

Informe final publicable de proyecto

Materiales magnéticos moleculares basados en compuestos heterometálicos conteniendo renio y lantánidos

Código de proyecto ANII: FCE_1_2017_1_136539

06/03/2021

GONZÁLEZ HARTJE, Ricardo (Responsable Técnico - Científico)

CHIOZZONE ALDAO, Raúl (Investigador)

FERRARI ARGACHÁ, Carolina (Investigador)

LLORET PASTOR, Francisco (Investigador)

ROJAS DOTTI, Carlos Alberto (Investigador)

UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA. FACULTAD DE QUÍMICA (Institución Proponente) \\ UNIVERSIDAD DE VALENCIA \\
FACULTAD DE QUÍMICA. FUNDACIÓN PARA EL PROGRESO DE LA QUÍMICA

Resumen del proyecto

Los fenómenos de relajación lenta de la magnetización observados en compuestos de coordinación discretos (moléculas imán, SMMs) y monodimensionales (cadenas imán, SCMs), han atraído gran interés en la comunidad científica. Estos compuestos presentan histéresis magnética de origen puramente molecular, algunos de ellos a temperaturas superiores a la del nitrógeno líquido. El interés en la inusual física cuántica de este fenómeno, así como la potencial aplicación de estos compuestos en dispositivos de almacenamiento de información de alta densidad y en computación cuántica ha guiado la investigación en este campo. El estudio de una amplia variedad de compuestos es un paso clave para alcanzar la comprensión y el control de los parámetros que determinan la dinámica de la relajación magnética. En su mayoría, los estudios realizados hasta el momento comprenden compuestos de iones de transición 3d y lantánidos (Ln). Recientemente, en nuestro grupo obtuvimos y llevamos a cabo la caracterización estructural y magnética de los primeros compuestos heterometálicos Re(IV)/Ln(III) (Ln = Dy, Pr, Gd y Sm). Se trata de sistemas monodimensionales, uno de los cuales presenta un fenómeno de relajación lenta de la magnetización.

Tomando en cuenta estos resultados, en el presente proyecto nos propusimos continuar explorando la química de compuestos Re(IV)/Ln(III), variando los ligandos puente utilizados. De esta manera se obtuvieron nuevos precursores, cuatro compuestos mononucleares de Re(IV) capaces de coordinar iones lantánidos, y se caracterizaron desde el punto de vista estructural y magnético varias nuevas especies Re(IV)/Ln(III), tanto discretas como extendidas, con nuevas topologías de espín 4f-5d. Este trabajo permitió elevar la temperatura en la cual estos sistemas presentan los fenómenos de relajación lenta de la magnetización hasta los 18 grados kelvin. El análisis que se está procesando actualmente de la relación entre propiedades magnéticas y estructura en estos nuevos compuestos permitirá una contribución importante al conocimiento de los mecanismos de relajación en sistemas magnéticos moleculares.

Ciencias Naturales y Exactas / Ciencias Químicas / Química Inorgánica y Nuclear / Química de coordinación

Palabras clave: imanes moleculares / compuestos polinucleares / propiedades magnéticas /

Introducción

MOLECULAS IMÁN

En 1993, se reporta que el compuesto $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (de aquí en más Mn₁₂) presenta un fenómeno de relajación muy lento de la magnetización a bajas temperaturas, presentando además histéresis magnética, se abre un nuevo campo de actividad: la búsqueda de nanoimanes de origen molecular[1,4]. Este descubrimiento abrió un camino que mostró que algunas moléculas, conocidas en inglés como Single-Molecule Magnets (SMMs), en determinadas condiciones, pueden comportarse como pequeños imanes, conduciendo a un fenómeno de memoria magnética a escala molecular, con potenciales capacidades de almacenamiento de información mucho mayor que los dispositivos de memoria más prometedores que se ensayan actualmente[5-7]. Esta aproximación molecular, (o de tipo "bottom-up", ya que se parte de reactivos sencillos para formar una molécula de mayor tamaño), ha significado un aporte sustantivo al estudio del nanomagnetismo, conduciendo a un fenómeno de memoria magnética que no depende de interacciones intermoleculares sino que tiene lugar en una molécula individual y aislada, permitiendo proyectar dispositivos tecnológicos en los cuales el bit de información estaría alojado en una única molécula. Estos SMMs muestran las propiedades clásicas asociadas a un comportamiento de tipo superparamagnético, típico de partículas de mayor tamaño, funcionando como partículas monodominio y presentando histéresis magnética por debajo de cierta temperatura, propiedad macroscópica clásica de los imanes. Adicionalmente, estos compuestos presentan fenómenos de origen puramente cuánticos[8-10] como el efecto túnel de la magnetización. Estos fenómenos han llevado a proponer a estos compuestos, además de su uso para almacenamiento magnético de alta densidad en la computación tradicional, para ser usados como posibles Q-bits para computación cuántica[11] y como dispositivos de procesamiento de información en espintrónica molecular[12]. Desde el punto de vista estructural, los SMMs, (que denominaremos de aquí en adelante como moléculas imán), son compuestos de coordinación polimetálicos de iones de transición paramagnéticos unidos por ligandos y de nuclearidad finita, que usualmente se denominan "clusters de espín".

Los SMMs, por su condición de moléculas presentan además varias ventajas adicionales respecto a las partículas nanomagnéticas preparadas por métodos tradicionales "top-down": estricta uniformidad de tamaño (nanométrico y subnanométrico) y forma, posibilidad de ensamblaje ordenado en cristales, solubilidad real en solventes (no en forma de

suspensión coloidal). Finalmente se debe destacar que es posible modificar químicamente estas moléculas manteniendo la estructura del núcleo metálico central, sin que pierdan sus propiedades, de forma tal que estas moléculas pueden ser funcionalizadas para ser adheridas a algún tipo de soporte[13].

Para invertir la dirección de la magnetización en estas moléculas imán, el espín debe sobrepasar una barrera de energía potencial. Por lo tanto, el tiempo de relajación seguirá una ley de activación térmica tipo Arrhenius, creciendo exponencialmente cuando la temperatura baja. Cuando el tiempo de relajación es muy largo el sistema muestra un comportamiento superparamagnético, desplegando un ciclo de histéresis. A temperaturas muy bajas la magnetización puede ser retenida por años. La barrera de energía potencial, así como la temperatura por debajo de la cual estos SMMs se comportan como tales (temperatura de bloqueo,

T_b), depende fundamentalmente del producto |D|S², siendo D el parámetro de anisotropía magnética total (también definido como desdoblamiento a campo cero) que debe ser negativo en signo, y S el valor del espín del estado fundamental de la molécula. Las potenciales aplicaciones tecnológicas de estos sistemas

requieren que la temperatura de bloqueo sea lo más elevada posible. Es así entonces que el principal objetivo en este campo es el de obtener compuestos en los cuales maximizar |D| y S. Esto requiere un entendimiento detallado de los factores que controlan estos parámetros, dependientes de las interacciones magnéticas que se establecen entre los portadores de espín. Para esto es necesario sintetizar nuevas especies con nuevas topologías de espín que permitan aumentar los datos disponibles y así lograr una mejor comprensión del fenómeno de relajación.

La anisotropía magnética en un cluster de espín es una propiedad tensorial que viene dada por la suma tensorial de las anisotropías de los espines locales. En otras palabras, la anisotropía de una molécula magnética depende del modo en el que los iones individuales que la constituyen se orientan espacialmente, unos respecto de los otros. No es suficiente, y a veces ni siquiera es necesario, elegir iones individuales con el tipo "correcto" de anisotropía, ya que la anisotropía del cluster como un todo dependerá de la geometría del conjunto. Muchas veces la elección de iones metálicos con elevada anisotropía local ha sido un buen punto de partida; sin embargo como el control último de la estructura molecular por ahora parece estar lejos de alcanzarse, el azar y la casualidad han jugado un papel no despreciable en el desarrollo de los SMMs.

Los esfuerzos por comprender, predecir y controlar estructuralmente la anisotropía total en estos sistemas polimetálicos, que como condición necesaria debe ser de tipo axial, es una de las motivaciones más importantes en esta área[14]. Es así entonces que la química inorgánica de síntesis juega un rol fundamental en el desarrollo de este campo de actividad académica.

CADENAS IMÁN

Adicionalmente también se ha reportado la existencia de fenómenos de relajación de la magnetización en forma lenta en compuestos extendidos monodimensionales, los que se conocen en inglés como Single-Chain Magnets (SCM). Estos compuestos también presentan histéresis de origen molecular[15]. En los últimos doce años ha habido un interés sostenido en la síntesis y estudio de este tipo de compuestos debido a que presentan las mismas potenciales aplicaciones que los SMMs.[16]

EL APOORTE DE LA QUÍMICA DE COORDINACIÓN

A partir de 1993, el conocimiento del comportamiento del Mn₁₂ llevó a la búsqueda de nuevos SMMs, desembocando en la síntesis y estudio de un gran número de clusters de espín de alta nuclearidad. De todas formas, el Mn₁₂, arquetipo de las moléculas imán, ha sido el SMM más estudiado. A modo de ejemplo, su estructura se puede definir como un arreglo central de cuatro iones Mn(IV) dispuestos en los

vértices de un tetraedro, mientras que alrededor se dispone un anillo de ocho iones Mn(III). Todos los iones Mn están conectados por ligandos 3-oxo en el centro y por ligandos puente acetatos y moléculas de agua en el exterior. El arreglo de espines en la molécula es ferrimagnético, llevando a un estado fundamental con S = 10. Otra molécula intensamente estudiada por su comportamiento como SMM es la denominada comúnmente como Fe₈, de fórmula [Fe₈O₂(OH)₁₂(tacn)₆Br₈ (tacn = 1,4,7-triazaciclononano)[17]. Este campo de actividad tuvo un gran desarrollo, fundamentalmente en la síntesis de compuestos de coordinación polinucleares de Mn, pero también se ha extendido en buena medida a otros metales como Fe, y en menor grado a Co, Ni, Cr, y V, obteniéndose un gran número de moléculas imán. Algunos ejemplos de compuestos SMM estudiados incluyen clusters del tipo Mn₃[18], Mn₄[19], Mn₆[20], Mn₇[21], Mn₈[22], Mn₆[23], Mn₁₀[24], Mn₁₆[25], Mn₁₈[26], Mn₂₁[26b], Mn₂₂[25b], Mn₃₀[27], Mn₈₄[28], Fe₄[29], Fe₉[30], Fe₁₀[31], Ni₄[32], Ni₈[33], Ni₁₀[34], Ni₁₂[35], Co₄[36], Co₆[37], Co₇[38], Co₈[39] y V₄[40].

Fundamentalmente los compuestos encontrados que presentan este comportamiento son complejos polinucleares homometálicos, mientras que los SMMs de tipo heterometálico reportados representan un porcentaje muy bajo de la totalidad. En cuanto a los compuestos SCMs el número de compuestos reportados es mucho menor [16], encontrándose

tanto compuestos homo como heterometálicos, conteniendo Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} .

La lista de sistemas con comportamiento de SMM y SCM aumenta continuamente. Es claro que para que los SMMs encuentren aplicabilidad tecnológica es necesario encontrar nuevas moléculas con temperaturas de bloqueo mayores, lo cual depende de los valores de S y D . Así muchos de los trabajos de síntesis se dirigen a aumentar el espín del estado fundamental. Ejemplos de sistemas con valores de $S > 10$ pueden encontrarse en algunos clusters de Mn_{10} [41], Mn_{16} [42], Fe_{19} [43], Ni_{12} [43] y también en clusters heterometálicos con puentes cianuro[44]. El record lo tiene un cluster de 19 átomos de Mn con $S=83/2$ [45].

A pesar de los altos valores de S que se alcanzan en estos casos, hasta el momento la anisotropía magnética encontrada en estos sistemas es relativamente pequeña y la temperatura de bloqueo son muy bajas. Alternativamente, y aprovechando la anisotropía magnética de los iones lantánidos (Ln), algunos autores han reportado resultados muy interesantes trabajando con compuestos polinucleares de iones Ln y compuestos heterometálicos 3d/4f que se comportan como SMMs o SChMs [46]. Estos resultados han incentivado un trabajo creciente con iones Ln.

IONES DE LOS METALES DE LA SEGUNDA Y TERCERA SERIE DE TRANSICIÓN

Si bien los metales de la segunda y tercera serie de transición presentan iones con alta anisotropía magnética, llama la atención la escasez de estudios sistemáticos de intento de incorporación de estos iones en la síntesis de clusters de espín y compuestos extendidos. Una reciente revisión de K. Dunbar, da cuenta de varios de los trabajos reportados conteniendo iones de transición más pesados[47], la mayor parte de ellos fundamentalmente basados en especies heterometálicas cianuradas conteniendo Mo y W[48].

También se conocen algunos ejemplos de SMMs conteniendo Re: $\text{Re(IV)}_3\text{Ni}$ con puentes oxalatos [49], $\text{Re(IV)}\text{Mn}_4$ [50], $\text{Re(II)}_4\text{Mn(II)}_4$ ambos con puentes cianuro[51], y también los compuestos mononucleares $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReIVX}_4(\text{ox})]$ [52] ($X = \text{Cl}$ y Br) y $(\text{PPh}_4)_2[\text{ReF}_6]$ [53]. Recientemente se ha reportado el primer trabajo que informa de la obtención de SChMs conteniendo Re(IV) [54].

Probablemente, la química menos estudiada de estos metales respecto a los 3d ya nombrados explica la escasa atención recibida a pesar de que, en principio, sus propiedades magnéticas y los pocos resultados obtenidos con ellos los indican como excelentes candidatos para la síntesis de SMMs y SChMs.

Re(IV)

En 1999 nuestro grupo de investigación reporta los primeros compuestos heteropolinucleares de Re(IV) y metales 3d sintetizados utilizando complejos mononucleares de Re(IV) conteniendo ligandos puente que pueden coordinar al ion 3d. A partir de ese momento el trabajo se centró en el uso de los ligandos oxalato, malonato, tiocianato y pirazincarboxilato, los cuales pueden transmitir interacciones magnéticas eficientemente. Se prepararon complejos dinucleares, trinucleares, tetranucleares y cadenas[55]. Se reportaron las primeras determinaciones de constante de acoplamiento magnético (J) entre Re(IV) e iones de transición 3d, llegándose luego a obtener un compuesto tetranuclear Re_3Ni que presenta comportamiento SMM[49] y que utiliza el primer compuesto que reportamos para uso como building-block, el $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]_2$ -[55(a)].

Por otra parte, grupos de investigación muy importantes a nivel internacional hace un tiempo han sondeado la idea de vincular Re(IV) con lantánidos en compuestos heterometálicos. El grupo de R. Sessolli y D. Gatteschi en Florencia, y el grupo de J. Bendix en Copenhague, han trabajado en esta idea, pero de momento, y hasta donde nosotros sabemos, sólo han reportado especies conteniendo Re(V) [58], siendo este ion diamagnético. Sin embargo se debe mencionar que K. Dunbar reportó un compuesto de $\text{Re(II)}/\text{Tb(III)}$ que muestra relajación lenta de la magnetización, siendo el primer SMM conteniendo un ion paramagnético de renio y un ion lantánido [59]. También se ha reportado recientemente el primer compuesto $\text{Re(IV)}/4f$ conteniendo Gd(III) , ion que no presenta anisotropía magnética[60]. Dada el alto interés en el estudio de compuestos heterometálicos $\text{Re(IV)}/\text{Ln(III)}$ y la ausencia total de compuestos reportados conteniendo estos dos iones anisotrópicos como Re(IV) y lantánidos, en un proyecto anterior comenzamos el estudio de estos sistemas. Es así que en 2015 reportamos el primer compuesto heterometálico $\text{Re(IV)}/\text{Dy(III)}$ [61]. Como parte de este trabajo también hemos sintetizado y caracterizado preliminarmente otros compuestos $\text{Re(IV)}/\text{Ln(III)}$. Los resultados obtenidos estimulan a continuar y profundizar el trabajo ya comenzado. Es así que en este proyecto nos enfocamos en la síntesis y estudio de propiedades magnéticas de compuestos heterometálicos $\text{Re(IV)}/\text{Ln(III)}$, con la idea de que la presencia de ambos iones de alta anisotropía, junto con la posibilidad de encontrar interacciones Re-Ln más intensas que las que se encuentran entre los iones 3d y Ln (dada la mayor extensión de los orbitales magnéticos del Re(IV)) puede llevar a obtener compuestos con propiedades magnéticas mejoradas respecto a las que presentan los compuestos 3d/3d o 3d/4f. Para ellos nos propusimos: a) sintetizar nuevos compuestos heterometálicos $\text{Re(IV)}/\text{Ln(III)}$ discretos y extendidos mediante el uso de los ligandos 3,5-pydcH₂, 3,4-pydcH₂ (ácido 3,4- y 3,5-piridindicarboxílico, respectivamente) nich (ácido nocotínico) e inich (ácido isonicotínico); b) estudiar el comportamiento magnético de las nuevas especies, en orden de verificar la presencia de relajación lenta en ellas y la posibilidad de interacciones magnéticas entre los diferentes centros portadores de espín al

variar el tipo de ligando puente utilizado.

Metodología/diseño del estudio

Re(IV)

El Re(IV) es un ion $5d^3$ que presenta compuestos generalmente octaédricos, relativamente estables del punto de vista redox y relativamente inertes frente a la sustitución de ligandos. Desde el punto de vista electrónico, en esta simetría su término fundamental es un $4A_{2g}$, seguido de un primer estado excitado $4T_{2g}$. En un campo con distorsión tetragonal, este estado se desdobra en un singulete orbital $4B_2$ y un doblete orbital $4E$, mientras que el término fundamental se desdobra por acción combinada del acoplamiento espín-órbita y del campo tetragonal en dos dobletes de Kramer ($\pm 3/2 >$ y $\pm 1/2 >$). Dado el alto valor de la constante de acoplamiento espín-órbita (ASO), este ion presenta alta anisotropía local con valores altos de desdoblamiento a campo cero. Estas características hacen que el Re(IV) sea un ion apropiado para ser incorporado en compuestos heteropolinucleares de potencial interés magnético. A su vez dado que su anisotropía proviene de un efecto de segundo orden de ASO, sus propiedades magnéticas se pueden modelar y ajustar de una forma relativamente sencilla a diferencia, por ejemplo del Re(II) u otros iones paramagnéticos de la primera serie de transición que tienen alta anisotropía por ASO de primer orden. Dada la relativa inercia y estabilidad de los compuestos de Re(IV) mononucleares, aquellos que contengan ligandos que puedan actuar como puente hacia otro centro metálico son excelentes precursores para la síntesis de complejos heteropolinucleares.

Ln(III)

En cuanto a los iones lantánidos, los orbitales $4f$ que contienen los electrones desapareados están muy internos y bien apantallados por los orbitales $5s$ y $5p$ de los efectos del campo de los ligandos. Esto lleva a que el fenómeno de acoplamiento espín-órbita de primer orden que tiene lugar en el ion libre, no resulte disminuido por el efecto del campo cristalino (a diferencia de lo que sucede en los iones $3d$ en donde se observa un importante "quenching orbital"), lo que lleva a una alta anisotropía magnética. Este hecho, sumado a que en algunos iones se pueden encontrar momentos magnéticos elevados debido a un alto número de electrones desapareados y la importante contribución de momento angular, ha llevado a que los iones lantánidos sean portadores de espín altamente requeridos por investigadores para el diseño de moléculas y cadenas imán. Sin embargo, también se debe tener en cuenta que el carácter interno de los orbitales $4f$ lleva a que no puedan participar directamente del enlace y en consecuencia, el acoplamiento magnético que presentan los iones lantánidos a través de los átomos del ligando puente es muy débil. Esto genera que en muchos casos los fenómenos de relajación lenta en compuestos polinucleares $4f-4f$ o $3d-4f$, tienen origen predominantemente en "efectos del ion lantánido aislado".

No obstante ello, debido a los escasos estudios de que existen sobre compuestos polinucleares $5d-4f$, resulta de interés estudiar cómo afectarán los orbitales difusos del Re(IV) en la interacción magnética con los iones Ln. Si bien algunos iones Ln(III) no presentan alta anisotropía magnética y por tanto no son de interés para la obtención de SMMs, sin embargo, por ejemplo en el caso del Gd(III) que es anisótropo, puede ser de interés para obtener valores confiables de los parámetros de interacción magnética a través del ajuste de su respuesta magnética.

Estrategia y metodología

La síntesis de los compuestos precursores $[\text{ReX}_5(\text{LHn})]_{3-2-1-}$ ($X = \text{Cl}$ y Br) se realizó a partir de compuestos de renio preformados [55(e), 56, 67, 68]. En particular, la vía de síntesis para los derivados de Br, se ha verificado muy efectiva en el proyecto anterior, para la sustitución con piridinas sustituidas como ya se explicó antes.

A partir de la reacción de los compuestos precursores y de sales de los iones lantánidos se pueden preparar las distintas especies polinucleares. Condiciones experimentales tales como contraion de las sales, solvente, relación molar entre reactivos, temperatura de reacción, fueron estudiadas en cada caso concreto.

Se buscó obtener tanto especies discretas como extendidas. Dada la experiencia previa, los ligandos tipo piridina sustituidas se coordinarán al Re a través del N heterocíclico, dejando a los sustituyentes libres como para coordinar al ion Ln(III). Si bien los grupos carboxilato coordinantes en los ligandos puente ya coordinados al Re pueden coordinar a más de un ion Ln(III), llevando naturalmente a especies extendidas, se pueden usar las condiciones de síntesis para controlar la nuclearidad de los compuestos. Los parámetros de síntesis que se pueden modificar para actuar sobre la nuclearidad son la relación molar inicial de los reactivos de Re(IV) y del ion Ln(III), y en particular la de un ligando de bloqueo que puede ocupar algunas posiciones de coordinación del ion Ln(III). En ausencia de ligando de bloqueo y en defecto estequiométrico del precursor de renio se favorecen las especies extendidas. Un aumento de la cantidad de ligando auxiliar y del precursor de Re favorece la formación de especies de menor nuclearidad.

Se probó el uso de como fenantrolina, 2,10-dimetilfenantrolina, bupiridina y otros ligandos nitrogenados. También como forma de modificar la topología de las especies a obtener se realizaron experiencias de síntesis partiendo de especies dinucleares 3d/4f conteniendo al ion lantánido de interés. También se trabajó en la síntesis de compuestos conteniendo renio y lantánidos pero en los cuales estos iones no se encuentran conectados a través de un ligando. La caracterización estructural completa de todas las especies obtenidas es fundamental a la hora de realizar la correlación magneto-estructural. Tanto la caracterización parcial como el seguimiento de las reacciones se realizó por técnicas de rutina: espectroscopía UV-vis-IR, análisis elemental de C, H y N (AE), microanálisis de elementos pesados (en microscopio electrónico equipado con sonda de dispersión de rayos-X, EDX) y difracción de rayos X en polvo (PDRX). Para la resolución estructural se utilizó difracción de rayos X sobre monocristal (DRX), por esto, la cristalización de los compuestos en forma adecuada es una parte importante del trabajo. Para el estudio del comportamiento magnético de los compuestos se realizaron medidas en campos magnéticos con alta sensibilidad de detección, por eso se utilizaron en magnetómetros con detectores tipo SQUID. Se estudió la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura entre 2K y temperatura ambiente y las curvas de magnetización a bajas temperaturas. Se realizaron también medidas de susceptibilidad AC (en campo alterno) para constatar la presencia de fenómenos de relajación lenta.

Resultados, análisis y discusión

En el marco de un proyecto anterior, en nuestro grupo obtuvimos y llevamos a cabo la caracterización estructural y magnética de los primeros compuestos heterometálicos Re(IV)/Ln(III) (Ln = Dy, Pr, Gd y Sm). Se trata de sistemas monodimensionales, que en el caso del derivado de Dy(III) presenta un fenómeno de relajación lenta de la magnetización, obtenidos a partir de un compuesto de renio conteniendo el ligando ácido 3,5-piridindicarboxílico.

Con este primer trabajo como punto de partida, en el presente proyecto nos propusimos continuar el desarrollo de la química de los sistemas Re(IV)/Ln(III). Específicamente nos propusimos obtener y caracterizar estructural y magnéticamente compuestos polinucleares extendidos y discretos. Para ello se trabajó en la síntesis de nuevos precursores que pudieran ser utilizados como metaloligandos hacia iones lantánidos. Se trabajó en la síntesis de los compuestos de fórmula general $[\text{ReX}_5(\text{HnL})]_3^-$, donde X = Cl y Br, y (HnL) = ácido 3,5-piridindicarboxílico; ácido 3,4-piridinedicarboxílico, ácido nicotínico y ácido isonicotínico.

De los precursores propuestos se lograron obtener en este proyecto los aniones de fórmula $[\text{ReCl}_5(3,5\text{-H}_2\text{pydc})]^-$ (1), $[\text{ReBr}_5(3,4\text{-H}_2\text{pydc})]^-$ (2), $[\text{ReBr}_5(\text{Hnic})]^-$ (3) y $[\text{ReBr}_5(\text{Hinic})]^-$ (4). Los mismos fueron aislados exitosamente como sales y caracterizados cristalografía y magnéticamente. En todos los casos se observó el comportamiento magnético esperado para este tipo de compuesto mononuclear monosustituido de Re(IV).

Una vez obtenidos y caracterizados estructuralmente, los precursores fueron utilizados como metaloligandos hacia iones lantánidos siguiendo el plan de trabajo establecido en este proyecto. Hasta el momento, se ha realizado la caracterización completa de los compuestos obtenidos utilizando 2 y 3. Asimismo, se han obtenido y caracterizado completamente tres nuevas cadenas utilizando el precursor $[\text{ReBr}_5(3,5\text{-H}_2\text{pydc})]^-$ previamente publicado.

En lo que a estos sistemas monodimensionales respecta, se trata de cadenas aniónicas, conteniendo ligandos auxiliares, cuya relación Re/Ln es 2/1, (Ln = Dy(III) (5), Tb(III) (6), Sm(III) (7)). El análisis estructural de estas cadenas revela que la menor distancia intramolecular Ln(III)⋯Ln(III) es de 8.60 Å aprox., en el rango de la reportada para las cadenas previamente obtenidas con este precursor (7.70 – 8.80 Å). El compuesto 5 medido en un campo alterno, presenta una señal insipiente, la cual sugiere la existencia de relajación lenta de la magnetización a temperatura inferior a 2 K.

Por su parte, mediante el uso del anión $[\text{ReBr}_5(3,4\text{-H}_2\text{pyzc})]^-$ como precursor, se obtuvieron cinco nuevos sistemas monodimensionales conteniendo Dy(III) (8), Tb(III) (9), Ho(III) (10), Gd(III) (11) y Er(III) (12). Estos compuestos fueron también completamente caracterizados. Una inspección detallada de las estructuras de estas cadenas revela que las distancias Ln(III)⋯Ln(III) son relativamente cortas, siendo la más corta de ellas de aproximadamente 5.25 Å. Esto implica una reducción de más de 3 Å respecto a las cadenas obtenidas a partir del compuesto de renio conteniendo (3,5-H₂pyzc) en este proyecto, y casi de 2.5 Å respecto los sistemas Re(IV)-Ln(III) previamente reportados, donde la distancia Ln(III)⋯Ln(III) más corta es de 7.70 Å aproximadamente.

Es posible que este efecto de acortamiento de las distancias tenga consecuencias directas en las propiedades magnéticas de los sistemas. Mientras que la cadena Re(IV)-Dy(III) reportada presenta una señal fuera de fase apenas insipiente, el sistema monodimensional Re(IV)-Dy(III) aquí obtenido (8) presenta relajación magnética lenta muy definida a una temperatura de 4.4 K.

De esta manera, se han obtenido cinco nuevas cadenas Re(IV)-Ln(III) (8 – 12), una de las cuales presenta relajación lenta (8), siendo así la primera cadena molecular basada en Re(IV) y Ln(III). Este comportamiento puede ser de tipo SCM. Se está en etapa de análisis de resultados para elucidar entonces el origen del fenómeno de relajación lenta.

Asimismo, mediante el uso del precursor [ReBr₅(3,4-H₂pydc)]-, se obtuvieron cinco nuevos compuestos discretos tetranucleares, basados también en Dy(III) (13), Tb(III) (14), Ho(III) (15), Gd(III) (16) y Er(III) (17), de los cuales dos de ellos presentan comportamiento SMM (13 y 14). Es particularmente destacable el caso del SMM Re(IV)-Dy(III), cuya temperatura de orden magnético alcanza los 18 K.

También se obtuvieron compuestos conteniendo renio, un lantánido y un metal 3d, estando estos portadores de espín unidos a través de un puente químico, así como también se sintetizaron y estudiaron compuestos salinos en los cuales el catión contiene un lantánido y el anión contiene renio.

Conclusiones y recomendaciones

En primer lugar debemos destacar que se ha cumplido con los objetivos, tanto general como específicos, de este proyecto. Se han obtenido y caracterizado magnetoestructuralmente varios nuevos compuestos polinucleares, tanto discretos como monodimensionales, y se ha logrado responder con éxito las cuestiones planteadas en la hipótesis de trabajo. Se ha logrado obtener nuevos compuestos monodimensionales con los ligandos (3,5-H₂pyzc) y (3,4-H₂pyzc). En el caso de las cadenas con ellos obtenidas, se han logrado acortar las distancias intramoleculares entre los centros metálicos mediante el uso del (3,4-H₂pyzc) como ligando. Actualmente se está llevando adelante un estudio para verificar si esta reducción de las distancias es la responsable del aumento de la temperatura en que se produce la relajación magnética. En este sentido, se ha observado además relajación lenta de la magnetización en los sistemas de tipo Re(IV)-Dy(III) (5 y 8). Además, se ha visto que, mientras que los ligandos (3,5-H₂pyzc) y (3,4-H₂pyzc) favorecen la formación de sistemas monodimensionales, Hnic e Hnic resultan ser ligandos apropiados para la obtención de sistemas discretos.

Es destacable que, como parte de los resultados de este proyecto, se han elevado las temperaturas de relajación de los sistemas basados en Re(IV) y Ln(III).

Además el proyecto permitió estudiar compuestos trimetálicos conteniendo renio, lantánidos y metales 3d, así como también sales mixtas Re(IV)-Ln(III).

Finalmente se debe destacar que, más allá de los resultados obtenidos, este proyecto ha permitido consolidar una nueva línea de investigación en un área de profundo interés para el Magnetismo Molecular, el estudio de la química de coordinación y el magnetismo de sistemas mixtos basados en metales de la tercera serie de transición y lantánidos.

Referencias bibliográficas

- [1] R. Sessoli et al, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 1804
- [2] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak, *Nature* 365 (1993) 141.
- [3] T. Lis, *Acta Cryst., Sect. B36* (1980) 2042
- [4] D. Gatteschi et al, *Molecular nanomagnets*, Oxford University Press, Usa (2006)
- [5] S.K. Ritter, *Chem. & Eng. News: Science & Technology* 82 (2004) 29.
- [6] http://www.seagate.com/docs/pdf/whitepaper/TP-549_PerpRecording_Feb-06.pdf (acceso junio 2010)
- [7] J. Mallinson, *The foundations of magnetic recording*, Academic Press, San Diego, 2012
- [8] R. Sessoli, D. Gatteschi, *Angew. Chem., Int. Ed.* 42 (2003) 268.
- [9] W. Wernsdorfer; R. Sessoli, *Science*, 284 (1999)133.
- [10] a) M. H. Jo, D. N. Hendrickson, J. R. Long et al, *Nano. Lett.*, 6 (2006) 2014; b) H. Heersche, H. S. J. van der Zant, A. Cornia et al, *Phys. Rev. Lett.*, 96 (2006) 206801.
- [11] a) A. Ardavan, G. A. Timco, R. E. Winpenny et al, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 057201; b) M. Leuenberger, D. Loss, *Nature*, 410 (2001) 789; c) F. Troiani, G. Timco, R. E. P. Winpenny et al, *Phys. Rev. Lett.*, 94 (2005) 207208.
- [12] W. Wernsdorfer, *Nature Materials*, 7 (2008) 179
- [13] a) A. Cornia, *Struct. Bond.* 122 (2006) 133; b) B. Fleury, T. Mallah, et al. *Chem. Comm.* (2005) 2020; c) A. Naitabdi, M. Drillon, et al. *Adv. Mater.*, 17 (2005) 1612.
- [13] a) A. Cornia, *Struct. Bond.* 122 (2006) 133; b) B. Fleury, L. Catala, V. Huc, C. David, W. Z. Zhong, P. Jegou, L. Baraton, S. Palacin, P.-A. Albouy, T. Mallah. *Chem. Comm.* (2005) 2020; c) A. Naitabdi, J. P. Bucher, M. Drillon et al, *Adv. Mater.*, 17 (2005) 1612.
- [14] J. Ribas-Arino, T. Baruah, M. R. Pederson. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 9497.
- [15] a) R.J. Glauber, *J. Math. Phys.* 4 (1963) 294; (b) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Lalioti, N.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.;Venturi, G.; Vindigni, A.; Rettori, A.; Pini, M. G.; Novak, M. A. *Angew. Chem., Int. Ed.*2001, 40, 1760.
- [16] Ver las siguientes revisions y las referencias contenidas a)H. L. Sun, Z. M. Wang, S. Gao. *Coordination Chemistry Reviews* 254 (2010) 1081; b) C. Coulon, H. Miyasaka and R. Cl´erac, *Struct. Bonding*, 122 (2006) 163.
- [17] a) K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, *Angew. Chem.* 96 (1984) 63; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 77; b) C. Delfs, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, K. Wieghardt, D. Hanke, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 3099.
- [18] a) T.C. Stamatatos, D. Foguet-Albiol, S.C. Lee, C.C. Stoumpos, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, W. Wernsdorfer, S.O. Hill, S.P. Perlepes, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 9484; b) R.T.W. Scott, S. Parsons, M. Murugesu, W. Wernsdorfer, G. Christou, E.K. Brechin, *Chem. Commun.*, (2005) 2083.
- [19] a) S.M.J. Aubin, D.N. Hendrickson, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 4991; b) E.K. Brechin, G. Christou, et al, *Chem. Commun.* (1999) 783; c) S.Y. Wang, M.S. Wemple, et al, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 1501; d) N. Aliaga, G. Christou, et al, *Polyhedron* 20 (2001) 1273; e) J. Yoo, D.N. Hendrickson, et al, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 4604; f) E.-C. Yang, D.N. Hendrickson,, et al *Polyhedron* 22 (2003) 1857; g) L. Lecren, R. Clerac, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 11311, h) A.M. Ako, A.K. Powell, et al, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 2579; i) C.J. Milios, E.K. Brechin, et al, *Chem. Commun.* (2007) 153.
- [20] a) C.J. Milios, A. Escuer, et al, *Angew. Chem., Int. Ed.* 43 (2004) 210; b) C.J. Milios, E.K. Brechin, et al, *Chem. Commun.* (2007) 3476; c) C.J. Milios, E.K. Brechin, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 8; d) C.J. Milios, E.K. Brechin, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 6547; e) C.J. Milios, E.K. Brechin, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12505.
- [21] C.J. Milios E.K. Brechin, et al, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 6215.
- [22] A.J. Tasiopoulos, G. Christou, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15274.
- [23] a) E.K. Brechin, W. Wernsdorfer, et al, *Polyhedron* 22 (2003) 1771; b) S. Piligkos, E.K. Brechin, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5572.
- [24] A.L. Barra, R. Sessoli, et al, *J. Solid State Chem.* 145 (1999) 484.
- [25] a) M. Manoli, E.K. Brechin, et al, *Dalton Trans.* (2007) 532; b) M. Manoli, E.K. Brechin, et al, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 6968.

- [26] a) E.K. Brechin, G. Christou, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 9710; b) E.C. Sañudo, G. Christou, et al, *Polyhedron* 22 (2003) 2267; c) E.K. Brechin, G. Christou, et al, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 502.
- [27] M. Soler, G. Christou, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 2156.
- [28] A.J. Tasiopoulos, G. Christou, et al, *Angew. Chem., Int. Ed.* 43 (2004) 2117.
- [29] a) A. L. Barra, L. Sorace, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 5302; b) S. Accorsi, L. Zobbi, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 4742; c) R.W. Saalfrank, P. Müller, et al, *Dalton Trans.* (2006) 286
- [30] A.K. Boudalis, S.P. Perlepes, et al, *Angew. Chem., Int. Ed.* 43 (2004) 2266.
- [31] C. Benelli, R.E.P. Winpenny, et al, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 188.
- [32] a) E.-C. Yang, D.N. Hendrickson, et al, *Polyhedron* 22 (2003) 1727; b) M. Moragues, T. Mallah, et al, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 2219; c) E.-C. Yang, D.N. Hendrickson, et al, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 529.
- [33] A. Bell, R.E.P. Winpenny, et al, *Chem. Commun.* (2005) 2808.
- [34] G. Aromí, S. Parsons, E.J.L. McInnes, et al, *Chem. Commun.* (2005) 5038.
- [35] Y.C. Zhong, M.P. Sarachik, J. Yoo, D.N. Hendrickson, *Phys. Rev. B* 62 (2000) R9256.
- [36] E.-C. Yang, G. Christou, et al, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 7382.
- [37] M. Murrie, H.U. Gudel, et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 4653.
- [38] A. Ferguson, M. Murrie, et al, *Chem. Commun.* (2007) 3473.
- [39] S.J. Langley, R.E.P. Winpenny, et al, *Chem. Commun.* (2005) 5029.
- [40] S.L. Castro, G. Christou, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 2365.
- [41] D.P. Goldberg, J.S. Lippard, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 5789.
- [42] S. J. Shah, D. N. Hendrickson, et al, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 6245 .
- [43] a) A.K. Powell, F. Pieralli, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 2491; b) J.C. Goodwin, A.L. Barra, et al, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 4702. c) M. Murugesu, G. Christou, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 4766
- [44] a) T. Mallah, P. Veillet, et al, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 61; b) A. Scuiller, P. Veillet, et al, *New J. Chem.* 20 (1996) 1; c) A. Scuiller, M. Verdaguer, et al, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* 334 (1999) 1165.
- [45] A. M. Ako, A. K. Powell, et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 4926.
- [46] a) Costes, J. P, F. Milon, et al, *J. Inorg. Chem.* 43 (2004) 8200; b) A. Baniodeh, A. K. Powell, et al, *Dalton Trans.*, 40, 2011, 4080; c) R. Sessoli, A. K. Powell, *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 2009, 2328; d) V. Mereacre, A. K. Powell, et al, *Chem. Eur. J.* 14, 2008, 3577; e) H. Feltham, S. Brooker, et al, *Inorg. Chem.*, 50, 2011, 4232; f) H. Wang et al, *Chem. Commun.*, 48, 2012, 2973; g) Hongshan Ked, Jinkui Tang, et al, *Inorg. Chem.*, 51, 2012, 2699; h) Shang-Da Jiang, Song Gao, et al, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 3079; i) Valeriu Mereacre, Annie K. Powell, et al, *Inorg. Chem.* 50, 2012, 12001; j) Kartik Chandra Mondal, Annie K. Powell, et al, *Inorg. Chem.*, 50, 2011, 11604; k) A. Mishra, G. Christou, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004), 15648; l) M. Ferbinteanu, M. Yamashita, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 9008; m) H. Miyasaka, R. Clérac, et al, *Chem. Eur. J.*, 18, 2012, 3942; n) Takashi Kajiwara, Masahiro Yamashita, et al, *Chem. Eur. J.*, 17, 2011, 196; o) Jeffrey D. Rinehart, Jeffrey R. Long et al, *Nature Chemistry* 3, 538, 2011; p) David P. Mills, Stephen T. Liddle, et al, *Nature Chemistry* 3, 454, 2011; q) Dante Gatteschi, *Nature Chemistry* 3, 830, 2011.
- [47] Xin-Yi Wang, Carolina Avendaño, Kim R. Dunbar, *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 3213.
- [48] a) Y. Song, P. Zhang, X. Ren, X-F Shen, Y.-Z Li, X.-Z. You, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 3708; b) V. S. Mironov, L. F. Chibotaru, A. Ceulemans, A. J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 9750.
- [49] J. Martínez-Lillo, J. Faus, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 14218.
- [50] D. E. Freedman, J. R. Long, et al, *Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 2884.
- [51] E. J. Schelter, K. R. Dunbar, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 8139.
- [52] José Martínez-Lillo, Teresa F. Mastropietro, Elsa Lhotel, Carley Paulsen, Joan Cano, Giovanni De Munno, Juan Faus, Francesc Lloret, Miguel Julve, Saritha Nellutla, J. Krzystek; *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 13737.
- [53] Kasper S. Pedersen, Marc Sigríst, Mikkel A. Sørensen, Anne-Laure Barra, Thomas Weyhermüller, Stergios Piligkos, Christian Aa. Thuesen, Morten G. Vinum, Hannu Mutka, Høgni Weihe, Rodolphe Clerac, Jesper Bendix, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53 (2014) 1351.
- [54] T. Harris, M. Bennett, R. Clerac, J. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 3980.
- [55] a) R. Chiozzzone, González R., C. Kremer, G. De Mundo, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 4745; b) R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, G. De Mundo, D. Armentano, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 4242; c) R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, G. De Mundo, D. Armentano, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Inorg. Chem.* 42

(2003) 1064; d) A. Cuevas, R. Chiozzzone, C. Kremer, L. Suescun, A. Mombrú, D. Armentano, G. De Mundo, F. Lloret, J. Cano. J. Faus, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 7823; e) A. Cuevas, C. Kremer, M. Hummert, H. Schumann, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Dalton Trans.*, (2007) 342; f) Ricardo González, Alvaro Acosta, Raúl Chiozzzone, Carlos Kremer, Donatella Armentano, Giovanni De Munno, Miguel Julve, Francesc Lloret, and Juan Faus, *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 5737; g) José Martínez-Lillo, Juan Faus, Francesc Lloret, Miguel Julve, *Coord. Chem. Rev.* 289–290 (2015) 215.

[56] a) J. Martínez-Lillo, D. Armentano, N. Marino, L. Arizaga, R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, J. Cano, J. Faus, *Dalton Trans.* (2008) 4585.

[57] José Martínez-Lillo, John Kong, Wdeson P. Barros, Juan Faus, Miguel Julve, Euan K. Brechin, *Chem. Commun.* 50 (2014), 5840.

[58] a) Fabrice Pointillart, K. Bernot, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 4355; b) Fabrice Pointillart, K. Bernot, R. Sessoli, *Inorg. Chem. Commun.* 10 (2007) 471; c) Kasper S. Pedersen, Jan Dreiser, Magnus Schau-Magnussen, Christian A. Thuesen, Høgni Weihe, Jesper Bendix, *Polyhedron* 46 (2012) 47.

[59] Mohamed R. Sabera, Kim R. Dunbar, *Chem. Comm.*, 50 (2014) 2177.

[60] José Martínez-Lillo, Laura Cañadillas-Delgado, Joan Cano, Francesc Lloret, Miguel Julve, Juan Faus, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 9242.

[61] Pejo, C., Guedes, G. P., Novak, M. A., Speziali, N. L., Chiozzzone, R., Julve, M., Lloret, F., Vaz, M. G. F., González, R. *Chem. Eur. J.*, 21 (2015) 8696.

Licenciamiento

Reconocimiento 4.0 Internacional. (CC BY)