was synthesized according to a literature procedure.<sup>[12]</sup>

**Preparation of  $[(\text{Fe}(\text{bztpen}))\text{N}(\text{CN})_2](\text{PF}_6)\text{CH}_3\text{OH}$  (**1**):** A solution of bztpen (0.24 mmol) in methanol (10 mL) was added dropwise to a solution of  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.24 mmol) in the same solvent (5 mL). To the resulting yellow solution was slowly added a freshly prepared solution of  $\text{NaN}(\text{CN})_2$  (0.71 mmol) in methanol (10 mL). The mixture was stirred for 20 min, then a solution of  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (0.71 mmol) in methanol (20 mL) was added very slowly. The resulting transparent brown solution was evaporated slowly under Ar. Brown needles of **1** were collected after  $\approx 36$  h. Yield: 0.087 g (51%); FAB MS:  $m/z$ : 498  $[\text{M}-\text{PF}_6-\text{CH}_3\text{OH}-\text{N}(\text{CN})_2+\text{H}_2\text{O}]^+$ , 545  $[\text{M}-\text{PF}_6-\text{CH}_3\text{OH}]^+$ ; elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{N}_9\text{F}_6\text{O}_2\text{PF}_6$ : C 49.9, H 4.57, N 15.5; found: C 49.3, H 4.15, N 14.7; IR (KBr):  $\nu = 2160, 2220, 2259$  (C≡N)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Preparation of  $[(\text{Fe}(\text{bztpen}))_2\text{N}(\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**) and  $[(\text{Fe}(\text{bztpen}))_2\text{N}(\text{CN})_2](\text{PF}_6)_3$  (**3**):** A solution of bztpen (0.24 mmol) in methanol (10 mL) was added dropwise to a solution of  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.24 mmol) in the same solvent (5 mL). To this yellow solution was added very slowly a freshly prepared solution of  $\text{NaN}(\text{CN})_2$  (0.12 mmol) in methanol (10 mL). The mixture was stirred for 20 min, after which a solution of  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (0.71 mmol) in methanol (20 mL) was added very slowly while stirring. A yellow microcrystalline powder of **2** precipitated immediately from this dark yellow mixture. Yellow crystals of **2** had formed 24 h later. Yield of powder and crystals: 0.09 g (52%); FAB MS:  $m/z$ : 479  $[\text{Fe}(\text{Bztpen})+\text{e}^-]^+$ , 545  $[\text{M}-\text{Fe}(\text{Bztpen})-3\text{PF}_6-\text{H}_2\text{O}]^+$ , 1188  $[\text{M}-2\text{PF}_6+\text{e}^-]^+$ , 1314  $[\text{M}-\text{PF}_6-\text{H}_2\text{O}]^+$ ; elemental analysis calcd (%) for  $\text{Fe}_2\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{F}_{12}\text{N}_{11}\text{O}_2$ : C 45.5, H 4.06, N 12.3; found: C 45.8, H 4.13, N 12.3; IR (KBr):  $\nu = 2203, 2253, 2364$  (C≡N)  $\text{cm}^{-1}$ . The filtered brown solution was left under Ar for 36 h. The dark brown prismatic crystals of **3** that had formed were collected over the following week. Yield: 0.04 g (23%); FAB MS:  $m/z$ : 479  $[\text{M}-\text{Fe}(\text{Bztpen})-\text{N}(\text{CN})_2-3\text{PF}_6+\text{e}^-]^+$ , 545  $[\text{M}-\text{Fe}(\text{bztpen})-3\text{PF}_6]^+$ , 1188  $[\text{M}-2\text{PF}_6+\text{H}_2\text{O}+\text{e}^-]^+$ , 1314  $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$ ; elemental analysis calcd (%) for  $\text{Fe}_2\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{F}_{12}\text{N}_{11}\text{O}_2$ : C 46.1, H 3.97, N 12.5; found: C 45.7, H 3.85, N 12.1; IR (KBr):  $\nu = 2172, 2318$  (C≡N)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Physical measurements:** Variable-temperature magnetic susceptibility measurements of samples consisting of small single crystals (20–30 mg) were recorded with a Quantum Design MPMS2 SQUID susceptometer equipped with a 5.5 T magnet, operating at 1 T and at temperatures from 1.8–300 K. Magnetic measurements under pressure were performed in a cylindrical hydrostatic pressure cell made of hardened beryllium bronze (1 mm in diameter and 5–7 mm in length) that was specially designed for this SQUID set up.<sup>[12]</sup> Silicone oil was used as the pressure-transmitting medium operating in the pressure range 1 bar to 12 kbar. The pressure was measured with respect to the pressure dependence of the superconducting transition temperature of a built-in pressure sensor made of high purity tin. The susceptometer was calibrated with  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . The variable-temperature magnetic susceptibility in solution was measured with the Evans method, in the range 183–323 K in  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  at a concentration of 0.01 M. Chemical shifts are referenced to tetramethylsilane (TMS). All spectra were recorded in a Varian Unity Inova 300 instrument at 300 MHz. Experimental susceptibilities were corrected for diamagnetism of the constituent atoms by the use of Pascal's constants. UV/Vis absorption spectra in solution were measured on a HP8493 diode array spectrophotometer in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . All  $\lambda_{\text{max}}$  and the corresponding molar absorptivity coefficients  $\epsilon$  [ $\text{L cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ] were obtained with a statistic treatment of the absorption spectra at several concentrations. Electrochemical measurements were carried out in a potentiostat galvanostat autolab model Pstat30, with a three-electrode system in a 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$  acetonitrile solution as the supporting electrolyte. A carbon glass disc (0.071  $\text{cm}^2$ ) was used as the working electrode, a Pt wire as the auxiliary electrode, and 0.1 M  $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}/\text{AgBr}(\text{s})/\text{Ag}$  was used as the reference electrode. The working electrode (C) was polished with alumina to ensure the absence of residues on the surface. All voltammograms were initiated from the null current potential ( $E_i = 0$ ) and the scan was initiated in both positive and negative potential directions. In order to report the potentials used according to the IUPAC convention, voltammograms were obtained for approximately  $10^{-3}$  M solutions of ferrocene (Fc) in a supporting electrolyte. For the working conditions, the electroactive domain was between  $-1.726$  and  $0.274$  V  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . The half-wave potentials were estimated from  $E_{1/2} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$ , where  $E_{\text{pa}}$  and  $E_{\text{pc}}$  are the anodic and cathodic peak potentials, respectively.

**Single-crystal X-ray diffraction:** Diffraction data of prismatic crystals of **1** and **2** were collected at 293 K with an Enraf-Nonius CAD4 diffractometer and graphite-monochromated  $\text{MoK}_\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å). The structures were solved by direct methods with SHELXS-97 and refined by full-matrix least-squares on  $F^2$  with SHELXL-97.<sup>[18]</sup> The hydrogen atoms of the solvent molecules were located in the difference map; however, refinement was unstable so that the hydrogen atoms of  $\text{CH}_3\text{OH}$  were refined with a riding model.

Single-crystal X-ray diffraction experiments for **3** were carried out with graphite-monochromated  $\text{MoK}_\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å) on a Bruker

ProteumM diffractometer with an Apex area detector and a Bede Micro-source. In general, three series of narrow  $\omega$  scans ( $0.3^\circ$ ) were performed at different settings in such a way as to cover a sphere of reciprocal space to a maximum resolution of  $0.75 \text{ \AA}$ . The temperature control was carried out with an Oxford Cryostream 700 series  $N_2$  open-flow cooling device,<sup>[13]</sup> and data were collected at 400, 350, 290, 250, 200, 150, and 90 K.

In each case, the unit cell parameters were determined and refined with the SMART software<sup>[14]</sup> and the raw frame data were integrated with the SAINT program.<sup>[15]</sup> The structures were solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares on  $F^2$  with SHELXTL software.<sup>[16]</sup> Reflection intensities were corrected for absorption effects by numerical integration based on measurements and indexing of the crystal faces (SHELXTL software).<sup>[16]</sup>

Non-hydrogen atoms were refined anisotropically, except if there was disorder present. The two halves of the dinuclear cations are related by an inversion center; however, the central nitrogen of the dicyanamide bridging ligand occupies a position away from the symmetry position, and is therefore disordered over two positions. The distance between these two positions is sufficient to enable anisotropic refinement at all temperatures; however, at 290 K and below, the carbon atoms in the bridge were also modeled as disordered. These two positions are much closer together with a considerable amount of overlap, making anisotropic refinement impossible. Thus, at 290, 250, 200, and 150 K, the carbon atom displacements were modeled as isotropic. At 90 K, the disorder is still present, but the thermal motion is sufficiently reduced to allow refinement of anisotropic displacement parameters. In addition, there is disorder present in the  $PF_6^-$  counterions (hereafter referred to by the phosphorous atom label). In the case of the P(1), although the  $PF_6^-$  ion is clearly librating at higher temperatures, no disorder is modeled because the large displacement parameters appear to be caused only by thermal effects. This is not the case for P(2) and P(3) however. At 400 K, P(2) was modeled with two equally occupied components, rotationally offset, with the central phosphorous atom coincident. The disorder is clearly dynamic in nature, because the occupancy changes on cooling (modeled linearly) until the minor component is only 15% occupied at 90 K. The disorder in P(3) is also rotational in nature, but is more structured as the rotation axis is coincident with the F(35)–P(3)/P(3)–F(36) bonds, so that at 400 K, a total of eight equatorial fluorine atoms were modeled with two equally occupied components. Similar to P(2), there is clearly a dynamic aspect to the disorder, but in contrast, the disordered P(3) components were modeled as equally occupied from 400 K to 250 K, after which the occupancy was also modeled as reducing linearly. At low occupancies, anisotropic refinement of the thermal motion leads to infeasible displacement parameters for the fluorine atoms. Therefore, for P(2), the minor component was modeled as isotropic at 250 K and below, while for P(3) this is the case only at 150 K and 90 K. In many cases, restraints were necessary to maintain sensible octahedral geometries, and in general, these were used to restrain similar distances to a consistent value. Hydrogen atoms were positioned geometrically and refined with a riding model. Selected crystallographic data are presented in Table 1.

CCDC 263310–CCDC-263318 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

### Acknowledgements

We are grateful for financial support from the Spanish DGICYT through Project CTQ 2004–03456/BQU and The Royal Society for a Study Visit and a Joint Project award. In addition, we thank the Universitat de València for a predoctoral fellowship (N.O.V.) and the EPSRC for a postgraduate studentship (A.L.T.). We are grateful to Q. Rosa Isela del Villar for NMR spectra studies and to Dr. V. Ksenofontov for preliminary Mössbauer studies of compound 3.

- [1] *Spin Crossover in Transition Metal Compounds* (Eds.: P. Gütllich, H. A. Goodwin), *Top. Curr. Chem.* 233–235, Springer, Berlin, 2004.
- [2] J. A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, X. Solans, *Inorg. Chem.* 1987, 26, 2939–2943.
- [3] a) J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, P. Gütllich, V. Ksenofontov, H. Spiering, *Top. Curr. Chem.* 2004, 233, 167–193; b) J. A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 4650–4658; c) J. A. Real, I. Castro, A. Bousseksou, M. Verdaguer, R. Burriel, M. Castro, J. Linares, F. Varret, *Inorg. Chem.* 1997, 36, 435–464; d) V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, J. A. Real, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 12266–12271; e) V. Ksenofontov, H. Spiering, S. Rieman, Y. Garcia, A. B. Gaspar, N. Moliner, J. A. Real, P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.* 2001, 348, 381–386; f) J. F. Létard, J. A. Real, N. Moliner, A. B. Gaspar, L. Capca, O. Cadot, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 10630–10631; g) G. Chastanet, A. B. Gaspar, J. A. Real, J. F. Létard, *Chem. Commun.* 2001, 819–820; h) A. B. Gaspar, A. L. Thompson, M. C. Muñoz, V. Ksenofontov, A. E. Goeta, P. Gütllich, J. A. Real, unpublished results; i) A. L. Thompson, *Structure-Property Correlations in Novel Spin Crossover Compounds*, Ph. D. Thesis 2004; j) S. Brooker, P. G. Pflieger, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Angew. Chem.* 1999, 111, 424–426; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 408–410;
- [4] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, V. Niel, S. Reiman, J. A. Real, P. Gütllich, *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 1291–1298.
- [5] a) B. A. Leita, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. P. Smith, J. D. Cashion, *Chem. Commun.* 2004, 156–157; b) N. Suemura, M. Ohama, S. Kaizaki, *Chem. Commun.* 2001, 1538–1539; c) K. Nakano, N. Suemura, S. Kawata, A. Fuyuhiko, T. Yagi, S. Nasu, S. Morimoto, S. Kaizaki, *Dalton Trans.* 2004, 982–988.
- [6] K. Nakano, S. Kawata, K. Yoneda, A. Fuyuhiko, T. Yagi, S. Nasu, S. Morimoto, S. Kaizaki, *Chem. Commun.* 2004, 2892–2893.
- [7] K. S. Murray, B. A. Leita, B. Moubaraki, D. Offermann, S. Brooker, M. H. Klingele, J. G. Cashion, *Chem. Commun.* 2005, 987–989.
- [8] a) D. Chernyshov, M. Hostettler, K. W. Törnroos, H-B Bürgli, *Angew. Chem.* 2003, 115, 3955–3960; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 3825–3830; b) C. M. Grunert, J. Schweifer, P. Weiberger, W. Linert, K. Mereiter, G. Hilscher, M. Müller, G. Wiesinger, P. J. Königbrüggen, *Inorg. Chem.* 2004, 43, 155–165.
- [9] a) V. Niel, A. L. Thompson, A. E. Goeta, C. Enachescu, A. Hauser, A. Galet, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 2047–2060; b) M. Yamada, M. Ooidemizu, Y. Ikuta, S. Osa, N. Matsumoto, S. Iijima, M. Kojima, F. Dahan, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* 2003, 42, 8406–8416.
- [10] M. Ruben, E. Breuning, J. M. Lehn, V. Ksenofontov, F. Renz, P. Gütllich, G. B. M. Vaughan, *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 4422–4429.
- [11] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.
- [12] The average trigonal distortion parameter,  $\Phi$ , can be defined as  $\Phi = \frac{1}{24} \sum_{i=1}^{24} (|60 - \theta_i|)$ , where  $\theta$  represents the trigonal angles defined by two opposed faces of the octahedron, giving a total of 24 trigonal angles (see the Supporting Information). This definition is similar to that reported in ref. [14]; however, the main difference is that only two opposed faces of the octahedron were considered in ref. [14], whereas our definition takes all possible combinations into account.
- [13] T. Balic-Zunic and I. Vickovic, *J. Appl. Crystallogr.* 1996, 29, 305–306.
- [14] E. König, *Prog. Inorg. Chem.* 1987, 35, 527.
- [15] B. T. M. Willis, A. W. Pryor, *Thermal Vibrations in Crystallography*, Cambridge Press, Great Britain 1975.
- [16] a) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* 1959, 2003–2005; b) D. H. Live, S. I. Chan, *Anal. Chem.* 1970, 42, 791–792; c) D. Ostfeld, I. A. Cohen, *J. Chem. Educ.* 1972, 49, 829; d) E. M. Shubert, *J. Chem. Educ.* 1992, 69, 62–69.
- [17] H. R. Chang, J. K. McCusker, H. Toftlund, S. R. Wilson, A. X. Trautwein, H. Winkler, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 6814–6827.

- [18] A. J. Simann, S. Döpner, F. Banse, S. Bourcier, G. Boucchoux, A. Bousac, P. Hildebrand, J. J. Girerd, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1627–1633.
- [19] a) I. Bernal, I. M. Jensen, K. B. Jensen, C. J. McKenzie, H. Toftlund, J. P. Tuchagues, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3667–3675; b) K. B. Jensen, C. J. McKenzie, L. P. Nielsen, J. Z. Pedersen, H. M. Svendsen, *Chem. Commun.* **1999**, 1313–1314.
- [20] N. Moliner, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, V. Niel, J. Cano, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3986–3991.
- [21] a) N. Moliner, M. C. Muñoz, P. J. van Koningsbruggen, J. A. Real, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *274*, 1–6; b) N. Moliner, M. C. Muñoz, S. Létard, J. F. Létard, X. Solans, R. Burriel, M. Castro, O. Kahn, J. A. Real, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *291*, 279–288.
- [22] S. R. Batten, J. Bjernemose, P. Jensen, B. A. Leita, K. S. Murray, B. Moubarak, J. P. Smith, H. Toftlund, *Dalton Trans.* **2004**, 3370–3375.
- [23] H. Köppen, E. W. Müller, C. P. Köhler, H. Spiering, E. Meisner, P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *91*, 348–352.
- [24] a) B. A. Katz, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6214–6221; b) M. Mikami, M. Konno, Y. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *63*, 566–569; c) L. Wiehl, G. Kiel, C. P. Köhler, H. Spiering, P. Gütllich, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1565–1571.
- [25] A. Hauser, J. Jęftle, H. Romstedt, R. Hinck, H. Spiering, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190–192*, 471–491.
- [26] D. Chernyshov, M. Hostettler, K. W. Törnroos, H.-B. Bürgli, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3955–3960; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3825–3830; .
- [27] a) V. Trouleau, J. P. Tuchagues, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *137*, 21–25; b) D. Bolinnarad, A. Bousseksou, A. Dworkin, J. M. Savariault, F. Varret, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 271–281.
- [28] A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, J. A. Real, P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *373*, 385–391.
- [29] a) E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, J. Walgel, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1241–1246; b) C. C. Wu, J. Jung, P. K. Gantzel, P. Gütllich, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5339–5437.
- [30] a) J. Fleisch, P. Gütllich, K. M. Hasselbach, W. Müller, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 958–961; b) E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, S. N. Nelson, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3022–3029; c) L. Wiehl, *Acta Crystallogr. B* **1993**, *49*, 289–297; d) G. S. Matouzenko, G. Molnar, N. Bréfiel, M. Perrin, A. Bousseksou, S. A. Borchh, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 550–556; e) G. S. Matouzenko, A. Bousseksou, S. A. Borchh, M. Perrin, S. Zein, L. Salmon, G. Molnar, S. Lecocq, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 227–236.
- [31] a) C. Le Vanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, M. D. Raush, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2964–2968; b) M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 121–134; c) W. Skibar, H. Kopacka, K. Wurst, C. Salzmann, K. H. Ongania, F. Fabrizi de Biani, P. Zanello, B. Bildstein, *Organometallics* **2004**, *23*, 1024–1041.
- [32] L. Duclund, R. Hazell, C. J. McKenzie, L. P. Nielsen, H. Toftlund, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 152–156.
- [33] a) V. P. Dyakonov, G. G. Levchenko, *Sov. Sci. Rev. Sect. A Sov. J. Priboi Texnika Eksperimenta* **1983**, *5*, 236–242; b) M. Baran, G. G. Levchenko, V. P. Dyakonov, G. Shymchak, *Physica B+C* **1995**, *245*, 257–260.
- [34] G. M. Sheldrick, SHELXS97 and SHELXL97. University of Göttingen (Germany), **1997**.
- [35] J. Cosier and A. M. Glazer, *J. Appl. Crystallogr.* **1986**, *19*, 105–107.
- [36] SMART-NT, Data Collection Software, Version 5.0; Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, USA, **1999**.
- [37] SAINT-NT, Data Reduction Software, Version 5.0., Bruker Analytical Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1999**.
- [38] SHELXTL, Structure Refinement and Solution Software, Version 5.1., Bruker Analytical Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1999**.

Received: February 16, 2005  
Published online: July 19, 2005