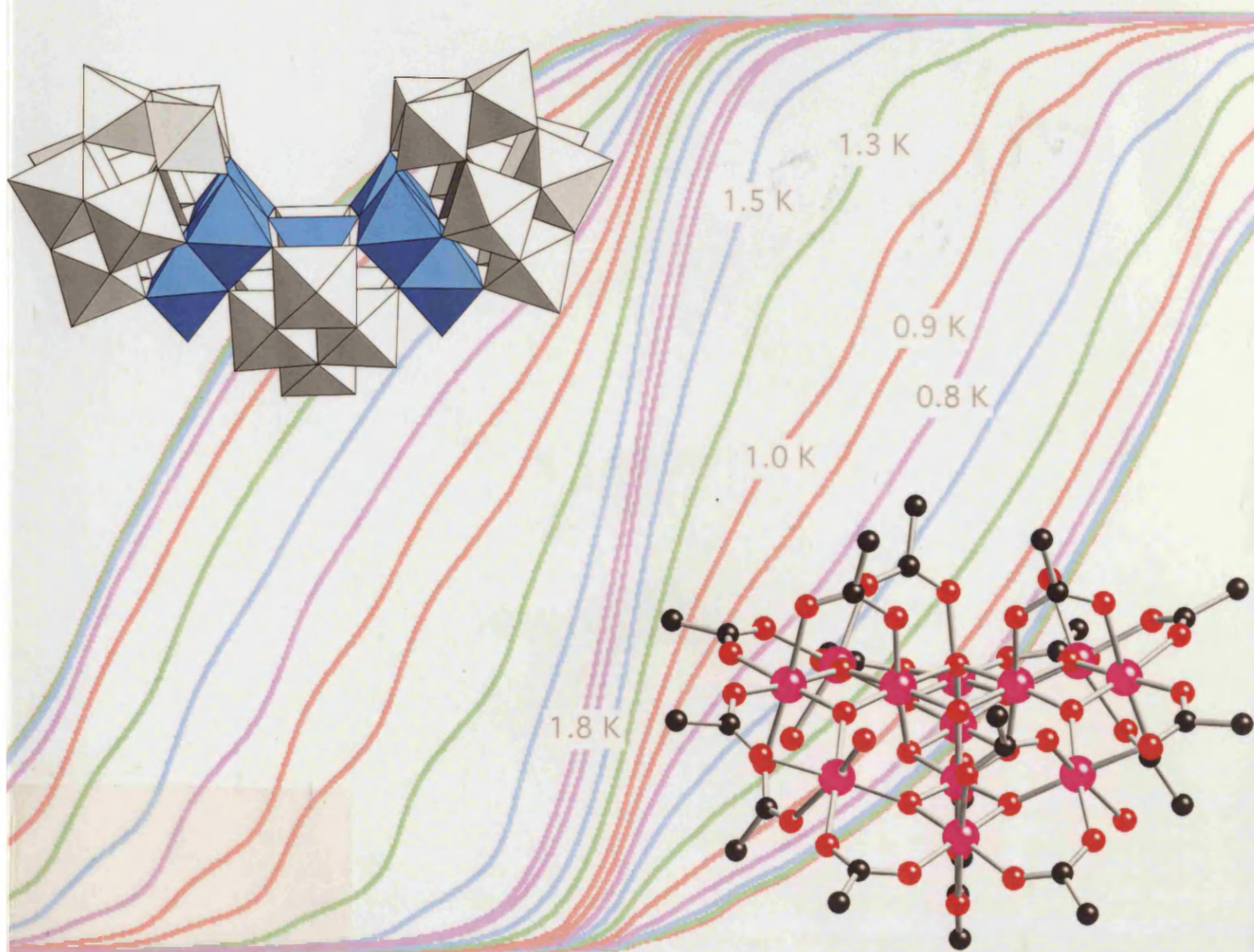


UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

# CLUSTERS MAGNÈTICS Y MOLÈCULAS BIESTABLES PARA ELECTRÓNICA MOLECULAR: DISEÑO, SÍNTESIS Y ORGANIZACIÓN SUPRAMOLECULAR



Memoria de tesis doctoral de Alicia Forment Aliaga

UMI Number: U603152

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

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

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



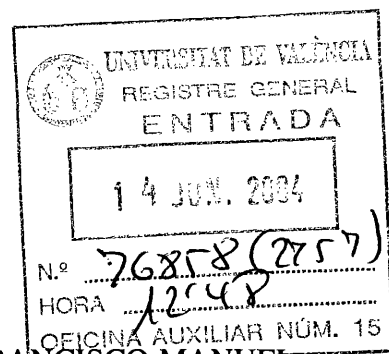
UMI U603152

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

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



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



D. EUGENIO CORONADO MIRALLES, Catedrático, y D. FRANCISCO MANUEL ROMERO MARTÍNEZ, Investigador Ramón y Cajal, del Instituto de Ciencia Molecular de la Universitat de València,

CERTIFICAN:

Que el trabajo que presenta Dña. Alicia Forment Aliaga en esta memoria, bajo el título: *Clusters Magnéticos y Moléculas Biestables para Electrónica Molecular: Diseño, Síntesis y Organización Supramolecular* se ha realizado bajo nuestra dirección en el Instituto de Ciencia Molecular de la Universitat de València

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

D. Eugenio Coronado Miralles

D. Francisco Manuel Romero Martínez



Burjassot, Junio 2004

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA	
U BIBLIOTECA CIÈNCIES	
Nº Registre	22448
Nº Registre	22448
DATA	20-X-04
SIGNATURA	
TD-Q 00589	
Nº LIBIS:	i.18414801

JACM.



# **Agradecimientos**



Por fin he terminado, aunque parecía imposible (y aún no me lo creo) hoy he acabado de escribir mi tesis y ahora estoy más convencida que nunca de que esto se lo debo a un montón de gente:

A los altos estamentos:

- Al “Capo” de la Familia, Eugenio. Por él empecé en este mundo de la investigación, y gracias a su energía y a la confianza que tiene en mí he podido realizar esta tesis.
- A Francisco, por todo lo que me ha enseñado, por tener paciencia con mis nervios e inseguridades y por hacerme ver siempre que la ciencia también es un arte.
- A Carlos Gómez, por su ayuda con las medidas magnéticas y por tener siempre una buena historia que contar en los momentos difíciles.
- A Juanjo, siempre dispuesto a ayudar, sobretodo en mis inicios, con todos los líos burocráticos.
- A JR con el que empecé a descubrir “el maravilloso mundo de los polioxometalatos”, por su optimismo 100 % y por estar siempre dispuesto a ayudarme.
- A Miguel, por su amistad, su ayuda en el laboratorio y su apoyo en todo momento.
- A Modesto, por su paciencia conmigo, por ayudarme con la dura teoría, y por todo lo que nos reímos juntos.
- A Carlos Giménez, por las estructuras de rayos-X, y por estar siempre a dispuesto a contestar a mis mil y una dudas.
- A Henk, la sonrisa holandesa del departamento, por sus ánimos diarios.
- A Pablo Gaviña, por sus pseudorotaxanos y por confiármelos a mí.

A los técnicos:

- A Chema, por las largas horas que ha pasado en *el submundo* (el cuartito del SQUID), por culpa de mis Mn<sub>12</sub>, por su apoyo y por su amistad durante todos estos años.
- A Amparo Forneli, la técnico de laboratorio más polifacética que jamás he conocido. Por su amistad, por estar siempre dispuesta a echar una mano con una gran sonrisa y por su inestimable ayuda en el laboratorio.
- A los nuevos técnicos, a Manuel, por su ayuda con mis neuras con la impresora y demás, y a Ileana y a Sam con las que llevo poco tiempo trabajando pero a las que ya les he dado faena.
- Y a los técnicos que ya no están en el grupo pero que tanto me ayudaron en mis comienzos, como Chimo y Chevi en el SQUID y Julio y José Luis con la informática.

A toda la legión de precarios que hacen este mundo científico mucho más feliz:

- A Alex, por su amistad durante estos 10 años (que se dice pronto), por aguantarme las neuras, los nervios, las inseguridades y todos mis millones de histerias, por querer que me sentara a su lado en el despacho sabiendo que lo iba a machacar a preguntas, por descubrirme la verdad del L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X y por ayudarme siempre a entender todo lo que no entiendo. Por su visión del mundo, y por ser él.
- A Eugenia, mi compañera de laboratorio, de viajes y de festejos, por su continuo apoyo dentro y fuera del laboratorio, por enseñarme un mundo más alternativo y justo y por ser mi AMIGA, aquí y en cualquier parte del mundo.
- A Rodrigue, por todo lo bien que lo hemos pasado juntos, en el departamento y en los viajes.
- A Gemma, por tantos buenos ratos en Burdeos y en los congresos y por ser la persona más internacional y hospitalaria que jamás he conocido.



- A Antonio, que me ha “perseguido” desde el parvulario y con el que lo he pasado tan bien en escuelas y congresos.
- A M<sup>a</sup> Carmen, puro nervio, por su apoyo y ánimos durante estos años y por todas las risas que *nos echamos juntas*.
- A mi tocaya Alicia Nuez, por su gran ayuda con el RMN y con toda la orgánica, y siempre con una sonrisa.
- A mis falleras Ana Tarazón y Alejandra, por todos los buenos ratos que pasamos juntas, por vuestro apoyo y por ayudarme en la lucha pro-fallas en el laboratorio.
- A Ana Murcia, por los buenos ratos en el laboratorio.
- A mi italiana Simona, por todos los chicles antiestrés que me ha traído, por su apoyo y por lo bien que lo hemos pasado juntas.
- A Carlos “el Pollo” y al “amigo del Pollo”, Sergio, por su afán por la ciencia y por aguantar mis consejos.
- Y a los vecinos con los que compartimos comedor y muchas risas: Lumi, Ana, Jose, José etc...

A la legión extranjera, a todos aquellos que pasaron por aquí, con los que lo pasamos tan bien y que tanto me ayudaron en mi trabajo: a Fred y a su familia, que me enseñaron las únicas 4 palabras de francés que se, a Christophe, a Helmut, a Guillaume, a Jauffrey, a Nicolas (que me ha dejado en herencia su sitio), y a Mael. Y a los teóricos más sonrientes del “lejano este”, Boris y Andrei.

También quiero dar las gracias a toda la gente de otros grupos con los que he asistido a congresos y escuelas y con los que siempre lo he pasado genial.

A los que tanto me ayudaron cuando estuve fuera:

- A Luis Echegoyen, por darme la oportunidad de estar en su grupo y aprender la técnica de los *gold beads*.

- A M<sup>a</sup> Ángeles, por su hospitalidad, su apoyo, su amistad y por lo bien que lo pasamos juntas en Miami beach.
- A Barbara, Robert y José que tanto me ayudaron y enseñaron en mi estancia y a Lianne por su ayuda con todos los papeleos.
- A Carlitos, Raquel, Paco, Alba, Silvia, Charlie, Juanan etc... por los buenos ratos que me hicieron pasar aunque estaba lejos de casa.
- Y también quiero dar las gracias a toda la gente de otros grupos con los que he asistido a congresos y escuelas y con los que siempre lo he pasado genial.

A toda la gente con la que he colaborado:

- A W. Wernsdorfer, por las medidas magnéticas sobre monocristal a bajas temperaturas y por su ayuda con la interpretación de los resultados.
- A P. Amorós, por su ayuda con los materiales mesoporosos.
- A J. Ramírez y J. M González por las medidas de microscopía electrónica de alta resolución.
- A Teresa Blasco por las medidas de RMN de sólidos.

A las expertas en papeleos, a Maribel, que siempre nos cuida como una madre para que no se nos pasen los plazos y todo lo tengamos en orden, y a María Jesús y Marián, pues sin su ayuda esto sería un lío aún mayor.

A toda la gente de fuera del laboratorio:

- A mis amigos del instituto (Hector, Ido, Bego, las Martas, Santi, Alex, Gabriela, Paul), por su apoyo durante todos estos años, y por hacerme siempre reír en los momentos más difíciles.
- A Susana, por seguir siendo mi mejor amiga aunque con tanto trabajo nunca podamos vernos.

- A mis amigas de la facultad, a Ana, Lorena, Silvia y Reme, por los buenos ratos que hemos pasado juntas y especialmente a Begoña, por su gran ayuda científica y personal y por su gran amistad.
- A mi falla, por todos los buenos momentos que paso allí, que son una inyección de adrenalina para poder retomar el trabajo con más entusiasmo. Principalmente a “mi familia” los Navarro-Álvarez, a mi “hermano” Quico y a todos mis increíbles amigos: Alberto, Monzó, Magaly, Patricia, Alma, Irene y Alvaro, que han soportado todas mis tensiones y nervios y con los que tan bien lo he pasado. Y gracias a Marín, por todos los maravillosos momentos que pasamos juntos.
- A mis amigas FM96, por su ayuda y apoyo en los momentos más duros de la tesis, y por lo que nos hemos divertido juntas.
- A mis hermanas “las Lloret sisters”, por ser mi gran apoyo y alegría y principalmente por eso, por haberse convertido en mis hermanas y a Alfonso, a Rosalía, a Jara, a César y a Ángel, por hacerme sentir tan bien.
- A la “tribu de los Forment”, a mis tíos, a mis primos y primas, a sus respecti@s y especialmente a mis sobrini@s, por estar siempre a mi lado.
- A mi Pepe, por todo, por creer en mí, por animarme, por apoyarme, por aguantar mis histerias y por quererme tanto.
- Y a mi familia: a mis padres, por haberse sacrificado tanto por mí, durante 27 años, por haberlo dado todo; a mi hermano, por estar tan orgulloso de mí y darme toda la confianza que yo no tengo; a Sonia, por traernos de nuevo tanta alegría, y a mis abuelos.
- Y especialmente a Amparo a quien quiero dedicar esta tesis por su amistad y por ser el mejor ejemplo a seguir, por su alegría, fuerza y entusiasmo.

Y a todos aquellos a los que seguro he olvidado sin querer y que cuando encuadre la tesis recordaré al instante, a todos, muchas gracias.



a M<sup>a</sup> Amparo Pérez Tárrega



*“La verdadera ciencia enseña, por encima de todo,  
a dudar y a ser ignorante”*

Miguel de Unamuno





# Índice general

<b>I</b>	<b>Antecedentes, motivación y objetivos del trabajo</b>	<b>9</b>
<b>II</b>	<b>Síntesis de nuevos materiales magnéticos moleculares</b>	<b>19</b>
<b>1.</b>	<b>Polioxometalatos Magnéticos: Cluster Heptanuclear de Co<sup>II</sup></b>	<b>21</b>
1.1.	Introducción . . . . .	21
1.1.1.	Descripción . . . . .	21
1.1.2.	Propiedades . . . . .	23
1.1.3.	Algunos polioxometalatos . . . . .	24
1.1.4.	Estructura de Keggin y sus derivados . . . . .	26
1.1.5.	Aplicaciones . . . . .	31
1.2.	Objetivos . . . . .	36
1.3.	Resultados y discusión. . . . .	37
1.3.1.	Síntesis . . . . .	37
1.3.2.	Caracterización estructural . . . . .	38
1.3.3.	Caracterización magnética . . . . .	44

---

1.4. Conclusiones y perspectivas . . . . .	53
1.5. Parte experimental . . . . .	54
1.5.1. Síntesis . . . . .	54
1.5.2. Técnicas de caracterización . . . . .	56
<b>2. Imanes Unimoleculares: Derivados catiónicos del complejo</b>	
<b><math>Mn_{12}O_{12}(\text{carboxilato})_{16}(H_2O)_4</math></b>	<b>65</b>
2.1. Introducción . . . . .	65
2.1.1. Interés y propiedades de los imanes unimoleculares . . . . .	65
2.1.2. Ejemplos de imanes unimoleculares . . . . .	72
2.1.3. Estructura y propiedades de los complejos de $Mn_{12}$ . . . . .	75
2.2. Objetivos . . . . .	81
2.3. Resultados y discusión. $[Mn_{12}O_{12}Z_{16}(H_2O)_4][PF_6]_{16}$ . . . . .	83
2.3.1. Síntesis . . . . .	83
2.3.2. Caracterización estructural . . . . .	84
2.3.3. Caracterización magnética . . . . .	100
2.3.4. Sinopsis: $[Mn_{12}O_{12}Z_{16}(H_2O)_4][PF_6]_{16}$ . . . . .	110
2.4. Resultados y discusión. Sales de $Mn_{12}Z_{16}$ y polioxometalatos . . . . .	112
2.4.1. Síntesis . . . . .	113
2.4.2. Caracterización estructural . . . . .	113
2.4.3. Caracterización magnética . . . . .	116
2.4.4. Sinopsis: Sales de $Mn_{12}Z$ y polioxometalatos . . . . .	125

2.5. Resultados y discusión. Cationes reducidos de Mn <sub>12</sub> . . . . .	127
2.5.1. Síntesis . . . . .	127
2.5.2. Caracterización estructural del isómero 7a . . . . .	129
2.5.3. Caracterización estructural del isómero 7b . . . . .	140
2.5.4. Caracterización magnética del isómero 7a . . . . .	149
2.5.5. Caracterización magnética del isómero 7b . . . . .	162
2.5.6. Sinopsis: Cationes reducidos de Mn <sub>12</sub> . . . . .	170
2.6. Conclusiones y perspectivas . . . . .	174
2.7. Parte experimental . . . . .	176
2.7.1. Síntesis . . . . .	176
2.7.2. Técnicas de caracterización . . . . .	189

### **III Organización molecular 1D y 2D de clusters magnéticos y moléculas biestables** **203**

#### **3. Organización 1D de Imanes Unimoleculares en Matrices Mesoporosas de Silicio** **205**

3.1. Introducción . . . . .	205
3.2. Objetivos . . . . .	209
3.3. Resultados y discusión. Materiales híbridos con MCM-41 . . . . .	210
3.3.1. Síntesis . . . . .	210
3.3.2. Caracterización estructural . . . . .	214
3.3.3. Caracterización magnética . . . . .	226

---

3.4. Resultados y discusión. Materiales híbridos con UVM-7 . . . . .	234
3.4.1. Síntesis . . . . .	234
3.4.2. Caracterización estructural . . . . .	236
3.4.3. Caracterización magnética . . . . .	238
3.5. Conclusiones y perspectivas . . . . .	241
3.6. Parte experimental . . . . .	243
3.6.1. Síntesis . . . . .	243
3.6.2. Técnicas de caracterización . . . . .	247
<b>4. Organización 2D de Pseudorotaxanos de Cu(I) en Superficies de Oro</b>	<b>255</b>
4.1. Introducción . . . . .	255
4.2. Objetivos . . . . .	258
4.3. Resultados y discusión . . . . .	259
4.3.1. Síntesis y preparación de monocapas . . . . .	259
4.3.2. Caracterización voltamperométrica . . . . .	261
4.4. Conclusiones y perspectivas . . . . .	271
4.5. Parte Experimental . . . . .	272
4.5.1. Síntesis . . . . .	272
4.5.2. Preparación de electrodos de oro y crecimiento de monocapas . . . . .	272
4.5.3. Técnicas de caracterización . . . . .	275

**ÍNDICE GENERAL** **7**

---

**IV Conclusiones finales y perspectivas** **281**

**V Apéndices** **287**

**A. Conceptos de Magnetismo** **289**

A.1. Medidas de magnetismo . . . . . 289

A.1.1. Medidas en corriente continua, *dc* . . . . . 289

A.1.2. Medidas en corriente alterna, *ac* . . . . . 289

A.2. Ecuación de Van Vleck . . . . . 292

A.3. Paramagnetismo del espín aislado . . . . . 292

A.3.1. Efecto Zeeman . . . . . 292

A.3.2. Susceptibilidad magnética . . . . . 293

A.3.3. Magnetización . . . . . 294

A.3.4. Desdoblamiento a campo nulo . . . . . 295

A.4. Iones con término fundamental con degeneración orbital . . . . . 296

A.4.1. Acoplamiento espín-órbita . . . . . 296

A.4.2. Espín efectivo . . . . . 297

A.5. Interacciones magnéticas . . . . . 298

**B. Técnicas de Caracterización** **301**

B.1. Medidas de magnetismo . . . . . 301

B.1.1. Muestras en polvo o policristalinas . . . . . 301

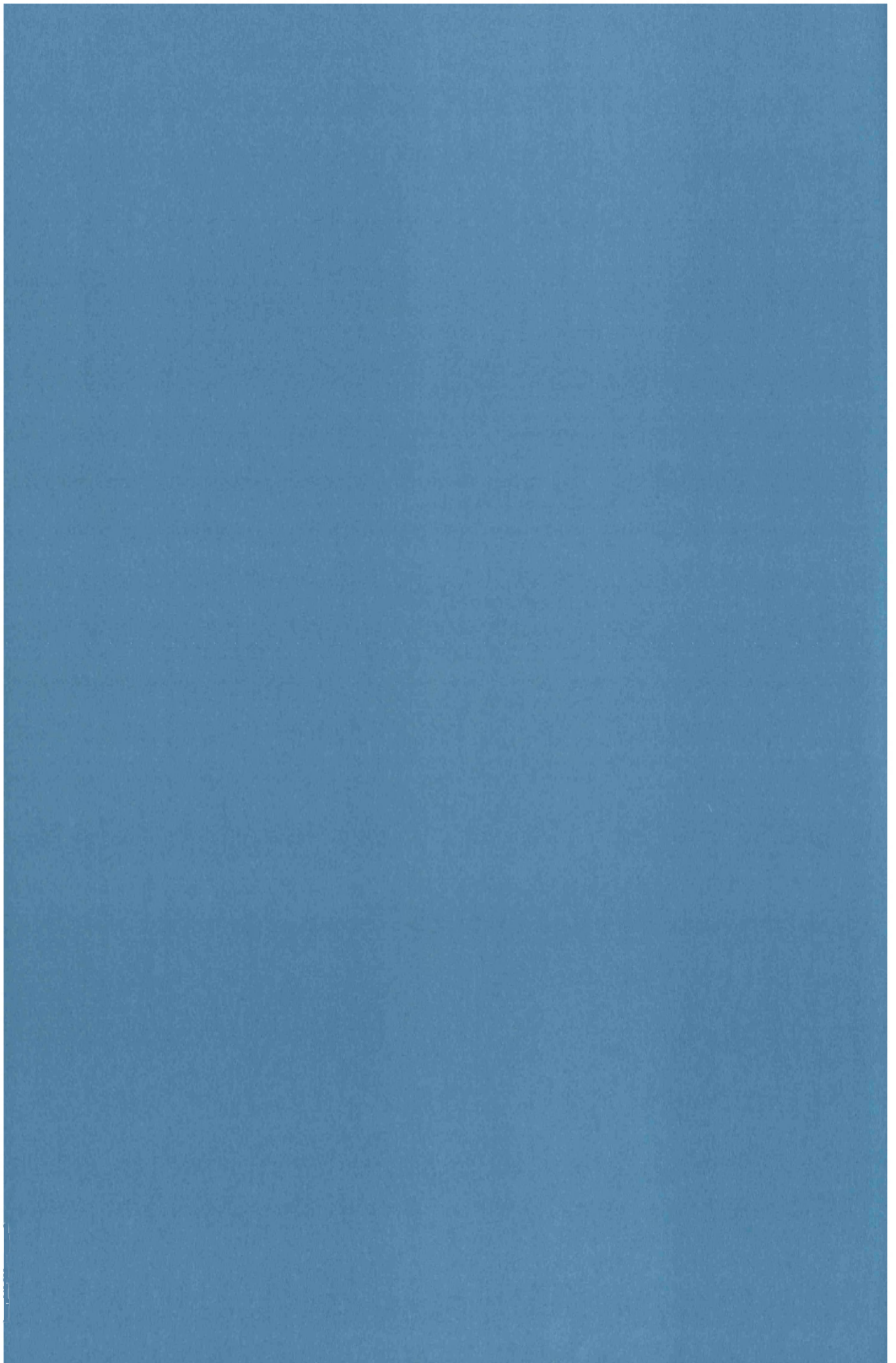
B.1.2. Medidas sobre monocristal . . . . . 304

---

B.2. Espectrometría de masas-electrospray . . . . .	306
B.2.1. Introducción . . . . .	306
B.2.2. Analizadores . . . . .	309
B.2.3. Detectores . . . . .	313
<b>C. Abreviaturas de los Compuestos</b>	<b>315</b>
C.1. Abreviaturas utilizadas en el capítulo 1 . . . . .	315
C.2. Abreviaturas utilizadas en el capítulo 2 . . . . .	316
C.3. Abreviaturas utilizadas en el capítulo 3 . . . . .	316
C.4. Abreviaturas utilizadas en el capítulo 4 . . . . .	317
<b>VI Artículos científicos</b>	<b>321</b>

## **Parte I**

# **Antecedentes, motivación y objetivos del trabajo**





## Antecedentes y motivación

La microelectrónica actual, basada en semiconductores como el silicio, difícilmente llevará al desarrollo de circuitos nanoscópicos de alta densidad, que permitan el almacenaje y procesamiento de gran cantidad de información. La idea de construir sistemas moleculares que lleven a cabo funciones idénticas o similares a las de los transistores, diodos, conductores y otros elementos claves de los microcircuitos conocidos abre las puertas de la electrónica a nivel molecular, [1] que podría permitir el desarrollo de los dispositivos electrónicos más pequeños y eficaces jamás conocidos. Por otra parte, pueden concebirse paradigmas alternativos para el procesamiento de la información, como la computación cuántica, [2] que también requerirían dispositivos de escala molecular.

Aunque la aplicación de la nanoelectrónica parece inalcanzable, una serie de descubrimientos realizados en los últimos años, como el interruptor molecular presentado por M. A. Reed en 1999, [3] cuyo componente activo son moléculas conjugadas conectadas en sus extremos a dos electrodos, han estimulado la confianza en que algún día esta técnica proporcione la base de la construcción de los futuros dispositivos nanoelectrónicos y de los ordenadores moleculares.

Para la aplicación de los futuros dispositivos electrónicos moleculares es necesario que estos cumplan unos requisitos críticos similares a los enumerados por D. P. DiVincenzo para la computación cuántica. [4] Estos prerequisites son:

1. El sistema ha de estar compuesto por una serie de dispositivos moleculares, con funciones bien definidas.
2. Debe ser posible inducir un estado inicial a voluntad.
3. Las moléculas del dispositivo deben ser estables y controlables durante el tiempo del experimento.
4. Debe poderse construir un conjunto universal de puertas lógicas por manipulación de un grupo de estas moléculas.
5. Es necesario que seamos capaces de “leer” (medir) el estado final del sistema.

Todos estos requisitos podrían cumplirse en los imanes unimoleculares. [5] Los materiales basados en estas moléculas muestran biestabilidad magnética a nivel molecular que da lugar a ciclos de histéresis comparables a los imanes duros pero con origen molecular y no cooperativo. Además, presentan evidencias macroscópicas del efecto de túnel cuántico de su momento magnético. Estas características hacen a los imanes unimoleculares candidatos ideales para el desarrollo de dispositivos de almacenaje y procesamiento de alta densidad de información.

Entre los imanes unimoleculares conocidos, el primero sintetizado fue el cluster magnético  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ , [6] y es el que mayor interés ha despertado debido a su estado de espín fundamental,  $S = 10$ , y a su elevado parámetro de desdoblamiento a campo nulo,  $D$ , de signo negativo. [7] Además, el intercambio de los ligandos carboxilato en este complejo de valencia mixta de manganeso, ha permitido desarrollar una amplia familia de derivados [8] que conservan su comportamiento de imán unimolecular, al tiempo que presentan otras propiedades de interés con vistas a su procesabilidad (solubilidad, carga, carácter hidrofóbico, carácter oxidante, etc...)

Otra familia de moléculas candidatas para la formación de dispositivos moleculares son los rotaxanos y catenanos. Estas moléculas pertenecen a una amplia familia de nanoobjetos conocida como “máquinas moleculares”. [9] Están formadas por subunidades conectadas mecánicamente entre sí, que pueden moverse de forma reversible como respuesta a un estímulo externo sin alterar la estructura química de la molécula, convirtiéndolas en interesantes moléculas biestables o “interruptores moleculares”. [10]

Por el momento, la investigación de estos tipos de moléculas funcionales (imanes unimoleculares y máquinas moleculares) se ha centrado principalmente en la preparación y estudio de sólidos cristalinos (en el caso de los imanes unimoleculares) y en el estudio y caracterización en disolución (para las máquinas moleculares).

Para conseguir la fabricación de dispositivos basados en estas moléculas y su aplicación práctica, es necesario pasar de la química en disolución a la química en superficie que permita ordenar de forma controlada las moléculas. Con este fin se pueden utilizar diferentes técnicas, como la formación de películas multicapa por la técnica de Langmuir-Blodgett, [11] el uso de matrices porosas inorgánicas, [12] la

absorción sobre superficies de oro [13] etc... Sin embargo, hasta el momento no se ha conseguido una organización bien controlada de moléculas biestables, de forma que sea posible interactuar (medir o estimular) con una molécula aislada, o con un pequeño número de éstas.

## Objetivos y organización del trabajo

### Objetivos

En el presente trabajo de tesis los objetivos prioritarios son:

1. La síntesis de nuevos clusters magnéticos de alta nuclearidad basados en los polioxometalatos. [14] Estos óxidos metálicos moleculares forman una extensa familia de compuestos que además de una gran cantidad de aplicaciones en diferentes campos, desde la catálisis hasta la medicina, son modelos ideales en magnetismo molecular ya que permiten estudiar el canje magnético y la transferencia electrónica a escala molecular. [15] La comprensión de estos fenómenos es de gran importancia para el desarrollo de los fundamentos de la electrónica molecular.
2. La síntesis de imanes unimoleculares, derivados de  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ , que sirvan como unidades biestables en los futuros dispositivos nanoelectrónicos. Para ello se quiere funcionalizar estos compuestos de forma que manteniendo sus propiedades magnéticas, puedan organizarse en 1, 2 o 3 dimensiones más eficazmente.
3. La organización supramolecular de moléculas biestables (imanes unimoleculares y pseudorotaxanos) mediante la aplicación de diferentes técnicas.

### Organización del trabajo

El presente trabajo de tesis se divide en dos partes principales. La primera parte (Capítulos 1 y 2) se basa en la síntesis de complejos magnéticos de alta nucleari-

dad, la segunda parte (Capítulos 3 y 4) trata de la organización supramolecular de moléculas biestables.

En el capítulo 1 se presenta la síntesis y caracterización magneto-estructural de un nuevo polioxometalato de Co(II) cuyo núcleo magnético se compone de siete iones Co(II) con coordinación tanto octaédrica como tetraédrica, con interacciones de canje ferro- y antiferromagnéticas.

En el capítulo 2 se presenta la síntesis y caracterización de nuevos derivados catiónicos de  $Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_3)_{16}(H_2O)_4$  y la formación de sales con diferentes polioxoaniones diamagnéticos y paramagnéticos. Cabe destacar la aplicación por primera vez de la técnica de espectroscopia de masas electrospray para la caracterización estructural de este tipo de imanes unimoleculares.

En el capítulo 3 se utilizan sílices mesoporosas, con uno o dos tipos de poro, para la incorporación de derivados del imán unimolecular  $Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_3)_{16}(H_2O)_4$ , con el fin de conseguir su organización monodimensional. Además, se realiza un estudio de los productos obtenidos por calcinación de estos materiales híbridos.

En el capítulo 4 se estudia mediante técnicas voltamperométricas la formación de monocapas autoensambladas sobre oro de dos nuevos pseudorotaxanos de Cu(I).

Por último, se han introducido una serie de anexos con información general sobre algunas de las técnicas de caracterización utilizadas, de conceptos básicos de magnetismo y de las abreviaturas con las que se han nombrado a los compuestos presentados en los diferentes capítulos. Parte de los resultados obtenidos en este trabajo de tesis ya han sido publicados. Los artículos más significativos se han incluido en un anexo y se enumeran en la siguiente lista:

1. E. Coronado, A. Forment, C. J. Gómez-García, J. R. Galán Mascarós  
“Clusters magnéticos de alta nuclearidad encapsulados por polioxometalatos: Síntesis, estructura y magnetismo de un nuevo cluster heptanuclear de Co(II)”  
*Los materiales moleculares en el umbral del siglo XXI* Eds: P. Vazquez Bueno, T. Torres Cebada, N. Martín León, UAM, Madrid, **2001**, 721-724
2. J. M. Clemente-Juan, M. Clemente-León, E. Coronado, A. Forment, A. Gai-

- 
- ta, C. J. Gómez-García, E. Martínez-Ferrero  
“Polyoxometalates: from magnetic models to multifunctional materials”  
*Polyoxometalate chemistry for nano-composite design* Eds: T. Yamase, M. T. Pope, Kluwer Academic/Plenum Publishers, Amsterdam, **2002**, 157-167
3. E. Coronado, Marta Feliz, A. Forment-Aliaga, C. J. Gómez-García, R. Llusar, F. M. Romero  
“Towards multifunctional single molecule magnets: Characterization of dodecanuclear manganese complexes by electrospray ionization mass spectrometry”  
*Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6084-6085
4. M. Clemente-León, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, F. M. Romero  
“Organized assemblies of magnetic clusters”  
*Comptes Rendus CHIMIE*, **2003**, *6*, 683-688
5. M. Clemente-León, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, J. M. Martínez-Agudo, P. Amorós  
“Mn<sub>12</sub> single molecule magnets incorporated into mesoporous MCM-41 silica”  
*Polyhedron*, **2003**, *22*, 2395-2400
6. E. Coronado, A. Forment-Aliaga, P. Gaviña, F. M. Romero  
“Copper(I) pseudorotaxane monolayers assembled on gold electrodes”  
*Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6959-6961
7. A. Forment-Aliaga, E. Coronado, M. Feliz, A. Gaita-Ariño, R. Llusar, F. M. Romero  
“Cationic Mn<sub>12</sub> single-molecule magnets and their polyoxometalate hybrid salts”  
*Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 8019-8027
8. M. Clemente-León, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, P. Amorós, J. Ramírez-Castellanos, J. M. González-Calbet  
“Incorporation of Mn<sub>12</sub> single molecule magnets into mesoporous silica”  
*J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 3089-3095

9. E. Coronado, A. Forment-Aliaga, C. J. Gómez-García, C. Giménez-Saiz, J. R. Galán-Mascarós  
“A new heptanuclear cobalt cluster encapsulated in a novel heteropolyoxo-metalate topology: Synthesis, structure and magnetic properties of  $(\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94})^{-16}$ ”  
*Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2689-2694
  
10. E. Coronado, A. Forment-Aliaga, A. Gaita-Ariño, C. Giménez-Saiz, F. M. Romero, W. Wernsdorfer  
“Polycationic  $\text{Mn}_{12}$  single-molecule magnets as electron reservoirs with  $S > 10$ ”  
*Enviado*

# Bibliografía

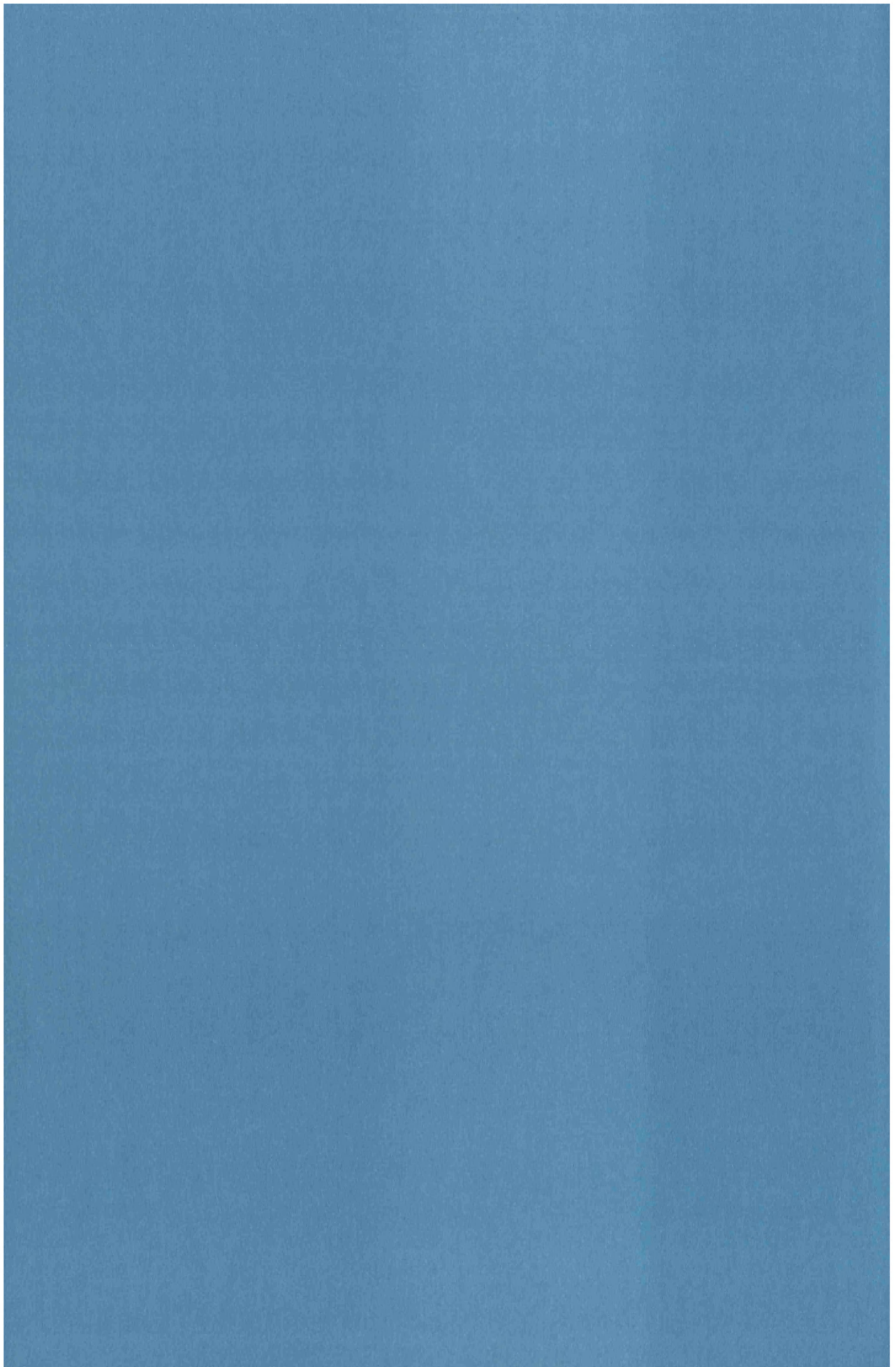
- [1] G. Maruccio, R. Cingolani, R. Rinaldi, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 542-554
- [2] D. Deutsch, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **1984**, *A400*, 97-117
- [3] J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour, *Science* **1999**, *286*, 1550-1552
- [4] D. P. DiVincenzo, *Quantum information and computation, in mesoscopic electron transport*, Eds.:L. Kowenhoven, G. Schön, L. Sohn, NATO ASI Series E, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1997**, cond-mat/9612126
- [5] J. Tejada, E. M. Chudnovsky, E. del Barco, J. M. Hernández, T. P. Spiller, <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0009432>
- [6] (a) T. Lis, *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 2042-2046
- [7] (a) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141-143 (b) J. R. Friedman, M. P. Sarachick, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3830-3833 (c) L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, *383*, 145-147 (d) B. Schwarzschild, *Physics Today* **1997**, 17-19
- [8] S. M. J. Aubin, D. Ruiz, E. Rumberger, Z. Sun, B. Albela, M. W. Wemple, N. Dilley, J. Ribas, M. B. Maple, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, *335*, 371-389
- [9] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3349-3391

- [10] *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 409-522. Volumen especial de máquinas moleculares
- [11] M. Clemente-León, H. Soyer, E. Coronado, C. Mingotaud, C. J. Gómez-García, P. Delhaes *Angew. Chem. Int. Ed* **1998**, *37*, 2842-2845
- [12] S. Willemin, G. Arrachart, L. Lecren, J. Larionova, T. Coradin, R. Clérac, T. Mallah, C. Guérin, C. Sanchez, *New J. Chem.* **2003**, *27*, No. 10, 1533-1539
- [13] (a) A. Cornia, A. C. Fabretti, M. Pacchioni, L. Zobbi, D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Biagi, U. Del Pennino, V. De Renzi, L. Gurevich, H. S. J. Van der Zant, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1645-1648 (b) J. S. Steckel, N. S. Persky, C. R. Martínez, C. L. Barnes, E. A. Fry, J. Kulkarni, J. D. Burgess, R. B. Pacheco, S. L. Stoll *Nano Letters* **2004**, *4*, 399-402 (c) T. Lu, L. Zhang, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2542-2543
- [14] *Polyoxometalate Molecular Science* Eds.: J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller and M. Pope, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, **2003**, 98
- [15] J. M. Clemente -Juan, E. Coronado, *Coord. Chem. Rev* **1999** , *195*, 361-39



## **Parte II**

# **Síntesis de nuevos materiales magnéticos moleculares**



# Capítulo 1

## Polioxometalatos Magnéticos: Cluster Heptanuclear de $\text{Co}^{\text{II}}$

### 1.1. Introducción

#### 1.1.1. Descripción

Los polioxoaniones pueden dividirse en dos tipos según la clase de elemento constituyente<sup>1</sup>: los representados por los silicatos y oxoaniones de elementos vecinos (B, P, S, Ge, As, Se, Sb, I y Te) y los formados por elementos de transición de los grupos 5 y 6, (V, Nb, Ta, Cr, Mo y W) conocidos como polioxometalatos (POMs). Ambos tipos de polianiones se constituyen por la unión de poliedros  $\text{MO}_n$  ( $n = 4-6$ ). Los formados por elementos del grupo 13 al 17, especialmente los fosfatos y silicatos, presentan estructuras abiertas o poliméricas basadas en tetraedros  $\text{MO}_4$  enlazados. Los polioxometalatos, sin embargo, se forman predominantemente por octaedros  $\text{MO}_6$  ya que los elementos que los componen son capaces de cambiar su coordinación de 4 a 6 cuando polimerizan al acidificar la disolución y, poseyendo una carga positiva elevada, son lo suficientemente pequeños como para ocupar

---

<sup>1</sup>En un polioxoanión se denomina elemento constituyente al componente mayoritario distinto al oxígeno.

el hueco octaédrico dejado por los oxígenos (relación carga/radio favorable). Estos octaedros tienen enlaces terminales M=O ( $p\pi-d\pi$ ) que originan estructuras discretas con esos dobles enlaces dirigidos hacia el exterior. [1]

Si el polioxometalato únicamente contiene átomos constituyentes y oxígenos recibe el nombre de isopolianión ( fórmula general  $[M_mO_y]^{n-}$ ). Si incluye otro tipo de átomo en estado de oxidación positivo, en menor proporción, a este átomo se le denomina heteroátomo, y al complejo heteropolianión (fórmula general  $[X_xM_mO_y]^{n-}$  ( $m > x$ )). Más de 60 elementos, incluyendo no metales y metales de transición pueden actuar como heteroátomos.

Casi todos los polioxometalatos siguen dos principios estructurales:

1. Cada átomo metálico ocupa un poliedro de coordinación  $MO_x$  (generalmente octaedros, tetraedros o pirámides de base cuadrada) en el cual el átomo metálico se encuentra desplazado hacia los vértices que forman la superficie de la estructura del anión.
2. Los octaedros se sitúan compartiendo vértices, aristas o caras de manera que no queden dos o más átomos de oxígeno sin compartir en cada octaedro. Este es el llamado principio de Lipscomb. La existencia de compuestos conocidos como polioxometalatos “anti-Lipscomb” en los que un octaedro  $MO_6$  tiene tres oxígenos terminales se ha visto sólo en casos excepcionales. [2]

Existen dos factores fuertemente sinérgicos que son los que desplazan el átomo M del centro del octaedro  $MO_6$  hacia el átomo de oxígeno exterior no compartido: la unión con doble enlace del átomo constituyente a los oxígenos no compartidos y la gran polarización de éstos hacia los primeros. Esta situación no sólo explica la mayoría de las propiedades de los polioxometalatos, sino que también justifica su existencia como especies discretas.

En general, la superficie de los polioxometalatos contiene tanto oxígenos terminales (M=O) como oxígenos puente (O-M-O), y aunque se ha argumentado a veces lo contrario, todas las evidencias experimentales y los cálculos recientes de funciones de densidad están de acuerdo en que los oxígenos puente tienen mayor carga negativa y se protonan preferentemente frente a los terminales.

Los polioxometalatos se forman por la oligomerización de metalatos constituyentes, proceso que se inicia con la protonación de los grupos oxo. El aumento de la nuclearidad continúa hasta que la fuerte polarización interior de la capa exterior de oxígenos terminales lo impide. Esto permite la existencia de pequeños complejos discretos en lugar de matrices insolubles de sólidos extendidos. Existen dos mecanismos básicos a considerar para el aumento de la nuclearidad de los polioxoaniones: el mecanismo de adición y el de condensación. [3] La existencia de múltiples especies en disolución hace muy difícil el control y la racionalización de la síntesis de este tipo de compuestos.

### 1.1.2. Propiedades

Los POMs suelen ser especies solubles en agua y en disolventes orgánicos. En los equilibrios de formación interviene generalmente la acidez / basicidad del medio, por lo que el pH juega un papel determinante en las especies presentes en disolución y en la síntesis de los mismos.

Son, generalmente, aniones de gran carga y tamaño, estables térmicamente y frente a agentes oxidantes y la mayor parte de ellos conservan sus estructuras en disolución.

El LUMO de los polioxometalatos, que sólo tienen un enlace M-O terminal por metal, es de carácter no enlazante. Por ello estos compuestos pueden ser fácilmente reducidos dando lugar a especies de valencia mixta (“heteropolyblues” con estados de oxidación M(V)-M(VI) y “heteropolybrowns” con estados de oxidación M(VI)-M(IV)) que mantienen su estructura original y se caracterizan por su intenso color azul o marrón. Los polioxometalatos en los que existen dos enlaces M-O cis terminales por metal poseen como LUMO un orbital antienlazante; este hecho hace que sean reducidos con dificultad y de manera irreversible. El primer tipo de polioxometalatos pueden ser reducidos dependiendo de las condiciones de acidez del medio y de la carga del anión por un solo electrón o bien, por pares de éstos (estas reducciones en muchos casos implican la inserción de uno o varios protones). En los casos en que se produce la reducción por un solo electrón, éste sufre una débil localización a bajas temperaturas, mientras que está deslocalizado a temperatura

ambiente (compuestos de valencia mixta de tipo II en la clasificación de Robin y Day [4]).

También poseen gran capacidad para actuar como ligandos ofreciendo dos posibles formas de coordinación: utilizando los átomos de oxígeno terminalés y puentes situados en la superficie del anión (produciendo una interacción enlazante bien definida entre el catión y el polianión), o bien encerrando al catión en las estructuras vacantes (sin que se establezcan interacciones enlazantes fuertes), lo que permite la obtención de criptatos y clatratos.

Así pues, los polioxometalatos son una extensa clase de óxidos metálicos moleculares aniónicos y solubles, con una amplia versatilidad electrónica y una rica variedad estructural, tanto de tamaño como de forma. Esto ha permitido su aplicación en muchos campos de la ciencia. En los últimos años se han hecho interesantes descubrimientos sobre los procesos de transferencia electrónica y sobre las interacciones de canje magnético en estos sistemas [5] y se han sintetizado polioxometalatos de nuclearidad, topología y dimensiones crecientes, capaces de combinar diferentes iones metálicos y/o partes orgánicas en el mismo sistema. [6] Estos recientes descubrimientos han atraído la atención de los investigadores hacia el diseño de nanomateriales compuestos con POMs, ya que los dispositivos electrónicos actuales se basan en la combinación de redes de óxidos metálicos.

### 1.1.3. Algunos polioxometalatos

Existe un gran número de polioxometalatos conocidos. Entre los isopolianiones destacan las estructuras de Lindqvist, [7] y la del octamolibdato  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ . La primera está formada por seis octaedros  $[\text{MO}_6]$  unidos por sus aristas dando lugar a un octaedro de octaedros de fórmula  $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$  ( $\text{M} = \text{W}(\text{VI}), \text{Mo}(\text{VI}), \text{Ta}(\text{V})$  y también aniones mixtos V(V)-W(VI)) (Figura 1.1). La segunda presenta los isómeros  $\alpha$  [8] y  $\beta$  [9], formados el  $\alpha$  por seis octaedros  $[\text{MoO}_6]$  unidos por aristas en un plano dejando un hueco hexagonal central, que está protegido por ambos lados por dos tetraedros  $[\text{MoO}_4]$  compartiendo vértices, y el  $\beta$  por ocho octaedros  $[\text{MoO}_6]$  compartiendo aristas en una disposición cúbica (Figura 1.1).

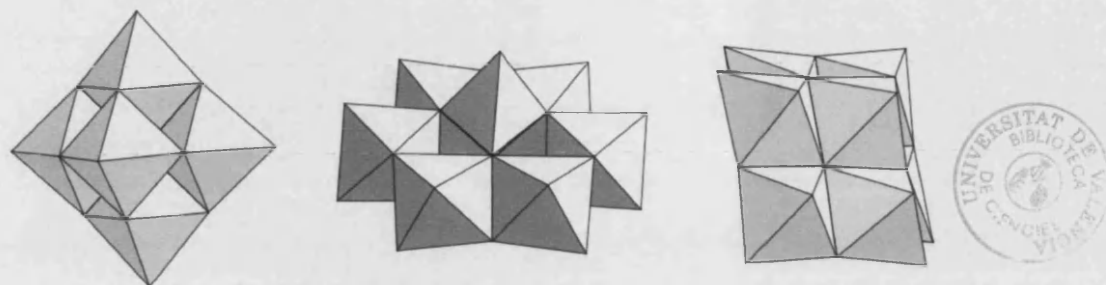


Figura 1.1: De izquierda a derecha, estructuras de los aniones: Lindqvist  $[M_6O_{19}]^{n-}$ ,  $\alpha$ - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$  y  $\beta$ - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ . En el centro de cada octaedro hay un ión diamagnético  $M$  ( $W(VI)$  o  $Mo(VI)$ ) denominado átomo constituyente y los vértices de los poliedros son aniones oxo.

Entre los heteropolianiones, destacan las estructuras de Keggin, [10] de Dawson-Wells [11] y la de Anderson [12]. El anión de Keggin  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ , consta de 12 octaedros  $[MO_6]$  ensamblados por compartición de aristas y vértices. Así, cuatro tríadas de octaedros que comparten aristas se unen compartiendo vértices para dar lugar a un hueco tetraédrico que puede ser ocupado por un gran número de heteroátomos.<sup>2</sup> La estructura de Dawson-Wells  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$  ( $X = P(V)$ ,  $As(V)$  y  $S(VI)$  y  $M = W(VI)$  y  $Mo(VI)$ ) (Figura 1.2) puede ser considerada como el resultado de la unión de dos entidades de Keggin trivacantes  $A-[XM_9O_{34}]^{n-}$  en las que se ha eliminado un octaedro de cada tríada; estas dos entidades están unidas por octaedros compartiendo vértices. La estructura de Anderson de fórmula  $[XM_6O_{24}]^{n-}$  ( $X = Co(III)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Cr(III)$ ,  $Ni(II)$ ,...;  $M = Mo(VI)$  y  $W(VI)$ ) recuerda a la estructura del isómero  $\alpha$  del octamolibdato en la que las unidades tetraédricas han sido eliminadas y el hueco octaédrico central está ocupado por un heteroátomo (Figura 1.2).

Hoy en día se conoce un gran número de estructuras nuevas de POMs. La formación de polioxometalatos con interesantes propiedades físicas, especialmente la síntesis racionalizada de éstos, es actualmente un objetivo que despierta gran interés. Existen múltiples estrategias de síntesis en disolventes acuosos y no acuosos, con incorporación de funcionalizaciones orgánicas y organometálicas, etc... Recientemente se está desarrollando el reconocimiento y la caracterización de POMs

<sup>2</sup>El anión de Keggin, debido a su importancia, se explicará con más detalle en el siguiente apartado.

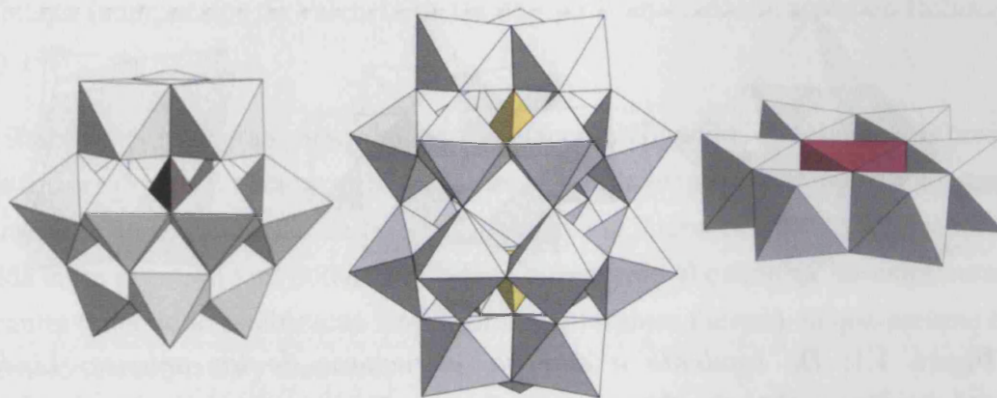


Figura 1.2: De izquierda a derecha, estructuras del anión de Keggin  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ , del anión de Dawson-Wells  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$  y del anión de Anderson  $[XM_6O_{24}]^{n-}$ . En el centro de cada octaedro hay un átomo constituyente  $M$  ( $W(VI)$  o  $Mo(VI)$ ), el centro del tetraedro lo ocupa un heteroátomo  $X$  y los vértices de los poliedros son aniones oxo.

extremadamente grandes como el “ $Fe_{30}Mo_{72}$ ” [13], el “ $Mo_{57}V_6$ ” [14] o el “ $Mo_{176}$ ”.<sup>3</sup> [15]

#### 1.1.4. Estructura de Keggin y sus derivados

El anión de Keggin  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  fue sintetizado por primera vez por Berzelius en 1826 (como la sal de amonio de 12-molibdofosfato), en 1862 Marignac determinó su composición analítica, y en 1900 ya se habían descrito alrededor de 60 estructuras de Keggin en diferentes formas ácidas y sales. Pero, no fue hasta 1933 cuando Keggin dedujo su geometría por difracción de rayos-X de polvo y le dio su nombre.

Dependiendo de la orientación de sus cuatro tríadas podemos tener diferentes isómeros:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  y  $\epsilon$  (Figura 1.3). A partir de la estructura  $\alpha$  (la más común) se generan los otros cuatro isómeros, según giremos 1, 2, 3 ó 4 tríadas de octaedros un ángulo de  $60^\circ$  alrededor del eje ternario perpendicular al plano de la tríada y

<sup>3</sup> $Fe_{30}Mo_{72}$ :  $[Mo_{72}Fe_{30}O_{252}(Mo_2O_7(H_2O))_2(Mo_2O_8H_2(H_2O))(CH_3COO)_{12}(H_2O)_{91}] \cdot 150H_2O$ .  
 $Mo_{57}V_6$ :  $(NH_4)_{21}[V(H_2O)O_6Mo_2(H_2O)_2(OH)_3Mo_{15}(MoNO)_2O_{58}(H_2O)_{23}] \cdot 65H_2O$ ,  
 $Mo_{176}$ :  $[(MoO_3)_{176}(H_2O)_{80}H_{32}]$



que pasa por el centro de ésta. Los isómeros  $\delta$  y  $\epsilon$  son muy inestables debido a la ausencia de interacciones  $p\pi-d\pi$  estabilizadoras y a la repulsión coulombiana que surge debido a la existencia de muchos octaedros compartiendo aristas.

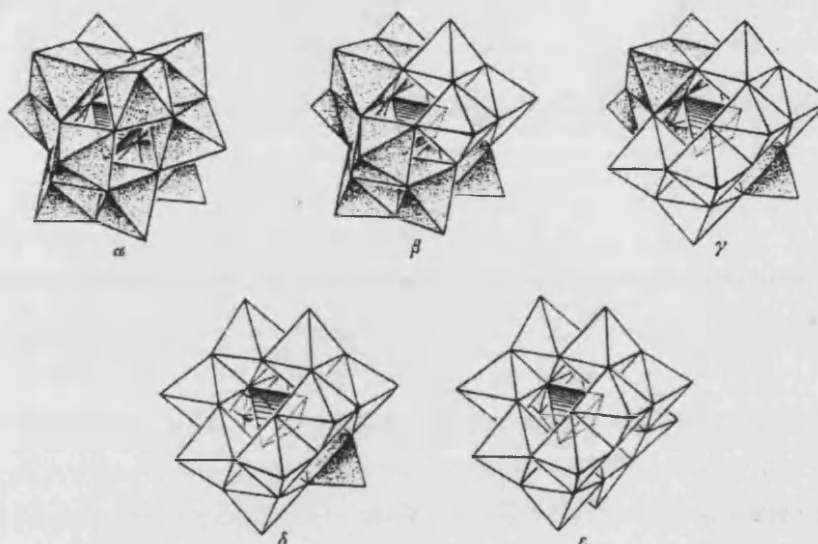


Figura 1.3: Posibles isómeros Baker-Figgis de la estructura de Keggin:  $\alpha(T_d)$ ,  $\beta(C_{3v})$ ,  $\gamma(C_{2v})$ ,  $\delta(C_{3v})$  y  $\epsilon(T_d)$ . Figura extraída de referencia [10]a.

La estructura de Keggin  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  se conoce para un gran número de elementos:  $M = W(VI)$ ;  $X = 2(H^+)$ , B(III), Al(III), Ga(III), Si(IV), Ge(IV), P(V), As(V), V(V), Cr(III), Mn(IV), Fe(III), Co(III), Co(II), Cu(II), Cu(I), Zn(II), Se(IV), Te(IV), Sb(III), Bi(III).  $M = Mo(VI)$ ;  $X = Si(IV)$ , Ge(IV), P(V), As(V), V(V), S(VI), Ti(IV), Zr(IV), In(III),  $2(H^+)$ .

En esta estructura podemos eliminar octaedros  $[MO_6]$  y obtener así los aniones vacantes:  $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$ ,  $[XM_{10}O_{36}]^{n-}$  y  $[XM_9O_{34}]^{n-}$ . A partir de estas estructuras vacantes podemos reconstruir el anión de Keggin añadiendo otros átomos constituyentes o heteroátomos como los metales de transición (Figura 1.4).

En particular, el anión de Keggin trivacante,  $[XM_9O_{34}]^{n-}$  (preparado a partir del anión  $\alpha$ - $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ ) origina una de las familias más extensas de sistemas magnéticos encapsulados en polioxometalatos. Si de la estructura de Keggin se eliminan tres octaedros que comparten vértices (pertenecientes a tres tríadas diferentes) se obtiene el isómero hexadentado A- $[XM_9O_{34}]^{n-}$ , mientras que si se

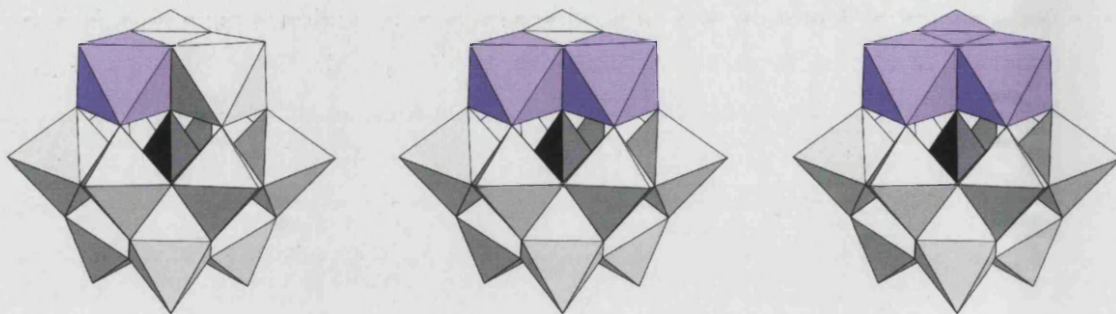


Figura 1.4: Aniones de Keggin donde, además del heteroátomo central con coordinación tetraédrica (gris), hay 1, 2 o 3 heteroátomos (rosa) reemplazando a átomos constituyentes.

eliminan tres octaedros que comparten aristas (una tríada completa) se obtiene el ligando heptadentado  $\text{B-}[\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{n-}$  (Figura 1.5) ya que un átomo de oxígeno del tetraedro central queda también libre. Ambos isómeros pueden coordinar a una gran cantidad de metales de la primera serie de transición y originar múltiples complejos magnéticos de nuclearidades y conectividades muy variadas.

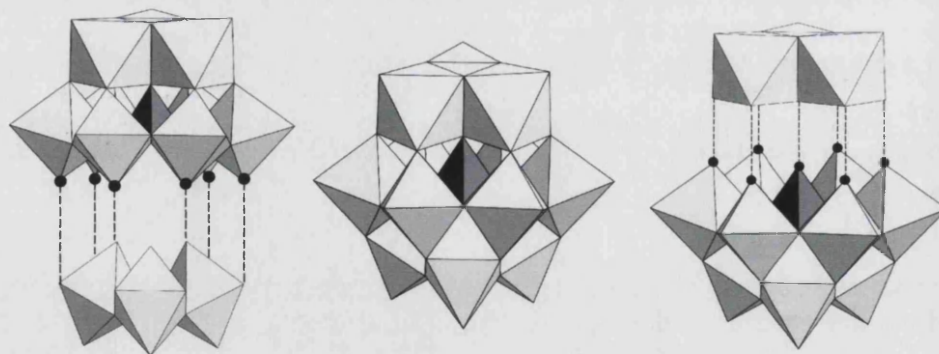


Figura 1.5: Estructura de Keggin (centro); y esquema de la eliminación de tres octaedros dando lugar al ligando hexacoordinante  $\text{A-}[\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{n-}$  (izquierda) y al ligando heptacoordinante  $\text{B-}[\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{n-}$  (derecha).

A partir del isómero  $\text{B-}[\text{XW}_9\text{O}_{34}]^{n-}$  es posible químicamente controlar y aumentar el tamaño de los compuestos hasta nuclearidades elevadas. Así se han obtenido y caracterizado clusters magnéticos de 3, 4, 5 y 9 iones metálicos:

- Reconstruyendo la estructura de Keggin con 3 cationes metálicas Z, se obtiene el cluster magnético trinuclear  $[Z_3XW_9O_{40}]^{n-}$  ( $Z = Fe^{III}$  y  $X = Si^{IV}$ ) ya presentado en la figura 1.4. [16] Incluyendo un octaedro adicional  $WO_6$  que completa la coordinación de los iones paramagnéticos, se conoce el polianión  $[(H_2O)_3Ni_3PW_{10}O_{39}H_2O]^{7-}$  ( $Ni_3$ ) (Figura 1.6). [17] También este mismo polioxometalato se ha sintetizado sustituyendo el W del octaedro superior por un Ni(II) lo que origina un cluster de cuatro iones metálicos. [18]
- Utilizando dos ligandos  $B-[XW_9O_{34}]^{n-}$ , se obtiene la serie de polianiones tipo sandwich de fórmula general  $[(H_2O)Z_4(XW_9O_{34})_2]^{10-}$  ( $Z_4$ ), ( $Z = Mn^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Zn^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Fe^{II}$ ,  $Cd^{II}$ ;  $X = P^V$ ,  $As^V$ ) que incluye un grupo central tetranuclear con grupos oxo puente entre los centros metálicos (Figura 1.7). [19]
- Se han sintetizado también polioxometalatos isoestructurales a los  $Z_4$  con dos metales en las posiciones tetraédricas, y tres formando parte del cluster tetranuclear central que se completa con un átomo de W, con lo que se forman clusters magnéticos de nuclearidad cinco  $[(H_2O)_2Z_3W(XW_9O_{34})_2]^{n-}$  ( $Z_3X_2$  o  $Z_5$ ) ( $X = Co^{II}$ ,  $Zn^{II}$  y  $Z = Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Zn^{II}$ ,  $Mn^{II}$ ,  $Mn^{III}$ ,  $Fe^{II}$ ,  $Fe^{III}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Pd^{II}$ ,  $Pt^{II}$  y  $V^{VI}$ ). [20]
- Con tres ligandos  $B-[PW_9O_{34}]^{9-}$  se obtiene el compuesto nonanuclear ( $Z_9$ ),  $[(H_2O)_6Z_9(OH)_3(HPO_4)_2(PW_9O_{34})_3]^{16-}$ , ( $Z = Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ), (Figura 1.8). [21]

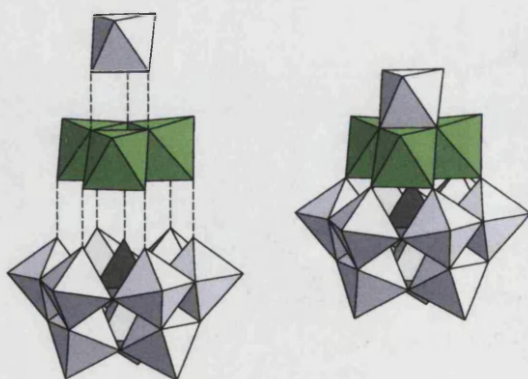


Figura 1.6: Estructura del anión trinuclear  $[(H_2O)_3Z_3PW_{10}O_{39}H_2O]^{7-}$ , mostrando las unidades constitutivas;  $Z = Ni^{II}$ . Cuando el octaedro superior también está ocupado por un catión  $Ni^{II}$  se obtiene un cluster tetranuclear.

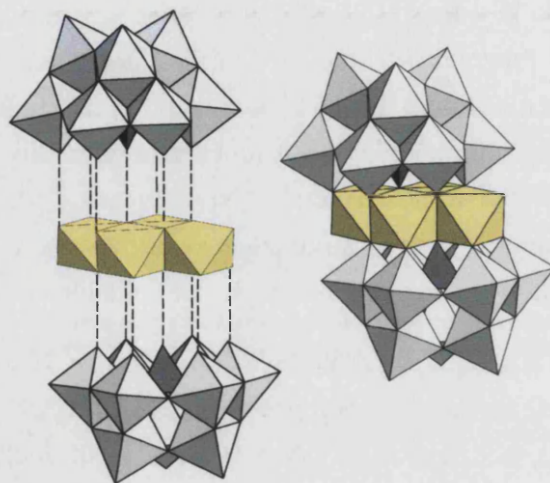


Figura 1.7: Estructura del anión tetranuclear  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Z}_4(\text{XW}_9\text{O}_{34})_2]^{7-}$  mostrando las unidades constitutivas;  $\text{Z} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Cd}^{\text{II}}$ ;  $\text{X} = \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}$ . Cuando los dos tetraedros también están ocupados por iones metálicos de transición, y uno de los octaedros del tetrámero central es  $\text{W}^{\text{VI}}$ , se obtiene un cluster pentanuclear.

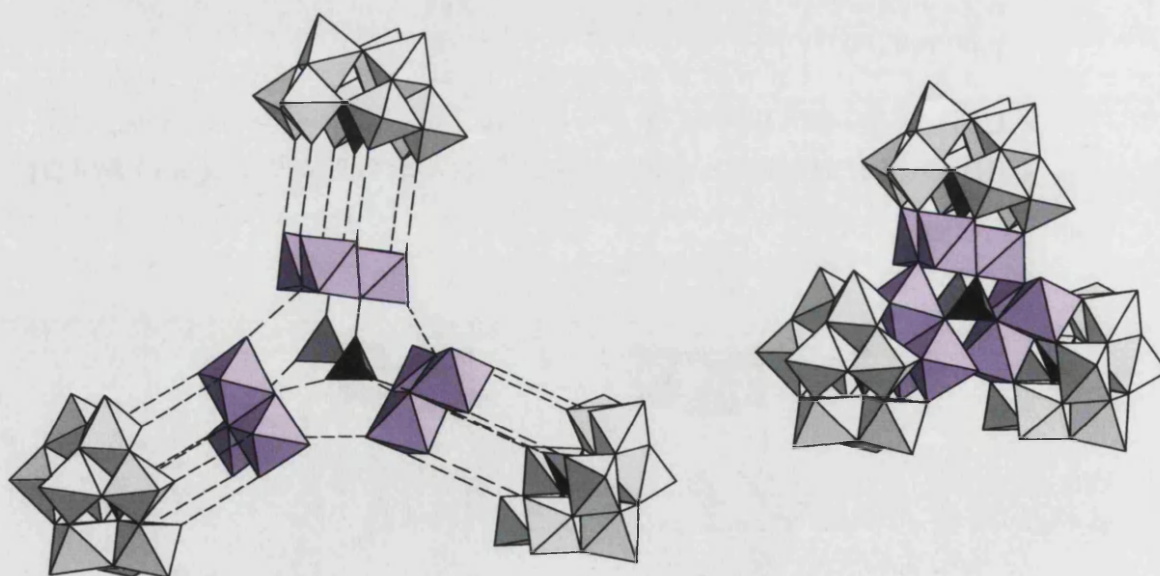
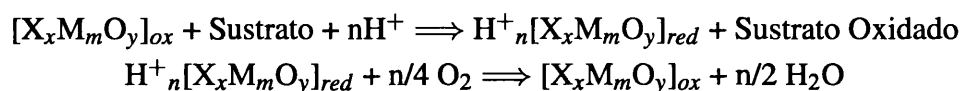


Figura 1.8: Estructura del anión nonanuclear  $[(\text{H}_2\text{O})_6\text{Z}_9(\text{OH})_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{7-}$ , mostrando las unidades constitutivas;  $\text{Z} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$ .

### 1.1.5. Aplicaciones

Las aplicaciones de los POMs se basan en la combinación de su amplia variedad de propiedades, [22] principalmente en su capacidad redox, respuesta fotoquímica, carga iónica y conductividad. La mayoría de las aplicaciones de los POMs se encuentran en el área de la catálisis, sin embargo, también tienen otras interesantes aplicaciones:

**Catálisis.** Los polioxometalatos han sido utilizados ampliamente como catalizadores tanto en reacciones redox como ácido / base. En las reacciones redox las ecuaciones generales que describen el comportamiento de los polioxometalatos como catalizadores son:



donde  $[X_xM_mO_y]_{ox}$  y  $[X_xM_mO_y]_{red}$  son las formas oxidada y reducida respectivamente del polioxometalato. Estos catalizadores han sido utilizados en las reacciones de formación de ácidos carboxílicos a partir de sus correspondientes aldehídos y en la deshidratación de aldehídos, alcoholes y ácidos carboxílicos para formar enlaces dobles C=C y C=O.

En catálisis heterogénea los polioxometalatos también han demostrado gran actividad y sobre el tema han sido publicadas varias revisiones. Actualmente son numerosas las reacciones de interés industrial en las que se utilizan polioxometalatos como catalizadores (redox y ácido / base) tanto en catálisis homogénea como heterogénea, al igual que en reacciones de oxidación fotoquímica de sustratos orgánicos. También en electrocatálisis se han comenzado a utilizar los polioxometalatos, mediante la preparación de electrodos catalíticos conductores basados en polímeros conductores. [23]

**Medicina.** Muchos polioxometalatos han mostrado actividad biológica como la inhibición selectiva de enzimas, [24] actividad antitumoral, [25] antiviral [26] y frente a los retrovirus, incluido el VIH, responsable del Síndrome de Inmunodeficiencia Adquirida. [27] También han sido utilizados para el estudio de procesos de transferencia electrónica de interés biológico. [28] Las razones de la actividad

biológica que muestran los polioxometalatos deben buscarse en su gran carga y tamaño, en su estructura superficial, en su capacidad para almacenar y transferir electrones y en su estabilidad a los pH fisiológicos.

**Agentes precipitantes de proteínas.** Una de las aplicaciones más conocidas de los POMs es su capacidad de precipitar proteínas. Los primeros ejemplos fueron recogidos por M. T. Pope. [10]a De todos los POMs, el más utilizado para esta aplicación es el  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

Uno de los métodos más comunes en la detección de colesterol HDL en seres humanos utiliza la precipitación de proteínas con POMs. También se pueden usar para quitar las proteínas inestables del vino, para precipitar los aminoácidos solubles en agua de la caseína en el queso-cheddar [29] y en los filtros de los cigarrillos para eliminar la nicotina y sus homogéneos del humo. [30]

**Análisis.** La capacidad del Mo y el W de formar POMs con la mayoría de los elementos de la tabla periódica, muchos de los cuales presentan diferentes características espectroscópicas, ofrece la oportunidad al químico analítico de desarrollar metodologías para la determinación de estos elementos así como para compuestos discretos. Estas actividades no parecen disminuir con el paso del tiempo. Se han descrito métodos muy diversos que permiten la determinación de fosfatos, Si, Pb, Hg, As, Bi, Y, Re, Am, Eu ..., cationes como  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  y tierras raras como  $\text{Pr}^{3+}$ . También se han utilizado para la determinación cualitativa y cuantitativa de analitos (sustancias en fluidos del cuerpo) y para la separación de minerales pesados como: circonio, hematita, magnetita, diamantes y granates. [31]

**Membranas y sensores.** Existe un gran número de publicaciones y patentes relacionadas con dispositivos de membranas y sensores que aprovechan la alta conductividad iónica de los POMs, su capacidad de formar una gran familia de sales con casi cualquier catión, y su capacidad de sufrir procesos redox bajo diversas condiciones. Estas membranas se usan normalmente en electrodos selectivos [32], aparatos de detección de gases [33], dispositivos electrocromáticos en estado sólido, [34] y en células electrolíticas sólidas y líquidas. [35]

**Electrodos modificados por POMs.** Hoy en día uno de los objetivos tecnológicos más importantes es el almacenar energía de forma compacta que pueda ser

fácilmente cargada y descargada en baterías ligeras o condensadores. La optimización de los componentes de estos sistemas es una actividad en desarrollo. Los polioxometalatos se han utilizado en electrodos de carbono activado para mejorar su capacidad de almacenaje de carga y consecuentemente fabricar condensadores electrónicos de doble capa con propiedades de almacenaje de energía optimizadas. Los POMs que pueden sufrir reacciones redox reversibles proporcionan así un mecanismo de almacenamiento de carga secundario sin disminuir la capacidad de almacenaje de carga del carbón activado. [36]

**POMs incorporados en polímeros conductores.** Existe un gran interés en el estudio de polímeros eléctricamente conductores con la incorporación de POMs en la matriz polimérica. Hay un gran número de publicaciones sobre la inmovilización de POMs en polímeros como polipirrol o politiofeno. Las utilidades de estos materiales dopados han sido propuestas para el área de catálisis, debido a la facilidad de separación del POM catalítico del medio de reacción cuando está embebido en la matriz polimérica. El proceso de incorporación envuelve la oxidación química y electroquímica del monómero polimerizable en la presencia del POM en disolución. La oxidación electroquímica del monómero más utilizada aprovecha el heteropoliácido como electrolito. Tras la aplicación del potencial de oxidación apropiado, el polímero conductor se deposita sobre el electrodo de trabajo dopado con los aniones del heteropoliácido. Los electrodos modificados con la membrana dopada son los catalizadores electroquímicos. Otras aplicaciones de polímeros conductores dopados con POMs son por ejemplo la de permeabilidad de protones o detección y reconocimiento de moléculas. [37]

**Procesado de residuos radioactivos.** Existen numerosas publicaciones sobre el uso de los POMs como ayuda para procesar núcleos radioactivos. Por ejemplo, se han descrito diversos métodos que usan los POMs para extraer iones cesio de estos residuos, también se conoce su utilidad como agentes controladores del pH durante el reprocesado del americio. [38]

**Recubrimientos para la corrosión.** Los POMs presentan una toxicidad menor a la de otros agentes anticorrosivos, aceptan electrones sin sufrir cambios estructurales y forman sales insolubles con cationes grandes pudiendo formar complejos con la superficie de óxido metálico de los sustratos. Estas propiedades los hacen

muy atractivos para la formación de películas inhibidoras de la corrosión y de la oxidación. [39]

**POMs como aditivos en matrices inorgánicas sol-gel y orgánicas no conductoras.** El número de sistemas que usan los POMs como aditivos en matrices orgánicas e inorgánicas no es tan extenso como podría esperarse conociendo las amplias ventajas de estos complejos. Su alta solubilidad en agua es un inconveniente pues los convierte en inestables en condiciones de humedad.

Las aplicaciones que pueden idearse para los materiales compuestos inorgánicos son en recubrimientos en los que se quiere conseguir propiedades ópticas, adhesión, dureza y resistencia a la abrasión. [40]

En los materiales compuestos de POMs con matrices orgánicas no conductoras, las matrices poliméricas proporcionan integridad mecánica y procesabilidad, y los POMs se utilizan para introducir propiedades como las optoelectrónicas. En los últimos años se han sintetizado un gran número de materiales compuestos utilizando técnicas como "Layer by layer". [41]

**Tintas/Pigmentos/Tintes.** La capacidad de los POMs para formar precipitados estables con tintes catiónicos ha producido un gran número de patentes industriales relacionadas con pigmentos, tintes y tintas. [42]

**Materiales de grabación.** Ya en los años sesenta Lyman demostró que podía construirse un proceso fotográfico sobre sistemas fotosensibles compuestos de polioxometalatos ácidos y agentes reductores orgánicos. Existen diferentes patentes más actuales que proponen complejos de tintes catiónicos con POMs como materiales útiles para fines de grabación. [43]

**Electrofotografía. "Toners".** Los POMs y sus sales, principalmente las formadas con cationes orgánicos, se han propuesto para funcionar tanto de ingredientes activos en recubrimientos fotocromáticos como de agentes de control de carga en "toners". [44]

**Precursores de películas de óxido (Optoelectrónica; componentes ópticos).** Los POMs discretos para formar películas necesitan una matriz que proporcione las propiedades de formación y procesabilidad de la película. Por otro lado, los



isopoliwolfratos, -molibdatos y -vanadatos pueden formar estructuras de redes infinitas que pueden procesarse para formar películas y recubrimientos. Estas películas derivadas de isopolioxometalatos son de gran interés en la industria de la optoelectrónica, principalmente por su facilidad de procesamiento, su estabilidad temporal y térmica y su elevado índice de refracción. Las películas se forman normalmente a partir de disoluciones acuosas de grupos peróxido que contienen ácidos polimetálicos. [45]

**Condensadores.** Los heteropoliácidos se han propuesto como electrodos para condensadores tanto en disolución como en estado sólido. [46]

**Blanqueadores de la pulpa de la madera.** El objetivo del blanqueado de la pulpa de la madera es eliminar los cromóforos que pueden quedar presentes, sin embargo, los procesos usados comúnmente generan residuos peligrosos para el medio ambiente. Los POMs usados como oxidantes reversibles en lugar del cloro elemental, ofrecen una alternativa segura. [47]

**Absorbentes de gases.** Las formas sólidas de los POMs se han propuesto como absorbentes de gases en numerosas patentes. Estas aplicaciones entran en el campo de la catálisis en estado sólido. [48]

**Otras aplicaciones.** También se han descrito aplicaciones en campos tan diversos como la detección de radicales orgánicos en disolución, los supresores de humos, los agentes marcadores, tratamientos de compuestos para la resistencia al fuego, cerámicas dentales etc... [49]

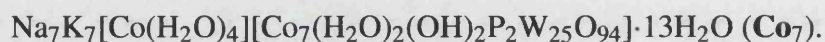
## 1.2. Objetivos

En la familia de clusters magnéticos encapsulados por unidades de Keggin tri-vacantes B-[PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup> los clusters de nuclearidades 4 y 9 (**Z**<sub>4</sub> y **Z**<sub>9</sub>) se conocen para varios iones metálicos, mientras que el de nuclearidad 3 sólo se conoce para el catión Ni(II) (**Ni**<sub>3</sub>). El objetivo del trabajo presentado en este primer capítulo es el de completar y ampliar esta familia de polianiones para el ión Co(II). Para ello se plantea un estudio sistemático del pH del medio de reacción, ya que en las síntesis de polioxometalatos existe una gran variedad de especies en disolución y pequeños cambios de pH pueden ser determinantes para la cristalización de una u otra. Una vez aislados los nuevos polioxometalatos, se quiere realizar su caracterización estructural y magnética, y mediante ajustes teóricos obtener los parámetros de canje magnético, correlacionarlos con los ángulos y distancias experimentales y compararlos con otros polianiones semejantes. El estudio de una serie de compuestos de estructuras muy similares permite la revisión de la validez de los modelos, posibilita la extrapolación de parámetros de unos sistemas a otros y, en general, facilita la extracción de información contrastada y de conclusiones fiables.

## 1.3. Resultados y discusión.

### 1.3.1. Síntesis

Como ya se ha comentado, en la síntesis de la familia de compuestos de Ni(II) encapsulados por el anión trivacante B-[PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup> ([H<sub>2</sub>O]<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>PW<sub>10</sub>O<sub>39</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>7-</sup> (Ni<sub>3</sub>), [(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub>(PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>2</sub>]<sup>10-</sup> (Ni<sub>4</sub>) y [(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>Ni<sub>9</sub>(OH)<sub>3</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>3</sub>]<sup>16-</sup> (Ni<sub>9</sub>)), el pH del medio es el factor determinante en la formación de una u otra especie. En el método de síntesis propuesto por M. Clemente-Juan y col. [21]c partiendo de disoluciones acuosas de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> y Ni(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en las proporciones estequiométricas W:Ni correspondientes y ajustando la acidez del medio con ácido acético, a pH 6,5 se obtiene el Ni<sub>3</sub>, a pH 7,1 se obtiene el Ni<sub>4</sub> y a pH 7,9 el Ni<sub>9</sub>. Trabajando a valores de pH superiores (pH > 8) se produce la hidrólisis básica del polioxometalato, mientras que a pH alrededor de 5,5 se obtiene el anión de Keggin monosustituido [Ni(H<sub>2</sub>O)PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>5-</sup>, y al aumentar la acidez del medio, a pH < 4 se reconstruye la estructura de Keggin sin incluir ningún heteroátomo metálico. Las condiciones adecuadas para la formación de complejos de Ni(II) encapsulados por POMs tienen lugar por tanto a pH intermedios (entre 6 y 8). Los complejos isoestructurales de Co(II), [(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>(XW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>2</sub>]<sup>10-</sup> (Co<sub>4</sub>) y [(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>Co<sub>9</sub>(OH)<sub>3</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>3</sub>]<sup>16-</sup> (Co<sub>9</sub>), se obtienen siguiendo una síntesis análoga pero a pH 6,5 y 7,1 respectivamente. Al correlacionar las condiciones de síntesis de los polianiones de Ni con las de los de Co, se observa que las estructuras de Co son estables a pH inferiores a las de Ni. Esto nos hizo pensar que puesto que a pH = 6,5 se obtiene el compuesto Ni<sub>3</sub> y el Co<sub>4</sub>, a pH inferiores podría obtenerse una especie trinuclear análoga al Ni<sub>3</sub> para el ión Co. Siguiendo esta estrategia se realizó un estudio sistemático a diferentes pH de disoluciones con las proporciones estequiométricas adecuadas para la formación de un supuesto sistema Co<sub>3</sub>. Al trabajar a pH < 5, se obtuvo la especie monosustituida [Co(H<sub>2</sub>O)PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>5-</sup>, pero al ajustar el pH a 5,4 se obtuvo una mezcla de cristales de la sal de Co<sub>4</sub> y de una nueva fase, que cristalizó como monocristales en forma de agujas de color violeta, claramente distinguibles de los cristales cúbicos morados de la sal de Co<sub>4</sub>, lo que permitió su separación manual. De acuerdo con los resultados de difracción de rayos-X sobre monocristal, la nueva fase puede formularse como:



### 1.3.2. Caracterización estructural

#### Difracción de rayos-X sobre monocristal

La nueva especie cristaliza en el grupo espacial triclínico  $P\bar{1}$  (Tabla 1.1). La estructura muestra un nuevo polioxometalato magnético formado por la condensación de tres subunidades: dos estructuras de Keggin, B- $\alpha$ -[Co<sub>3</sub>PW<sub>9</sub>O<sub>38</sub>(H<sub>2</sub>O)(OH)] (Apartado 1.1.4) y una subunidad puente totalmente nueva [CoW<sub>7</sub>O<sub>26</sub>(OH)<sub>2</sub>] (Figura 1.9). Las subunidades de Keggin se forman por el ión trivacante B-[PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup> reconstruido con tres octaedros CoO<sub>6</sub> que comparten aristas entre sí. La coordinación alrededor de los iones de Co se completa por dos puentes hidroxilo, compartidos con la unidad puente central, y dos moléculas de agua terminales. El fragmento central contiene un tetraedro CoO<sub>4</sub> y siete octaedros WO<sub>6</sub> que comparten aristas entre sí (Figura 1.10). Este tetraedro de Co está formado por dos oxígenos puente compartidos con la estructura diamagnética central [W<sub>7</sub>O<sub>26</sub>] y dos grupos hidróxido puentes de las dos tríadas Co<sub>3</sub>O<sub>13</sub>.

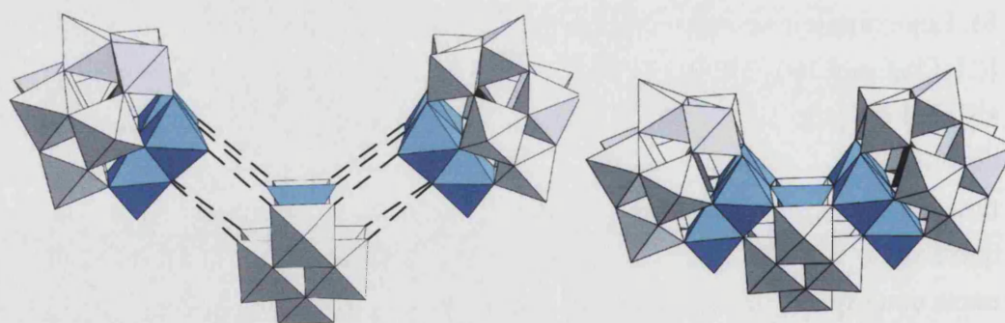


Figura 1.9: Estructura del nuevo anión Co<sub>7</sub> mostrando sus tres unidades constituyentes

Si nos centramos en el núcleo magnético, [Co<sub>7</sub>O<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>] encapsulado por el esqueleto de wolframio diamagnético, vemos que está constituido por dos tríadas de octaedros Co<sub>3</sub>O<sub>13</sub> conectadas a través de un tetraedro CoO<sub>4</sub> con el que comparten vértices (Figura 1.11).

Fórmula empírica	H <sub>40</sub> Co <sub>8</sub> K <sub>7</sub> Na <sub>7</sub> O <sub>115</sub> P <sub>2</sub> W <sub>25</sub>
Peso molecular	7444.58
<i>T</i> (K)	293(2)
$\lambda$ (Å)	0,71069
Grupo espacial	P $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	12,3403(6)
<i>b</i> (Å)	22,5966(11)
<i>c</i> (Å)	23,2645(12)
$\alpha$ (°)	68,7830(11)
$\beta$ (°)	83,7981(12)
$\gamma$ (°)	78,5423(13)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	5922,4(5)
<i>Z</i>	2
$\rho_{calc}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	4,125
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	25,659
<i>F</i> (000)	6532
Rango 2 $\theta$ (°)	3,16 – 61,14
Reflexiones/únicas	71658/35662
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1983
Reflexiones [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	12282
Parametros	910
Índices finales R para <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	<i>R</i> 1 <sup><i>a</i></sup> =0.0615, <i>wR</i> 2 <sup><i>b</i></sup> =0.1156

$${}^a R1 = \sum (F_o - F_c) / \sum (F_o).$$

$${}^b wR2 = [\sum [\omega(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [\omega(F_o^2)^2]]^{1/2}; \omega = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0161)^2] \text{ where } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3.$$

Tabla 1.1: Datos cristalográficos y de refinamiento estructural para *K*<sub>7</sub>*Na*<sub>7</sub>[*Co*(*H*<sub>2</sub>*O*)<sub>4</sub>][*Co*<sub>7</sub>(*H*<sub>2</sub>*O*)<sub>2</sub>(*OH*)<sub>2</sub>*P*<sub>2</sub>*W*<sub>25</sub>*O*<sub>94</sub>].13*H*<sub>2</sub>*O* (*Co*<sub>7</sub>)

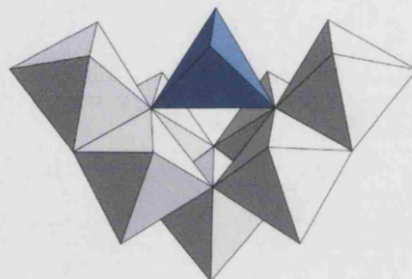


Figura 1.10: Estructura del fragmento puente  $[CoW_7O_{26}(OH)_2]$  en el polianión  $[Co_7(H_2O)_2(OH)_2P_2W_{25}O_{94}]^{16-}$ .

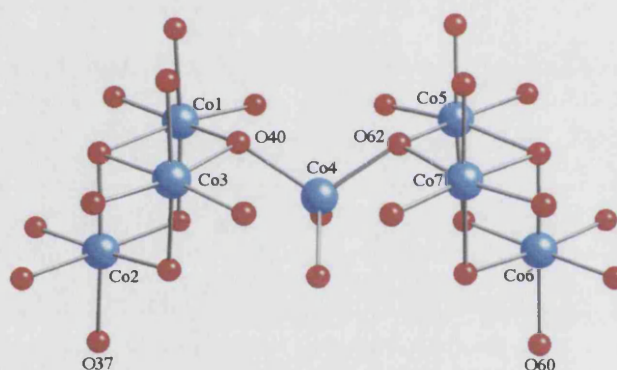


Figura 1.11: Estructura del cluster magnético  $[Co_7O_{24}(H_2O)_2(OH)_2]$  ( $Co_7O_{28}$ ) encapsulado en el polianión  $[Co_7(H_2O)_2(OH)_2P_2W_{25}O_{94}]^{16-}$ . Los oxígenos O40 y O62 están monoprotonados y O37 y O60 diprotonados

En el empaquetamiento cristalino se observa que los polianiones no son unidades discretas, sino que están conectados entre sí a través de una unidad octaédrica  $CoO_6$  puente formando cadenas en la dirección del eje  $x$  (Figura 1.12). Este cobalto ( $Co_8$ ) está coordinado por cuatro moléculas de agua, un oxígeno puente de una unidad de Keggin y un oxígeno puente de una unidad  $[CoW_7O_{26}(OH)_2]$ . Hace unos años, fue sintetizado en nuestro grupo un polioxometalato de estructura polimérica en el que un ión  $Co(II)$  octaédrico hacía de puente,  $[Co(H_2O)_4]_2[H_2W_{12}O_{42}]_n^{6n-}$ , [50] sin embargo, en este caso, los polioxometalatos conectados eran fragmentos diamagnéticos.

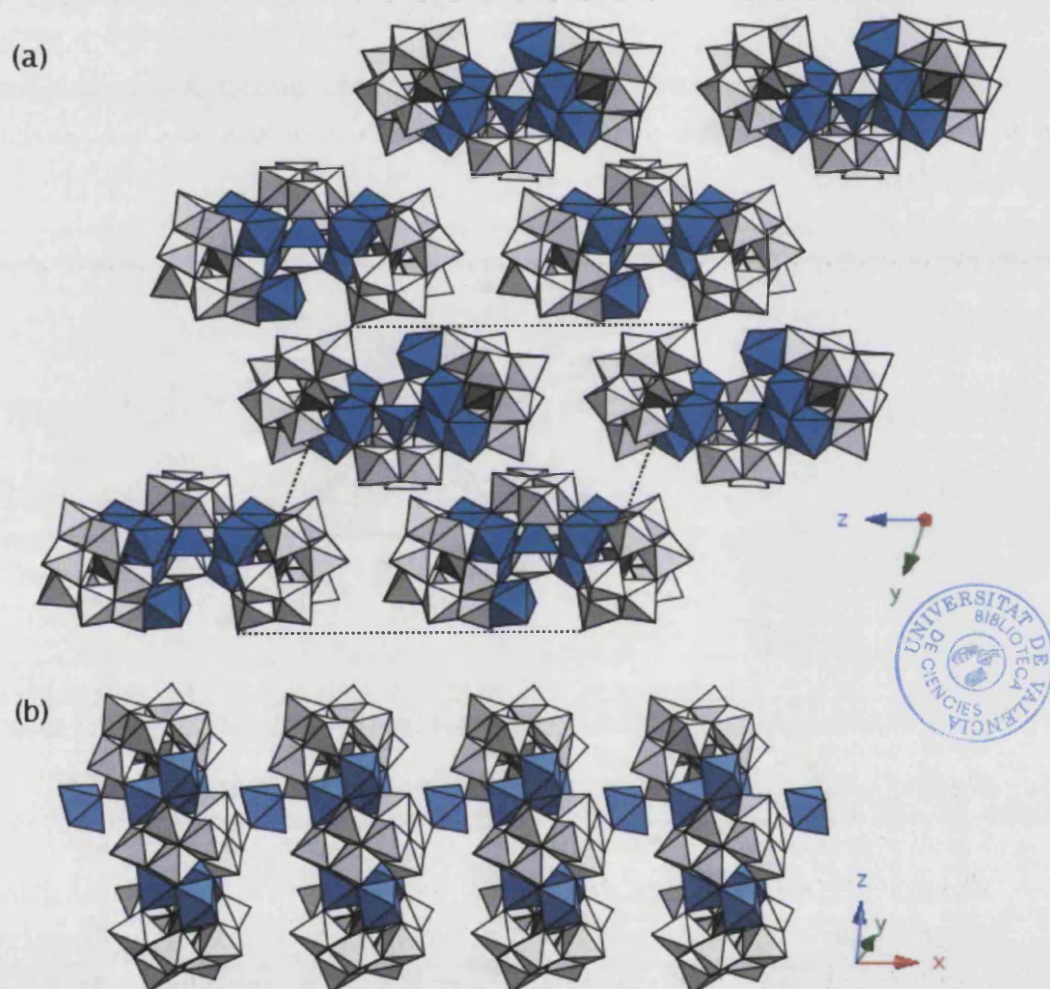
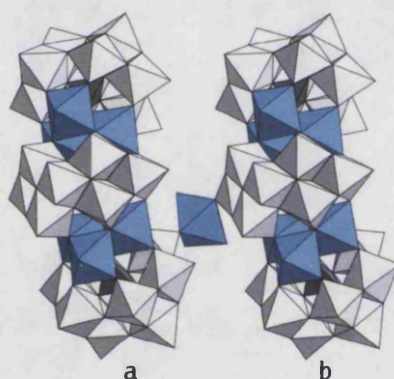


Figura 1.12: (a) Vista del empaquetamiento cristalino de la sal  $\text{Na}_7\text{K}_7[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  en el plano yz (b) Vista de las cadenas a lo largo del eje x  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]_\infty$  en la sal  $\text{Na}_7\text{K}_7[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ .

Desde un punto de vista magnético, el fragmento heptanuclear Co<sub>7</sub>O<sub>28</sub> está aislado gracias al esqueleto diamagnético que lo rodea y que lo mantiene separado de los CoO<sub>6</sub> periféricos. El posible supercanje magnético de este Co(II) con el cluster magnético ocurre a través de puentes O-W-O e implica distancias muy largas (superiores a 5,6 Å, figura 1.13). Por lo tanto, este supercanje, al igual que las interacciones dipolares a través del espacio, se puede suponer despreciable frente a las interacciones a través de puentes Co-O-Co en el interior del cluster magnético Co<sub>7</sub>O<sub>28</sub>.



	Co1	Co2	Co3	Co4	Co5	Co6	Co7
Co8 <sup>a</sup>	6,570	9,412	8,085	8,494	8,472	11,59	9,766
Co8 <sup>b</sup>	8,805	8,040	5,636	7,008	9,312	8,962	6,428

Figura 1.13: Distancias en Å entre el Co8 puente y los iones cobalto de los dos polianiones que conecta. <sup>a</sup> Distancias del Co octaédrico externo a los Co del polianión a de la figura, y <sup>b</sup> Distancias del Co octaédrico externo a los Co del polianión b de la figura. Los iones Co(II) conectados a través de puentes O-W-O con el Co8 son el Co1 del polianion a y los Co 3, 4 y 7 del b.

Para confirmar qué oxígenos en la nueva estructura se encuentran protonados, se han realizado cálculos de suma de enlace de valencia. Este método, comúnmente usado para determinar el estado de oxidación de iones metálicos en complejos, se ha extendido al estudio de los polioxometalatos (Apartado 2.5.2, página 137) [50]. Consiste en estimar el estado de protonación del oxígeno según las distancias obtenidas por difracción de rayos-X de los enlaces que presenta. Para ello se utiliza el



siguiente sumatorio:

$$V_i = \sum_j \exp\left(\frac{(r_0 - r)}{B}\right) \quad (1.1)$$

Donde  $r$  es la distancia de enlace metal-oxígeno observada, y  $r_0$  y  $B$  son parámetros determinados empíricamente. El valor de  $B = 0,37$  y los valores de  $r_0$  están tabulados para Co(II)-O(II) = 1,692, W(VI)-O(II) = 1,917 y P(V)-O(II) = 1,617. En el caso en el que el valor de  $V_i$  sea próximo a 0 indica que el oxígeno en cuestión es realmente una molécula de agua, si el valor obtenido es próximo a 1 el oxígeno está monoprotonado y si el valor es cercano a 2 el oxígeno no está protonado.

En la estructura, sólo hay dos oxígenos terminales (O37 y O60), que están unidos a iones Co (Co2 y Co6 respectivamente). Estos oxígenos son realmente moléculas de agua según los valores obtenidos del cálculos de suma de enlace de valencia, 0,33 para el O37 y 0,29 para el O60. Este método permite la identificación de los  $\mu_3$ -oxígenos puente entre el Co tetraédrico y las tríadas de Co como oxígenos monoprotonados (los valores de la suma son tanto para el O40 como para el O62 de 1,17). El octavo cobalto, que conecta dos polianiones entre sí, tiene 4 oxígenos terminales que son realmente cuatro moléculas de agua según los cálculos realizados ( $V_{O99} = 0,31$ ,  $V_{O100} = 0,29$ ,  $V_{O101} = 0,26$  y  $V_{O102} = 0,20$ ) (Figura 1.14).

Recientemente han aparecido dos publicaciones que presentan nuevos polioxometalatos de estructura muy similar,  $[(M_3XW_9O_{34}(H_2O))_2(XW_6O_{26})]^{17-}$ , ( $M = Mn(II), Co(II), Ni(II)$ ;  $X = P(V), As(V)$ ), incluyendo un polioxowolframato con Ni(II) y Mn(II),  $[(Ni_2MnPW_9O_{34}(H_2O))_2(PW_6O_{26})]^{17-}$ . [52] Sin embargo hay tres diferencias importantes con respecto a nuestro nuevo polioxoanión **Co<sub>7</sub>**:

- En los polioxometalatos publicados la posición tetraédrica del fragmento central está ocupada por un átomo diamagnético As(V) o P(V), en lugar de un ión paramagnético. Esto cambia totalmente el comportamiento magnético ya que la interacción entre las dos tríadas es despreciable, comportándose como dos trímeros magnéticos aislados dentro de la matriz diamagnética.
- Estructuralmente el fragmento puente en el compuesto **Co<sub>7</sub>**,  $[CoW_7O_{26}(OH)_2]$

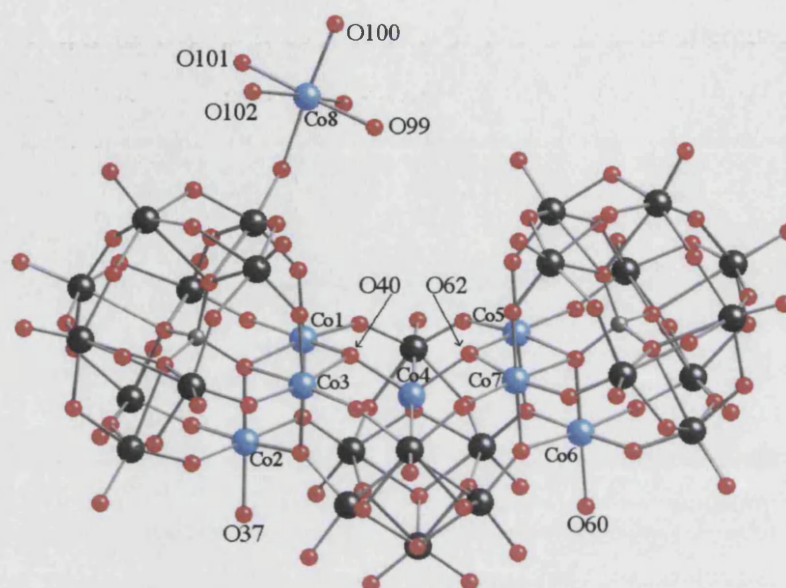


Figura 1.14: Estructura del nuevo anión  $\text{Co}_7$  nombrando los oxígenos protonados y los iones  $\text{Co}(\text{II})$ .

tiene un octaedro  $\text{WO}_6$  más que el puente  $[\text{XW}_6\text{O}_{26}]$  de los POMs publicados.

- En el sólido los polioxometalatos presentados son moléculas aisladas, mientras que el compuesto  $\text{Co}_7$  forma de cadenas infinitas de polioxometalatos conectados a través de un ión  $\text{Co}(\text{II})$  octaédrico puente.

### 1.3.3. Caracterización magnética

Para estudiar el comportamiento magnético del nuevo polioxometalato se realizaron medidas de la susceptibilidad magnética,  $\chi$ , en función de la temperatura, y medidas de la magnetización a diferentes temperaturas en función del campo (de 0 a 5 Teslas).

En la figura 1.15(a) se muestra la variación térmica del producto  $\chi_m T$  a 0,1 T. A temperatura ambiente,  $\chi_m T$  tiene un valor de  $20,6 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , el cual no cambia hasta aproximadamente 160 K. A esta temperatura  $\chi_m T$  empieza a decrecer hasta alcanzar un mínimo de  $17,6 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 38 K. Por debajo de esta temperatura,

$\chi_m T$  muestra un aumento hasta alcanzar un máximo de  $22,6 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 6 K seguido de un descenso muy pronunciado. En la figura 1.15(b) se muestra el producto  $\chi_m T$  a bajas temperaturas (por debajo de 20 K), medido a diferentes campos. En la figura 1.16(a) se presentan las medidas de magnetización entre 0 y 5 T a 2 y 5 K.

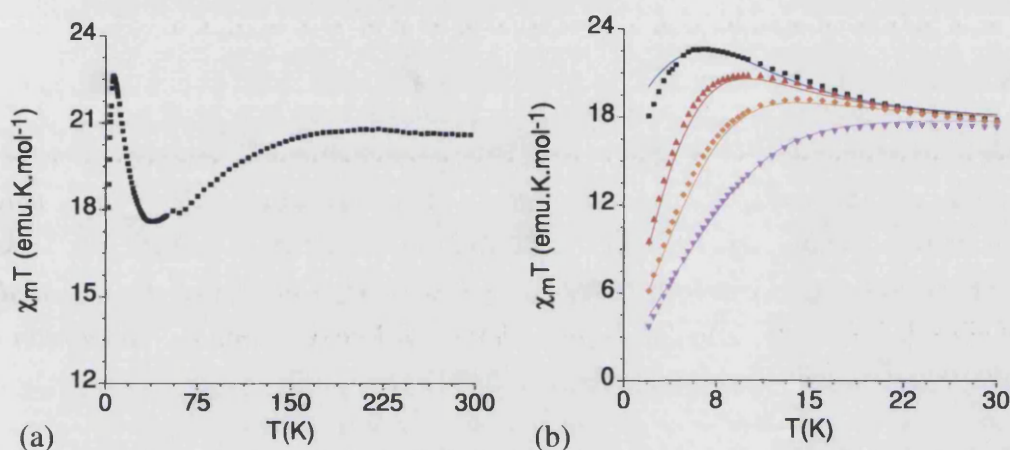


Figura 1.15: (a) Variación térmica del producto  $\chi_m T$  para la sal  $\text{Na}_7\text{K}_7[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  a 0,1 T (Azul). (b) Medidas de  $\chi_m T$  a bajas temperaturas y a diferentes campos magnéticos: 0,1 T (Azul), 1 T (Rojo), 2 T (Naranja) y 4 T (Violeta). Las líneas continuas representan el mejor ajuste con el modelo anisótropo utilizado.

Para el análisis de estas medidas hemos de tener en cuenta que el cluster magnético  $[\text{Co}_7\text{O}_{28}]$  incluye dos vías de canje,  $J$  y  $J'$ , (Figura 1.17).  $J$  representa la interacción entre los  $\text{Co}(\text{II})$  octaédricos dentro de cada tríada  $\text{Co}_3\text{O}_{13}$  y  $J'$  la interacción entre los iones  $\text{Co}(\text{II})$  tetraédricos y octaédricos. Como se comentó en el apartado anterior, las interacciones de este cluster magnético con el  $\text{Co}(\text{II})$  octaédrico externo pueden despreciarse ya que tanto el supercanje a través del grupo O-W-O como las interacciones dipolares (a través del espacio) son muy débiles.<sup>4</sup>

Siguiendo el modelo de Anderson sobre las vías de canje magnético, podemos predecir a través del estudio de la topología del compuesto las interacciones magné-

<sup>4</sup>Las interacciones magnéticas dipolares en los iones de transición son siempre muy débiles,  $< 1 \text{ cm}^{-1}$  para distancias interatómicas superiores a 3 Å y decrecen con  $r^3$ , así que en el caso del  $\text{Co}_7$  serán menores a  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ , ver tabla 1.13.

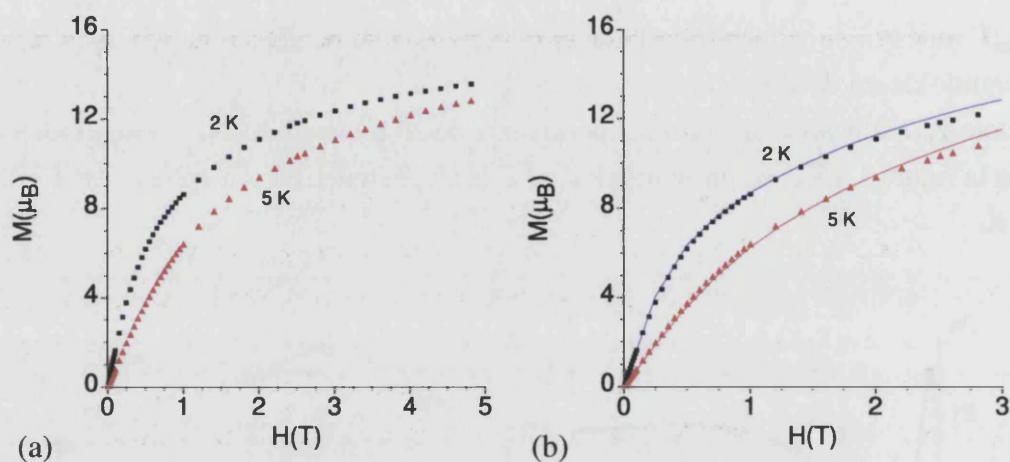


Figura 1.16: Representación de la variación de la magnetización con el campo magnético externo para la sal  $\text{Na}_7\text{K}_7[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  a 2 y 5 K. (a) Medida entre 0 y 5 T y (b) Zona de bajos campos, las líneas continuas representan el mejor ajuste con el modelo anisótropo utilizado.

ticas más probables entre dos iones paramagnéticos conectados [53]. El supercanje ferromagnético se favorece en el caso en que los dos iones estén conectados a través de orbitales magnéticos ortogonales entre sí, y el supercanje antiferromagnético se favorece cuando estos orbitales forman ángulos mayores permitiendo un solapamiento notable. Al examinar los ángulos en la estructura del polianión  $\text{Co}_7$  (Figura 1.17) podemos observar: (1) Octaedros  $\text{CoO}_6$  que comparten aristas formando ángulos  $\text{Co}(\text{Oc})\text{-O-Co}(\text{Oc})$  próximos a  $90^\circ$ , (situación muy conocida en la química de los polioxometalatos) lo cual favorece la ortogonalidad de los orbitales magnéticos y por tanto, un acoplamiento ferromagnético y (2) Octaedros y tetraedros de Co que comparten un vértice (ligando OH puente) y forman ángulos  $\text{Co}(\text{Oc})\text{-O-Co}(\text{Td})$  próximos a  $115^\circ$ , donde la vía de canje antiferromagnética es la predominante.

De forma cualitativa podemos describir el  $\text{Co}_7\text{O}_{28}$  como un fragmento ferromagnético en el que los momentos magnéticos de las dos subunidades ferromagnéticas  $\text{Co}_3\text{O}_{13}$  se orientan de forma paralela debido al acoplamiento antiferromagnético con el espín  $S = 3/2$  del ión  $\text{Co}(\text{II})$  tetraédrico central.

Es necesario realizar un análisis cuantitativo de los resultados experimentales

para corroborar la hipótesis del comportamiento magnético del nuevo polianión.

Los iones  $\text{Co(II)} (3d^7)$  octaédricos, tienen como estado fundamental el triplete orbital  ${}^4T_{1g}$ , que se desdobra en seis dobletes de Kramers por efecto de la baja simetría del campo cristalino (distorsión axial) y el acoplamiento espín-órbita. Así, a bajas temperaturas (por debajo de 30 K), sólo los dobletes de Kramers de menor energía están poblados significativamente. Por tanto, la interacción de canje entre iones  $\text{Co(II)}$  octaédricos puede describirse como un acoplamiento entre estos dobletes de Kramers anisótropos con espines efectivos  $S = 1/2$  (Figura 1.18; apartado A.4.1, pág. 296 y apartado A.4.2, pág. 297). Los iones  $\text{Co(II)}$  en posición tetraédrica se pueden describir mediante un término fundamental  ${}^4A_2$ , lo que implica un singulete orbital y un cuadruplete de espín  $S = 3/2$  (Apartado A.3 página 292). [54]

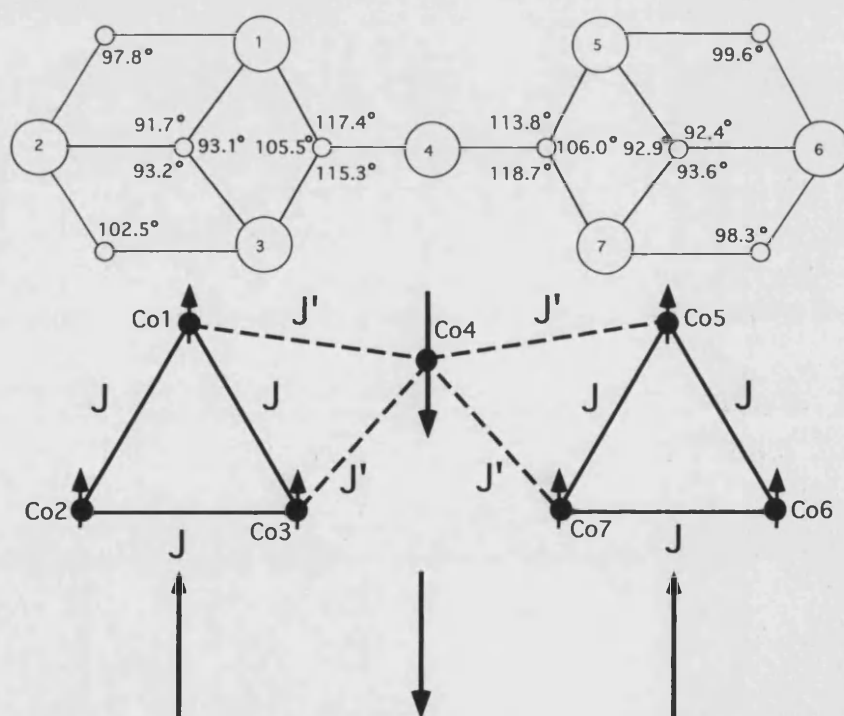


Figura 1.17: Diagrama de conectividad (Figura superior) y esquema de canje magnético (Figura inferior) del núcleo magnético  $[\text{Co}_7\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$  ( $\text{Co}_7\text{O}_{28}$ ). Distancias (Å):  $d(1-2) = 3.223$ ,  $d(1-3) = 3.297$ ,  $d(2-3) = 3.218$ ,  $d(5-7) = 3.313$ ,  $d(5-6) = 3.242$ ,  $d(6-7) = 3.226$ ,  $d(4-1) = 3.467$ ,  $d(4-3) = 3.432$ ,  $d(4-7) = 3.468$ ,  $d(4-5) = 3.431$ .

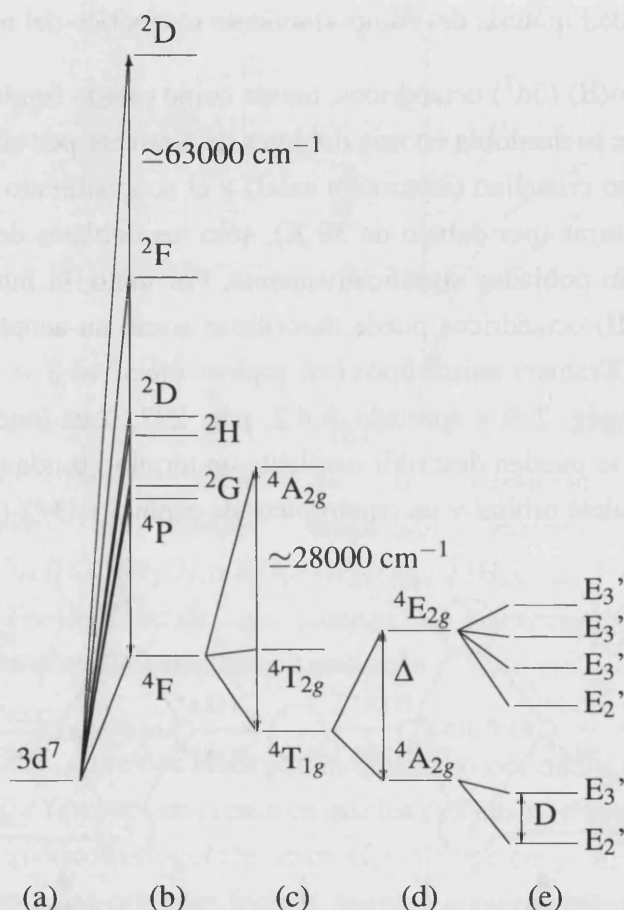


Figura 1.18: Niveles de energía de un catión Co(II) (a) sin tener en cuenta ninguna interacción, (b) teniendo en cuenta únicamente la interacción electrón-electrón, (c) añadiendo las interacciones con un entorno de coordinación perfectamente octaédrico, (d) añadiendo una distorsión axial al octaedro, y (e) teniendo en cuenta el acoplamiento espín-órbita.

Si se expresa la anisotropía de espín de los iones Co(II) octaédricos en términos de canje anisótropo, el Hamiltoniano que describe las interacciones de canje en la subunidad magnética [Co<sub>7</sub>O<sub>28</sub>] puede escribirse como (Apartado A.5, pág. 298):

$$H = -2 \sum_{\alpha=x,y,z} \{J_{\alpha}[\hat{S}_1^{\alpha}\hat{S}_2^{\alpha} + \hat{S}_1^{\alpha}\hat{S}_3^{\alpha} + \hat{S}_2^{\alpha}\hat{S}_3^{\alpha} + \hat{S}_5^{\alpha}\hat{S}_6^{\alpha} + \hat{S}_5^{\alpha}\hat{S}_7^{\alpha} + \hat{S}_6^{\alpha}\hat{S}_7^{\alpha}] + J'_{\alpha}[\hat{S}_1^{\alpha}\hat{S}_4^{\alpha} + \hat{S}_3^{\alpha}\hat{S}_4^{\alpha} + \hat{S}_4^{\alpha}\hat{S}_5^{\alpha} + \hat{S}_4^{\alpha}\hat{S}_7^{\alpha}]\} \quad (1.2)$$

Donde  $S_1 = S_2 = S_3 = S_5 = S_6 = S_7 = 1/2$ ,  $S_4 = 3/2$ ,  $J_\alpha$  son las componentes de canje entre los iones Co(II) octaédricos y  $J'_\alpha$  son las componentes de canje entre los iones Co(II) octaédricos y tetraédricos.

Con este modelo estamos despreciando un posible desdoblamiento a campo nulo del término  ${}^4A_2$  en la posición tetraédrica ligeramente distorsionada. Además, la unidad  $[Co_7O_{28}]$  está aislada magnéticamente de su alrededor por un esqueleto diamagnético con lo cual, podemos despreciar cualquier interacción intermolecular. La contribución del octavo Co(II) externo se tiene en cuenta añadiendo la constante de Curie de un Co(II) octaédrico con  $S = 1/2$  y un valor típico de  $g = 4,33$ . En la ecuación 1.2 los subíndices 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 hacen referencia a los iones Co(II) en la figura 1.17.

Para evaluar las propiedades magnéticas, el Hamiltoniano de canje de la ecuación 1.2 se ha expresado en términos de Operadores Tensoriales Irreducibles (OTIs) [55] y resuelto a través de un formalismo numérico general que es válido para cualquier sistema de espines. De este modo se obtienen los niveles de energía del sistema y sus respectivos momentos magnéticos, que al introducirlos en ecuaciones generales como:

$$M = N_A \cdot k_B \cdot T \frac{\partial \ln(Z)}{\partial H}$$

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$$

nos dan los valores teóricos de susceptibilidad o magnetización. Los cálculos se han realizado utilizando un programa informático (MAGPACK) que permite el tratamiento de los sistemas de espines formados por un número arbitrario de centros magnéticos,  $N$ , con espines  $S_1, S_2, \dots, S_N$  donde cada espín puede tener un valor diferente. [56]

En este modelo se ha considerado un Co(II) tetraédrico isótropo con un factor de Landé  $g_{Td}$  también isótropo y un valor fijo de 2. Por otro lado, se ha asumido una anisotropía axial para el espín efectivo 1/2 de los iones Co(II) octaédricos lo que lleva a unos parámetros  $J$  y  $g$  axiales. Finalmente, se ha supuesto que la anisotropía de canje es igual para  $J$  y para  $J'$ . Al tener en cuenta todas estas suposiciones, el número de parámetros necesarios para realizar los ajustes de las curvas

Parámetros	Valor estimado	Comentarios
$J_z$	9,0 cm <sup>-1</sup>	Canje F
$J'_z$	-4,7 cm <sup>-1</sup>	Canje AF
$J_{xy}/J_z = J'_{xy}/J'_z$	0,52	
$g_z$	5,2	Iones Co(II) : 1, 2, 3, 5, 6, 7
$g_{xy}$	4,7	Iones Co(II) : 1, 2, 3, 5, 6, 7
$g_{Td}$	2	Iones Co(II) : 4

Tabla 1.2: *Parámetros magnéticos para el polioxometalato Co<sub>7</sub>. F: Ferromagnético y AF: Antiferromagnético*

de magnetismo (Figuras 1.15 y 1.16) se reduce a cinco. El ajuste se ha restringido a las regiones de bajas temperaturas, para que la población de los dobletes de Kramers de mayor energía de los iones Co(II) octaédricos sea despreciable. El conjunto de parámetros que mejor ajustan los valores experimentales están resumidos en la tabla 1.2.

Este modelo reproduce el comportamiento magnético del nuevo polioxometalato a bajas temperaturas (Figura 1.15(b)). La validez de este modelo de canje anisótropo propuesto se confirma por el comportamiento a bajas temperaturas de la variación de la magnetización con el campo magnético externo aplicado (Figura 1.16(b)). Los parámetros deducidos del análisis de la susceptibilidad proporcionan una descripción buena de las medidas, y coinciden con los esperados según el análisis cualitativo del complejo Co<sub>7</sub>. Sin embargo, debido al elevado número de parámetros y a la información limitada obtenida por las medidas magnéticas, los valores de los parámetros de canje no son precisos. Lo que sí es concluyente es el orden de magnitud y el signo de las interacciones de canje ferromagnético entre los iones Co(II) octaédricos y antiferromagnético entre los iones Co(II) tetraédricos y octaédricos. Además, las medidas magnéticas son sensibles a la presencia de anisotropía. De hecho, un modelo de canje completamente isótropo no es capaz de reproducir los datos experimentales.

Si se comparan los parámetros de canje obtenidos para el polioxometalato Co<sub>7</sub> con los de otros polioxoaniones de Co(II) análogos, se observa que tanto la naturaleza como la magnitud de estos son similares (Tabla 1.3). Así, en todos los casos,



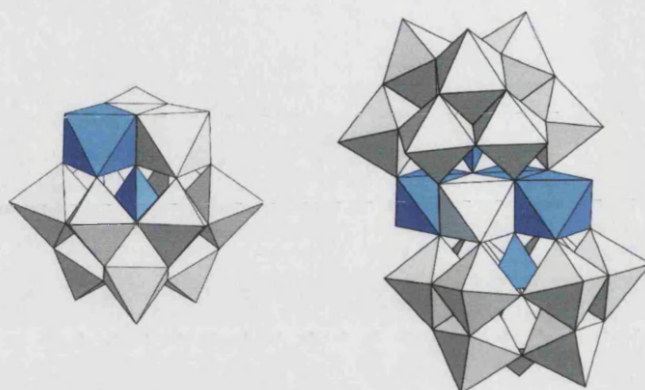


Figura 1.19: Izquierda: polioxometalato  $[Co(H_2O)CoW_{11}O_{39}]^{8-}$  (**Co<sub>2</sub>**) [57] y derecha: polioxometalato  $[WC_3(H_2O)_2(CoW_9O_{34})_2]^{12-}$  (**Co<sub>5</sub>**). [20]

el canje es predominantemente axial ( $J_{max} \gg J_{min}$ ), aunque en algunas ocasiones ha sido posible determinar un pequeño componente rómbico ( $J_1 \simeq J_2 \neq J_3$ ). Concretamente, en el **Co<sub>7</sub>**  $J_x = J_y$  y  $(J_z / J_{xy}) = 0,52 \text{ cm}^{-1}$ . En este nuevo polianión, el parámetro de canje ferro  $J_{max}$  tiene un valor de  $+9 \text{ cm}^{-1}$ , que se encuentra dentro del intervalo de valores estimados en otros polioxometalatos para interacciones entre octaedros  $CoO_6$  que comparten aristas (de  $8,4$  a  $12,9 \text{ cm}^{-1}$ ). Esto se debe a la rigidez impuesta por el esqueleto de polioxowolframato que mantiene unas distancias  $Co(Oc)-Co(Oc)$  y unos ángulos  $Co(Oc)-O-Co(Oc)$  muy similares en todos los casos. Por otro lado, la interacción de canje entre los iones  $Co(II)$  oxocoordinados tetraédricos y octaédricos (interacción  $Oc-Td$ ), en todos los compuestos en que se ha encontrado, **Co<sub>2</sub>** y **Co<sub>5</sub>** (Figura 1.19) ha resultado ser antiferromagnética y anisótropa como en el compuesto **Co<sub>7</sub>**. Sin embargo, la interacción de canje en el nuevo polioxometalato es más débil que en el resto de casos ( $-4,7 \text{ cm}^{-1}$  frente a  $-17,7 \text{ cm}^{-1}$  para el **Co<sub>2</sub>** y  $-10 \text{ cm}^{-1}$  para el **Co<sub>5</sub>**). Esta diferencia puede tener un origen estructural. De hecho, en el complejo **Co<sub>7</sub>**, el número de iones  $Co(II)$  conectados al ión  $Co(II)$  tetraédrico es mayor que en los otros dos complejos (cuatro comparado con uno en el **Co<sub>2</sub>** y tres en el **Co<sub>5</sub>**). Además, los ángulos  $Co(Oc)-O-Co(Td)$  son menores en el **Co<sub>7</sub>** dificultando el solapamiento orbital ( $114^\circ$ , comparado con  $125$  en el **Co<sub>2</sub>** y  $123^\circ$  en el **Co<sub>5</sub>**).

Polioxometalato	S <sub>i</sub>	Parámetros (cm <sup>-1</sup> )	Canje	Conectividad <sup>a</sup>
[Co(H <sub>2</sub> O)CoW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>8-</sup> (Co <sub>2</sub> O <sub>9</sub> )	3/2 y "1/2" <sup>b</sup>	J <sub>z</sub> = -17,9; J <sub>xy</sub> /J <sub>z</sub> = 0,33	Axial AF	Oc-Td
[WCo <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (ZnW <sub>9</sub> O <sub>34</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>10-</sup> (Co <sub>3</sub> WO <sub>16</sub> )	"1/2"	J <sub>x</sub> <sup>13</sup> = J <sub>y</sub> <sup>34</sup> = 11,0; J <sub>y</sub> <sup>13</sup> = J <sub>x</sub> <sup>34</sup> = 1,8 J <sub>z</sub> <sup>13</sup> = J <sub>z</sub> <sup>34</sup> = 9,9	Rómbico F	Oc-Oc
[NaCo <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> O <sub>56</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>17-</sup> (Co <sub>3</sub> NaO <sub>16</sub> )	"1/2"	J <sub>x</sub> <sup>12</sup> = J <sub>y</sub> <sup>13</sup> = 8,6; J <sub>y</sub> <sup>12</sup> = J <sub>z</sub> <sup>13</sup> = 1,4; J <sub>z</sub> <sup>12</sup> = J <sub>x</sub> <sup>13</sup> = 10,0; J <sub>x</sub> <sup>23</sup> = J <sub>y</sub> <sup>23</sup> = 6,5; J <sub>z</sub> <sup>23</sup> = 3,4;	Rómbico F	Oc-Oc
[Co <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (PW <sub>9</sub> O <sub>34</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>10-</sup> (Co <sub>4</sub> O <sub>16</sub> )	"1/2"	J <sub>z</sub> = 12; J' <sub>z</sub> = 19; J <sub>xy</sub> /J <sub>z</sub> = 0,60 J' <sub>xy</sub> /J' <sub>z</sub> = 0,60	Axial F	Oc-Oc
[WCo <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (CoW <sub>9</sub> O <sub>34</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>12-</sup> (Co <sub>5</sub> O <sub>18</sub> )	3/2 y "1/2"	J <sub>z</sub> = 12,9; J' <sub>z</sub> = -10; J <sub>xy</sub> /J <sub>z</sub> = 0,43; J' <sub>xy</sub> /J' <sub>z</sub> = 0,33	Axial, coexisten. F y AF	Oc-Oc, Oc-Td
[(Co <sub>7</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> W <sub>25</sub> O <sub>94</sub> ) <sup>16-</sup> ] (Co <sub>7</sub> O <sub>28</sub> )	3/2 and "1/2"	J <sub>z</sub> = 9; J' <sub>z</sub> = -4,7; J <sub>xy</sub> /J <sub>z</sub> = 0,52; J' <sub>xy</sub> /J' <sub>z</sub> = 0,52	Axial, coexisten. F y AF	Oc-Oc, Oc-Td
[Co <sub>9</sub> (OH) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PW <sub>9</sub> O <sub>34</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>16-</sup> (Co <sub>9</sub> O <sub>36</sub> )	"1/2"	J <sub>z</sub> = 8,4; J' <sub>z</sub> = -12; J <sub>xy</sub> /J <sub>z</sub> = 0, J' <sub>xy</sub> /J' <sub>z</sub> = 0	Ising, coexisten. F y AF	Oc-Oc

<sup>a</sup>Todo octaedro unido a un tetraedro comparte un vértice con este y todos los octaedros conectados entre sí comparten aristas, excepto el complejo Co<sub>9</sub> donde los octaedros comparten entre sí tanto vértices como aristas

<sup>b</sup>Espín efectivo para un ión Co(II) octaédrico

Tabla 1.3: Parámetros de canje magnético *J* obtenidos para varios polioxowolfratos de Co(II). En todos los casos, el canje es anisótropo (F: Ferromagnético y AF: Antiferromagnético).

## 1.4. Conclusiones y perspectivas

En este capítulo se ha presentado la síntesis y caracterización de un nuevo polioxometalato que encapsula un cluster ferrimagnético formado por siete iones Co(II). Este nuevo polioxoanión enriquece la familia de compuestos magnéticos formados por el anión trivacante de Keggin  $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$  actuando como ligando. El nuevo complejo presenta dos aspectos relevantes:

1. Desde un punto de vista estructural, se trata de un polioxometalato totalmente novedoso, formado por dos estructuras de Keggin  $[\text{Co}_3\text{PW}_9\text{O}_{38}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]$  conectadas a través de una subunidad puente  $[\text{CoW}_7\text{O}_{26}(\text{OH})_2]$ . Es la primera vez que se ha encontrado esta subunidad puente formando parte de un polioxometalato. También cabe destacar que los polianiones en el sólido no se encuentran estructuralmente aislados sino que están unidos entre sí a través de un ión Co(II) octaédrico puente formando cadenas.
2. Desde el punto de vista magnético este polioxowolframato encapsula un cluster heptanuclear de Co(II) ferrimagnético formado por dos tríadas conectadas entre sí a través de un cobalto tetraédrico puente. Dentro de las tríadas existe interacción ferromagnética de los espines. Los espines resultantes de ambas tríadas se orientan paralelos entre sí gracias a la interacción antiferromagnética con el ión tetraédrico puente ( $S = 3/2$ ). Este es uno de los pocos casos con coexistencia de interacciones ferro y antiferromagnéticas y anisotropía de canje dentro del mismo polioxometalato.

Con el fin de confirmar los parámetros de canje magnético estimados sería muy interesante hacer medidas de resonancia paramagnética electrónica. Experimentalmente nos gustaría obtener isómeros estructurales del nuevo anión  $\text{Co}_7$  con otros metales de transición y así poder realizar correlaciones magneto-estructurales precisas que ayuden a comprender mejor las propiedades de los polioxometalatos. Además sería muy interesante sintetizar nuevos polioxowolframatos de Co(II) ampliando la serie de estructuras ya conocidas (Tabla 1.3). De este modo se podría facilitar el desarrollo de un modelo teórico común para la interpretación del comportamiento magnético de todos estos compuestos.

## 1.5. Parte experimental

### 1.5.1. Síntesis

Una disolución de  $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1.29 g; 5,18 mmol) en agua (35 mL) se añade sobre 60 mL de otra disolución acuosa de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5,4 g; 16,37 mmol) y  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (0,22 g; 1,55 mmol) a la que previamente se le ha ajustado el pH a 5,4 con ácido acético. La disolución de color morado oscuro resultante (pH = 5,5) se pone a reflujo durante dos horas, y tras filtrar en caliente la disolución se añade  $\text{K}(\text{OOCCH}_3)$  (0,22 g; 2,24 mmol). Tras varios días aparecen en la disolución una mezcla de cristales morados de  $\text{Co}_4$  y agujas violeta del producto deseado  $\text{Co}_7$ . Los dos productos se recogen por filtración y se separan manualmente.

Los primeros métodos de caracterización que nos permitieron detectar claramente los dos tipos de compuestos que cristalizan en la síntesis fueron la microscopía electrónica y la espectroscopia infrarroja.

A través del microanálisis obtenemos la proporción de átomos wolframio:cobalto por molécula, los resultados obtenidos aparecen en la tabla 1.4. Se observa claramente que la proporción de átomos de Co por molécula en los cristales violeta es mayor. Los resultados obtenidos concuerdan bien con la asignación realizada: Las agujas violetas son  $\text{Co}_7$  y los cubos morados son  $\text{Co}_4$ .

	Cubos morados, $\text{Co}_4$	$\text{Co}_4(\text{Teor.})$	Agujas violetas, $\text{Co}_7$	$\text{Co}_7(\text{Teor.})$
W:Co	4,5	4,5	3,3	3,1

Tabla 1.4: Proporción atómica W:Co obtenida por microscopía electrónica de los dos tipos de cristales obtenidos. Comparación con los valores teóricos calculados para el  $\text{Co}_4$  y el  $\text{Co}_7$ .

Los espectros infrarrojos de ambos polioxometalatos son muy similares, sin embargo, aparecen ligeras diferencias que permiten distinguirlos. En la región del enlace P-O, entre  $930$  y  $1100 \text{ cm}^{-1}$  se observan en ambos polianiones dos bandas intensas, pero en el compuesto heptanuclear se aprecia una tercera banda intermedia. La segunda zona de importancia es la correspondiente al enlace W-O que se extiende desde  $600$  hasta  $920 \text{ cm}^{-1}$ . En esta zona aparece una banda a  $880 \text{ cm}^{-1}$

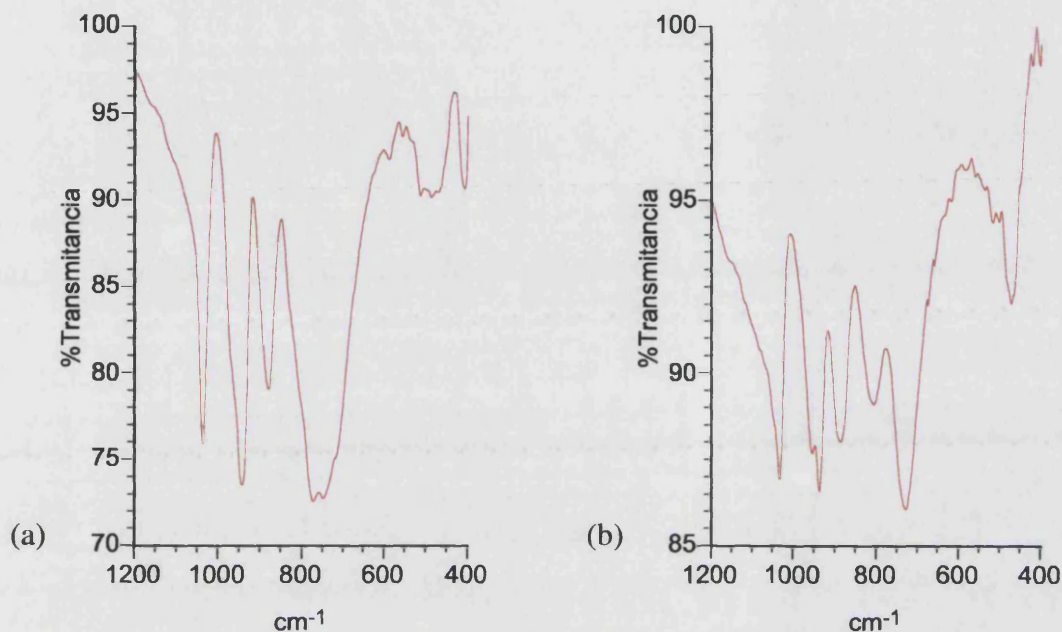


Figura 1.20: *Detalle de los espectros infrarrojos para los dos compuestos  $\text{Co}_4$  (a) y  $\text{Co}_7$  (b).*

casi inalterada en ambos polianiones, sin embargo, entre  $700$  y  $810\text{ cm}^{-1}$  en el compuesto  $\text{Co}_7$  se diferencian bien dos bandas, que aparecen prácticamente solapadas en el  $\text{Co}_4$ . En la zona correspondiente al enlace Co-O, entre  $400$ - $600\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda clara sobre  $470\text{ cm}^{-1}$  en el  $\text{Co}_7$  que se corresponde con una banda de intensidad media en el  $\text{Co}_4$  resultado del solapamiento de dos señales ( $514$  y  $488\text{ cm}^{-1}$ ) y además también aparece una nueva banda a  $407\text{ cm}^{-1}$ .

Cubos morados, $\text{Co}_4$	Agujas violetas, $\text{Co}_7$	Vibración
1037; 943	1033; 954; 938	P-O
880; 773; 748	887; 806; 728	W-O
514; 488; 407	471	Co-O

Tabla 1.5: *Identificación de los picos más característicos entre  $400$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$  de los espectros infrarrojo de los dos tipos de cristales obtenidos*

## 1.5.2. Técnicas de caracterización

### Microscopía electrónica

Los análisis de las proporciones Mn/Si de las muestras se realizaron en un microscopio electrónico de barrido Philips XL30 ESEM del Servicio Central de Apoyo a la Investigación de la Universitat de València.

### Espectroscopia infrarroja

Las medidas de espectroscopia infrarroja se realizaron sobre pastillas prensadas del producto diluido en KBr, en un espectrofotómetro Nicolet Avatar 320 FT-IR en el intervalo 4000-400 cm<sup>-1</sup>.

### Medidas de las propiedades magnéticas

Las medidas magnéticas se llevaron a cabo en un magnetómetro equipado con un sensor SQUID (Quantum Design MPMS-XL-5). Las medidas de susceptibilidad se realizaron entre 2 y 300 K en presencia de un campo magnético de 0,1; 1; 2 y 4 T, y las de magnetización en función del campo se realizaron entre 0 y 5 T a 2 y 5 K. La muestra fue molida y prensada a 7 Tm/cm<sup>2</sup> para obtener una pastilla homogénea y compacta. El ión Co(II) presenta una gran anisotropía, al hacer la pastilla se evita que la muestra adquiera orientaciones preferenciales al aplicar el campo externo.

### Difracción de rayos-X sobre monocristal

Un monocristal del nuevo polioxometalato Co<sub>7</sub>, de dimensiones 0,29 x 0,05 x 0,02 mm<sup>3</sup>, de color violeta y con forma de aguja plana, se montó sobre una fibra de vidrio, para realizar la toma de datos de las intensidades de las reflexiones. La medida se llevó a cabo a temperatura ambiente en un difractómetro Siemens SMART CCD equipado con un monocromador de grafito, y utilizando una radiación Mo K<sub>α</sub> ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ). La separación entre el cristal y el detector CCD fue de 4 cm.

Se midieron 71658 reflexiones ( $2\theta = 61,14^\circ$ ), de las cuales 35662 fueron independientes ( $R_{int} = 0,198$ ,  $I > 2\sigma(I)$ ). Se realizó una corrección de absorción empírica utilizando el programa SADABS [58] basado en la simetría de Laue del espacio recíproco. Para resolver la estructura y para localizar los átomos pesados se utilizó el programa SIR97 [59] basado en métodos directos. Los átomos restantes se localizaron mediante afinamientos sucesivos utilizando el programa SHELXL-97 [60] y el paquete de software WinGX(1.64). [61] Todos los átomos metálicos y de fósforo fueron afinados anisótricamente. El resto (átomos de oxígeno), se afinaron isotrópicamente. El proceso de afinamiento convergió a  $R1 = 0,0615$  y  $wR2 = 0,1156$  [ $I > 2\sigma(I)$ ]. En el mapa de densidad electrónica final, el valle más profundo fue de  $-3,226 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  y el pico más alto de  $5,215 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .<sup>5</sup>

---

<sup>5</sup>Más detalles de la estructura cristalina pueden obtenerse en Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Alemania (e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) con el número de deposito CSD-413578.





# Bibliografía

- [1] (a) *Polyoxometalate Chemistry. From Topology via Self-Assembly to Applications*, Eds.: M. T. Pope and A. Müller, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, **2001** (b) *Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design*, Eds.: T. Yamase and M. T. Pope, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, **2002** (c) *Polyoxometalate Molecular Science*, Eds.: J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller and M. Pope, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, **2003**, 98 (d) C. W. Hu, R. D. Huang *Chinese J. Inorg. Chem.* **2003**, *19*, 337-344
- [2] (a) L. Ma, S. Liu, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 175-177 (b) A. Müller, E. Krickemeyer, S. Dillinger, J. Meyer, H. Bögger, A. Stammler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 171-173
- [3] K. H. Tytko, O. Glemer, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *19*, 239-315
- [4] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247
- [5] (a) N. Suaud, A. Gaita-Ariño, J.-M. Clemente-Juan, J. Sánchez-Marín, E. Coronado, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15134-15140 (b) S. A. Borshch, H. Duclusaud, *Polyoxometalate Chemistry. From Topology via Self-Assembly to Applications*, Eds.: M. T. Pope and A. Müller, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, **2001**, 135-143
- [6] A. Proust, *Polyoxometalate Molecular Science*, Eds.: J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller and M. Pope, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, **2003**, *98*, 233-252

- [7] (a) I. Lindqvist, B. Aronsson, *Arkiv. Kemi.* **1954**, *7*, 49-52. (b) K. Nishikawa, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1975**, *48*, 889-892. (c) J. Fuchs, W. Freiwald, H. Hartl, *Acta Cryst.* **1978**, *B34*, 1764-1770. (d) O. Nagano, Y. Sasaki, *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 2387-2389.
- [8] (a) J. Fuchs, H. Hartl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 375-376. (b) V. W. Day, M. F. Friedrich, W. G. Klemperer, W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6146-6148.
- [9] (a) I. Lindqvist, *Arkiv. Kemi* **1950**, *2*, 325-341. (b) L. O. Atovmyan, O. N. Krasochka, *Zh. strukt. Khim.* **1972**, *13*, 342.
- [10] (a) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; **1983**, Springer-Verlag: Berlín (b) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34-48 (c) *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-retroviral Activity*, Eds.: M. T. Pope, and A. Müller, Kluwer Academic Publishers, Holanda, **1994**
- [11] (a) B. Dawson, *Acta Cryst.* **1953**, *6*, 113-126. (b) H. D'Amour, *Acta Cryst.* **1976**, *B32*, 729-740. (c) E. Van Dalen, M. G. Mellon, *Anal. Chem.* **1963**, *36*, 1068-1071. (d) L. E. Briand, G. T. Baronetti, H. J. Thomas, *Applied Catalysis A: General* **2003**, *256*, 37-50.
- [12] (a) J. S. Anderson, *Nature*, **1937**, *140*, 850 (b) A. Perloff, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2228-2239 (c) H. T. Evans, *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 2095-2100
- [13] A. Müller, S. Sarkar, Q. S. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtmann, Sh. Sarkar, P. Kögerler, B. Hauptfleisch, A. Trautwein, V. Schünemann *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3238-3241
- [14] A. Nicoara, A. Patrut, D. Margineanu, A. Müller, *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 511-518
- [15] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schnidtmann, C. Beugholt, P. Kögerler, C. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1220-1223
- [16] Q. Lun-yu, Z. Bao-jian, P. Jun, L. Jing-fu *Transition Met. Chem.* **1988**, *13*, 183-186

- [17] C. J. Gómez-garcía, E. Coronado, L. Ouahab, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1992**, *31*, 649-651
- [18] K. Ulrich, A. Tezé, G. Hervé, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2038-2042
- [19] (a) T. J. R. Weakley, H. T. Evans, J. S. Showell, G. F. Tourné, C. M. Tourné, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1973**, *4*, 139-140 (b) R. G. Finke, M. W. Droege, P. J. Domaille, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3886-3896 (c) C. J. Gómez-García, E. Coronado, P. Gómez-Romero, N. Casañ-Pastor, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 3378-3381 (d) H. T. Evans, C. M. Tourné, G. F. Tourné, T. J. R. Weakley, R. G. Finke, *J. Chem. Soc. Dalton, Trans.* **1986**, 2699-2705 (e) L. H. Bi, R. D. Huang, J. Peng, E. B. Wang, Y. H. Wang, C. W. Hu, *J. Chem. Soc. Dalton, Trans.* **2001**, *2*, 121-129
- [20] C. M. Tourné, G. F. Tourné, F. Zonnevillle, *J. Chem. Soc. Dalton, Trans.* **1991**, 143-155
- [21] (a) T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1984**, 1406-1407 (b) J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado *Adv. Mater.* **1994**, *3*, 221-223 (c) J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 55-63
- [22] D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 359-387
- [23] (a) M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Ing.* **1987**, *29*, 269-321 (b) J.B. Moffat, *Chem. Eng. Commun.* **1989**, *83*, 9-29 (c) M. Misono, T. Okuhara, M. Mizuno, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *44*, 267. (d) T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *222*, 63-77 (e) *Applied Catalysis A: General (Heteropoly Acids Special Issue)* **2003**, 256
- [24] (a) D. Dormont, B. Spire, F. Barre-Sinoussi, L. Montagnier, J.C. Chermann, *Ann. Inst. Pasteur/Virol.* **1985**, *136E*, 75-83 (b) E.G. DeMaster, R.A. Mitchell, *Biochem. Arch.* **1987**, *3*, 301-306 (c) R.H. Glew, M.S. Czuczman, W.F. Diven, R.L. Berens, M.T. Pope, D.E. Katsoulis, *Comp. Biochem. Physiol.* **1982**, *B72*, 581-590
- [25] T. Yamase, H. Fujita, K. Fukushima, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *151*, 15-18

- [26] (a) F. Busserau, M. Picard, J. Blancou, P. Sureau, *Acta Virol. Engl. Ed.* **1988**, 32, 33-49 (b) R.H. Kimberlin, C.A. Walker, *Arch. Virol.* **1983**, 78, 9-18
- [27] D. A. Judd, J. H. Nettles, N. Nevins, J. P. Snyder, D. C. Liotta, J. Tang, J. Ermolieff, R. F. Schinazi, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 23, 886-897
- [28] M.G. Goldfield, R.I. Halitov, S.V. Hangulov, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1978**, 85, 1199-1203
- [29] H. Rohm, J. Benedikt, D. Jaros, *Food Sci. Technol.* **1994**, 27, 392-393
- [30] I. Kelner, *French Patent FR 1424481* **1966**; *Chem. Abstr.* **1966**, 66, 568888.
- [31] (a) R. Boulin, *Chim. Anal.* **1969**, 51, 369 (b) V. Svec, V. Mikulaj, R. Hanzel, *Radioanal. Nucl. Chem.* **1996**, 208, 487
- [32] H.-C. Sheu, J.-S. Shih, *Anal. Chim. Acta* **1996**, 324, 125-134
- [33] A. Polak, A.J. Bauhler *US Patent 4500667* **1985**; *Chem. Abstr.* **1985**, 102, 186315. *US Patent 4560444* **1985**; *Chem. Abstr.* **1985**, 104, 199127
- [34] S. J. Babinec, *Proc. Electrochem. Soc.* **1994**, 94, 30
- [35] O. Nakamura, T. Kodama, I. Ogino, Y. Miyake, *US Patent 4024036* **1977**
- [36] A. Kuhn, F. C. Anson, *Langmuir* **1996**, 12, 5481-5488
- [37] (a) H. Sung, H. So, W. K. Paik, *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 645-650 (b) B. Keita, L. Nadjo, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, 243, 481-491
- [38] (a) M. Kamoshita, T. Fukazawa, F. Kawamura, *Japanese Patent JP 07280992 A2* **1995**; *Chem. Abstr.* **1995**, 124, 129636. (b) [http://www.osti.gov/em52/final\\_reports/54716.pdf](http://www.osti.gov/em52/final_reports/54716.pdf)
- [39] (a) S. V. Lomakina, T. S. Shatova, L. P. Kazansky, *Corros. Sci.* **1994**, 36, 1645-1651 (b) A. Ya. Pikelnyi, G. G. Reznikova, A. P. Brynza, S. A. Khe-melovskaya, O. A. Pikelnaya *Russ. J. Electrochem.(Transl. Elektrokimiya)* **1995**, 31, 484-486

- [40] (a) P. Judeinstein, H. Schmidt, *Sol-gel Sci. Technol.* **1994**, *3*, 189 (b) M. Asuka, M. Myazaki, Y. Nakatani, K. Myamoto, *Japanese Patent JP 07333401 A2* **1995**; *Chem. Abstr.* **1996**, *124*, 215718 (c) S. Liu, D. G. Kurth, B. Bredenkotter, D. Volkmer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12279-12287
- [41] X. L. Wang, Y. H. Wang C. W. Hu, E. B. Wang *Material Letters* **2002**, *56*, 305-311
- [42] (a) M. L. Hair, K. P. Lok, F. M. Winnik, *US Patent 4705567 A* **1987**; *Chem. Abstr.* **1987**, *108*, 77366 (b) H. Ishhi, T. Ogino, *World Patent WO 9425640 A1* **1994**; *Chem. Abstr.* **1994**, *122*, 220400
- [43] (a) C. Lyman *US Patent 2895892* **1959**; *US Patent 2981622* **1961** (b) H. Flohr, J. Jesse, B. Albert, *German Patent DE 3520109 A1* **1986**; *Chem. Abstr.* **1986**, *107*, 60742
- [44] (a) A. Averbach, *US Patent 3623866* **1971**; *Chem. Abstr.* **1971**, *76*, 66324 (b) Kk. Ricoh, *Japanese Patent JP 08006299 A1* **1996**; *Chem. Abstr.* **1996**, *124*, 274447
- [45] (a) A. Ishikawa, Y. Ito, H. Okamoto, T. Kudo, K. Miyauchi, *US Patent 5035478 A* **1991**; *Chem. Abstr.* **1991**, *116*, 224352
- [46] T. Morimoto, T. Matsubara, Y. Hamaya, N. Iwano, *Japanese Patent JP 62114207 A2* **1987**; *Chem. Abstr.* **1987**, *108*, 14972.
- [47] (a) I. A. Weinstock, R. H. Atalla, U. P. Agarwal, J. L. Monnier, C. Petty, *Spectrochim. Acta, Part A* **1993**, *49A*, 819 (b) <http://www.oit.doe.gov/forest/factsheets/polyoxometalate.pdf>
- [48] U. Mueller, S. Bayer, G. Oetter, E. Cehrer, U. Ciesla, F. Schueth, A. Monnier, K. Unger, G. Stucky, *European Patent EP 670286 A1* **1995**; *Chem. Abstr.* **1995**, *123*, 203742.
- [49] (a) C. E. Jr. Jackson, R. V. Kasowski, K.-S. Lee, *World Patent WO 9420565 A1* **1994**; *Chem. Abstr.* **1994**, *123*, 85873.  
(b) G. Wall, *German Patent DE 4001057 A1* **1991**; *Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 261849.

- [50] (a) C. Giménez-Saiz, J. R. Galán-Mascarós, S. Triki, E. Coronado, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 524-526 (b) J. R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, S. Triki, C. J. Gómez-García, E. Coronado, L. Ouahab, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *13/14*, 1460-1462
- [51] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst.* **1985**, *B41*, 244-247
- [52] (a) I. M. Mbomekalle, B. jeita, M. Nierlich, U. Kortz, P. Berthet, L. Nadjo, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5143-5152 (b) M. D. Ritorto, T. M. Anderson, W. A. Neiwert, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 44-49
- [53] O. Kahn, *Molecular Magnetism* VCH Publishers, Inc., New York, **1993**
- [54] R. L. Carlin, *Magnetochemistry* Springer, Berlín, **1986**
- [55] D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev, V.K. Kherrsonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum*, World Scientific, Singapur, **1988**
- [56] (a) J. M. Clemente-Juan, *Tesis Doctoral* **1998**, Universitat de València, Valencia (b) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6081-6088 (c) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 985-991
- [57] (a) R. Ripan, Al. Duca, D. Stănescu, M. Puscasu, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1966**, *347*, 333-336 (b) Q. Wu, E. Wang, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1992**, *7*, 787-789 (c) J. Park, J.-Y. Kim, H. So, J. Liu, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *319*, 8-14
- [58] G. M. Sheldrick; *SADABS*; Siemens Analytical X-Ray Instrument Division: Madiso, WI, **1995**
- [59] A. Altomare, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *SIR97*; *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115-119
- [60] G. M. Sheldrick; *SHELXL-97*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, **1997**
- [61] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837-838

## Capítulo 2

# Imanes Unimoleculares: Derivados catiónicos del complejo



### 2.1. Introducción

#### 2.1.1. Interés y propiedades de los imanes unimoleculares

##### Potencial de los imanes unimoleculares

Los imanes se utilizan para un gran número de aplicaciones, desde generadores eléctricos y altavoces hasta sensores en sistemas de alarma, abarcando así un amplio mercado. El uso de los imanes para el almacenamiento de información es uno de los más importantes ya que de él depende la actual industria informática. La necesidad de almacenar y procesar más información en menos espacio ha despertado un gran interés por la miniaturización de los sistemas electrónicos. El elemento de memoria más pequeño que puede crearse con la tecnología actual viene limitado por el tamaño superparamagnético (entre 1 y 10 nm), por debajo del cual la información no puede ser almacenada de forma permanente, ya que la magnetización

fluctúa libremente. Esto ocurre a temperatura ambiente para partículas de 10 a 100 nm, dependiendo de la naturaleza del material. Sin embargo, trabajando a temperaturas más bajas, gracias a ciertos efectos cuánticos, incluso partículas más pequeñas pueden llegar a ser utilizadas, lo que puede hacer que los imanes nanoscópicos sean buenos candidatos para la construcción de ordenadores cuánticos.

Una aproximación para la preparación de materiales magnéticos nanoscópicos es la fragmentación de un ferromagneto macroscópico para obtener pequeñas partículas cuya homogeneidad es difícil de controlar (“top-down approach”). Otro método consiste en la síntesis química de complejos bien definidos de iones metálicos (“bottom-up approach”). El descubrimiento de algunos complejos metálicos que presentan procesos de relajación de la magnetización lentos (comportándose como imanes diminutos) es muy interesante por diferentes razones:

1. Los complejos metálicos normalmente se preparan por síntesis en disolución. A diferencia de la mayoría de conjuntos de pequeñas partículas magnéticas, una muestra macroscópica de imanes unimoleculares se compone de un gran número de sistemas químicamente idénticos (del mismo tamaño y con las mismas propiedades). Ello permite acceder a las propiedades de estos imanes unimoleculares a través del estudio de sus organizaciones supramoleculares (cristales, películas, ...).
2. Son susceptibles de permitir cambios controlados en sus propiedades, mediante variaciones en su periferia por cambio de ligandos.
3. Normalmente son solubles en disolventes comunes, lo que es una ventaja en muchas aplicaciones.
4. Cada molécula tiene escala nanoscópica y puede ser potencialmente utilizada para almacenar y/o procesar información. Así pues, un conjunto de estas moléculas podría funcionar como un eficiente componente de un nanocircuito informático.
5. Desde el punto de vista teórico, entender la propiedades magnéticas de estas moléculas es importante pues con sus tamaños nanoscópicos las propiedades derivadas de efectos cuánticos pueden coexistir con las propiedades magnéticas (cooperativas) del sistema macroscópico.



### Propiedades magnéticas de los imanes unimoleculares

La primera evidencia de la relajación lenta de la magnetización en este tipo de complejos aparece reflejada en las medidas de susceptibilidad magnética con campo alterno (medidas *ac*). En un experimento *ac*, se verá una señal fuera de fase,  $\chi''$ , si la frecuencia de relajación de la magnetización de la muestra es del orden de la frecuencia con la que oscila el campo magnético *ac* aplicado. A la temperatura a la que  $\chi''$  alcanza un máximo, la frecuencia de relajación de la magnetización es igual a la frecuencia del campo *ac*. Así pues, los picos de la susceptibilidad fuera de fase presentan máximos a diferentes temperaturas, según la frecuencia del experimento (Figura 2.1, apartado A.1.2, pág. 289).

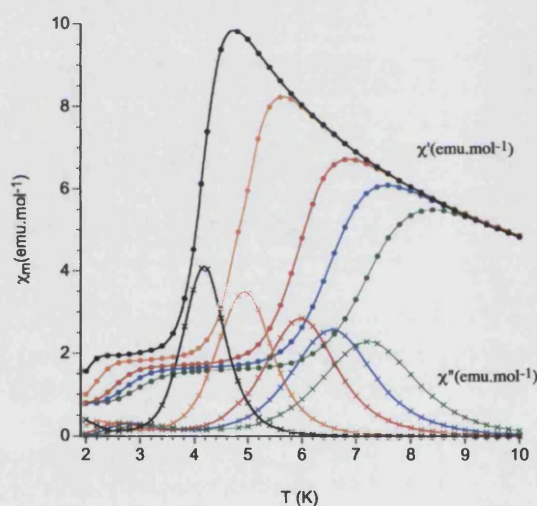


Figura 2.1: Ejemplo de una medida de susceptibilidad magnética en modo *ac* del complejo  $Mn_{12}O_{12}(OOCCH_3)_{16}(H_2O)_4$  con propiedades de imán molecular. Verde 997 Hz, azul 332 Hz, rojo 110 Hz, naranja 10 Hz y negra 1 HZ.

A temperatura inferior a la temperatura de bloqueo, debido también a la relajación lenta de la magnetización, se observan efectos como la existencia de un ciclo de histéresis magnético y la diferencia entre los valores de la magnetización de muestras enfriadas en presencia o en ausencia de campo magnético.

Este comportamiento no es estrictamente análogo al de un ferromagneto macroscópico, en el cual la histéresis magnética aparece como resultado del movimiento de las paredes de los dominios magnéticos (Figura 2.2). Medidas de la

relajación de la magnetización de complejos que se comportan como imanes unimoleculares, en disoluciones congeladas o en muestras dispersas en polímero y la inexistencia de cualquier tipo de anomalía en las medidas de capacidad calorífica, confirman que la relajación lenta de la magnetización presentada por estos compuestos se debe a las moléculas individuales más que a un orden a largo alcance como se observa comúnmente en dominios magnéticos nanoscópicos.

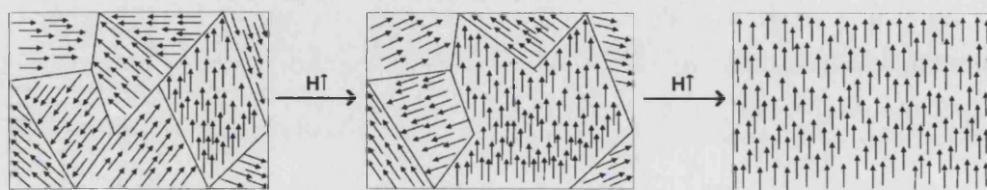


Figura 2.2: Representación de los dominios magnéticos en un sólido extendido y su reorientación al aplicar un campo magnético externo en una dirección determinada

### Origen del comportamiento como imán unimolecular

En 1993 [1] el grupo del profesor D. Gatteschi descubrió que el complejo de 12 manganesos  $[Mn_{12}O_{12}(OOCCH_3)_{16}(H_2O)_4]$  (**1**), sintetizado por T. Lis 13 años antes [2], funcionaba como un imán nanoscópico, y se le acuñó el nombre de imán unimolecular (“single-molecule magnet, SMM”).

El comportamiento característico de los imanes unimoleculares (similar al de los superparamagnetos<sup>1</sup>) se debe a su anisotropía magnética axial negativa,  $D$ , y a

<sup>1</sup>Los sistemas que no presentan orden a largo alcance, pero poseen un momento magnético elevado, pueden presentar propiedades magnéticas conocidas como superparamagnetismo. Estos materiales se componen por la unión de clusters formados por entidades (iones, radicales...) que poseen momentos magnéticos muy próximos entre los que existe interacciones ferromagnéticas. Si estos clusters tienen tamaño macroscópico, por debajo de una temperatura crítica  $T_c$ , puede establecerse un orden magnético interno (de los espines de las entidades que los componen) mientras que las interacciones intercluster permanecen siendo muy pequeñas, lo que impide un orden a largo alcance. El comportamiento magnético de estos materiales es similar al de un paramagneto en el que

su elevado valor del espín fundamental,  $S$ . En ausencia de campo magnético externo aplicado, la anisotropía hace que los estados de espín del multiplete de espín fundamental del cluster magnético  $|S, M_S\rangle$  se desdoblén. Si el valor de  $D$  es negativo, los estados con  $M_S$  mayores serán los de menor energía, cada  $M_S$  mantiene la degeneración de sus dos componentes  $+M_S$  y  $-M_S$ . Sin embargo, existe una barrera de energía potencial entre ambas orientaciones del espín que hay que superar para conseguir pasar de una a otra. La altura de esta barrera,  $E$ , depende del valor de  $D$  y de  $S$  según la expresión  $E = DS^2$  (Apartado A.3.4, página 295).

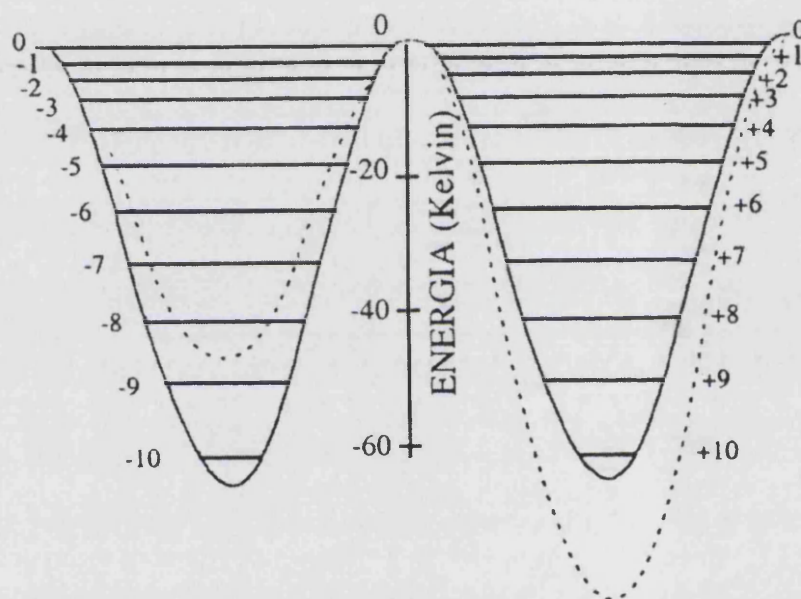


Figura 2.3: Pozos de potencial degenerados en ausencia de campo magnético externo, que contienen los niveles de energía de las  $2S + 1$  orientaciones diferentes del espín de un imán unimolecular respecto a la dirección del eje cristalino. Cuando se aplica un campo magnético en la dirección positiva, se rompe la degeneración, como se indica por las líneas discontinuas. Los niveles de energía para  $M_S > 0$  disminuyen, mientras que los de signo contrario aumentan.

Cuando se aplica un campo fuerte en la dirección del eje de anisotropía, el estado con  $M_S = +S$  se estabilizará con respecto al resto de manera que el espín  $S$  se cada cluster se comporta como un momento magnético muy grande. Este momento total del cluster necesita un tiempo para reorientarse cuando se elimina un campo externo aplicado (tiempo de relajación,  $\tau$ ); es una característica común de los superparamagnetos presentar una magnetización remanente por debajo de cierta temperatura (ciclo de histéresis), y también señal de susceptibilidad magnética *ac* fuera de fase, dependiente de la frecuencia.

orientará en la dirección del campo aplicado. Al anular el campo, esta magnetización decaerá con el tiempo a medida que la energía de las moléculas ascienda a lo largo de la barrera de potencial mediante la absorción de energía vibracional (Figura 2.3). A temperaturas elevadas la energía vibracional será suficiente para que el complejo pase de un estado  $M_s = +S$  a uno de  $M_s = -S$  al invertir la dirección del campo, por lo que se observará un comportamiento paramagnético normal. Sin embargo, cuando la temperatura es demasiado baja (se alcanza la denominada temperatura de bloqueo,  $T_B$ ), la relajación de la magnetización se hace lenta y, el espín se bloqueará ya que no podrá seguir los cambios del campo magnético externo.

### Efecto túnel cuántico

En 1996 Friedman y sus colaboradores encontraron que en el imán unimolecular  $[Mn_{12}O_{12}(OOCH_3)_{16}(H_2O)_4]$  **1** el cambio de la dirección de la magnetización podía ocurrir por un mecanismo de túnel cuántico asistido térmicamente. Es decir, el cambio de magnetización podría tener lugar a través de la barrera de energía y no sólo al superarla por activación térmica. [3] No hay limitaciones teóricas que prohíban la observación de efectos cuánticos en partículas grandes, aunque se sabe que la probabilidad de efecto túnel disminuye exponencialmente con la altura de la barrera de potencial y la masa de la partícula. La evidencia macroscópica de la existencia de este mecanismo de túnel cuántico, viene dada por los escalones que aparecen en el ciclo de histéresis magnético a intervalos regulares del campo externo (Figura 2.4). Estos escalones se corresponden con un aumento en la velocidad de cambio de la magnetización que ocurre cuando dos niveles de  $M_s$  de signos opuestos (a diferentes lados de la barrera de potencial) coinciden en energía permitiendo el efecto túnel de la magnetización. Es decir, las moléculas pasan de un lado a otro de la barrera de potencial sin que sea necesaria la absorción de energía vibracional para superarla.

El efecto túnel aparece cuando las funciones de onda de dos niveles  $M_s$  que tienen la misma energía se mezclan. La interacción transversal que mezcla estos estados puede deberse a componentes de baja simetría del campo cristalino o a un campo magnético de un núcleo magnético, de moléculas vecinas o aplicado externamente.

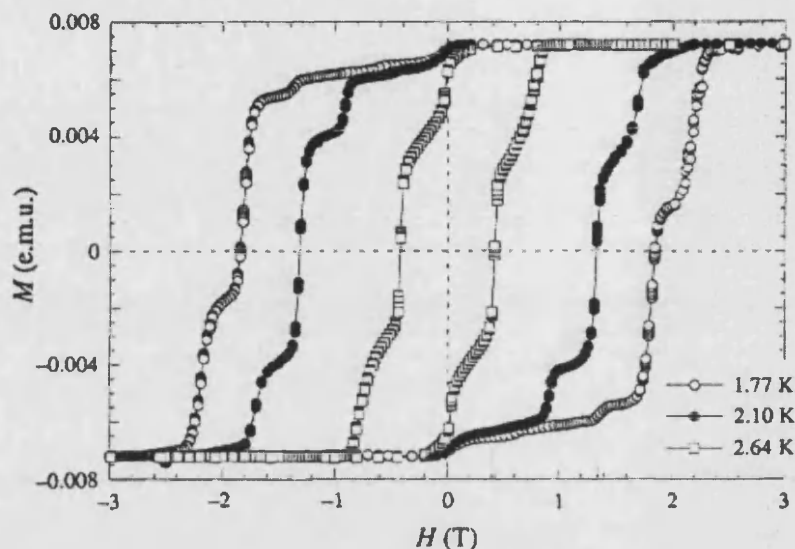


Figura 2.4: Curva de histéresis de la magnetización de monocristales del compuesto **1** a varias temperaturas. [3]b La aparición de un ciclo de histéresis escalonado se debe a la alternancia para determinados valores del campo aplicado de zonas donde la probabilidad del efecto túnel es más elevada con otras en la que es nula. En los valores del campo para los que se produce el efecto túnel, la relajación es muy rápida y del mismo orden que el tiempo de medida, y coincide con las zonas del ciclo de histéresis de mayor pendiente, mientras que las zonas de menor pendiente son aquellas en las que el tiempo de relajación es mucho mayor que el tiempo de medida (probabilidad nula del efecto túnel).

En resumen, podrían destacarse dos puntos que hacen tan interesante el estudio de estos imanes unimoleculares:

- Estando los imanes unimoleculares entre lo micro y lo macroscópico, nos permiten estudiar por primera vez estos **efectos cuánticos** (túnel cuántico, interferencia de fase cuántica...) [4]
- Un imán unimolecular podría llegar a servir para **interesantes aplicaciones** como: (1) Ser el bit magnético de menor tamaño para el almacenaje de información, o incluso ser algo más que una simple unidad de memoria clásica, llegando a utilizarse como qubit en computación cuántica. [5] (2) Utilizarse como refrigerantes magnéticos [4]a, [6] o (3) Conseguir utilizar monocristales de estas moléculas como fuente de THz de frecuencia. [4]a

### 2.1.2. Ejemplos de imanes unimoleculares

El gran interés despertado por estos imanes unimoleculares ha hecho que se hayan sintetizado un gran número de nuevos compuestos con estas propiedades. A partir del primer imán unimolecular encontrado, el compuesto **1**, se ha conseguido sintetizar una gran familia de derivados debido a la facilidad de intercambiar los ligandos acetato puentes por otros carboxilatos (ver apartado 2.3.1). Estos nuevos derivados conservan sus características de imán unimolecular. Además se han sintetizados nuevos complejos con otros metales y estructuras:

- Varios cubanos de manganeso distorsionados con un núcleo de tipo  $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}_3\text{X}]^{6+}$  [7]
- Los complejos de valencia mixta tetranucleares  
 $[\text{Mn}_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{Hpdm})_6][\text{ClO}_4]_2$  [8],  
 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{Br})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [9], (hmp<sup>-</sup>: 2-hidroximetilpiridina)  
 $[\text{Mn}_4(6\text{-me-hmp})_6(\text{Cl})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [9], (6-me-hmp<sup>-</sup>: 6-metil-2-hidroximetilpiridina)  
 y los sintetizados más recientemente:  
 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{NO}_3)_2(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeCN}$ ,  
 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{MeCN}$ ,  
 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4(\text{acac})_2(\text{MeO})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH}$ , [10] (acac: acetilacetato)
- Dos compuestos nonanucleares con diferentes estructuras  
 $[\text{Mn}_9\text{O}_7(\text{OAc})_{11}(\text{thme})(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (H<sub>3</sub>thme: 1,1,1-tis(hidroximetil)etano),  
 $[\text{Mn}_9(\text{O}_2\text{CEt})_{12}(\text{pdm})(\text{pdmH})_2(\text{L})_2]$   
 (pdmH<sub>2</sub>: piridina-2,6-dimetanol, [11] LH<sub>2</sub>: (6-hidroximetilpiridin-2-il)-(6-hidroximetilpiridin-2-ilmetoxi)-metanol [12])
- La familia de compuestos dodecanucleares con haluros  
 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_8\text{X}_4(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{L})_6]$  [13]
- El complejo catiónico de 18 manganesos  
 $[\text{Mn}_{18}\text{O}_{14}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{18}(\text{hep})_4(\text{hepH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$   
 y el tetracatión de 21 manganesos  
 $[\text{Mn}_{21}\text{O}_{16}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{hmp})_6(\text{hmpH})_2(\text{pic})_2(\text{py})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_4$ ,

(hepH: 2-(hidroxietil)-piridina, hmpH:2-hidroximetilpiridina, pic: anión picolinato, py: piridina) [14], [15]

- Los imanes unimoleculares “gigantes”  
[Mn<sub>84</sub>O<sub>72</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>78</sub>(OMe)<sub>24</sub>(MeOH)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>42</sub>(OH)<sub>6</sub>] $\cdot$ xH<sub>2</sub>O $\cdot$ yCHCl<sub>3</sub> [16]  
[Mn<sub>30</sub>O<sub>24</sub>(OH)<sub>8</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>Bu<sup>t</sup>)<sub>32</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(MeNO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] [17]
- El complejo con el espín fundamental más grande encontrado hasta el momento  $S = 51/2$  en un imán unimolecular  
[Mn<sub>25</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>12</sub>(pdm)<sub>6</sub>(pdmH)<sub>6</sub>](Cl)<sub>6</sub> $\cdot$ 12MeCN [18]
- Complejos tetranucleares de vanadio (III) con estructura de mariposa [19]
- Complejos de hierro de diferente nuclearidad como  
[Fe<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>(tacn)<sub>6</sub>]<sup>8+</sup> (tacn: triazaciclononano) [20],  
Fe<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(dpm)<sub>6</sub> (Hdpm: dipivaloilmetano) [21]
- El anillo de 12 níqueles  
[Ni<sub>12</sub>(chp)<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(THF)<sub>6</sub>] (chp: 6-cloro-2-piridonato) [22]
- El complejo mixto de molibdeno y manganeso con puentes cianuro  
[(Me<sub>3</sub>tacn)<sub>6</sub>MnMo<sub>6</sub>(CN)<sub>18</sub>]<sup>2+</sup> [23]
- El compuesto de 4 cobaltos  
[Co<sub>4</sub>(hmp)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>] [24]
- Y cadenas magnéticas moleculares como  
[Co(hfac)<sub>2</sub>(NITPhOMe)] (hfac = hexafluoroacetylacetonato, NITPhOMe= 4'-metoxi-fenil-4,4,5,5,-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-oxido) [25]  
[[Fe(L)CN<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Co(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (L = 2,2'-bipiridina ó 1,10-fenantrolina) [26] entre otras [27]

Pero de todos tipos de imanes unimoleculares hasta ahora sintetizados, el que más interés ha despertado ha sido el complejo [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] debido no sólo a sus interesantes propiedades magnéticas sino también debido a la facilidad que presenta para la formación de gran número de derivados, originando

así una amplia familia de imanes unimoleculares con diferentes propiedades físicas, [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>] donde los posibles R se especifican a continuación:<sup>2</sup>

R	Ref.	R	Ref.
CH <sub>3</sub>	[2]	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[28]
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	[29]	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(O <sup>·</sup> ) <sup>t</sup> Bu	[30]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[31]	CH <sub>2</sub> X (X = Cl o Br)	[32, 33]
p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	[34]	CHCl <sub>2</sub>	[32, 35]
2-XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (X= Cl o Br)	[36]	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	[32]
3-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	[37]	2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	[32]
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[38]	p-Bu <sup>t</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	[34]b
CH <sub>2</sub> Bu <sup>t</sup>	[38]	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S	[39]
CH=CHCH <sub>3</sub>	[28]	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	[39]

Además existen también los derivados de Mn<sub>12</sub> mixtos en los que los ligandos puente son diferentes tipos de carboxilatos o incluso otros tipos de moléculas, permitiendo aún la conservación de la estructura y de las propiedades de imán unimolecular:

Compuesto	Ref.
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CR) <sub>8</sub> (O <sub>2</sub> CR') <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	[35, 40]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> Bu <sup>t</sup> ) <sub>12</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	[35]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>8</sub> (O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	[40]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>7</sub> (O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·3CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[41]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> P(OPh) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	[42]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>8</sub> (O <sub>3</sub> SPh) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·4Cl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	[10]

Al estudiar la voltamperometría cíclica de los derivados de Mn<sub>12</sub> se observa que todos los complejos presentan una primera oxidación y una reducción, sin embargo, la capacidad electrón-atrayente del carboxilato puente determina la existencia de una segunda oxidación y de una segunda y tercera reducción. Los procesos de oxidación, ocurren a potenciales bastante elevados, pero los de reducción son normalmente mucho más accesibles y se hace factible la obtención de especies mono

<sup>2</sup>En este trabajo de tesis se denominará como *complejos de Mn<sub>12</sub>* o *derivados de Mn<sub>12</sub>* a todos los compuestos de la familia [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>]



y dianiónicas al reducirse los iones Mn(III) del complejo. Debido a esta capacidad de reducción existe una amplia familia de derivados aniónicos, tanto con cationes diamagnéticos como paramagnéticos (ver tabla siguiente):

Compuesto	Ref.
(PPh <sub>4</sub> )[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CEt) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	[29]a, [43]
Diferentes sales de [Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[44]
(Fe(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> )[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F(-o)) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	[45]
Diferentes sales de [Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[46]
(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	[32]
(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CCHCl <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	[47, 32]
(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> Cl) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]	[32]
(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	[32]



### 2.1.3. Estructura y propiedades de los complejos de Mn<sub>12</sub>

La estructura de los complejos de la familia de Mn<sub>12</sub> se mantiene casi inalterada en todos los derivados (Figura 2.5). El *core* de estos compuestos [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>] está formado por dos unidades (Figura 2.6):

- Una unidad central [Mn<sup>IV</sup><sub>4</sub>O<sub>4</sub>] con estructura de tipo cubano. Los 4 iones Mn<sup>IV</sup> se encuentran en vértices alternos del cubo formando un tetraedro, y están conectados entre sí por 4 aniones, μ<sub>3</sub>-O<sup>2-</sup>.
- Un anillo no coplanar formado por 8 iones Mn<sup>III</sup> conectados entre sí por 12 grupos carboxilato puente, 8 que se encuentran en el plano ecuatorial de la molécula y 4 en posiciones axiales, y otros 8 aniones μ<sub>3</sub>-O<sup>2-</sup> (Figura 2.7).

El anillo se une a la unidad central por estos 8 aniones μ<sub>3</sub>-O<sup>2-</sup> y otros 4 grupos μ<sub>2</sub>-carboxilato que actúan como ligandos puente en posiciones axiales entre los iones Mn<sup>IV</sup> del interior y 4 de los Mn<sup>III</sup> exteriores. 4 de los carboxilatos axiales se sitúan por encima del plano ecuatorial y los otros 4 por debajo (Figura 2.7).

Los ocho iones Mn<sup>III</sup> del anillo de Mn<sub>12</sub> pueden dividirse en 2 grupos de cuatro manganesos cada uno. En el grupo I, cada ión Mn<sup>III</sup> se une a un único Mn<sup>IV</sup> a

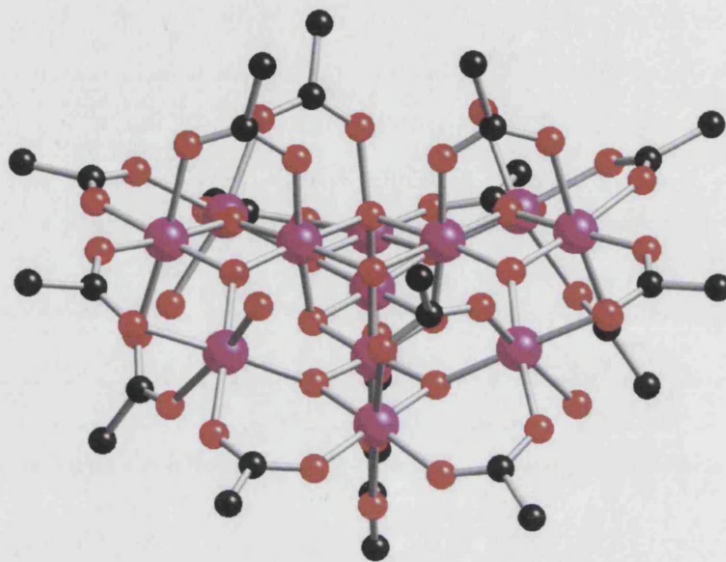


Figura 2.5: Imagen de la estructura del complejo **1** representativa del resto de compuestos de la familia de los  $Mn_{12}$ . Rosa: Mn, rojo: O y negro: C.

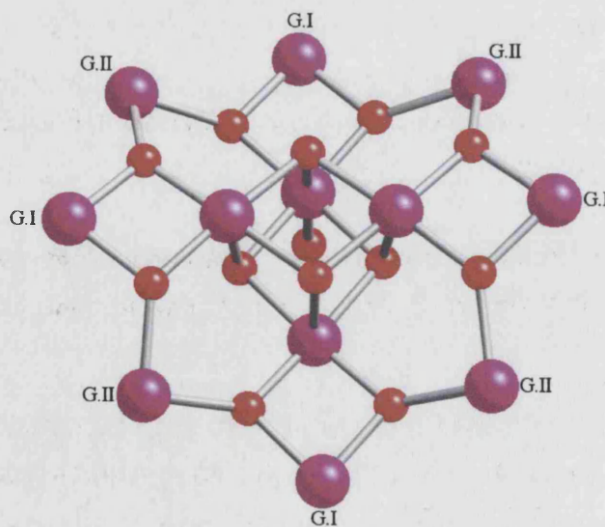


Figura 2.6: Esquema del núcleo  $[Mn^{IV}_4Mn^{III}_8(\mu_3-O)_{12}]^{16+}$  en los complejos de  $Mn_{12}$  indicando los dos tipos de iones Mn(III) existentes.

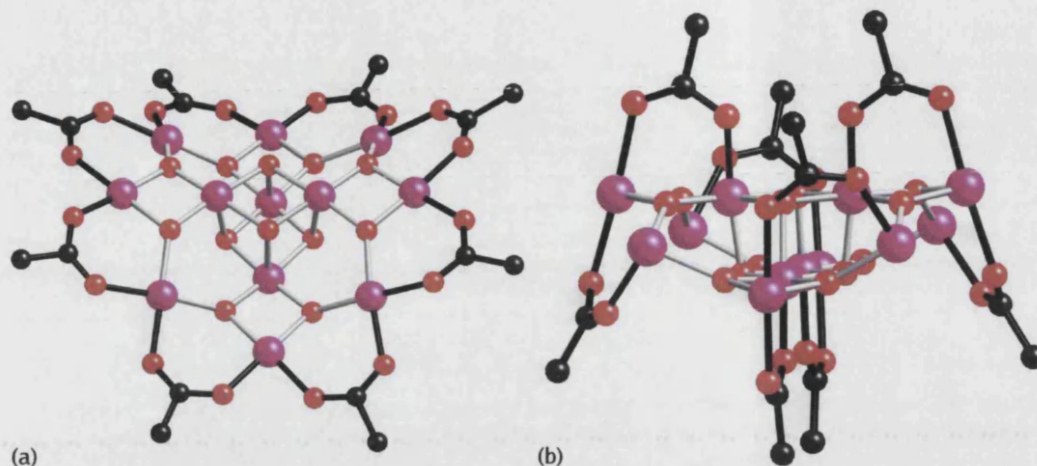


Figura 2.7: (a) Esquema de los 8 grupos carboxilato en posición ecuatorial en los complejos de  $Mn_{12}$  y (b) Esquema de los 8 grupos carboxilato en posición axial.

través de dos puentes  $\mu_3-O^{2-}$ , mientras que en el grupo II cada  $Mn^{III}$  se une a dos  $Mn^{IV}$  a través de dos puentes  $\mu_3-O^{2-}$ . Por último también hay tres o cuatro moléculas de  $H_2O$  (dependiendo del derivado) unidas a los iones  $Mn^{III}$  del grupo II. La posición de coordinación de las moléculas de agua es variable y depende del derivado de  $Mn_{12}$ . En los complejos de  $Mn_{12}$  que tienen cuatro moléculas de agua como el **1** hay una molécula de agua coordinada a cada  $Mn(III)$  del tipo II. En otros derivados de  $Mn_{12}$  algunos de los iones Mn de tipo II tienen dos moléculas de agua coordinadas o no tienen ninguna. Experimentalmente se han encontrado cuatro isómeros diferentes que se corresponden con los esquemas de coordinación (1:1:1:1), [2] [34]b [48] (1:1:2:0), [34]b [38] (1:2:1:0) [34]b [36] y (0:2:0:2) [34]b [31] [49] aunque existen 11 isómeros geométricos posibles (la notación indica el número de coordinación del agua de los iones de Mn tipo II, Figura 2.8).

Los iones  $Mn(III)$  presentan distorsión axial Jahn-Teller.<sup>3</sup> Las diferentes orientaciones relativas de los ejes de elongación axial de los iones  $Mn(III)$ , en los complejos de  $Mn_{12}$ , originan isómeros de distorsión con diferentes propiedades mag-

<sup>3</sup>Los iones  $Mn(III)$  tienen configuración electrónica  $d^4$ . En los derivados de  $Mn_{12}$ , estos iones presentan coordinación octaédrica con un campo de ligandos débil, lo que lleva a un término fundamental  $E$ . Sin embargo, para disminuir la energía del sistema, el octaedro se distorsiona produciendo una elongación axial que rompe la degeneración orbital existente (como describe el Teorema de Jahn-Teller).

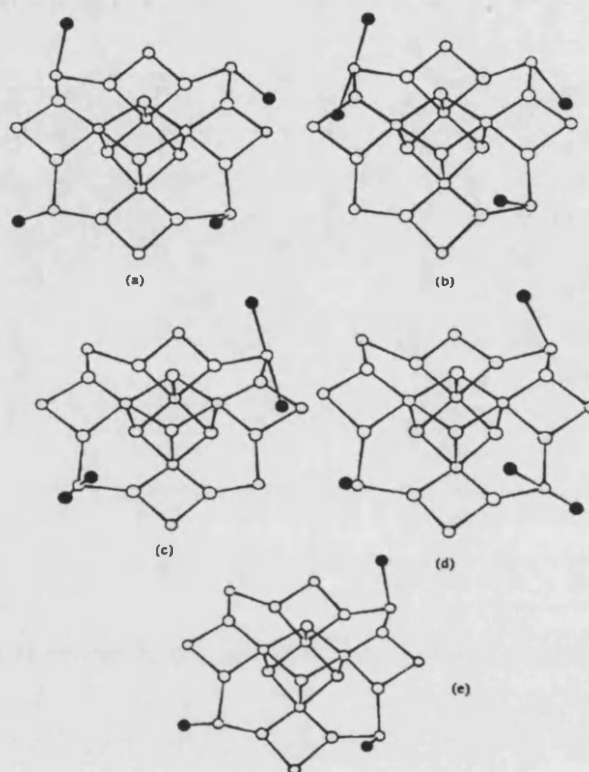


Figura 2.8: Esquema de cinco isómeros geométricos diferentes de  $Mn_{12}$  encontrados en moléculas caracterizadas estructuralmente: Isómeros (a) (1:1:1:1); (b) (1:1:2:0); (c) (0:2:0:2); (d) (1:2:1:0); (e) (1:1:1:0).

néticas.

Los diferentes especies reducidas de  $Mn_{12}$  presentan el mismo tipo de propiedades que los compuestos neutros y una estructura prácticamente idéntica. La reducción origina aniones en los que coexisten tres estados de oxidación del ión Mn, al reducirse uno o dos iones Mn(III) del anillo a Mn(II). La identificación de los iones reducidos se ha hecho en base a características estructurales y confirmado por cálculo de suma de enlace de valencia [50, 51].<sup>4</sup> Se ha sugerido la reducción de los iones Mn(III) frente a los iones Mn(IV) porque la reducción de estos últimos intro-

<sup>4</sup>El cálculo de la suma de enlace de valencia para un catión metálico nos permite estimar el estado de oxidación del catión a partir de las distancias de enlace metal-ligando determinadas cristalográficamente. Ver apartado 2.5.2, pág. 137

duciría un nuevo Mn(III) distorsionado que crearía tensiones en el aparentemente rígido cubano central [Mn<sub>4</sub>O<sub>4</sub>].

Los iones Mn(III), que como ya se ha mencionado presentan distorsión axial debido al efecto Jahn-Teller, son la causa principal de la importante anisotropía magnética en las moléculas de Mn<sub>12</sub>, por ejemplo, para el compuesto **1** se ha obtenido un  $D = -0,46 \text{ cm}^{-1}$ .

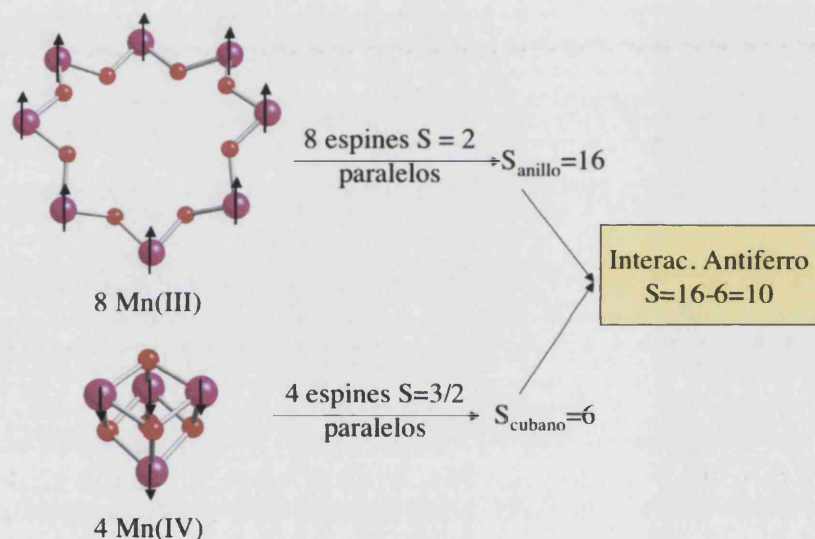


Figura 2.9: Esquema de las interacciones magnéticas en un complejo de Mn<sub>12</sub> neutro.

Como se ha visto, la familia de complejos de Mn<sub>12</sub> cumple en todos sus derivados los dos requisitos necesarios para comportarse como imán unimolecular: (1) Tener un espín fundamental elevado, y (2) Presentar anisotropía magnética.

Los acoplamientos ferro y antiferromagnéticos dentro del complejo de manganeso dan lugar a un estado de espín fundamental elevado. El compuesto **1** (complejo representativo de esta familia de compuestos) tiene un espín fundamental  $S = 10$ . Este espín fundamental viene definido por un esquema de acoplamiento en el cual los ocho iones Mn(III),  $S = 2$ , del anillo externo, tienen sus espines paralelos dando un espín resultante  $S_{\text{anillo}} = 16$ , al igual que los 4Mn(IV),  $S = 3/2$ , del cubano central que originan un  $S_{\text{cubano}} = 6$ . Los espines del anillo y el cubano se orien-

tan, sin embargo, antiferromagnéticamente, con lo cual se origina un espín total fundamental  $S = S_{anillo} - S_{cubano} = 16 - 6 = 10$  (Figura 2.9) Se han realizado muchos estudios sobre los valores de las constantes de canje magnético, pero aún no se han determinado con claridad. También se ha intentado calcular el completo espectro de los niveles de espín del derivado 1, [31]a [52] [53] pero esto es un trabajo muy complejo ya que el número total de estados de espín es de cien millones.

## 2.2. Objetivos

Si se quiere conseguir la aplicación práctica de los imanes unimoleculares en el almacenaje o procesado de información, es necesario controlar su organización a nivel macroscópico. El principal objetivo de esta parte del trabajo es el de crear nuevos derivados del imán unimolecular  $Mn_{12}$  que, manteniendo sus interesantes propiedades magnéticas, sean más fáciles de organizar mediante la aplicación de diferentes técnicas.

Una forma de organizar moléculas es utilizando interacciones electrostáticas, por lo que en este trabajo se pretende sintetizar iones de  $Mn_{12}$  con una carga elevada. Ya se conocen varios derivados mono y dianiónicos de  $Mn_{12}$ , pero su carga proviene de la reducción de los iones  $Mn(III)$  de la estructura, lo que dificulta la síntesis de aniones de carga superior. Tampoco es posible la obtención de derivados catiónicos por oxidación ya que estas especies no son estables. Una posibilidad de sintetizar cationes multicargados de  $Mn_{12}$  es aprovechar la facilidad de esta clase de complejos de intercambiar sus ligandos carboxilato puente. Así, se pueden incorporar ligandos carboxilato funcionalizados con grupos que introduzcan una carga positiva por ligando, como por ejemplo grupos trialquilamomio, permitiéndonos obtener multicaciones  $16+$ .

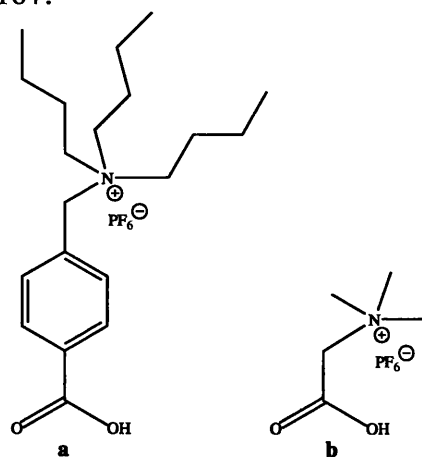


Figura 2.10: Ligandos elegidos para la introducción de cargas positivas en la periferia del complejo de  $Mn_{12}$ . (a) Hexafluorofosfato de (4-Carboxibencil)tributilamonio,  $ZHPF_6$  y (b) Hexafluorofosfato de (Carboximetil)trimetilamonio o betaína,  $betHPF_6$ .

Una vez obtenidos cationes multicargados de Mn<sub>12</sub> cabe la posibilidad de sintetizar una amplia familia de sales con diferentes tipos de aniones que influyan sobre el comportamiento del imán unimolecular, formen materiales multifuncionales con la combinación de diferentes propiedades o simplemente permitan solubilidades distintas del compuesto facilitando su posterior manipulación.



## 2.3. Resultados y discusión. $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}\text{Z}_{16}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{PF}_6]_{16}$

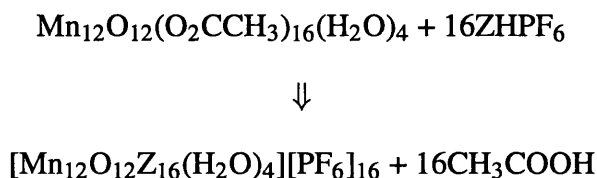
### 2.3.1. Síntesis

El nuevo derivado de  $\text{Mn}_{12}$  se sintetiza a partir del complejo **1** por reacción de intercambio aniónico. Así, los ligandos acetato puente se sustituyen por un nuevo carboxilato. Este método ha sido ampliamente utilizado en la síntesis de muchos derivados de  $\text{Mn}_{12}$ . [31]

Si el ácido carboxílico  $\text{HOCCR}'$  que se quiere introducir en el complejo de  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$  tiene un pKa menor que el del ácido  $\text{HOCCR}$  que forma parte del mismo, entonces la sustitución estará favorecida. El carboxilato más ácido se desprotonará para entrar a formar parte del complejo, desplazando al carboxilato más básico ( $^-\text{OCCR}$ ) que se protonará quedando en su forma ácida en disolución. Si este ácido se elimina del medio, la reacción de sustitución se verá favorecida. Si se realiza una sustitución parcial, el carboxilato más básico y dador preferirá ocupar las posiciones ecuatoriales en el complejo, donde pueden formarse enlaces Mn-O más cortos y fuertes, ya que los carboxilatos en posición axial coordinan a los Mn(III) por su eje de elongación. Este comportamiento también se sigue en el caso en que el grupo a introducir en el complejo sea un ácido distinto a un ácido carboxílico.

Para sintetizar el compuesto  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}\text{Z}_{16}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{PF}_6]_{16}$  (**2**), se prepara una suspensión de **1** en diclorometano (disolvente en el que no es soluble), se añade un exceso de hexafluorofosfato de (4-Carboxibencil)tributilamonio ( $\text{ZHPF}_6$ ), y se deja agitar aproximadamente 12 horas. Conforme el  $\text{ZHPF}_6$  va sustituyendo a los grupos acetato, el complejo se va disolviendo. A continuación, se filtra la disolución para eliminar el compuesto **1** que no ha reaccionado y se evapora a sequedad en el rotavapor, se añade tolueno y se vuelve a evaporar a sequedad. Se repite el proceso dos veces más. Mediante la formación del azeótropo acético/tolueno se consigue eliminar el ácido acético que se ha formado a partir del acetato extraído del  $\text{Mn}_{12}$ . Así, evitamos la posibilidad de que este ácido pueda volver a entrar a formar parte del complejo. Seguidamente, se redisuelve el producto en diclorometano, se añade un exceso de  $\text{ZHPF}_6$  y se repite todo el proceso intentando así completar la susti-

tución. El grado de sustitución en el complejo se puede seguir por espectrometría de masas electrospray, repitiendo el proceso de síntesis todas las veces que sea necesario hasta obtener la máxima sustitución. Finalmente el producto obtenido se redissuelve en diclorometano, se añade etanol y se deja a temperatura ambiente un par de días hasta que precipita el producto como un sólido brillante negro. El producto se filtra, se lava con etanol y se seca con eter. Con esta última etapa, aunque no se consiguen cristales, se elimina el ZHPF<sub>6</sub> que queda disuelto en el etanol.



### 2.3.2. Caracterización estructural

#### Espectrometría de masas con ionización electrospray

La espectrometría de masas con ionización electrospray (ESI-MS) utiliza un sistema de ionización suave, muy útil para la caracterización de compuestos iónicos y la determinación muy exacta del peso molecular de moléculas relativamente grandes y frágiles (Apéndice B.2.1). [54]

La familia de complejos  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OOCR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_x]$  son en su mayoría neutros, pero algunos derivados se pueden reducir fácilmente produciendo aniones mono y multicargados, lo que podría permitir su caracterización por ESI-MS.

En primer lugar se estudió la caracterización del  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  (1) que puede seguirse tanto en modo negativo como positivo. En modo negativo se forman especies mono y dianiónicas gracias a los procesos de transferencia electrónica que se producen en la fuente de ionización (Figura 2.11). El complejo pierde en primer lugar las 4 moléculas de agua que completan su coordinación, pero el núcleo del complejo,  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}]$ , se mantiene estable. Así, se observa como pico principal a 1795,5 Da la especie monoreducida  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}]^-$ , que puede cargarse doblemente dando una señal a 897,7 Da. La pérdida de grupos ace-

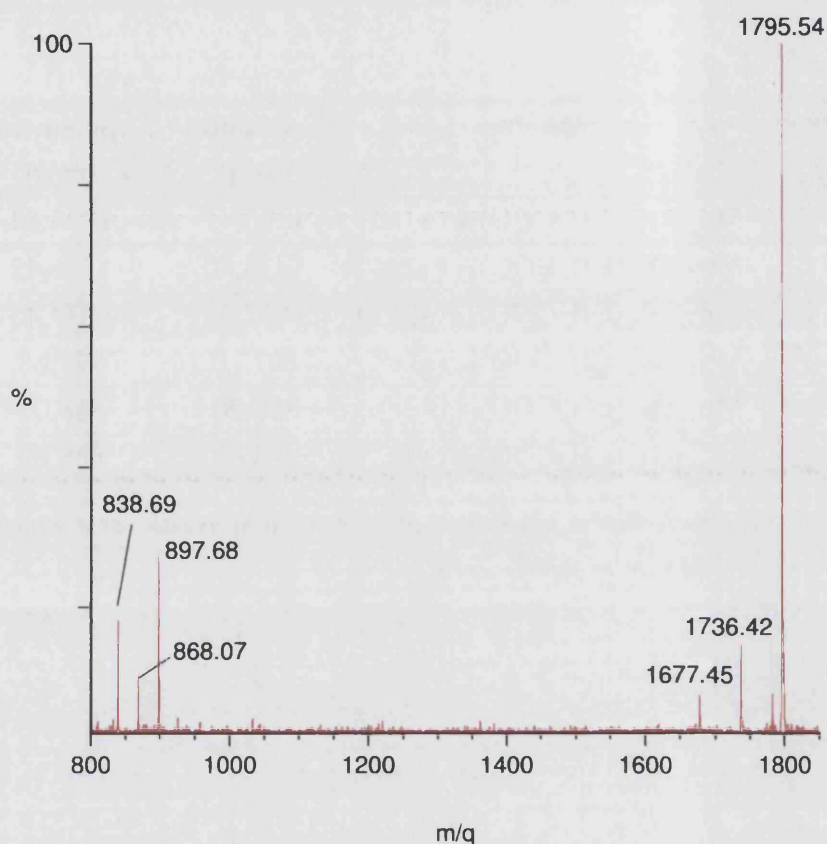


Figura 2.11: ESI-MS en modo negativo del compuesto **1** en acetonitrilo utilizando un voltaje de cono de -25 V.

tato permite obtener una familia de picos tanto mono como dianiónicos (Tabla 2.1).

Como puede observarse en el perfil isotópico, las especies monoaniónicas presentan picos separados por 1 Da mientras que las especies dianiónicas están separadas por 0,5 Da, lo que confirma la asignación de cargas de estos picos (Figura 2.12).

El complejo también puede ser caracterizado en modo positivo gracias a la formación de aductos con cationes sodio y potasio que existen como impurezas en el acetonitrilo utilizado para disolver la muestra (Figura 2.13).

Se distinguen tres señales correspondientes al complejo que ha perdido las 4 moléculas de agua pero mantiene los 16 grupos acetato, a 1841,6, 1834,5 y 1818,6 Da, y forman aductos con diferente número de cationes. El resto de señales aparecen como fragmentos que han perdido 1 o 2 grupos acetato (Tabla 2.2). Todas las señales encontradas corresponden a unidades monocargadas ya que como se observa

Carga (q)	Fragmento	Calculado (m/q)	Experimental (m/q)
-1	$Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16} (+1e^-)$	1795,41	1795,54
-1	$Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{15} (+2e^-)$	1736,40	1736,42
-1	$Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{14} (+3e^-)$	1677,38	1677,45
-2	$Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16} (+2e^-)$	897,70	897,68
-2	$Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{15} (+3e^-)$	868,20	868,07
-2	$Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{14} (+4e^-)$	838,69	838,69

Tabla 2.1: Lista de identificación de los picos pseudomoleculares encontrados en el espectro de ESI-MS de la figura 2.11.

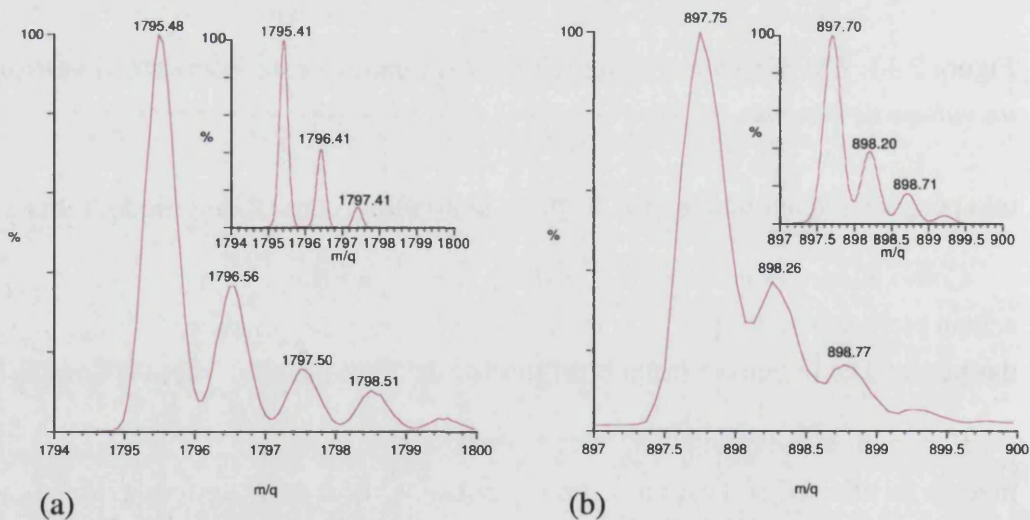


Figura 2.12: Espectros de masas de las especies (a)  $[Mn_{12}O_{12}(OOCCH_3)_{16}]^-$  y de (b)  $[Mn_{12}O_{12}(OOCCH_3)_{16}]^{2-}$  en modo SIR (selected ion recording), en acetoni-trilo y con un voltaje de cono de -25 V (a) y de -15 V (b). En los recuadros está representado el perfil isotópico teórico calculado para ambas especies.

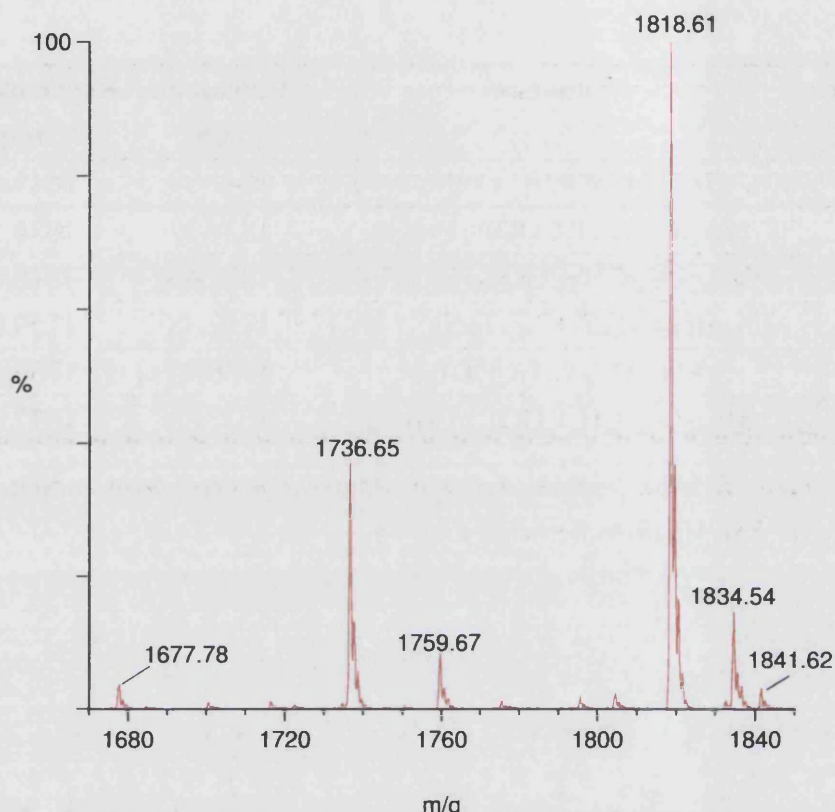


Figura 2.13: Espectro de masas con ionización por electrospray en modo positivo del compuesto **1** en acetonitrilo utilizando un voltaje de cono de +25 V.

en sus perfiles isotópicos, la diferencia entre los picos es de 1 Da (Figura 2.14).

Esta espectrometría de masas se ha utilizado para la caracterización del derivado catiónico **2**. Al no poder obtener cristales del compuesto esta técnica ha sido decisiva no sólo para su caracterización sino también para la optimización de la síntesis.

El nuevo derivado se obtiene a partir de la sustitución de los grupos acetato en el compuesto **1** por el hexafluorofosfato de (4-Carboxibencil)tributilamonio, ZHPF<sub>6</sub> (Apartado 2.3.1, página 83). Esto hace necesario determinar el grado de sustitución en el producto obtenido. En la figura 2.15 se presenta el espectro de una muestra en cuya síntesis solamente se ha realizado un ciclo de sustitución generándose varias especies en las que se han incorporado diferente número de zwitteriones. Los espectros de masas de derivados de Mn<sub>12</sub> con zwitteriones en su estructura, se

Carga (q)	Fragmento	Calculado m/q	Experimental m/q
+1	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>16</sub> (+2Na <sup>+</sup> +1e <sup>-</sup> )	1841,39	1841,62
+1	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>16</sub> (+K <sup>+</sup> )	1834,37	1834,54
+1	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>16</sub> (+Na <sup>+</sup> )	1818,40	1818,61
+1	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>15</sub> (+Na <sup>+</sup> +1e <sup>-</sup> )	1759,38	1759,67
+1	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>15</sub>	1736,40	1736,65
+1	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>14</sub> (+1e <sup>-</sup> )	1677,38	1677,78

Tabla 2.2: Lista de identificación de los picos pseudomoleculares encontrados en el espectro de ESI-MS de la figura 2.13.

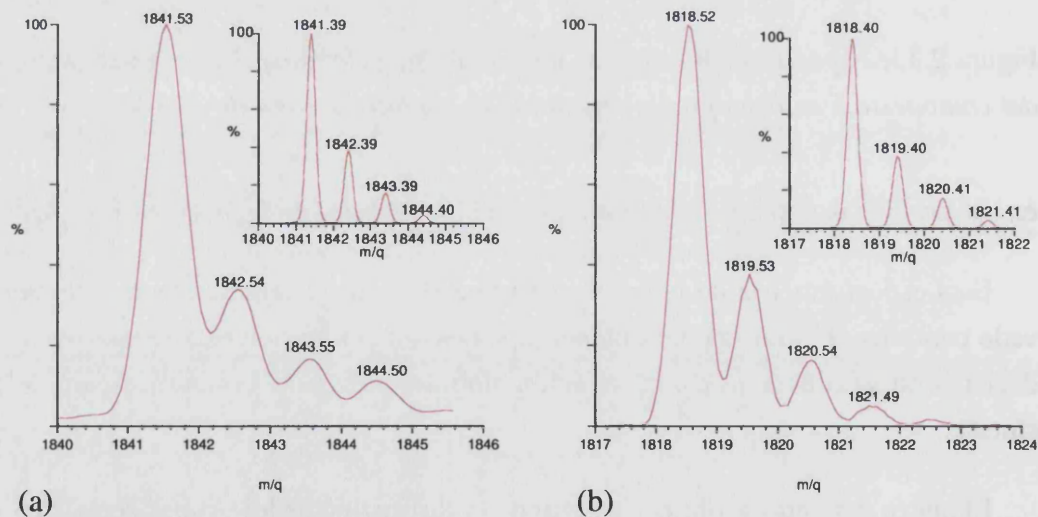


Figura 2.14: Espectros de masas de las especies (a)  $[Mn_{12}O_{12}(OOCCH_3)_{16}] (+ 2Na^+ + 1e^-)$  y de (b)  $[Mn_{12}O_{12}(OOCCH_3)_{16}] (+ 1Na^+)$  en modo SIR (selected ion recording), en acetonitrilo y con un voltaje de cono de 25V. En los recuadros está representado el perfil isotópico teórico calculado para ambas especies.

recogen en modo positivo debido a la facilidad que presentan estas sales de generar cationes del tipo  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}\text{Z}_{(16-p)}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_p](\text{PF}_6)_{16-(p+q)]^{(q-n)+}$  al perder diferente número de aniones  $\text{PF}_6^-$  y seguidamente sufrir la reducción por uno o varios electrones, (siendo  $p$  el número de grupos acetato que no han sido sustituidos,  $q$  es el número de aniones  $\text{PF}_6^-$  que se han perdido y  $n$  el número de electrones por los que ha sido reducida la molécula).

Así se puede apreciar en el espectro de las muestras parcialmente sustituidas, picos con la misma carga  $q$  correspondientes a diferentes especies (especies con distinto número de grupos acetato sin sustituir), separados de  $\Delta = (M_{\text{ZPF}_6^-} - M_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-})/q = 405,18/q$  (Tabla 2.3). Por ejemplo, los picos 1158, 1240, 1321 y 1401 corresponden todos a fragmentos de carga +5, con 4, 3, 2 y 1 grupo acetato sin sustituir y con 12, 13, 14 y 15 zwitteriones respectivamente. En todos los casos, se han perdido 6 aniones  $\text{PF}_6^-$ , dejando sin compensar 6 grupos tributilamonio, es decir, 6 cargas positivas. Sin embargo, todos estos fragmentos están monoreducidos originando el conjunto de picos de carga +5 (Figura 2.16).

También, una misma especie, puede perder diferente número de aniones  $\text{PF}_6^-$ , originando cationes de diferente carga. La especie  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}\text{Z}_{13}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3(\text{PF}_6)_{13}$  por ejemplo, toma un electrón y pierde 4, 5, 6 o 7 aniones  $\text{PF}_6^-$  generando picos a 2162 Da de carga +3, a 1585 Da de carga +4, a 1240 Da de carga +5 y a 1009 Da de carga +6 respectivamente (Figura 2.17).

Además también aparecen picos correspondientes a fragmentos de molécula que han perdido alguno de los carboxilato puente. Por ejemplo, dentro de un grupo de picos de la misma carga se observan pérdidas de un grupo acetato o de un  $\text{ZPF}_6$ , que van acompañadas de la reducción por un segundo electrón permitiendo así la conservación de la carga (Tabla 2.3).

Como ya hemos explicado, el espectro de la figura 2.15 corresponde a una muestra en cuya síntesis sólo se ha realizado un ciclo de sustitución. Si en lugar de un ciclo se realizan dos la variedad de especies presentes en la muestra disminuye, como puede observarse en el espectro de la figura 2.18.

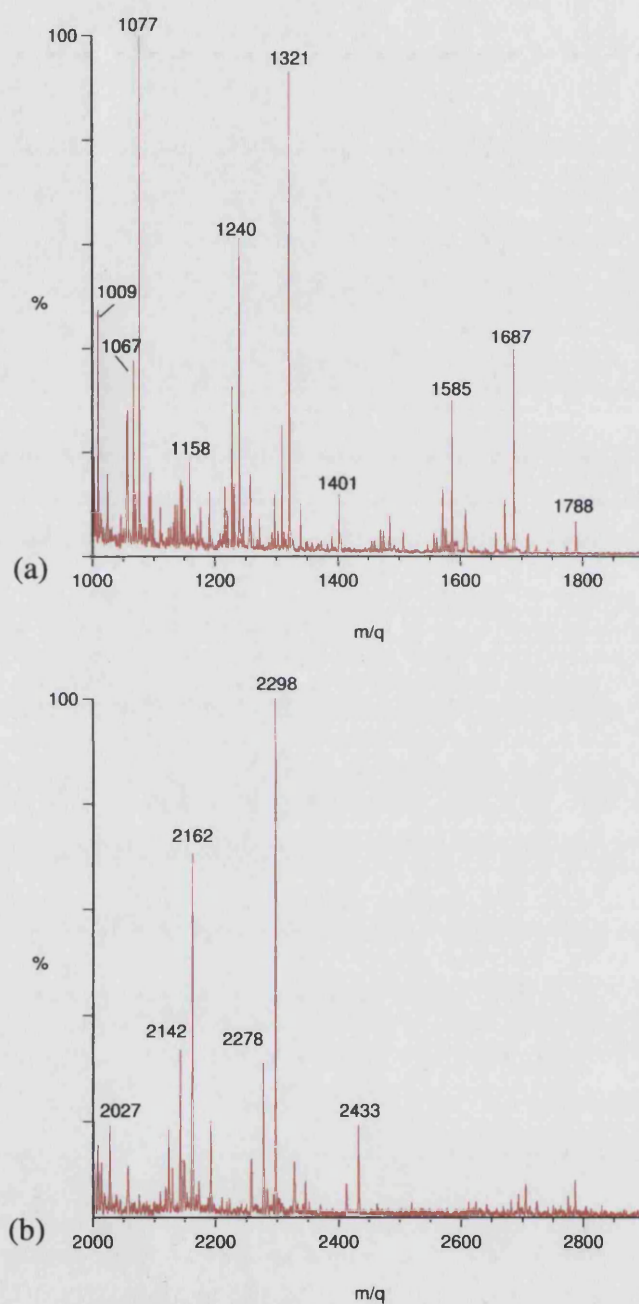


Figura 2.15: Espectro de ESI-MS del derivado de  $Mn_{12}$  con  $ZHPF_6^-$  en el que la sustitución de los grupos acetato ha sido incompleta. Los espectros han sido medidos en modo positivo en acetonitrilo (a) 45V y (b) 75V.



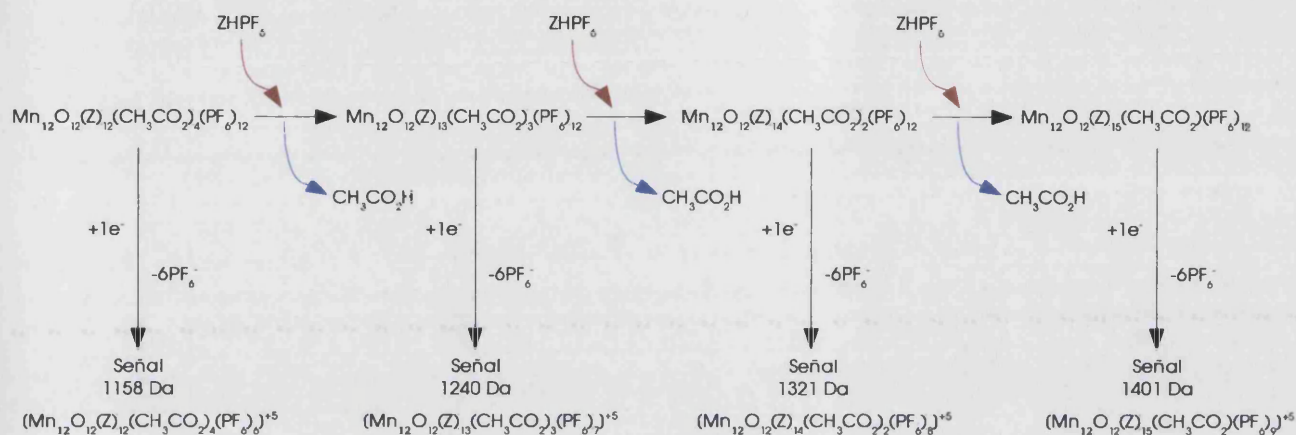


Figura 2.16: Esquema de la sustitución de los grupos acetato por zwitteriones en la síntesis del compuesto **2**, y de la formación de especies cargadas en ESI-MS.

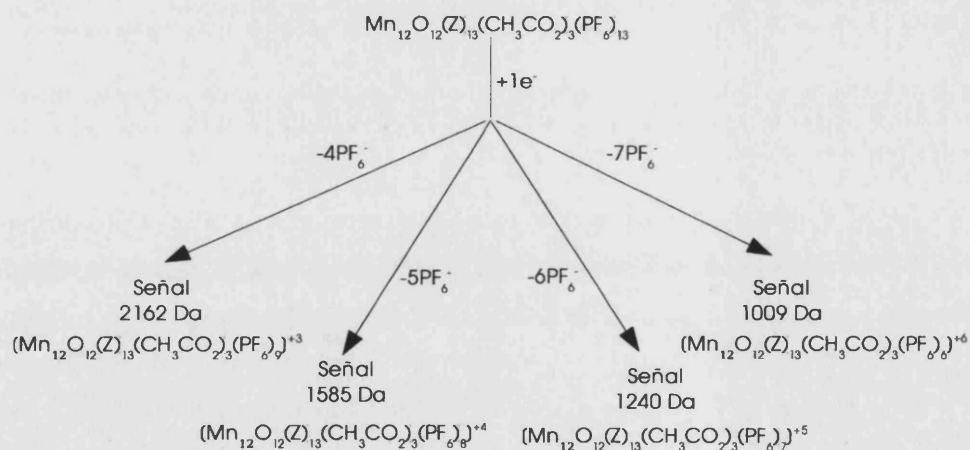


Figura 2.17: Esquema de la formación de fragmentos cargados de  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}\text{Z}_{13}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3(\text{PF}_6)_{13}$  por pérdida de diferente número de aniones  $\text{PF}_6^-$ .

Carga (q)	Fragmento	Calculado (m/q)	Experimental (m/q)
+6	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (Z) <sub>13</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>6</sub> (+1e <sup>-</sup> )	1008,05	1009
+6	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (Z) <sub>14</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>7</sub> (+2e <sup>-</sup> )	1065,75	1067
+6	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (Z) <sub>14</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>7</sub> (+1e <sup>-</sup> )	1075,58	1077
+5	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (Z) <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>6</sub> (+1e <sup>-</sup> )	1157,61	1158
+5	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (Z) <sub>13</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>7</sub> (+1e <sup>-</sup> )	1238,65	1240
+5	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (Z) <sub>14</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>8</sub> (+1e <sup>-</sup> )	1319,69	1321
+5	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (Z) <sub>15</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>9</sub> (+1e <sup>-</sup> )	1400,73	1401
+4	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (Z) <sub>13</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>8</sub> (+1e <sup>-</sup> )	1584,55	1585
+4	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (Z) <sub>14</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>9</sub> (+1e <sup>-</sup> )	1685,85	1687
+4	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (Z) <sub>15</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>10</sub> (+1e <sup>-</sup> )	1787,15	1788
+3	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (Z) <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>8</sub> (+1e <sup>-</sup> )	2026,00	2027
+3	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (Z) <sub>13</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>9</sub> (+2e <sup>-</sup> )	2141,39	2142
+3	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (Z) <sub>13</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>9</sub> (+1e <sup>-</sup> )	2161,06	2162
+3	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (Z) <sub>14</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>10</sub> (+2e <sup>-</sup> )	2276,46	2278
+3	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (Z) <sub>14</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>10</sub> (+1e <sup>-</sup> )	2296,13	2298
+3	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (Z) <sub>15</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>11</sub> (+1e <sup>-</sup> )	2431,19	2433

Tabla 2.3: Lista de identificación de los picos pseudomoleculares encontrados en el espectro de ESI-MS de la figura 2.15.

En este caso ya sólo se observan picos correspondientes a tres tipos de especies, con 2 grupos acetato todavía sin sustituir, con uno, o completamente sustituida. Las tres especies dan señales de carga +6, +5, +4 y +3. La mayoría de los fragmentos que mantienen los 16 carboxilatos puente de la estructura son monorreducidos, también aparecen fragmentos a los que les falta un carboxilato puente y están dimerreducidos, y a los que les faltan dos y están trimerreducidos (Tabla 2.4).

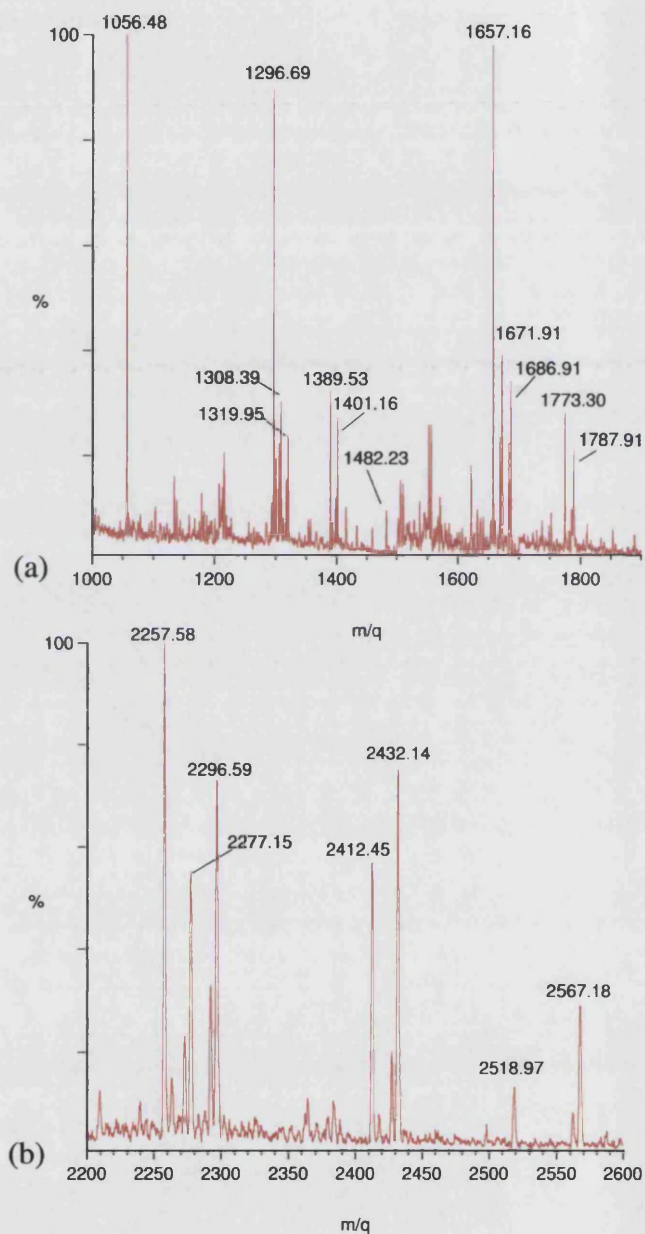


Figura 2.18: Espectros de ESI-MS del derivado de  $\text{Mn}_{12}$  con  $\text{ZHPF}_6$  obtenido tras dos ciclos de sustitución. Medido en modo positivo, en acetonitrilo con un voltaje de cono de 45V. (a) Intervalo de 1000 a 1900 Da, (b) Intervalo de 2200-2600.

Carga (q)	Fragmento	Calculado (m/q)	Experimental (m/q)
+6	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>16</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>8</sub> (+2e <sup>-</sup> )	1186,50	1187,29
+6	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>15</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>8</sub> (+1e <sup>-</sup> )	1143,12	1143,65
+6	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>15</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>8</sub> (+2e <sup>-</sup> )	1133,28	1133,70
+6	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>14</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>7</sub> (+1e <sup>-</sup> )	1075,58	1075,82
+6	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>14</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>7</sub> (+2e <sup>-</sup> )	1065,75	1066,25
+6	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>14</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>7</sub> (+3e <sup>-</sup> )	1055,91	1056,55
+5	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>16</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>10</sub> (+1e <sup>-</sup> )	1481,77	1482,23
+5	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>15</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>9</sub> (+1e <sup>-</sup> )	1400,73	1401,16
+5	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>15</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>9</sub> (+2e <sup>-</sup> )	1388,93	1389,53
+5	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>14</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>8</sub> (+1e <sup>-</sup> )	1319,69	1319,95
+5	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>14</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>8</sub> (+2e <sup>-</sup> )	1307,89	1308,39
+5	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>14</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>8</sub> (+3e <sup>-</sup> )	1296,08	1296,69
+4	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>16</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>11</sub> (+1e <sup>-</sup> )	1888,46	1889,05
+4	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>16</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>10</sub> (+2e <sup>-</sup> )	1852,21	1852,89
+4	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>15</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>10</sub> (+1e <sup>-</sup> )	1787,15	1787,64
+4	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>15</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>10</sub> (+2e <sup>-</sup> )	1772,40	1773,07
+4	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>14</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>9</sub> (+1e <sup>-</sup> )	1685,85	1686,30
+4	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>14</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>9</sub> (+2e <sup>-</sup> )	1671,10	1671,59
+4	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>14</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>9</sub> (+3e <sup>-</sup> )	1656,35	1657,08
+3	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>16</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>12</sub> (+1e <sup>-</sup> )	2566,26	2567,18
+3	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>16</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>11</sub> (+2e <sup>-</sup> )	2517,94	2518,97
+3	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>15</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>11</sub> (+1e <sup>-</sup> )	2431,19	2432,14
+3	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>15</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>11</sub> (+2e <sup>-</sup> )	2411,52	2414,45
+3	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>14</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>10</sub> (+1e <sup>-</sup> )	2296,13	2296,59
+3	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>14</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>10</sub> (+2e <sup>-</sup> )	2276,46	2277,15
+3	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>14</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>10</sub> (+3e <sup>-</sup> )	2256,78	2257,58

Tabla 2.4: Identificación de los picos pseudomoleculares del espectro de ESI-MS de la figura 2.18.

La sucesiva repetición del tratamiento de sustitución en la síntesis del compuesto **2** permite llegar a muestras en la que todos los grupos acetato han sido sustituidos por  $\text{ZPF}_6$ ,  $p = 0$ .<sup>5</sup> También en este caso los compuestos se pueden analizar fácilmente por la ionización debida a la sucesiva pérdida de grupos hexafluorofosfato acompañada de la reducción por un electrón. Esto genera una serie de picos correspondientes a cationes del tipo  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{16}](\text{PF}_6)_{16-q}^{(q-1)+}$ . La separación entre dos picos  $P_{q-1}$  y  $P_q$  de cargas  $(q-1)$  y  $q$  respectivamente, se corresponde exactamente con la fórmula  $\Delta = (P_q + M_{\text{PF}_6^-})/(q-1)$  siendo  $M_{\text{PF}_6^-}$  el peso molecular de anión hexafluorofosfato. Esto proporciona una determinación clara de la masa y carga de cada señal, incluso si la resolución de los perfiles no llega a ser posible con nuestro espectrómetro.

Cada especie  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_m(\text{PF}_6)_{m-q}]^{(q-1)+}$  puede perder un anión  $\text{ZPF}_6$  y ganar un electrón para dar una serie de picos  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_n(\text{PF}_6)_{n-q}]^{(q-1)+}$  ( $n = m - 1$ ) con la misma carga, que están separados entre sí por una cantidad  $\Delta = M_{\text{ZPF}_6}/(q-1)$ . También se pueden apreciar dentro de un grupo de picos de la misma carga fragmentaciones por pérdidas de un grupo Z, o de un anión  $\text{PF}_6^-$  acompañada de la reducción por un electrón (Figura 2.19)

En el espectro se aprecian cuatro zonas, entre 2600 y 2000 Da de los fragmentos de carga +3, entre 1900 y 1600 Da para los fragmentos de carga +4 (Figura 2.20), de 1400 a 1200 Da correspondiente a carga +5 y de 1200-1000 Da donde se encuentran los picos de carga +6 (Figura 2.21).

<sup>5</sup>En todos los casos siempre quedan moléculas del compuesto con 15 grupos acetato sustituidos.

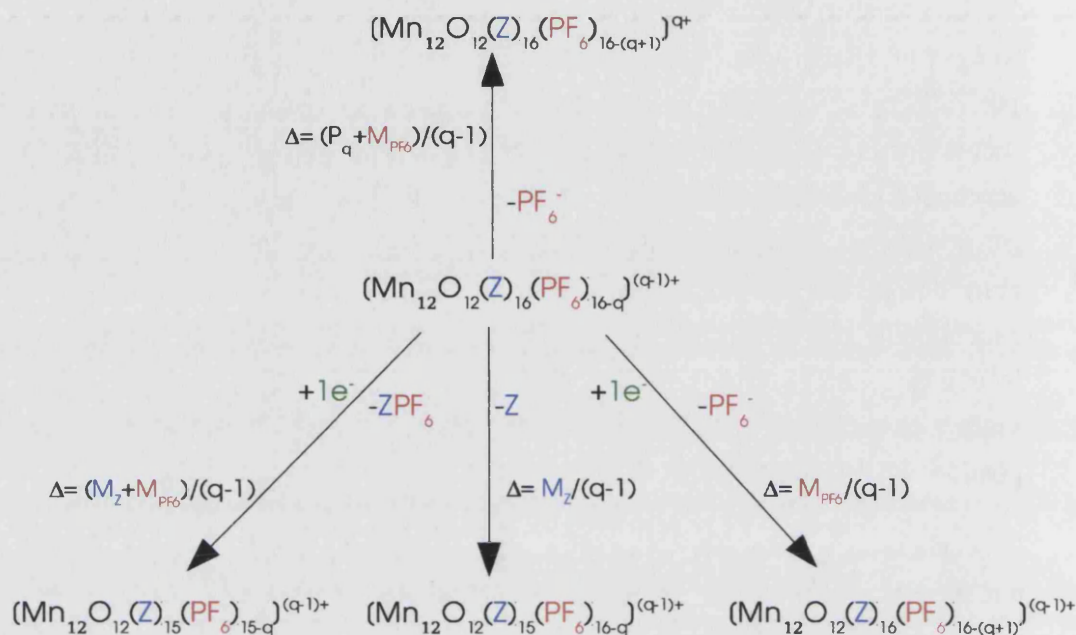


Figura 2.19: Esquema de fragmentación en ESI-MS del compuesto 2. Siendo  $\Delta$  la diferencia en  $D_a$  entre dos picos del espectro.

El pico de mayor valor  $m/z$  aparece a 2567 Da y corresponde al fragmento de carga +3  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{16}(\text{PF}_6)_{12}]^{3+}$ . Sucesivas pérdidas de aniones  $\text{ZPF}_6$  seguidas por la reducción de un electrón generan picos a 2412 Da y 2257 Da. La asignación de los picos más importantes viene dada en la tabla 2.5.

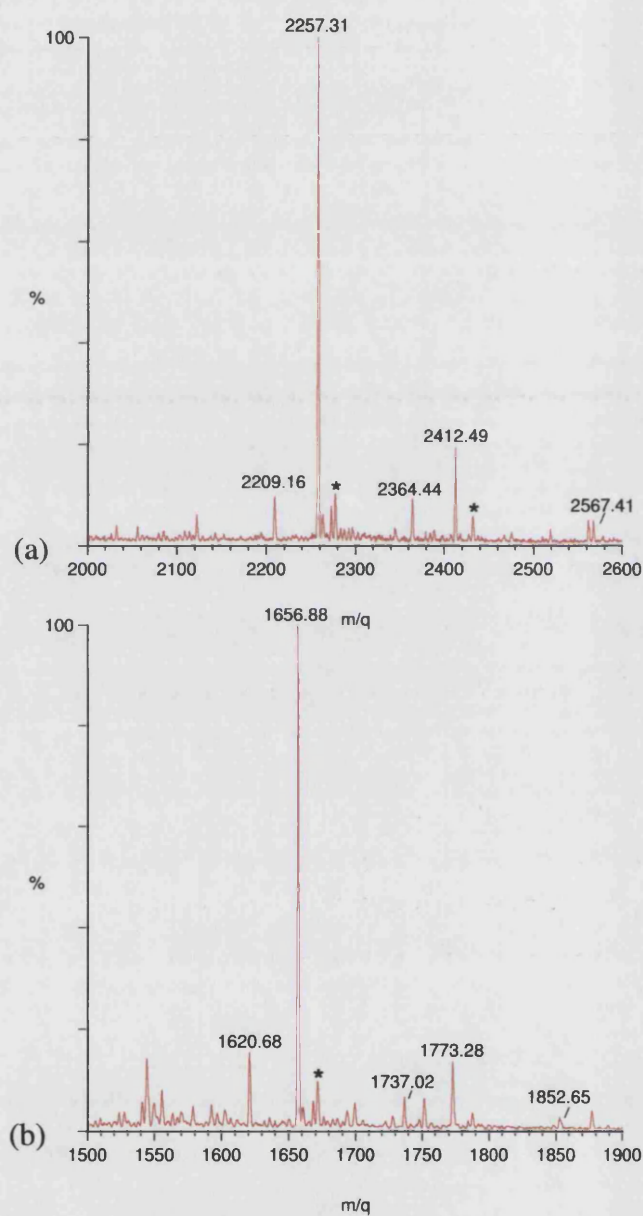


Figura 2.20: Espectro ESI-MS del compuesto **2** en acetonitrilo, en modo positivo, con un voltaje de cono de 20 V (a) zona del espectro entre 2000-2600 Da es la correspondiente a los fragmentos de carga +3 y (b) zona del espectro entre 1500-1900 Da es la correspondiente a los fragmentos de carga +4. \* Fragmentos con un grupo acetato sin sustituir.

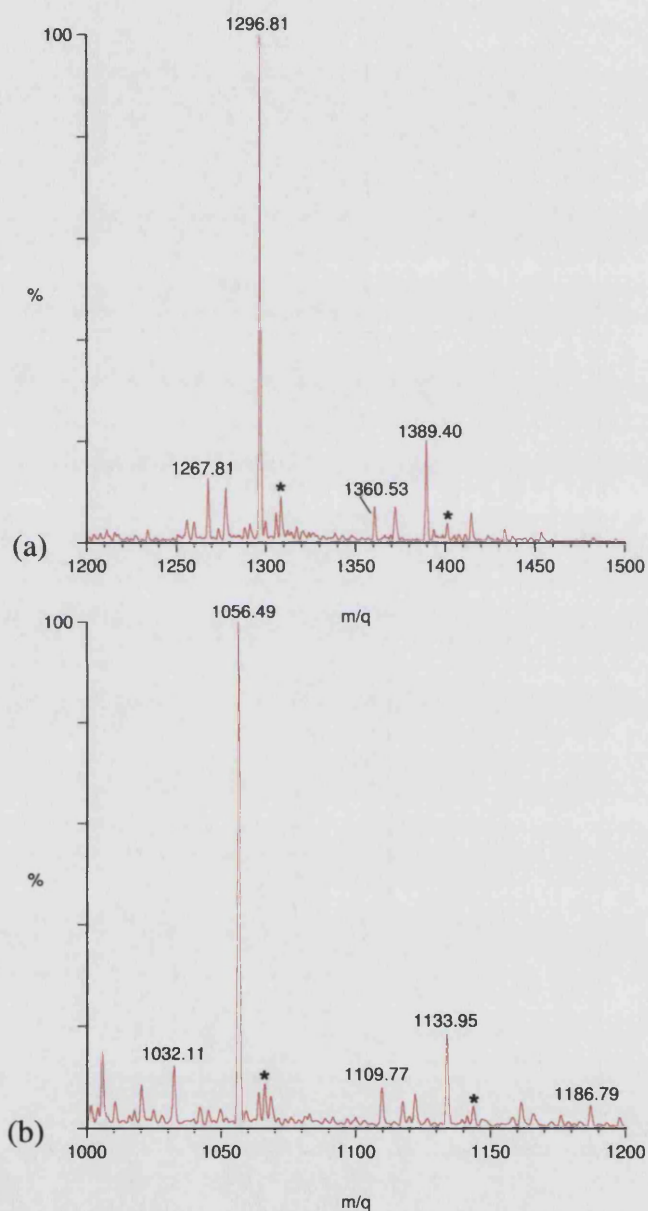


Figura 2.21: Espectro ESI-MS del compuesto **2** en acetonitrilo, en modo positivo, con un voltaje de cono de 20 V (a) zona del espectro entre 1200-1500 Da es la correspondiente a los fragmentos de carga +5 y (b) zona del espectro entre 1000-1200 Da es la correspondiente a los fragmentos de carga +6. \* Fragmentos con un grupo acetato sin sustituir.



Carga (q)	Fragmento	Calculo (m/q)	Experimental (m/q)
+6	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{16}(\text{PF}_6)_8 (+2e^-)$	1186,50	1186,79
+6	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{PF}_6)_8 (+1e^-)$	1143,12	1143,71
+6	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{PF}_6)_8 (+2e^-)$	1133,28	1133,95
+6	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{PF}_6)_7 (+3e^-)$	1109,12	1109,77
+6	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{PF}_6)_7 (+2e^-)$	1165,75	1166,12
+6	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{PF}_6)_7 (+3e^-)$	1155,91	11056,49
+6	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{PF}_6)_6 (+4e^-)$	1031,75	1032,11
+5	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{PF}_6)_9 (+1e^-)$	1400,73	1401,19
+5	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{PF}_6)_9 (+2e^-)$	1388,93	1389,40
+5	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{PF}_6)_8 (+3e^-)$	1359,94	1360,53
+5	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{PF}_6)_8 (+2e^-)$	1307,89	1308,28
+5	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{PF}_6)_8 (+3e^-)$	1296,08	1296,81
+5	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{PF}_6)_7 (+4e^-)$	1267,09	1267,81
+4	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{16}(\text{PF}_6)_{10} (+2e^-)$	1852,21	1852,65
+4	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{PF}_6)_{10} (+1e^-)$	1787,15	1787,04
+4	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{PF}_6)_{10} (+2e^-)$	1772,40	1773,28
+4	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{PF}_6)_9 (+3e^-)$	1736,16	1737,02
+4	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{PF}_6)_9 (+2e^-)$	1671,10	1671,66
+4	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{PF}_6)_9 (+3e^-)$	1656,35	1656,88
+4	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{PF}_6)_8 (+4e^-)$	1620,11	1620,68
+3	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{16}(\text{PF}_6)_{12} (+1e^-)$	2566,26	2567,41
+3	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{16}(\text{PF}_6)_{11} (+2e^-)$	2517,94	2518,65
+3	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{PF}_6)_{11} (+1e^-)$	2431,19	2432,29
+3	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{PF}_6)_{11} (+2e^-)$	2411,52	2412,49
+3	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{PF}_6)_{10} (+3e^-)$	2363,20	2364,44
+3	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{PF}_6)_{10} (+2e^-)$	2276,46	2277,49
+3	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{PF}_6)_{10} (+3e^-)$	2256,78	2257,31
+3	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{PF}_6)_9 (+4e^-)$	2208,46	2209,16

Tabla 2.5: Lista de identificación de los picos pseudomoleculares encontrados en los espectros de ESI-MS del compuesto 2.

### 2.3.3. Caracterización magnética

Todas las medidas de magnetismo realizadas se llevaron a cabo sobre muestras en polvo no cristalinas.

#### Medidas de magnetización en corriente continua

Las medidas de susceptibilidad magnética y magnetización llevadas a cabo en un campo magnético continuo (más conocido como medidas *dc*, del inglés Direct Current) tienen como objetivo determinar el estado de espín fundamental y el valor de los diferentes parámetros magnéticos (*D*, *g*...) en complejos de alta nuclearidad.

##### *-Medidas de Susceptibilidad Magnética dc en Función de la Temperatura*

Si los 4 iones Mn(IV) con  $S = 3/2$  y los 8 iones Mn(III) con  $S = 2$  que forman los compuestos de la familia del Mn<sub>12</sub>, no presentasen ninguna interacción entre sí a temperatura ambiente, con un factor de Landé  $g = 2$ , debería obtenerse un  $\chi_m T = 31,5 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  según la fórmula:

$$\chi_m T_{amb} = \sum_{i=1}^n [(Ng^2 \mu_B^2 / 3k) s_i (s_i + 1)] \quad (2.1)$$

Siendo  $N$  el número de Avogadro,  $k$  la constante de Boltzmann y  $\mu_B$  el magnetón de Bohr (Apartado A.3.2, página 293). Sin embargo la medida de  $\chi_m T$  vs  $T$  para el compuesto **2** medido a 200 G (Figura 2.22) presenta un  $\chi_m T_{amb} = 17 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

La principal conclusión que podemos extraer de este valor a 300 K es que no todos los estados de espín de la molécula de Mn<sub>12</sub> están térmicamente poblados debido a la presencia de interacciones antiferromagnéticas fuertes en el seno del cluster. Al descender la temperatura hasta 188 K, se observa una ligera disminución de  $\chi_m T$  seguida de un pronunciado aumento hasta alcanzar valores de  $45 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  lo que podría indicar que existe un acoplamiento ferromagnético entre las moléculas de Mn<sub>12</sub>. Sin embargo, debido a distintos estudios realizados en diferentes derivados de esta familia (como por ejemplo de calor específico), se puede descartar una

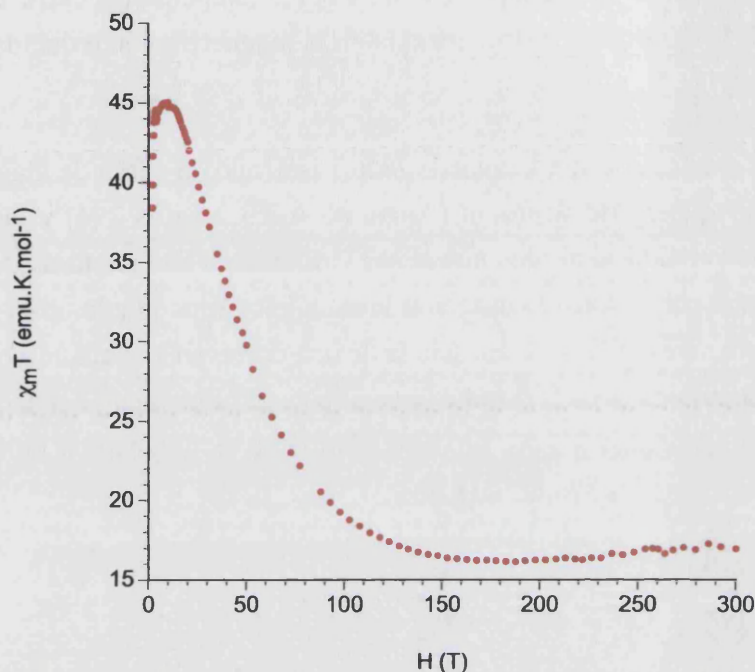


Figura 2.22: Dependencia con la temperatura del producto  $\chi_m T$  para el compuesto **2** a 200 G

interacción intermolecular, por lo que el aumento de  $\chi_m T$  al disminuir la temperatura se debe atribuir a la presencia de un estado fundamental de espín elevado. El valor de  $\chi_m T$  se mantiene más o menos constante hasta que a temperaturas inferiores a 5 K se observa un descenso debido al desdoblamiento a campo nulo del complejo. Esta misma medida se realizó también a 1000 G. Las curvas prácticamente se superponen. La única diferencia se observa entorno al máximo con un valor de  $\chi_m T$  que pasa de 45 a 47 emu·K·mol<sup>-1</sup> al aumentar el campo de 200 a 1000 G.

Este comportamiento de la susceptibilidad  $dc$  con la temperatura es análogo al del compuesto **1** y al del resto de derivados de la familia.

#### *-Medidas de Magnetización Frente al Campo a Diferentes Temperaturas*

Para entender el magnetismo del nuevo polícatión de  $\text{Mn}_{12}$ , es necesario conocer las principales características del Hamiltoniano de espín. Así, para determinar el valor del espín del estado fundamental y su anisotropía se midió la magnetización

de **2** aplicando campo magnético entre 0,5 y 5 T a temperaturas entre 2 y 5 K. En la figura 2.23 se representa la dependencia de la magnetización reducida ( $M/N\mu_B$ ) frente  $H/T$ .

Si tenemos un estado fundamental único e isótropo, la curva de magnetización debería seguir una ley de Brillouin (Apartado A.3.3, página 294) y las líneas de magnetización medidas a un mismo campo y diferentes temperaturas deberían estar sobrepuestas con valor de saturación igual a  $gS$ . Como puede observarse en la figura 2.23 éste no es el caso. La ausencia de una correspondencia unívoca entre la magnetización reducida y  $H/T$  indica que el estado fundamental está desdoblado en sus diferentes estados  $M_s$  por un desdoblamiento axial a campo nulo, como se ha observado en otros derivados de  $Mn_{12}$ .

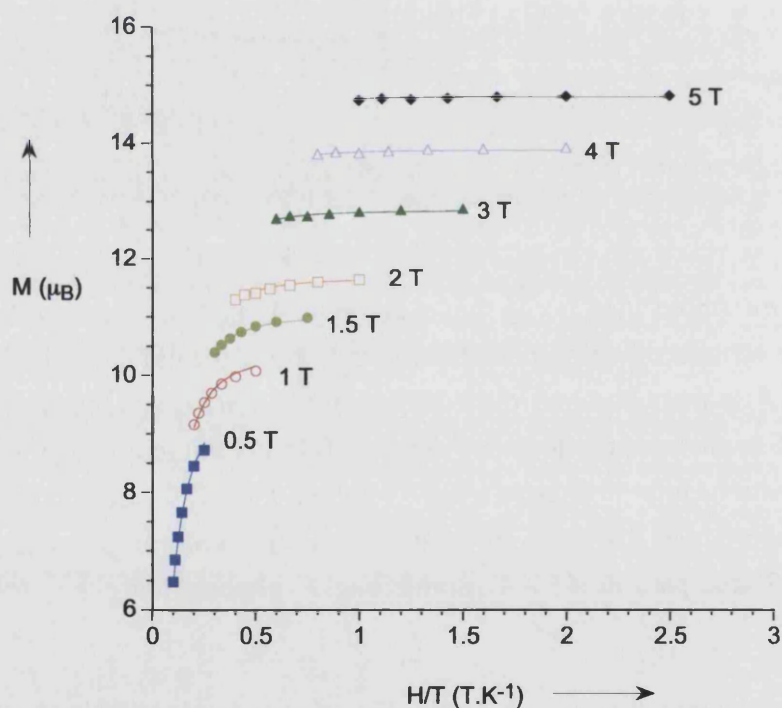


Figura 2.23: Ajuste de la magnetización reducida frente a  $H/T$  para el compuesto **2** a los campos indicados. Las líneas al mismo campo son los ajustes por mínimos cuadrados de los datos según las ecuaciones 2.3 y 2.4

El Hamiltoniano de espín que describe el comportamiento de estos complejos de  $Mn_{12}$ , en su forma más simple, puede describirse como:

$$\hat{H} = -g\mu_B H \hat{S} + D \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] \quad (2.2)$$

Este Hamiltoniano se compone de dos términos, el primero introduce el efecto Zeeman y el segundo el desdoblamiento a campo nulo axial, siendo  $g$  el factor de Landé efectivo,  $\mu_B$  el magnetón de Bohr y  $D$  el parámetro de desdoblamiento a campo nulo axial. Con este Hamiltoniano generalmente se puede explicar las propiedades termodinámicas de los derivados de  $\text{Mn}_{12}$ . Sin embargo, se ha observado que los espectros de resonancia paramagnética electrónica a altos campos de estos compuestos se describen de forma más apropiada introduciendo en el Hamiltoniano términos de orden superior, como el término de interacción a campo nulo de cuarto orden  $B_4^0 \hat{O}_4^0$ . El Hamiltoniano de espín efectivo completo queda como:

$$\hat{H} = -g\mu_B H \hat{S} + D \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + B_4^0 \hat{O}_4^0 \quad (2.3)$$

donde  $\hat{O}_4^0 = 35\hat{S}_z^4 - 30S(S+1)\hat{S}_z^2 + 25\hat{S}_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2$ . El Hamiltoniano 2.3 es el que hemos utilizado en este trabajo para ajustar las curvas de magnetización.

Se intentó realizar los ajustes introduciendo más términos en el Hamiltoniano, como el término de interacción a campo nulo de cuarto orden  $B_4^4 \hat{O}_4^4$  (donde  $\hat{O}_4^4 = 1/2(\hat{S}_+^4 + \hat{S}_-^4)$  es el responsable de la anisotropía magnética transversal) que ha sido utilizado junto con los términos de la ecuación 2.3 para la correcta simulación del espectro de resonancia paramagnética electrónica de altos campos del compuesto 1. [55] También se introdujo en el Hamiltoniano el término de desdoblamiento a campo nulo rómbico  $E(\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2)$ , sin embargo, la calidad de los ajustes no era sensible a los cambios de los parámetros  $E$  y  $B_4^4$  por lo que estos operadores no fueron incluidos en el Hamiltoniano 2.3, que describe el sistema.

Para un conjunto arbitrario de valores del espín del estado fundamental, y del resto de parámetros magnéticos, la matriz de energía correspondiente a la ecuación 2.3 se diagonalizó obteniéndose unos valores de energía ( $E_i$ ) y de espín de cada estado ( $i$ ) del sistema. Con esta información, a partir de la ecuación 2.4 se

puede calcular la magnetización del compuesto a diferentes campos magnéticos y temperaturas (siendo  $N$  el número de Avogadro y  $k$  la constante de Boltzmann).

$$M = N \frac{\sum_{i=1}^p \left( \frac{-\partial E_i}{\partial H} \right) e^{(-E_i/kT)}}{\sum_{i=1}^p e^{(-E_i/kT)}} \quad (2.4)$$

En la figura 2.23 aparecen las medidas de  $M$  vs  $H/T$  para el compuesto 2. Las líneas continuas representan el ajuste por mínimos cuadrados de los datos de magnetización a siete campos diferentes. Los mejores parámetros obtenidos en los ajustes son para un espín fundamental  $S = 10$ , con un  $g = 1,92$ , un parametro de desdoblamiento a campo cero axial  $D = -0,44 \text{ cm}^{-1}$  y un parámetro de cuarto orden  $B_4^0 = 0,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

#### *-Medidas de Histéresis Magnética*

Las medidas de ciclo de histéresis se realizaron sobre muestras en polvo, a 2 K, haciendo un barrido del campo magnético entre +5 y -5 T. Como puede observarse en la figura 2.24 no se alcanza la saturación de la señal a 5 T, que suponiendo un estado de espín fundamental  $S = 10$  debería ser igual a  $gS = 20 \mu_B$  (Apartado A.3.3, página 294). Además, tampoco podemos observar los representativos escalones que evidencian el túnel cuántico de la magnetización asistido térmicamente (Apartado 2.1.1, página 70). Esto contrasta con la situación encontrada en la mayoría de derivados de Mn<sub>12</sub> en los que los experimentos han sido realizados sobre un solo monocristal o sobre muestras microcristalinas orientadas con el campo magnético externo (paralelo al eje de fácil imantación de las moléculas). En nuestro caso, que no se alcance la saturación puede deberse a que las partículas no están perfectamente orientadas con el campo aplicado, y por tanto, se observa una media de la interacción de todas las orientaciones posibles del espín de la molécula con el campo. Este también puede ser el motivo por el cual no se aprecian los escalones característicos del túnel cuántico. La muestra también ha sido medida intentando orientarla con el campo. Para ello se esparció un poco de polvo del compuesto 2 en una cápsula con eicosano, se aplicó un campo de 5 T a  $T = 50^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual el eicosano está líquido y permite el movimiento de las partículas suspendidas en él, y se mantuvo hasta que la señal de la magnetización no aumentó

más. A continuación, se bajó la temperatura hasta 2 K, manteniéndose el campo externo aplicado de 5 T, y se midió el ciclo de histéresis. Como resultado se obtuvo la misma señal que en la muestra sin orientar. Esto era de esperar debido a que al no ser la muestra cristalina cada partícula puede contener las moléculas en un conjunto variado y complejo de orientaciones y entornos, con lo que puede haber una distribución de los valores de  $D$  permitiendo la relajación de la magnetización a un amplio número de valores del campo aplicado  $H$ , originando un ciclo de histéresis estrecho y liso. Además, a pesar de la posible anisotropía de la molécula, no existe una anisotropía resultante de la partícula que le permita moverse siguiendo al campo de manera que quede orientada con éste y no llega a saturar la señal.

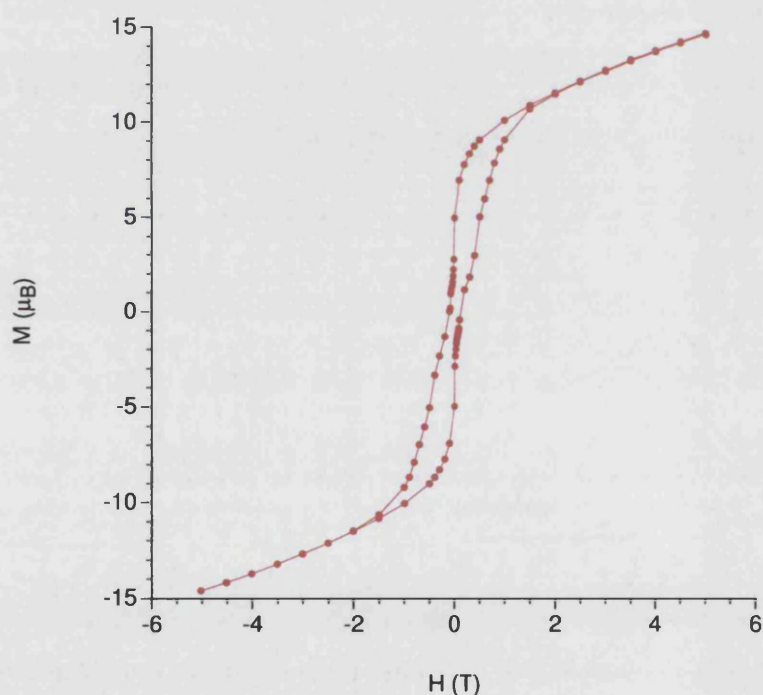


Figura 2.24: Ciclo de histéresis magnética a 2K para el compuesto 2.

El valor del campo coercitivo de la muestra medida en estas condiciones (0,130 T) es un valor meramente orientativo. La forma del ciclo de histéresis es siempre sensible a la morfología de la muestra y/o a la presencia de solvatos y en muestras no cristalinas esto varía de una muestra a otra.

### Medidas de susceptibilidad magnética en campo alterno

Que un compuesto de  $Mn_{12}$  presente señal de susceptibilidad magnética fuera de fase y que ésta sea dependiente de la frecuencia del campo magnético alterno aplicado, *ac* (a campo *dc* nulo), indica un comportamiento de imán unimolecular y evidencia la dinámica de la relajación de su magnetización. A temperaturas inferiores a la temperatura de bloqueo, la magnetización queda “congelada” en uno de los pozos de potencial de la figura 2.3, con lo cual no puede mantenerse en fase con la oscilación del campo magnético aplicado. Aparece así un máximo en la señal fuera de fase cuando la frecuencia de oscilación de campo *ac* alcanza la velocidad a la cual la molécula puede interconvertirse entre los dos estados fundamentales de la curva de la energía de potencial.

El compuesto **2** presenta este comportamiento que demuestra que el nuevo derivado sigue siendo un imán unimolecular (Figura 2.25).

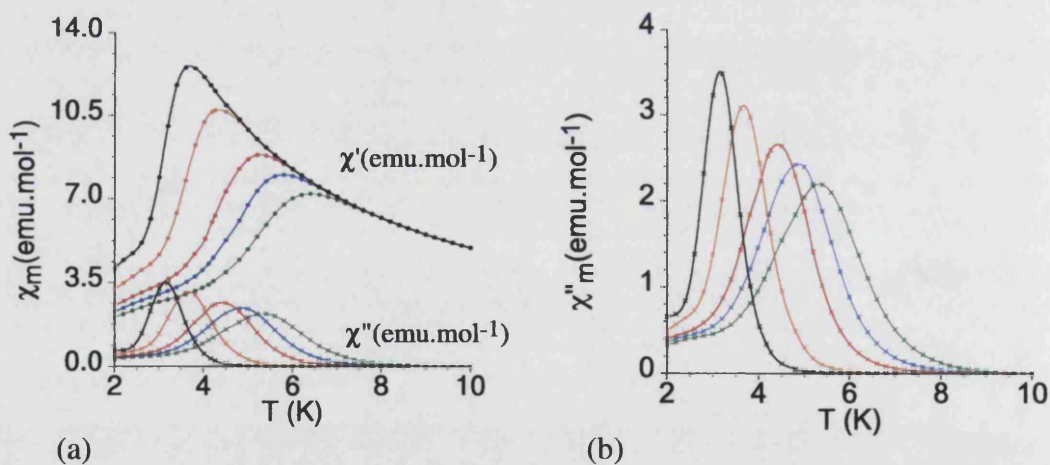


Figura 2.25: (a) Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética molar en campo alterno del compuesto **2**. (b) Detalle de la dependencia con la temperatura de la componente fuera de fase. Verde 997 Hz, azul 332 Hz, rojo 110 Hz, naranja 10 Hz, negro 1 Hz.

Para calcular la barrera de energía efectiva,  $U_{eff}$ , de la relajación de la magnetización, hemos utilizado los datos cinéticos de los valores de las temperaturas a las que aparecen los máximos de las señales  $\chi''_m$ . A una frecuencia de oscilación dada  $\nu$ , la posición del máximo de  $\chi''_m$  indica la temperatura a la cual la frecuencia



angular  $\omega = 2\pi\nu$  del campo oscilante es igual a la velocidad de relajación del vector de magnetización de una molécula,  $1/\tau$ , para pasar de una orientación a lo largo del eje fácil (el eje  $z$ ) a la opuesta (siendo  $\tau$  el tiempo de relajación). Así pues, la velocidad de relajación, a una temperatura dada puede obtenerse de  $\omega = 2\pi\nu$  en el máximo de los picos  $\chi''_m$ .

La dependencia de la velocidad de relajación de la magnetización con la temperatura sigue una ley de Arrhenius:

$$\left(\frac{1}{\tau}\right) = \left(\frac{1}{\tau_0}\right) \exp(-U_{eff}/kT) \quad (2.5)$$

$$\ln\left(\frac{1}{\tau}\right) = \ln\left(\frac{1}{\tau_0}\right) - \left(\frac{U_{eff}}{kT}\right) \quad (2.6)$$

Este es el comportamiento característico de un proceso Orbach activado térmicamente [56], donde  $\tau = 1/2\pi\nu$  es el tiempo de relajación,  $\nu$  es la frecuencia de oscilación del campo *ac* aplicado,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $\tau_0$  es el factor preexponencial, que puede estimarse junto a  $U_{eff}$  representando el logaritmo neperiano de  $1/\tau$  frente a la inversa de la temperatura a la que aparecen los máximos  $\chi''$  a las diferentes frecuencias y ajustándolo a una recta según la ecuación 2.6.

Así, se ha obtenido un valor de  $U_{eff} = 53$  K y  $\tau_0 = 7,4 \cdot 10^{-9}$  s (Figura 2.26). El valor de  $U_{eff}$  es similar al del compuesto **1**,  $U_{eff}(\mathbf{1}) = 62$  K [1] (y al del resto de derivados neutros de la familia del  $\text{Mn}_{12}$ ) sin embargo el factor preexponencial  $\tau_0 = 7,4 \cdot 10^{-9}$  s es 2 órdenes de magnitud menor,  $\tau_0(\mathbf{1}) = 2,1 \cdot 10^{-7}$  s [1]. Esto explica que teniendo una energía de activación similar su velocidad de relajación sea mucho más rápida (ciclo de histéresis mucho más estrecho).

Podemos estimar la barrera de energía para la inversión de la orientación del momento magnético, teniendo en cuenta sólo procesos puramente térmicos, según la ecuación:

$$E = D \cdot S^2 \quad (2.7)$$

En el caso del compuesto **2**, con un  $S = 10$  y un  $D = -0,44 \text{ cm}^{-1}$  según lo estimado ajustando las curvas de magnetización, se obtiene un valor de  $E = 63$  K, mayor que

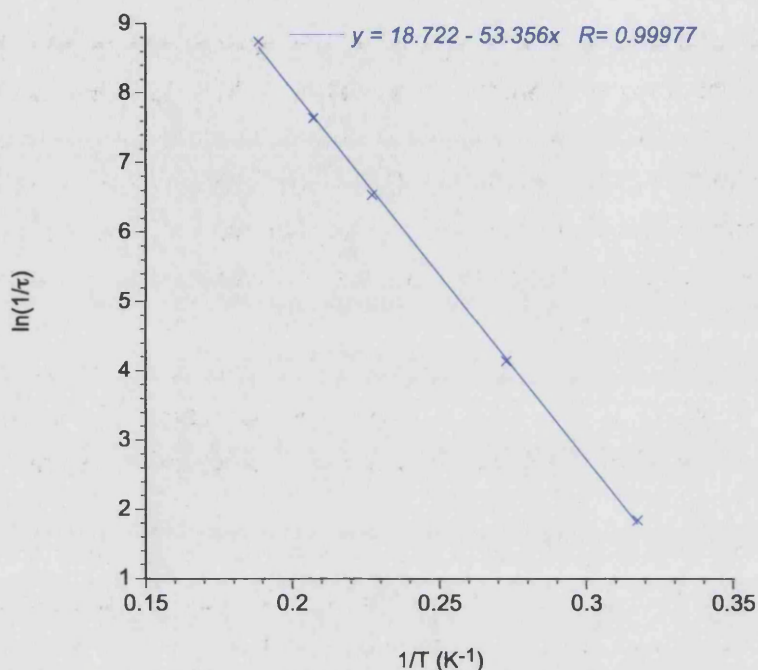


Figura 2.26: Representación del logaritmo neperiano de la velocidad de relajación frente a la inversa de la temperatura para el compuesto 2. La línea continua es el ajuste por mínimos cuadrados a una recta siguiendo la ecuación 2.6.

$U_{eff}$  (53 K). Esto es consecuencia de la existencia de algún proceso de relajación de la magnetización adicional a los térmicos, como por ejemplo la relajación por túnel cuántico.

En la mayoría de compuestos de Mn<sub>12</sub> se ha observado que existen dos barreras diferentes de energía de potencial, es decir, existen dos procesos de relajación de la magnetización, uno a altas temperaturas que ocurre entre 4-7 K (más lento) y otro a bajas temperaturas entre 2-3 K.<sup>6</sup> Esto queda reflejado en la aparición de dos grupos de señales  $\chi''$  dependientes de la frecuencia uno en cada rango de temperatura. Que haya dos barreras indica la existencia de dos tipos de moléculas en la muestra. En los últimos años se ha mostrado gran interés en intentar aclarar este hecho. Finalmente se han presentado varios trabajos que defienden que esta diferencia de velocidades de relajación se debe a diferentes isómeros Jahn-Teller o de distorsión un mismo compuesto. [34]b Todos los Mn(III) en los complejos de Mn<sub>12</sub> presentan una elongación axial, generalmente todos estos ejes elongados están esencialmente

<sup>6</sup>Para frecuencias entre 50 y 1000 Hz.

paralelos entre sí, sin embargo en algunas moléculas uno de los Mn(III) tiene el eje de elongación aproximadamente ortogonal al de los otros centros de Mn(III). Los dos complejos con distinta orientación de los ejes de elongación pueden considerarse como isómeros de distorsión. Los dos isómeros tienen el mismo espín fundamental, pero propiedades magnéticas muy diferentes. Según las medidas *ac*, ambos isómeros presentan diferentes barreras de activación siendo generalmente mayor la del isómero que tiene los ejes de distorsión local paralelos entre sí ya que presentará un mayor valor del parámetro de desdoblamiento a campo cero, *D*, pues éste es resultante de la proyección de los tensores individuales de desdoblamiento a campo nulo de cada Mn(III). Químicamente se ha conseguido separar en algunos casos ambos isómeros corroborando esta teoría. [57] [34]b Sin embargo, no sólo los isómeros de distorsión presentan barreras de activación diferentes. Por ejemplo, el mismo isómero de distorsión con diferentes moléculas de cristalización dentro de la estructura también presenta esta propiedad. [44]c

Para cada frecuencia el compuesto **2** presenta un sólo pico en  $\chi''$  entre 3 y 5,5 K.

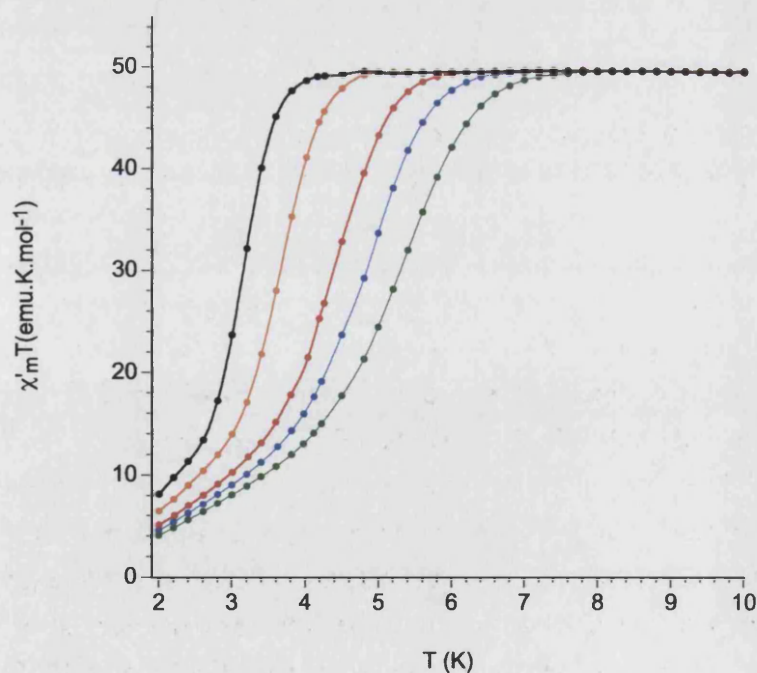


Figura 2.27: Representación de la variación térmica del producto  $\chi'_m T$  a bajas temperaturas del compuesto **2**.

De las medidas de susceptibilidad magnética en campo alterno en fase,  $\chi'$  tam-

bién puede extraerse más información. Si observamos la representación de  $\chi'_m T$  vs  $T$  vemos que a partir de 10K las curvas a todas las frecuencias alcanzan un valor constante de  $50 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Figura 2.27). A esta temperatura podemos suponer que sólo el estado de espín fundamental está ocupado, con lo que para un  $S = 10$  y un  $g = 1,92$ , que ha sido estimado para este derivado de Mn<sub>12</sub>, deberíamos obtener un valor de  $\chi'_m T = 50,7 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , en excelente acuerdo con el valor obtenido experimentalmente.

#### 2.3.4. Sinopsis: [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>Z<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>16</sub>

Se ha sintetizado el primer derivado policationico de Mn<sub>12</sub> de fórmula [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>Z<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>16</sub>.

La mayor información estructural sobre la nueva sal, la obtenemos utilizando la espectrometría de masas con fuente de ionización electrospray. Con esta técnica podemos seguir el proceso de sustitución de ligando durante la síntesis obteniendo finalmente un compuesto prácticamente puro, en que todos los grupos acetato del complejo **1** de partida han sido sustituidos por ZPF<sub>6</sub>. En estos espectros observamos los picos pseudomoleculares gracias a la suavidad de la técnica de ionización y a que trabajamos con una sal multicargada. Se detectan picos correspondientes a la molécula que ha sufrido pérdidas de PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, de ZPF<sub>6</sub> y de Z en algunos casos acompañadas por procesos de reducción.

Para comprobar que el complejo se comporta como un imán unimolecular se han utilizado las medidas magnéticas. El compuesto **2** presenta claramente el comportamiento de imán unimolecular al tener señal *ac* de la susceptibilidad magnética fuera de fase y ser dependiente de la frecuencia. También presenta ciclo de histéresis, aunque no se observan los escalones característicos encontrados en otros imanes unimoleculares reflejo del efecto túnel cuántico de la magnetización. La inexistencia de estos escalones puede deberse a una distribución de valores de  $D$  (parámetro de desdoblamiento a campo nulo) al poder existir moléculas algo diferentes entre sí, dado el carácter amorfo de la muestra.

A partir de las medidas magnéticas a campo alterno se ha calculado un valor

de la barrera de energía efectiva de  $U_{eff} = 53$  K similar al del compuesto **1** y un tiempo de relajación  $\tau_0 = 7,4 \cdot 10^{-9}$ s.

De las medidas realizadas *dc*, se han ajustado los datos de magnetización relativa frente a  $H/T$  obteniéndose como parámetros un estado de espín fundamental  $S = 10$  con  $g = 1,92$ ,  $D = -0,44 \text{ cm}^{-1}$  y  $B_4^0 = 0,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , similares a los otros derivados neutros de  $\text{Mn}_{12}$  conocidos.

Así pues, el compuesto **2** es el primer derivado de  $\text{Mn}_{12}$  catiónico y multicargado que se conoce. El nuevo compuesto conserva las propiedades de imán unimolecular, con lo que abre la posibilidad de formación de un gran número de sales con diferentes tipos de aniones y hace factible el uso de las interacciones electrostáticas para ordenar mono, bi o tridimensionalmente este tipo de moléculas.



## 2.4. Resultados y discusión.

### Sales de $Mn_{12}Z_{16}$ y polioxometalatos

El nuevo catión multicargado (compuesto **2**) puede ser utilizado para crear una amplia familia de sales con aniones muy diversos. Los polioxometalatos (POMs) son fragmentos aniónicos discretos de óxidos metálicos de tamaños y formas bien definidos (Capítulo 1). Se conocen polianiones con características muy variadas: paramagnéticos, diamagnéticos, electrocrómicos, fotocromicos... etc. Esto hace a los POMs unos candidatos muy atractivos para su combinación con el catión imán unimolecular **2** ya que abre la posibilidad de aunar en una misma molécula diferentes propiedades de interés.

En este capítulo se presentan las sales obtenidas del catión **2** con los polioxoaniones diamagnéticos de Lindqvist y Keggin, y los paramagnéticos con estructura de Keggin en los que un W(VI) ha sido sustituido por un ión Ni(II) o Co(II) (Figura 2.28 y Capítulo 1, páginas 24 y 26)

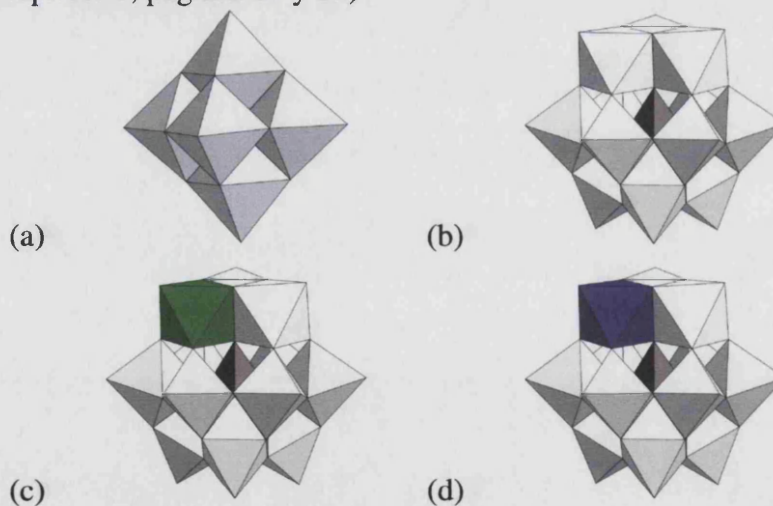


Figura 2.28: (a) Estructura de Lindqvist  $[W_6O_{19}]^{2-}$ , (b) Estructura de Keggin diamagnético  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ , y los polianiones con estructura de Keggin paramagnéticos (c)  $[(H_3O)PW_{11}O_{39}Ni]^{4-}$  y (d)  $[(H_3O)PW_{11}O_{39}Co]^{4-}$ .

### 2.4.1. Síntesis

Para obtener sales del nuevo derivado catiónico de  $Mn_{12}$  con polioxometalatos la estrategia a seguir consiste en partir del compuesto **2** y por metátesis intercambiar el anión hexafluorofosfato por el polioxometalato elegido.

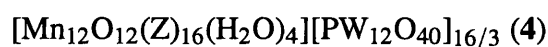
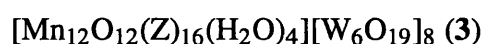
Se preparan dos disoluciones en acetonitrilo, una con el compuesto **2** y otra con un exceso de la sal de tetrabutilamonio del polioxometalato. La disolución del complejo de manganeso se adiciona lentamente y con agitación sobre la disolución del nuevo anión. Inmediatamente precipita la nueva sal debido a la insolubilidad de los complejos de  $Mn_{12}$  con polioxometalatos en acetonitrilo. El producto obtenido se separa por centrifugación y se lava abundantemente con el disolvente utilizado para evitar la posibilidad de que queden restos de la sal de tetrabutilamonio del polioxometalato.

Han sido varios los intentos frustrados de cristalización de estas sales. Como primera aproximación se disolvieron los complejos en la mínima cantidad de dimetilsulfóxido y se dejaron cristalizar en vidrios de reloj. También se intentaron diferentes técnicas de difusión lenta en tubos en H y en tubos de ensayo, del compuesto **2** y el polioxometalato en acetonitrilo. Ninguno de los intentos tuvo éxito.

### 2.4.2. Caracterización estructural

#### Análisis elemental y Espectroscopia infrarroja

Los resultados obtenidos por análisis elemental y espectroscopia infrarroja, presentados en el apartado de parte experimental 2.7, página 178, nos permitieron determinar la fórmula de las nuevas sales de  $Mn_{12}$  con polioxometalatos como:



### Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de $^{31}P$ en sólidos

Todas las sales del nuevo polication de  $Mn_{12}$ , incluyendo la de hexafluorofosfato, fueron caracterizadas en forma sólida por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de  $^{31}P$ . Con este análisis se quiso comprobar si los complejos con polioxometalatos mantenían incluido en su estructura algún anión hexafluorofosfato, o por el contrario, se habían sustituido completamente en el proceso de metátesis.

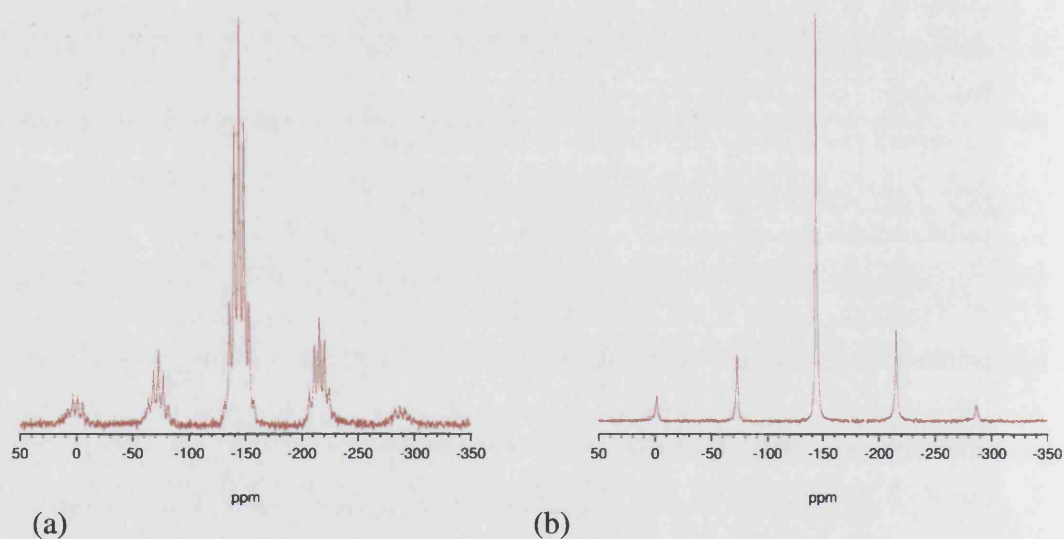


Figura 2.29: (a) Espectro de  $^{31}P$  RMN sobre muestra sólida del complejo **2** y (b) el espectro anterior desacoplado respecto al  $^{19}F$ .

El primer compuesto que se midió fue el **2** ya que en este complejo la única fuente de fósforo existente proviene del anión  $PF_6^-$  y nos sirve como patrón para el resto de sales. Su espectro de RMN  $^{31}P$ , que se muestra en la figura 2.29(a), presenta un multiplete centrado en -144 ppm. El multiplete característico de este anión se compone de siete líneas de resonancia equiespaciadas debido al acoplamiento del espín del núcleo de P ( $I = 1/2$ ) con los seis núcleos de  $^{19}F$  ( $I = 1/2$ ). Además también se observan cuatro multiplétes más, equiespaciados a intervalos de 11500Hz, que es la frecuencia de giro del experimento. Estas señales se asignan a las bandas laterales de giro, y aparecen siempre como satélites de una señal debido a la técnica de medida que se utiliza para RMN en muestras en estado sólido (la medida se realiza sobre una muestra girando con una inclinación de  $54,7^\circ$  -ángulo



mágico- a una frecuencia determinada [58]). Si se realiza el espectro desacoplando el  $^{19}F$ , el multiplete se convierte en una sola señal fina y bien definida, que permanece centrada en 144 ppm (Figura 2.29(b)). Esto corrobora que el desdoblamiento de la señal se produce por la interacción con el fluor.

El compuesto **4**, formado por el complejo de Mn con el anión diamagnético de Keggin,  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  presenta una línea de resonancia principal a 15 ppm, con las de señales laterales de giro a mayor y menor campo separadas por 9000Hz (frecuencia a la que se realizó el experimento). Estas líneas no varían cuando se mide el espectro desacoplando el  $^{19}F$ , lo que demuestra que el fósforo que origina estas señales es el del anión de Keggin y no el de  $PF_6^-$  y descarta la presencia de este anión en la sal (Figura 2.30). Es interesante remarcar que ni el compuesto **2** ni el **4** presentan un ensanchamiento de las señales de RMN debido al paramagnetismo del  $Mn_{12}$ .

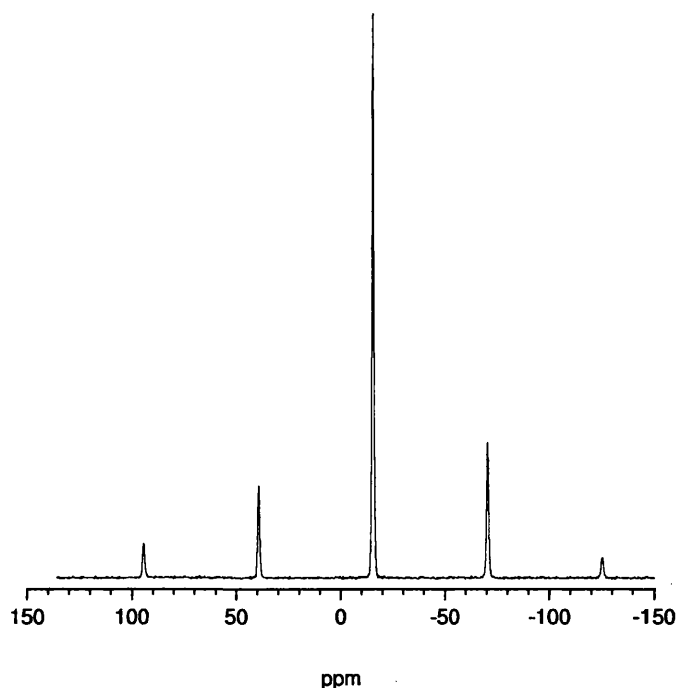


Figura 2.30: Espectro de  $^{31}P$  RMN sobre muestra sólida del complejo **4**; si se desacopla la señal respecto al  $^{19}F$  no se aprecia ningún cambio.

Por el contrario, el compuesto **5** (con Ni) presenta en su espectro de RMN una señal muy ancha entre +700 y -2000 ppm. En este caso el centro paramagnético

Ni(II) está muy próximo al P que ocupa el hueco tetraédrico central dentro de la estructura de Keggin, la proximidad induce un aumento de la velocidad de relajación del espín nuclear del  $^{31}P$ , es decir un ensanchamiento de la señal. Todo esto nos indica que el fósforo que origina la señal es el del anión de Keggin y no de  $PF_6^-$  (Figura 2.31).

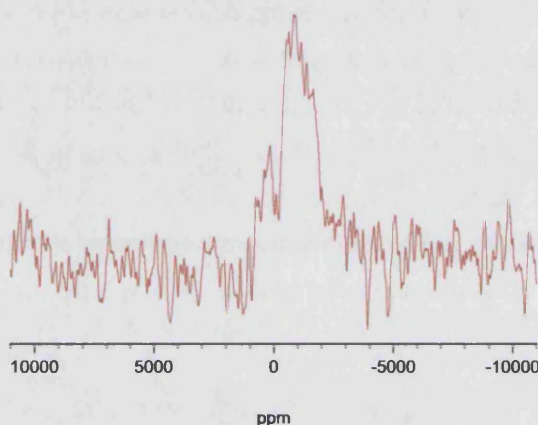


Figura 2.31: Espectro de  $^{31}P$  RMN sobre muestra sólida del complejo **5**.

En el compuesto **6** el Co(II) induce una relajación del espín nuclear aún más rápida, y no se consigue ver ninguna señal en el espectro. Como era de esperar, en el compuesto **3** formado por el ión de Lindqvist  $[W_6O_{19}]^{2-}$  el espectro tampoco presenta ninguna señal, descartando la presencia de  $PF_6^-$ .

### 2.4.3. Caracterización magnética

#### Medidas de magnetización en corriente continua

Con el fin de determinar si las nuevas sales con polioxometalatos mantenían su comportamiento como imán unimolecular, y la influencia de los distintos tipos de polianiones, se realizaron medidas de susceptibilidad magnética, de magnetización y de histéresis magnética sobre las muestras en polvo.

*-Medidas de Susceptibilidad Magnética dc en Función de la Temperatura*

Las medidas de susceptibilidad magnética vs temperatura se realizaron igual para todos los derivados del catión **2** con polioxometalatos (compuestos de **3-6**); se aplicó un campo magnético de 1000 G y se varió la temperatura de 2 a 300 K. Los compuestos **3** y **4**, con los polioxometalatos diamagnéticos de Lindqvist y Keggin respectivamente, presentan un comportamiento muy similar al compuesto **2** y a los complejos de la familia de  $Mn_{12}$  con espín fundamental  $S = 10$ . A temperatura ambiente **3** tiene un valor de  $\chi_m T = 20,3 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  y **4** de  $20,5 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Al bajar la temperatura se observa una ligera disminución de la señal entre 300 y 175 K, para aumentar luego de forma drástica alcanzando un máximo de  $47 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  alrededor de 12 K para **3** y de  $50 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  para **4**. Estos valores indican la presencia de un elevado valor del espín fundamental. A partir de 5 T el producto  $\chi_m T$  empieza a disminuir como consecuencia principalmente del desdoblamiento a campo nulo.

La variación térmica del producto  $\chi_m T$  para el compuesto **5** muestra un comportamiento similar al de las sales con aniones diamagnéticos (compuestos **2**, **3** y **4**) pero con valores más elevados debido a la contribución de los cuatro iones Ni(II) con  $S = 1$ . A 300 K  $\chi_m T = 25,8 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Si a este valor le restamos el del complejo **4** con el anión diamagnético de Keggin, obtenemos una contribución por ión Ni(II) de  $1,3 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , similar al valor esperado para un ión Ni(II) octaédrico con  $S = 1$  y  $g$  entre 2,1 y 2,2. La señal decrece suavemente hasta alcanzar un mínimo de  $24,3 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 172 K; a temperaturas menores  $\chi_m T$  aumenta hasta alcanzar un máximo de  $55 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 14 K, disminuyendo finalmente a temperaturas inferiores.

El compuesto con el polioxometalato de cobalto (compuesto **6**), también presenta unas propiedades magnéticas similares. A 300 K  $\chi_m T = 33 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Si a este valor le restamos el del complejo **4** obtenemos una contribución por ión Co(II) de  $3,1 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , mayor que el valor de espín aislado calculado para un  $S = 3/2$  debido a la contribución orbital. Al disminuir la temperatura se aprecia un suave descenso de la señal magnética hasta  $31,4 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 172 K seguido de un aumento hasta un máximo de  $54 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 9 K, un valor inferior al que correspondería con la contribución de 4 espines aislados  $S = 3/2$  por molécula,

debido a que el ión Co(II) tiene un estado fundamental triplete orbital que se desdobla en seis dobletes de Kramers por el acoplamiento espín-órbita y la baja simetría del campo cristalino. A bajas temperaturas sólo los dobletes de Kramers de menor energía están poblados significativamente, y por tanto el ión puede describirse con un espín efectivo  $S' = 1/2$  y un  $g = 4,33$  (ver capítulo 1, página 48).

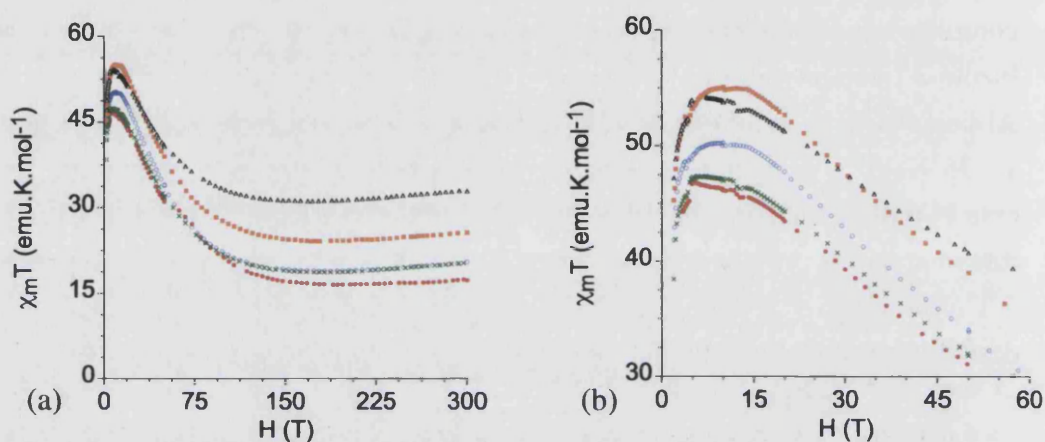


Figura 2.32: (a) Dependencia con la temperatura del producto  $\chi_m T$  para los compuestos 2-6. (b) Ampliación de la medida anterior en la zona de bajas temperaturas. En rojo el compuesto 2, verde 3, azul 4, naranja 5 y negro 6.

#### -Medidas de Magnetización en Función del Campo a Diferentes Temperaturas

Al igual que para el compuesto 2, con el fin de estimar el estado de espín fundamental y los diferentes parámetros magnéticos para las sales del nuevo Mn<sub>12</sub> policatiónico con polioxometalatos, se realizaron medidas de magnetización aplicando campo entre 0,5 y 5 T a temperaturas entre 2 y 5 K, y se intentaron realizar los ajustes de las medidas utilizando los Hamiltonianos 2.2 y el 2.3 (Página 103). Desafortunadamente, sólo en el caso de las sales con polioxometalatos diamagnéticos (compuestos 3 y 4) estos ajustes pudieron realizarse ya que los compuestos 5 y 6 tienen una contribución magnética adicional de los contraiones que no puede sustraerse fácilmente con la precisión suficiente para obtener resultados cuantitativos.

En la figura 2.33, se ve la dependencia de la magnetización reducida ( $M/N\mu_B$ )

vs  $(H/T)$ , que presenta un comportamiento muy similar al del compuesto **2** (Figura 2.23), observándose la ausencia de correspondencia unívoca entre  $(M/N\mu_B)$  y  $H/T$  lo que indica que el estado de espín fundamental está desdoblado en sus diferentes estados  $M_s$  por un desdoblamiento axial a campo nulo.

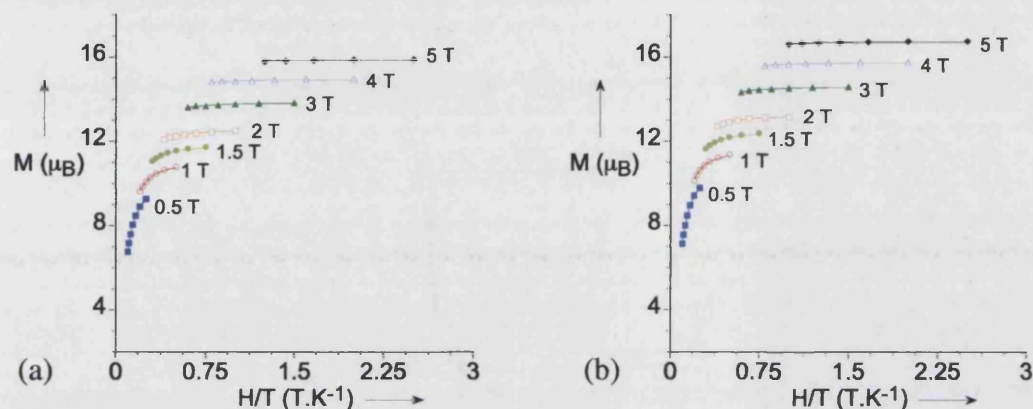


Figura 2.33: Ajuste de la magnetización reducida frente a  $H/T$  para el compuesto **3** (a) y **4** (b) a los campos indicados. Las líneas al mismo campo son los ajustes por mínimos cuadrados de los datos según las ecuaciones 2.3 y 2.4.

Así, los mejores ajustes obtenidos consideran un espín fundamental  $S = 10$  tanto para **3** como para **4**, un factor de Landé  $g = 1,96$  para **3** y  $g = 2,06$  para **4** y el mismo parámetro de desdoblamiento a campo nulo para ambos compuestos, de primer orden  $D = -0,40 \text{ cm}^{-1}$  y de cuarto orden  $B_4^0 = 0,24 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Para estos complejos de Mn se esperan valores de  $g$  inferiores a 2. Un valor de  $g$  algo superior puede deberse a imprecisiones de pesada, de peso molecular o de la señal magnética.<sup>7</sup>

#### -Medidas de Histéresis Magnética

Los ciclos de histéresis magnética para todas las sales de  $Mn_{12}$  con polioxometalatos se midieron a 2 K entre 5 y -5 T, sobre muestras en forma de polvo. En los cuatro compuestos, al igual que en la sal de partida de  $PF_6^-$ , no se llega a alcanzar la saturación a 5 T. El carácter amorfo de la muestra impide que las moléculas se orienten perfectamente con el campo (Figuras 2.34, 2.35, 2.36 y 2.37).

<sup>7</sup>El parámetro  $g$  de un complejo de  $Mn_{12}$  es el resultado de una combinación lineal de los  $g$  individuales de cada ión Mn(III). Al ser un ión con configuración electrónica menos que semillena, y presentar elongación axial, su parámetro  $g$  será siempre ligeramente menor que 2.

El valor de los campos coercitivos de todos los compuestos aparece en la tabla 2.6. Puede observarse que en la familia de las sales de Keggin el compuesto con anión diamagnético, **4**, tiene un campo coercitivo de 460 G mayor que las sales con los Keggin de níquel (160 G) y cobalto (100 G) (**5** y **6**).

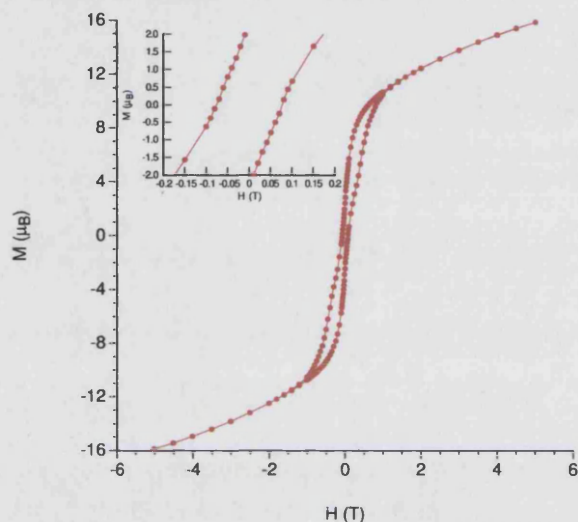


Figura 2.34: Ciclo de histéresis magnética a 2 K para la sal de Lindqvist **3**. En el recuadro superior aparece una ampliación de los valores a campos más pequeños.

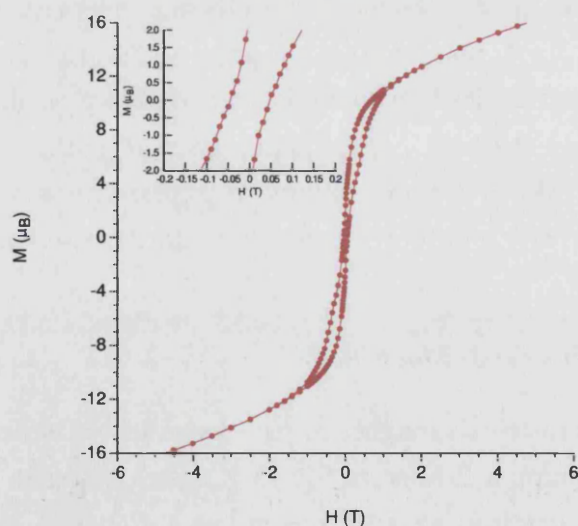


Figura 2.35: Ciclo de histéresis magnética a 2 K para la sal de Keggin diamagnético **4**. En el recuadro superior aparece una ampliación de los valores a campos más pequeños

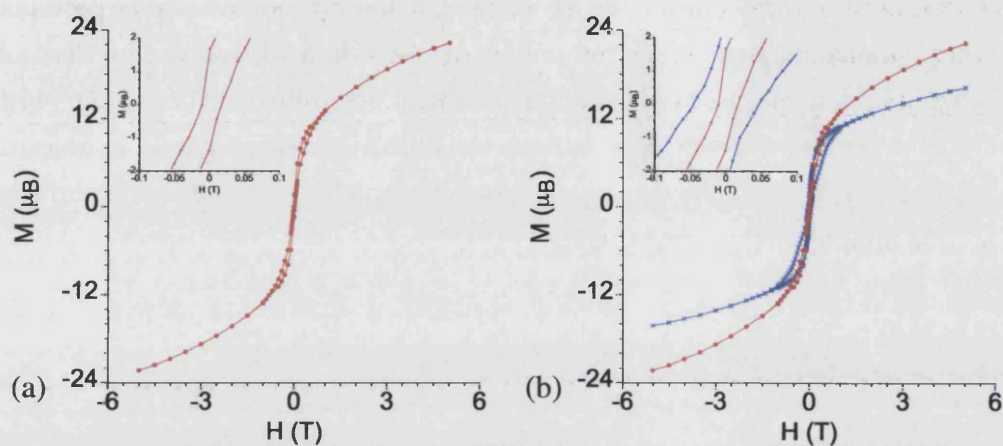


Figura 2.36: (a) Ciclo de histéresis magnética a 2 K para la sal de Keggin con Ni 5. (b) Comparación del ciclo anterior con el de la sal 4. En rojo el compuesto 5 y en azul el 4. En el recuadro superior aparece una ampliación de los valores a campos más pequeños.

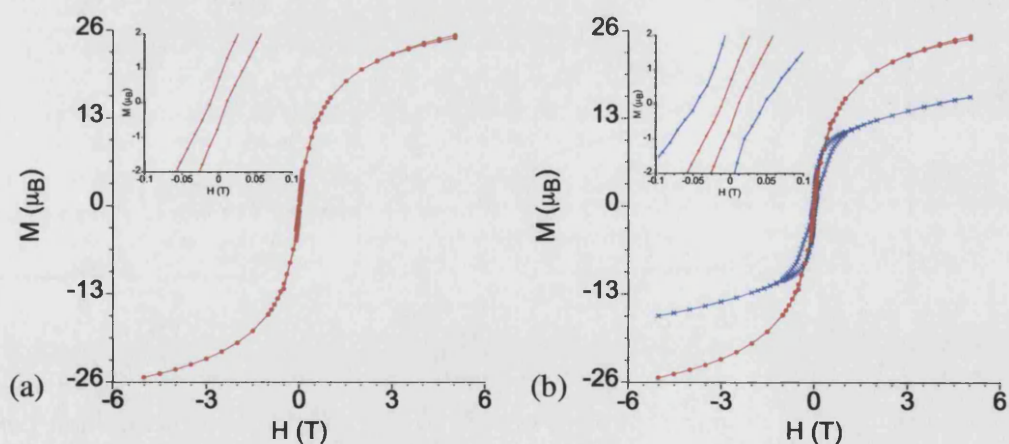


Figura 2.37: (a) Ciclo de histéresis magnética a 2 K para la sal de Keggin con Co 6. (b) Comparación del ciclo anterior con el de la sal 4. En rojo el compuesto 6 y en azul el 4. En el recuadro superior aparece una ampliación de los valores a campos más pequeños.

El estrechamiento del campo coercitivo en los complejos **5** y **6** podría atribuirse a una relajación más rápida de la magnetización promovida por la presencia de iones paramagnéticos en el contraión, como ha sido justificado en un derivado de  $Mn_{12}$  aniónico que tiene como catión un radical libre nitróxido ( $s = 1/2$ ). [44]b Sin embargo, el ciclo de histéresis es muy sensible a la morfología de la muestra y a la presencia de solvatos, valores muy poco controlables en muestras amorfas como las que presentamos en este trabajo.

### Medidas de susceptibilidad magnética en campo alterno

En las cuatro sales con polioxometalatos se conserva la dependencia con la frecuencia de la señal de susceptibilidad magnética *ac* fuera de fase a campo *dc* cero. Esto indica que los complejos **3**, **4**, **5** y **6** siguen comportándose como imanes unimoleculares.

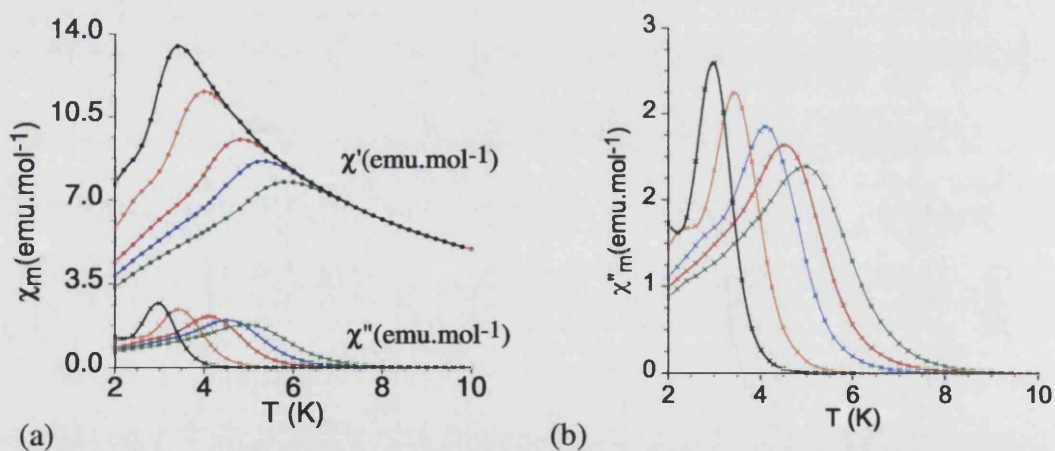


Figura 2.38: (a) Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética molar en campo alterno del compuesto **3**. (b) Detalle de la dependencia con la temperatura de la componente fuera de fase. Verde 997 Hz, azul 332 Hz, rojo 110 Hz, naranja 10 Hz, negro 1 Hz.

Las medidas se realizaron sobre muestras no cristalinas entre 2 y 10 K aplicando campos oscilantes de 3,95 G a frecuencias entre 1 y 997 Hz. Puede observarse un hombro a temperaturas más bajas en las señales fuera de fase de todos los compuestos. Esto podría deberse a la presencia de cantidades significativas de



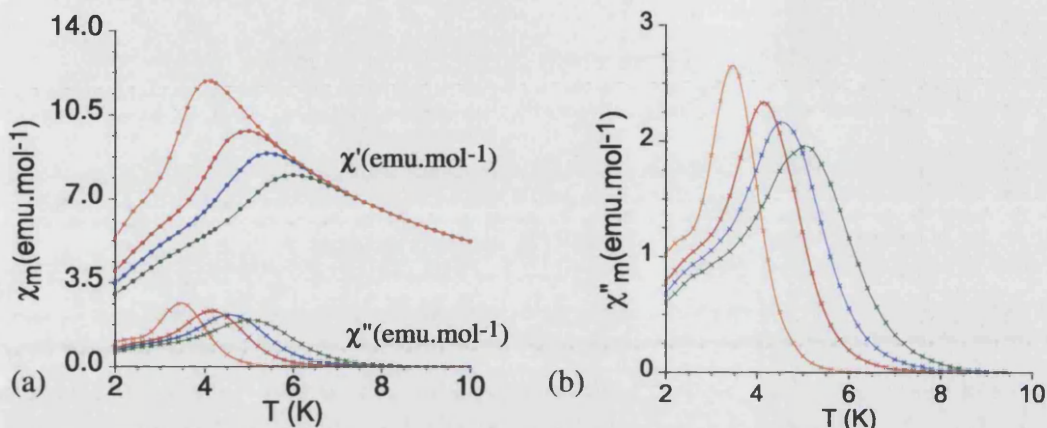


Figura 2.39: (a) Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética molar en campo alterno del compuesto 4. (b) Detalle de la dependencia con la temperatura de la componente fuera de fase. Verde 997 Hz, azul 332 Hz, rojo 110 Hz, naranja 10 Hz, negro 1 Hz.

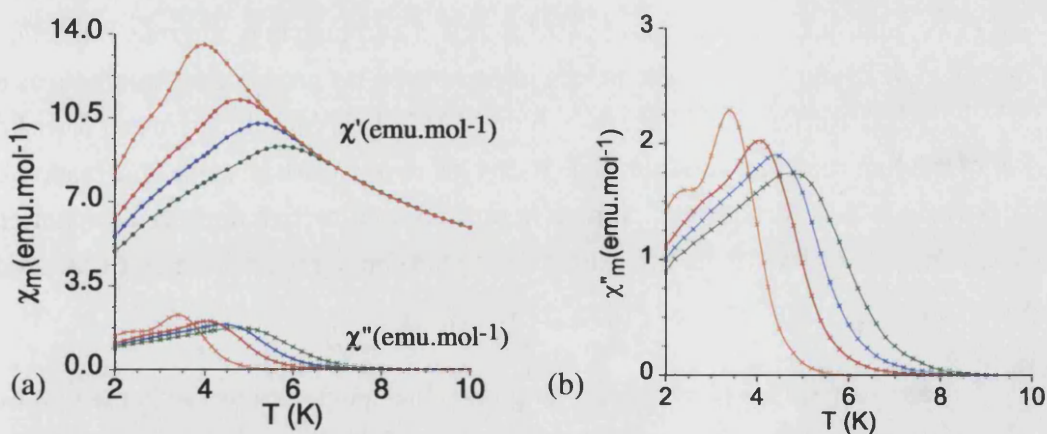


Figura 2.40: (a) Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética molar en campo alterno del compuesto 5. (b) Detalle de la dependencia con la temperatura de la componente fuera de fase. Verde 997 Hz, azul 332 Hz, rojo 110 Hz, naranja 10 Hz, negro 1 Hz.

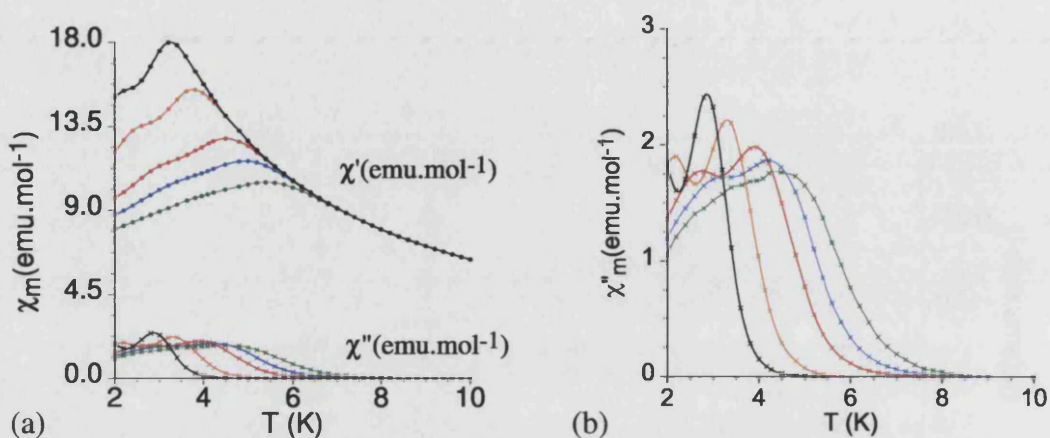


Figura 2.41: (a) Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética molar en campo alterno del compuesto **6**. (b) Detalle de la dependencia con la temperatura de la componente fuera de fase. Verde 997 Hz, azul 332 Hz, rojo 110 Hz, naranja 10 Hz, negro 1 Hz.

isómeros Jahn-Teller o de distorsión con una velocidad de relajación de la magnetización mayor. El hombro se observa así en todas las sales de polioxometalato independientemente de la naturaleza diamagnética o paramagnética del anión. Sin embargo, puede apreciarse que en los compuestos **5** y **6** (con polioxometalatos de Ni y Co), el hombro parece mayor, incluso en el compuesto **6** aún más importante que en el **5**. Es muy difícil descartar la influencia en las propiedades magnéticas de la existencia de diferentes isómeros y/o morfologías en estas muestras en forma de polvo. Se han repetido las síntesis de todos los compuestos y se ha observado que dependiendo de las muestras, aunque la posición de los máximos *ac* se mantiene prácticamente constante, la intensidad de los hombros a bajas temperaturas puede variar.

Se han ajustado los picos  $\chi_m''$  del rango de altas temperaturas mediante una Lorenciana y así, a partir de la dependencia de los máximos con la frecuencia, hemos calculado la barrera de energía efectiva  $U_{eff}$  para el cambio de orientación de la magnetización, aplicando la ecuación 2.5 (Página 107). En la tabla 2.6 aparecen los valores de las barreras de energía y de los factores preexponenciales obtenidos para todos los compuestos, así como las barreras de potencial estimadas teniendo en cuenta sólo los procesos puramente térmicos, aplicando la ecuación 2.7 (Pági-

na 107).

Los valores de  $U_{eff}$  son muy similares en todas las sales, y también muy parecidos al resto de derivados de la familia del  $Mn_{12}$ . Sin embargo, los factores preexponenciales  $\tau_0$  para las muestras que contienen polioxometalatos paramagnéticos son significativamente menores que para los que contienen los aniones diamagnéticos. Esto puede explicar las diferentes velocidades de relajación que presentan estas sales a pesar de tener barreras de energía de activación casi idénticas. En general, para todas las sales la barrera de energía efectiva es menor que la calculada por procesos puramente termodinámicos como consecuencia del proceso de túnel cuántico de la magnetización que facilita la relajación del espín.

Comp.	g	D ( $cm^{-1}$ )	$B_4^0$ ( $cm^{-1}$ )	$H_c$ (T)	$U_{eff}$ (K)	E (K)	$\tau_0$ (s)
2	1,92	-0,44	$0,12 \cdot 10^{-4}$	0,130	53	63	$7,4 \cdot 10^{-9}$
3	1,96	-0,40	$0,24 \cdot 10^{-4}$	0,075	51	58	$5,7 \cdot 10^{-9}$
4	2,06	-0,40	$0,24 \cdot 10^{-4}$	0,046	51	58	$6,0 \cdot 10^{-9}$
5				0,016	52		$3,8 \cdot 10^{-9}$
6				0,010	53		$1,7 \cdot 10^{-9}$

Tabla 2.6: Resumen de los parámetros magnéticos calculados para todas las sales de  $Mn_{12}$  con Z obtenidas (compuestos del 2 al 6).

#### 2.4.4. Sinopsis: Sales de $Mn_{12}Z$ y polioxometalatos

Se ha sintetizado una familia de sales del catión multicargado **2** con polioxometalatos aniónicos diamagnéticos ( $[W_6O_{19}]^{2-}$ ,  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ ) y paramagnéticos ( $[(H_3O)PW_{11}O_{39}Ni]^{4-}$ ,  $[(H_3O)PW_{11}O_{39}Co]^{4-}$ ). Los datos obtenidos de análisis elemental de C, H y N nos ayudan a determinar las fórmulas de las nuevas sales como  $[Mn_{12}O_{12}(Z)_{16}(H_2O)_4][W_6O_{19}]_8$  y  $[Mn_{12}O_{12}(Z)_{16}(H_2O)_4][PW_{12}O_{40}]_{16/3}$  para los compuestos **3** y **4** respectivamente,  $[Mn_{12}O_{12}(Z)_{16}(H_2O)_4][(H_3O)PW_{11}O_{39}Ni]_4$  para el compuesto **5** y  $[Mn_{12}O_{12}(Z)_{16}(H_2O)_4][(H_3O)PW_{11}O_{39}Co]_4$  para el compuesto **6**.

La espectroscopia infrarroja de las cuatro sales presenta las bandas características tanto del complejo de manganeso como de los polianiones correspondientes

confirmando así la conservación de la estructura de los dos iones que componen la nueva sal. En ninguno de los espectros se detectan las bandas características del anión PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, lo que parece indicar que ha sido completamente desplazado por el polioxoanión. Esta idea se confirma por los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>31</sup>P sobre sólidos. Los espectros de los compuestos **3** y **6** son silenciosos, en el primer caso debido a que el anión de Lindqvist no contiene P y en el segundo por la relajación rápida del P del Keggin al tener un Co próximo. Los compuestos **4** y **5** sí que dan señales de <sup>31</sup>P RMN presentando únicamente la señal del fósforo del polioxometalato.

Las medidas magnéticas demuestran que las nuevas sales de Mn<sub>12</sub> con polioxometalatos conservan el comportamiento de imán unimolecular. Estos compuestos presentan señales de susceptibilidad magnética *ac* fuera de fase dependientes de la frecuencia en un rango de temperaturas similar al del compuesto **2**. A diferencia de la sal de PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, en las sales de polioxometalatos las señales  $\chi''$  a cada frecuencia se forman por el solapamiento de dos picos, originados posiblemente por la presencia de diferentes isómeros en las muestras que relajan a distinta velocidad.

Las cuatro nuevas sales de Mn<sub>12</sub> presentan ciclos de histéresis estrechos, similares al del complejo **2**. Los compuestos con aniones paramagnéticos (**5** y **6**) tienen los menores campos coercitivos. Esto podría llevarnos a pensar en la influencia de los contraiones paramagnéticos sobre la velocidad de relajación de la magnetización en las sales de Mn<sub>12</sub>.

También se han realizado ajustes de las medidas de magnetización relativa frente  $H/T$  para los compuestos **3** y **4** que parecen indicar un espín fundamental  $S = 10$  para ambos complejos y valores de  $g$ ,  $D$  y  $B_4^0$  muy similares a los de **2**.

Los valores de los parámetros obtenidos para el ajuste de la magnetización, así como los valores de la barrera de energía de activación y del tiempo de relajación estimados a partir de las medidas *ac* a diferentes frecuencias aparecen resumidos en la tabla 2.6.

## 2.5. Resultados y discusión. Cationes reducidos de Mn<sub>12</sub>

### 2.5.1. Síntesis

La síntesis de este derivado de Mn<sub>12</sub> se ha realizado a partir del compuesto **1** por sustitución de los acetato puente por el ligando betaína<sup>8</sup> (Figura 2.10, página 81). Para ello se ha utilizado el hexafluorofosfato ácido de betaína, betHPF<sub>6</sub>, preparado partiendo del clorohidrato de betaína por metátesis en agua con hexafluorofosfato de potasio en proporciones 1:1. (Aunque con este procedimiento el rendimiento obtenido no es muy elevado, el producto es puro, sin restos de KPF<sub>6</sub>.)

El  $pK_a$  del betHPF<sub>6</sub> es 1,84, mucho menor que el del ácido acético,  $pK_a = 4,76$ . La mayor acidez del nuevo ligando facilita la sustitución en el compuesto **1** ya que frente a la betaína será el acetato el que se protone y quede en disolución como ácido acético, favoreciendo el desplazamiento de la reacción al eliminarlo del medio.

El disolvente utilizado en la síntesis es un factor determinante para la obtención de diferentes isómeros del nuevo compuesto. Se han seguido dos métodos de síntesis diferentes que dan lugar a los isómeros que denominaremos **7a** y **7b**:

**Método A.** Se realiza una suspensión de compuesto **1** y del ácido betHPF<sub>6</sub> en una mezcla benzonitrilo/acetonitrilo y se deja agitar a temperatura ambiente para que la sustitución del ligando tenga lugar. Para favorecer el proceso de sustitución, se elimina por evaporación el ácido acético que aparece como producto de reacción, mediante la formación del azeótropo acético/tolueno y se repite todo el proceso añadiendo de nuevo betHPF<sub>6</sub>. Finalmente, se obtiene un sólido marrón que al disolverlo en acetonitrilo y preparar difusiones con etanol absoluto, da lugar a monocristales del nuevo derivado de Mn<sub>12</sub>. Si el ácido de partida betHPF<sub>6</sub> se añade en proporción estequiométrica o con un ligero exceso con respecto al compuesto **1** los cristales tienen forma de

<sup>8</sup>(Carboximetil)trimetilamonio, <sup>+</sup>((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N)CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> (bet)

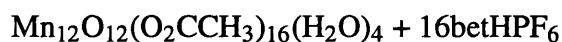
plaquetas muy largas y finas, y se obtienen en un alto rendimiento. Estos cristales, según los datos cristalográficos obtenidos, corresponden al isómero: [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(bet)<sub>16</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>14</sub>·4CH<sub>3</sub>CN·H<sub>2</sub>O, **7a**.

Si el ácido de partida betHPF<sub>6</sub> se añade en gran exceso (habitual en la síntesis de los derivados de Mn<sub>12</sub> conocidos) la cristalización es peor obteniéndose cristales más pequeños y más finos.

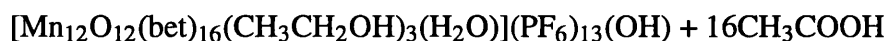
**Método B.** Este método es similar al anterior, pero la reacción de sustitución del acetato por betaína se realiza en acetonitrilo, con lo que, desde el principio la mezcla de reacción está en disolución. Siguiendo este método, y utilizando un exceso del ácido betHPF<sub>6</sub> frente al compuesto **1** se obtienen cristales con forma de prismas pequeños, de buena calidad para ser resueltos por difracción de rayos-X, aunque en muy bajo rendimiento. Se trata del isómero : [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(bet)<sub>16</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)](PF<sub>6</sub>)<sub>13</sub>(OH)·6CH<sub>3</sub>CN·EtOH·H<sub>2</sub>O, **7b**. Sin embargo, si se utilizan cantidades estequiométricas de ambos compuestos, se obtienen cristales en forma de punta de lanza en gran cantidad pero no de suficiente calidad para ser resuelta su estructura por difracción de rayos-X de monocristal.



↑ A



↓ B



### 2.5.2. Caracterización estructural del isómero 7a

#### Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Se han realizado medidas de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F y <sup>31</sup>P en un espectrómetro de 300 MHz, en una disolución de acetonitrilo saturada de cristales del compuesto 7a previamente secados a vacío. Es necesaria una concentración muy elevada de la muestra debido a la importante componente paramagnética de la molécula, que produce el desplazamiento y ensanchamiento de las bandas del espectro.

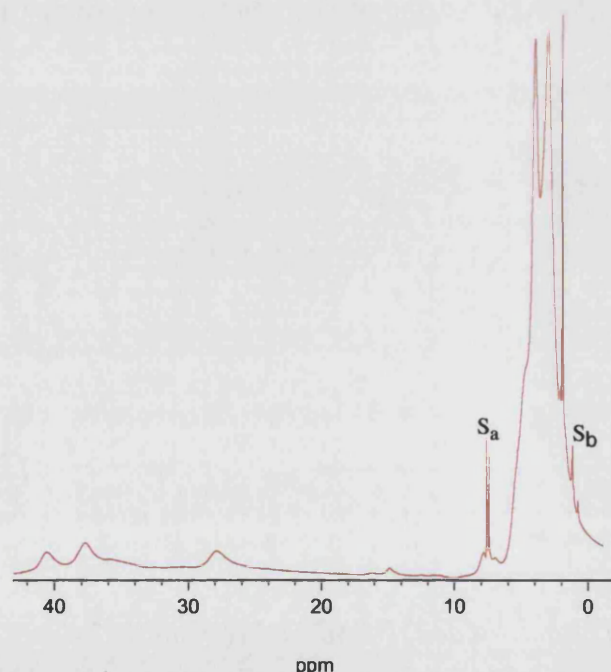


Figura 2.42: Espectro de <sup>1</sup>H RMN del compuesto 7a en CD<sub>3</sub>CN en un espectroscopio de 300 MHz. Por tratarse de protones de los ligandos betaína que coordinan iones Mn paramagnéticos, todas las bandas del espectro aparecen a campos bajos y están poco resueltas. S: Señales de disolvente ocluido (S<sub>a</sub>: Dos multipletes a 7,6 y 7,5 ppm del anillo aromático de benzonitrilo. S<sub>b</sub>: Señal a 1,20 ppm correspondiente al grupo CH<sub>3</sub> de etanol).

En el espectro de <sup>1</sup>H RMN (Figura 2.42) pueden distinguirse entre 42 y 14 ppm cinco picos anchos: 41,6-39,4; 39,0-33,2; 29,4-25,6; 16,9-15,5 y 15,5-14,2 ppm.

Estas señales corresponden al grupo  $CH_2$  de las betaínas que, por la proximidad a un núcleo paramagnético, aparece a campos menores.

A menos de 8 ppm se observan seis picos correspondientes a los grupos  $CH_3$ , uno peor definido y solapado al siguiente entre 6,3-4,6 ppm (hombro), y otros cinco mejor definidos a 4,40 a 3,01, a 2,12, a 2,03 y a 0,80 ppm (además de un pequeño pico solapado con el del acetonitrilo).

En el espectro de  $^{13}C$  (no mostrado) sólo se observa una señal ancha a 66,90 ppm que prácticamente está dividida en dos picos. Esta banda puede atribuirse a los grupos  $CH_2$  (según el valor observado en el espectro del ácido betHPF<sub>6</sub>). Sin embargo, no se consiguen distinguir las bandas del resto de carbonos.

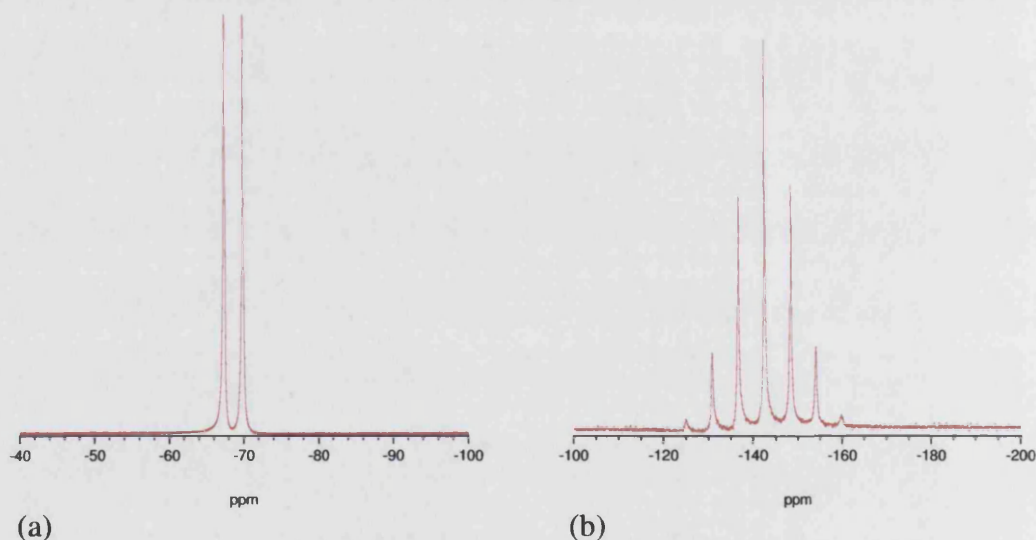


Figura 2.43: (a) Espectro de  $^{19}F$  RMN del compuesto **7a** en  $CD_3CN$  a 282,4 MHz y (b) Espectro de  $^{31}P$  RMN del compuesto **7a** en  $CD_3CN$  a 121,5 MHz

En el espectro de  $^{19}F$  (Figura 2.43(a)) realizado a 282,4 MHz se detecta únicamente la señal correspondiente al anión  $PF_6^-$  a -68,52 ppm, desdoblada en un doblete por el acoplamiento de los  $^{19}F$  con el  $^{31}P$  con una constante de acoplamiento  $J(^{19}F,^{31}P) = 709$  Hz. El espectro de  $^{31}P$  (Figura 2.43(b)) realizado a 121,5 MHz presenta un septuplete a -142.20 ppm debido al acoplamiento con los seis  $^{19}F$  a los que está enlazado, con una  $J(^{31}P,^{19}F) = 709$  Hz. Como puede observarse, las bandas de RMN correspondientes al anión  $PF_6^-$  no se ven ensanchadas ni desplazadas



por la presencia de un núcleo paramagnético ya que no se encuentran directamente coordinados a éste.

### Espectrometría de masas con ionización electrospray

Se realizó una caracterización preliminar del compuesto **7a** utilizando la espectrometría de masas con ionización electrospray (ESI-MS) (Figura 2.44, Tabla 2.7).

En los espectros adquiridos se pueden distinguir los picos correspondientes a fragmentos de carga +5, +4, +3 y +2. Se observan varios picos pseudomoleculares de los fragmentos  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{16}(\text{PF}_6)_{11}]^{2+}$ ,  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{16}(\text{PF}_6)_9]^{4+}$  y  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{16}(\text{PF}_6)_8]^{5+}$  y no se ha identificado ningún pico que corresponda a moléculas con grupos acetato sin sustituir, lo que parece indicar que la sustitución de los acetato puente en el compuesto de partida ha sido completa.

Carga (q)	Fragmento	Calculado (m/q)	Experimental (m/q)
+5	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{16}(\text{PF}_6)_8(+3e^-)$	776,84	776
+5	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{15}(\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2)(\text{PF}_6)_7(+3e^-)$	736,03	736
+5	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{14}(\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2)_2(\text{PF}_6)_6(+3e^-)$	695,22	695
+4	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{16}(\text{PF}_6)_9(+3e^-)$	1007,28	1007
+4	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{15}(\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2)(\text{PF}_6)_8(+3e^-)$	956,28	956
+4	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{14}(\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2)_2(\text{PF}_6)_7(+3e^-)$	905,27	906
+3	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{13}(\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2)(\text{PF}_6)_{12}(+2e^-+2\text{H}^+)$	1390,94	1391
+3	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{12}(\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2)_2(\text{PF}_6)_{11}(+2e^-+2\text{H}^+)$	1322,92	1323
+3	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{11}(\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2)_3(\text{PF}_6)_{10}(+2e^-+2\text{H}^+)$	1254,91	1255
+2	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{16}(\text{PF}_6)_{11}(+3e^-)$	2159,53	2159
+2	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{16}(\text{PF}_6)_{10}(+4e^-)$	2087,05	2086
+2	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{15}(\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2)(\text{PF}_6)_{10}(+3e^-)$	2057,51	2058
+2	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{15}(\text{PF}_6)_{10}(+4e^-)$	2028,51	2077
+2	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{14}(\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2)_2(\text{PF}_6)_9(+3e^-)$	1955,50	1956

Tabla 2.7: Lista de identificación de los picos pseudomoleculares encontrados en los espectros de ESI-MS de la figura 2.44.

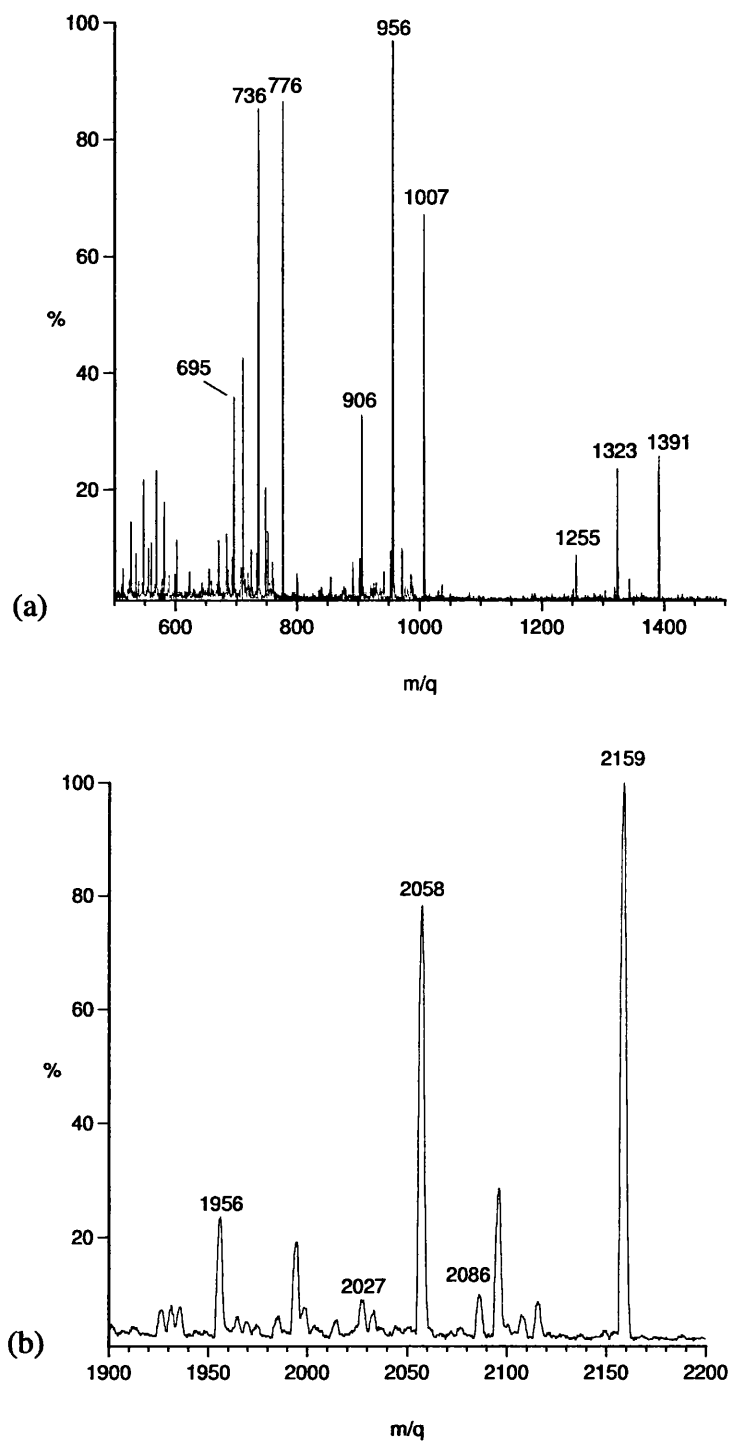


Figura 2.44: Espectro de ESI-MS del derivado de  $Mn_{12}$  7a. Los espectros han sido medidos en modo positivo en acetonitrilo (a) 6 V y (b) 30 V.

La pérdida conjunta de un anión PF<sub>6</sub><sup>-</sup> con un fragmento [·N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> origina familias de picos de la misma carga  $q$  separados por  $\Delta = (M_{\cdot N(CH_3)_3^+} + M_{PF_6^-})/q = 204/q$  ppm. El fragmento [·N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> origina una señal a 59 ppm (teórico: 59,07) que confirma este tipo de fragmentación.

Dentro de la serie de picos de carga +2, también se observan señales que provienen de la pérdida de un anión PF<sub>6</sub><sup>-</sup> acompañada de la reducción por un electrón y picos originados por la pérdida de un ligando betPF<sub>6</sub> completo. Los picos de carga +2 son anchos y de poca intensidad por lo que es difícil determinar su valor exacto.

Todos los fragmentos observados corresponden a especies multirreducidas por un mínimo de dos electrones. Debido a la capacidad electrón-atrayente de la betaína, podemos pensar que el complejo ya durante el proceso de síntesis o cristalización se reduce aceptando uno o dos electrones. Esta hipótesis se verá confirmada con los resultados de cristalografía y las mediadas magnéticas en los siguientes apartados.

## Difracción de rayos-X sobre monocristal

El complejo 7a cristaliza en un sistema monoclinico con un grupo espacial centrosimétrico *P2/c* (Tabla 2.8).

Fórmula empírica	C <sub>96</sub> H <sub>214</sub> F <sub>84</sub> Mn <sub>12</sub> N <sub>20</sub> O <sub>49</sub> P <sub>14</sub>
Peso fórmula	5121.73
Sistema cristalográfico	Monoclinico
Grupo espacial	<i>P2/c</i>
a(Å)	20,7870(4)
b(Å)	18,3190(4)
c(Å)	31,1280(7)
α	90°
β	117,0730(10)°
γ	90°
V(Å <sup>3</sup> )	10554,6(4)
Z	2
ρ <sub>calc</sub> (Mgm <sup>-3</sup> )	1,612
μ(MoKα)(mm <sup>-1</sup> )	0,939
λ(Å)	0,71069
R[I>2σI]	R <sub>1</sub> =0,0853;wR <sub>2</sub> =0,2284
R[todo los lados]	R <sub>1</sub> =0,1304;wR <sub>2</sub> =0,2723

Tabla 2.8: Datos cristalográficos y de refinamiento estructural para el compuesto 7a.

La molécula del nuevo derivado de Mn<sub>12</sub> presenta la estructura común a todos los derivados de esta familia (Figura 2.45). Esta formada por un cubano central [Mn<sub>4</sub>O<sub>4</sub>] rodeado por un anillo no coplanar [Mn<sub>8</sub>O<sub>8</sub>]. Ambas unidades se conectan mediante ocho aniones μ<sub>3</sub>-O<sup>2-</sup> y completan la coordinación con 16 grupos η<sup>2</sup>-μ- carboxilato. En este derivado de Mn<sub>12</sub> las betaínas introducen cada una de ellas una carga positiva debido a su grupo trimetilamonio. Con los 12 grupos oxo y los 16 carboxilato quedan 4 posiciones de coordinación vacantes, que comúnmente ocupan 4 moléculas de agua y que originan diferentes isómeros geométricos dependiendo de si se trata de las posiciones axiales de 2, 3 o 4 iones Mn(III) del

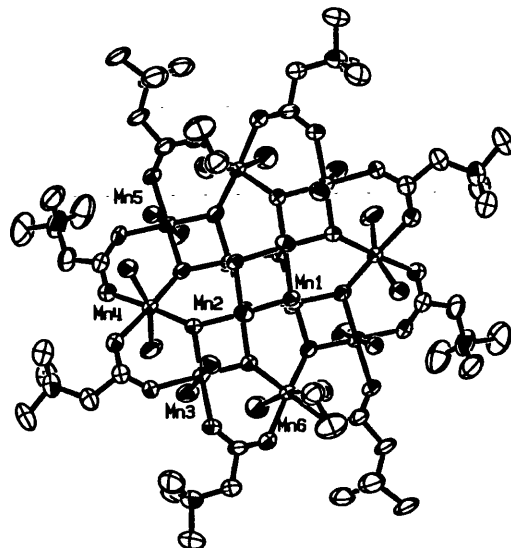


Figura 2.45: Vista a lo largo del eje y (ORTEP, los elipsoides están elegidos al 50 % de probabilidad) del policación de Mn<sub>12</sub> 7a, mostrando la disposición en forma de hélice de los ligandos ecuatoriales (las betaínas axiales y las moléculas de etanol desordenadas se han omitido por claridad).

anillo (Apartado 2.1.3, página 78). Sin embargo, el compuesto 7a tiene una característica peculiar que no había sido observada en ningún derivado de Mn<sub>12</sub> hasta el momento, y es que estas cuatro posiciones de coordinación las completan cuatro moléculas de etanol y no de H<sub>2</sub>O. Además cabe destacar que sólo 2 de los 8 iones Mn del anillo (los Mn6) están coordinados por los ligandos EtOH, es decir, nos encontramos ante el isómero geométrico (0:2:0:2) (Figura 2.46).

Como se observa en la figura 2.47, el ión Mn6 está coordinado axialmente por dos moléculas de etanol. Una de estas moléculas ocupa una posición perfectamente definida con un factor de ocupación 1. Sin embargo, la otra molécula de etanol está cristalográficamente desordenada entre dos posibles posiciones de los carbonos de la molécula con un factor de ocupación 0,5 cada una. Este mismo desorden en el etanol coordinado se ha visto en otros complejos de Mn(III)-base de Schiff. [59] Junto a esta molécula de etanol se encuentra una molécula de agua de cristalización que sólo aparece en el caso en el que el etanol se encuentra en la posición más alejada. La distancia entre el Mn6 y el O1W del agua es de 4,134 Å con lo que no existe ninguna posible coordinación. Tampoco se han encontrado puentes de

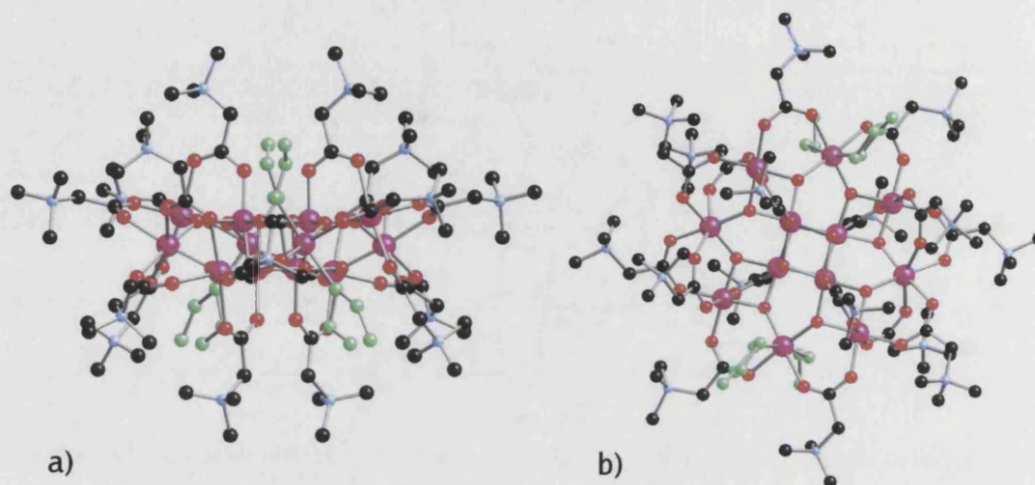


Figura 2.46: Vista del catión  $[Mn_{12}O_{12}(bet)_{16}(CH_3CH_2OH)_4]^{14+}$  a lo largo del eje  $x$  (a) y en el plano  $zx$  (b). Las moléculas de etanol coordinadas (una de las cuales presenta dos posiciones probables), se han coloreado en verde por claridad.

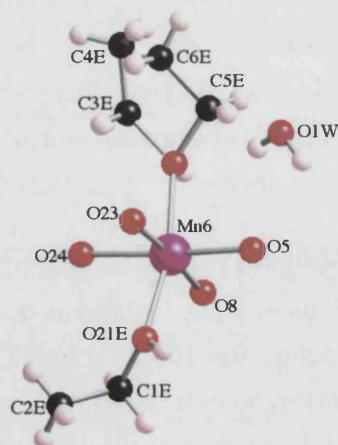


Figura 2.47: Entorno de coordinación del Mn6 en el compuesto **7a** mostrando las dos posiciones equiprobables en que se puede encontrar una de las dos moléculas de etanol coordinadas.

hidrógeno entre la molécula de agua y las de etanol. Los puentes de hidrógeno identificados en la estructura conectan el H del etanol con los oxígenos de carboxilatos puente, y los H del agua a oxígenos de carboxilatos puente y a un grupo oxo (O<sub>2</sub>).<sup>9</sup>

Ni los 2 iones Mn coordinados a las moléculas de EtOH, Mn<sub>6</sub>, ni los dos iones Mn<sub>4</sub> del anillo, presentan la elongación axial característica de los iones Mn(III), siendo todos sus enlaces más largos de lo normal (aprox. 2,1 Å). Además, en la celda unidad sólo encontramos 14 aniones PF<sub>6</sub><sup>-</sup> por catión de Mn<sub>12</sub>. Estos hechos nos hacen pensar en la posibilidad de que el complejo se encuentre reducido.

Con el fin de confirmar esta hipótesis, se realizaron cálculos de suma de enlace de valencia. [51] La suma de enlaces de valencia  $V_i$ , para un catión metálico  $i$ , es un valor empírico del estado de oxidación del catión, que se basa en la distancias de enlace metal-ligando determinadas cristalográficamente y puede estimarse según el sumatorio:

$$V_i = \sum_j s_{ij} \quad (2.8)$$

El cálculo de  $s_{ij}$  para cada enlace metal( $i$ )-ligando( $j$ ) (Mn-O en este caso) se realiza utilizando la ecuación:

$$s_{ij} = \exp\left(\frac{(r_0 - r_{ij})}{B}\right) \quad (2.9)$$

Donde  $r_{ij}$  es la distancia de enlace metal-ligando observada, y  $r_0$  y  $B$  son parámetros determinados empíricamente.

Los valores de  $r_0$  están tabulados para el Mn en sus diferentes estados de oxidación: Mn<sup>2+</sup> = 1,765, Mn<sup>3+</sup> = 1,732 y Mn<sup>4+</sup> = 1,750 siendo  $B = 0,37$  constante. [51]

Se calculan los diferentes valores de  $V_{Mn}$  para cada manganeso suponiendo que se encuentra en los tres estados de oxidación posibles (+2, +3 y +4). Idealmente, para cada uno de los estados de oxidación  $EO$ , se obtendrá  $V_{Mn} = EO$ . En la práctica, el número entero más próximo al  $V_{Mn}$  que más se acerque al valor teórico

<sup>9</sup>Los hidrógenos del agua fueron localizados en posiciones teóricas utilizando el método de Nardelli. [60]

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)
<b>Mn1</b>	4,1066	3,7562	<u>3,9435</u>
<b>Mn2</b>	4,1150	4,7639	<u>3,9516</u>
<b>Mn3</b>	3,2695	<u>2,9905</u>	3,1396
<b>Mn4</b>	<u>2,3139</u>	2,1165	2,2220
<b>Mn5</b>	3,2432	<u>2,9664</u>	3,1143
<b>Mn6</b>	<u>2,3730</u>	2,1705	2,2787

Tabla 2.9: Sumas de enlace de valencia del compuesto **7a**. El valor subrayado es el más próximo a la carga para la cual se ha calculado.

supuesto nos indica el estado de oxidación del Mn. Si el valor de  $V_{Mn}$  es una fracción sencilla como 2,5 o 1,75 puede indicar la existencia de átomos equivalentes con diferente estados de oxidación. Los datos obtenidos aparecen en la tabla 2.9.

Como era de esperar, los iones Mn del cubano central (Mn1 y Mn2) presentan estado de oxidación +4. Sin embargo, en los Mn del anillo se distinguen dos estados de oxidación diferentes. Los iones Mn3 y Mn5 tienen estado de oxidación +3 y los 2 Mn6 y los 2 Mn4 estado de oxidación +2,5 (lo que equivale a decir que hay 2 Mn(II) y 2 Mn(III) que no pueden localizarse con precisión a causa de la existencia de desorden estructural). Por tanto, las distancias de enlace nos confirman que el isómero **7a** es un multication (+14) dirreducido:  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{16}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_4]^{14+}$ .

Estos cationes se disponen en capas alternadas en el plano  $zx$ . Todos están orientados en la misma dirección a lo largo del eje  $y$ , (lo que permite un alineamiento de los espines de las moléculas cuando se aplica con un campo magnético) aunque los de un plano aparecen girados  $180^\circ$  respecto a los del siguiente, relacionados por un centro de inversión (Figura 2.48). Ocupando los espacios intermoleculares vacíos hay 14 aniones  $\text{PF}_6^-$ , 4 moléculas de acetonitrilo y una de agua por cada catión de  $\text{Mn}_{12}$ .<sup>10</sup> Finalmente, podemos formular la nueva sal de Mn como:  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{16}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_4](\text{PF}_6)_{14}\cdot 4\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>10</sup>En la estructura se han encontrado nueve aniones hexafluorofosfato diferentes, cuatro de los cuales tienen un factor de ocupación de 0,5 (tres de ellos en posición especial y uno en posición general); también se han encontrado 4 moléculas de acetonitrilo y una molécula de agua todas con factor de ocupación 0,5, con lo que debido a la simetría local del complejo ( $C_2$ ) resulta en 14 aniones  $\text{PF}_6^-$ , 4 moléculas de acetonitrilo y 1 de agua por complejo.



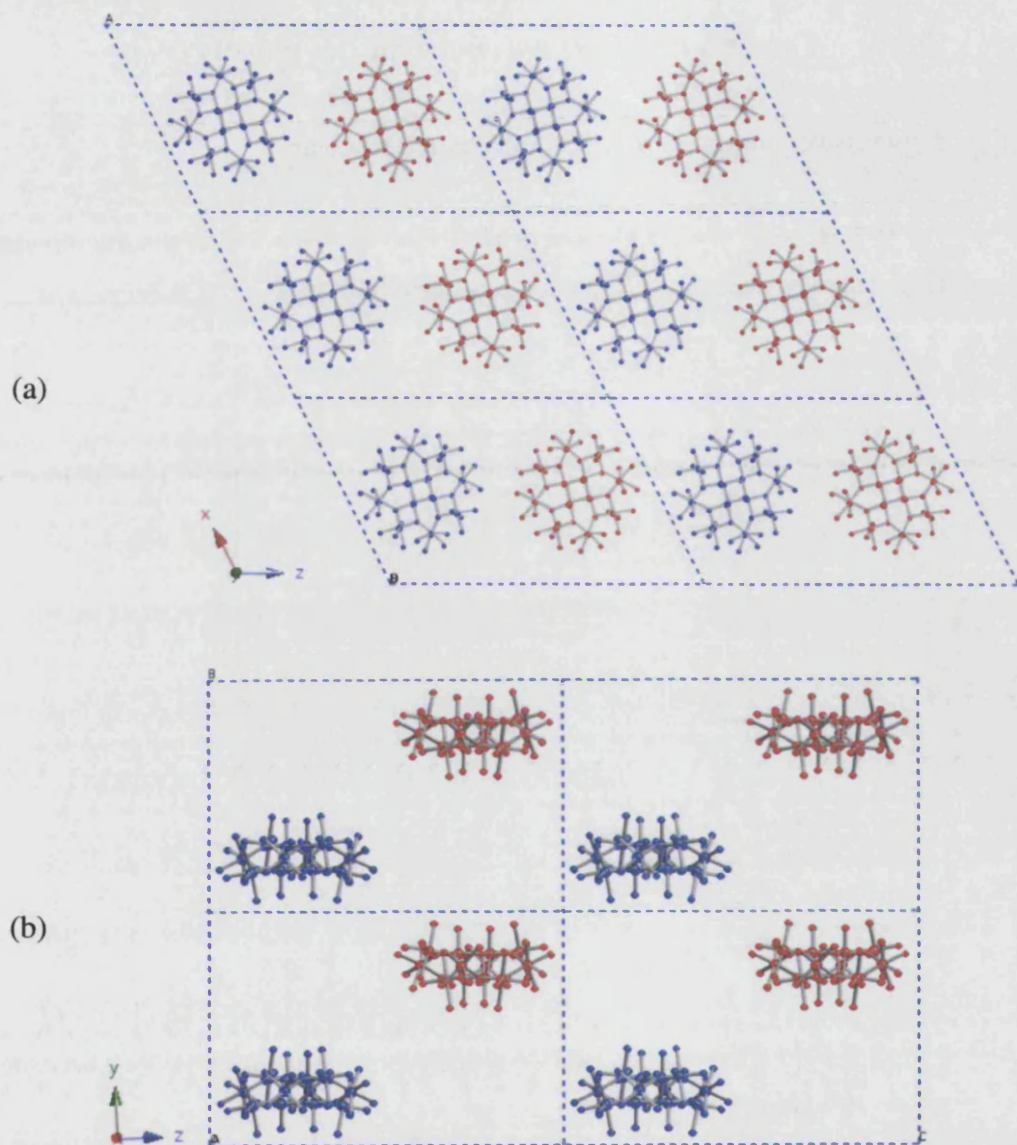


Figura 2.48: *Empaquetamiento cristalino del compuesto 7a; los aniones  $PF_6^-$ , las moléculas de solvatación y los carbonos de los carboxilatos y de las moléculas de etanol coordinadas se han omitido por claridad. Todas las moléculas representadas son equivalentes. Las moléculas coloreadas en azul se relacionan por un centro de simetría con las coloreadas en rojo. (a) Vista del plano  $xz$  y (b) Vista a lo largo del eje  $x$  en la que se aprecia como las moléculas se orientan todas en la misma dirección a lo largo del eje  $y$  (que coincide con el eje axial de la molécula de  $Mn_{12}$ ).*

### 2.5.3. Caracterización estructural del isómero 7b

#### Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Se han realizado estudios de RMN  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$  y  $^{19}F$  de disolución saturada de cristales del compuesto 7b en acetonitrilo deuterado.<sup>11</sup>

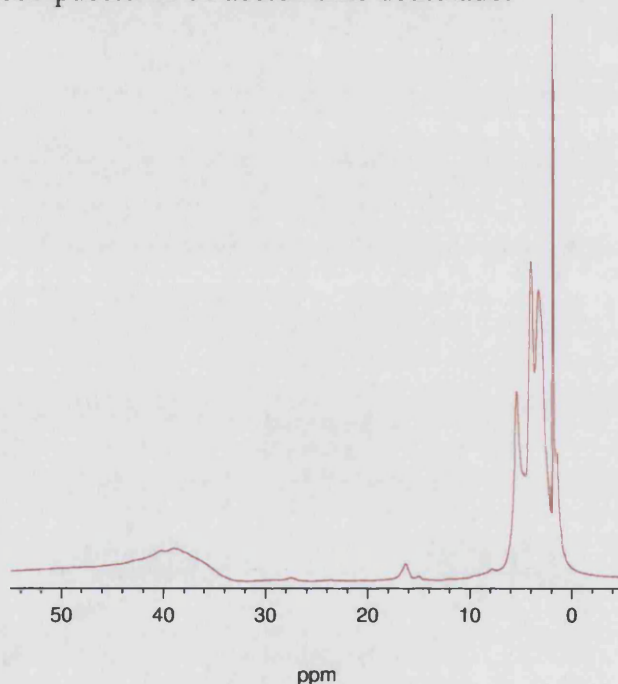


Figura 2.49: Espectro de  $^1H$  RMN del compuesto 7b en  $CD_3CN$  en un espectrómetro de 400 MHz

El espectro de  $^1H$  RMN (Figura 2.49) se ha medido en un espectrómetro de 400 MHz pero la resolución obtenida es peor que en los espectros de protón del isómero 7a. Todos los picos que se detectan corresponden a los protones de las betaínas que actúan de carboxilato puente y no a disolventes. Pueden llegar a distinguirse, una banda ancha de 44 a 33 ppm y otra mucho más débil entre 18 y 14 ppm correspondientes a los grupos  $CH_2$ . Los picos de los  $CH_3$  de la trimetilamina aparecen mejor

<sup>11</sup>Debido a la poca cantidad de cristales que se obtienen en la síntesis del isómero 7b, para realizar las medidas de RMN se utilizaron los cristales en forma de punta de lanza que se obtiene al utilizar el  $betHPF_6$  en cantidad estequiométrica, ya que suponemos que se trata del mismo compuesto aunque su morfología cristalina es diferente, como ocurre en el isómero 7a (Apartado 2.5.1)

resueltos distinguiéndose cuatro señales, a 5,44, a 4,07, a 3,29 y a 1,82 ppm.

El espectro de  $^{13}C$  (Figura 2.50) medido a 75,5 MHz presenta por el contrario una resolución mucho mejor que el del isómero 7a y pueden distinguirse tres señales, a 208 ppm correspondiente al C del carboxilato, a 67,90 ppm del  $CH_2$  y la última a 30,89 ppm de los  $CH_3$ .

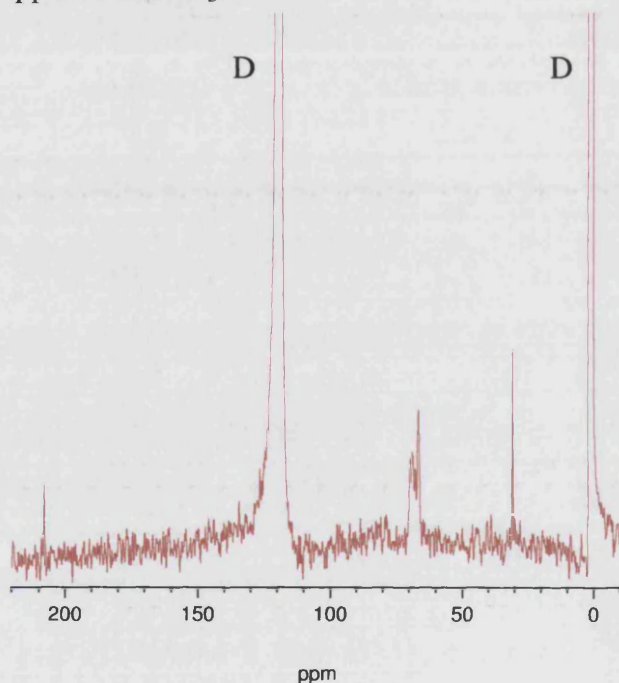


Figura 2.50: Espectro de  $^{13}C$  RMN del compuesto 7 en  $CD_3CN$  en un espectrómetro de 75,5 MHz. Las señales marcadas con una D corresponden al disolvente (119,62 el grupo CN y 1,24 el  $CH_3$ ).

En los espectros de  $^{19}F$  (282,4 MHz) y  $^{31}P$  (121,5 MHz) se detecta, como en el caso del compuesto 7a, únicamente la señal del anión  $PF_6^-$  y se observa el acoplamiento entre ambos elementos; en el espectro de  $^{19}F$  aparece un doblete a 68,45 ppm con  $J(^{19}F, ^{31}P) = 709$  Hz y en el de  $^{31}P$  un septuplete a -142,38 ppm con  $J(^{31}P, ^{19}F) = 709$  Hz.

### Difracción de rayos-X sobre monocristal

El complejo **7b** cristaliza en un sistema tetragonal con un grupo espacial no centrosimétrico  $P\bar{4}$  (Tabla 2.10).

Fórmula empírica	C <sub>200</sub> H <sub>446</sub> F <sub>156</sub> Mn <sub>24</sub> N <sub>44</sub> O <sub>102</sub> P <sub>26</sub>
Peso fórmula	10187,79
Sistema cristalográfico	Tetragonal
Grupo espacial	$P\bar{4}$
a(Å)	23,4750(3)
b(Å)	23,4750(3)
c(Å)	18,5930(2)
$\alpha$	90
$\beta$	90
$\gamma$	90
V(Å <sup>3</sup> )	10246,1(2)
Z	1
$\rho_{calc}$ Mgm <sup>-3</sup>	1,651
$\mu(MoK\alpha)$ (mm <sup>-1</sup> )	0,956
$\lambda$ (Å)	0,71073
R[ $I > 2\sigma I$ ]	R <sub>1</sub> =0,0588, wR <sub>2</sub> =0,1369
R[todos los datos]	R <sub>1</sub> =0,1011, wR <sub>2</sub> =0,1613

Tabla 2.10: Datos cristalográficos y de refinamiento estructural para el compuesto **7b**.

A diferencia de lo que ocurre en el isómero **7a**, en cada celda unidad se distinguen 2 clases de policationes **A** y **B** (Figura 2.51).

Como en el isómero **7a**, ambos complejos, **A** y **B**, mantienen la estructura general de todos los derivados de Mn<sub>12</sub>, pero tanto **A** como **B** son el isómero geométrico (1:1:1:1) (Figura 2.52).

En los cationes de tipo **B** las moléculas que ocupan las posiciones vacantes (Mn5) que definen la geometría del isómero son, como en el compuesto **7a**, cuatro moléculas de etanol.

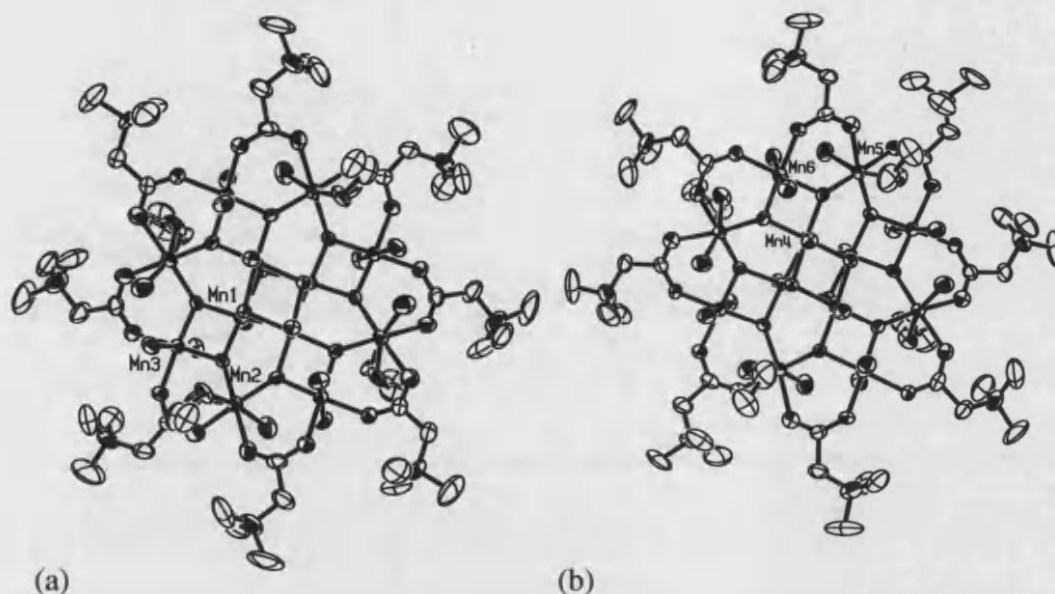


Figura 2.51: Vista a lo largo del eje *z* (ORTEP, los elipsoides están a un nivel de probabilidad del 50%) de los policationes (a) **A** y (b) **B**. Se puede apreciar la organización en forma de hélices en sentidos opuestos, de los ligandos ecuatoriales. Los ligando betaína en posición axial se han eliminado por claridad.

En las moléculas de tipo **A**, en las cuatro posiciones vacantes (Mn2) hay dos moléculas de etanol y dos moléculas de agua<sup>12</sup> desordenadas (con un factor de ocupación de 0,5 para el H<sub>2</sub>O y 0,5 para el EtOH) (Figura 2.53).

También como en el isómero 7a, en ambos tipos de moléculas **A** y **B** la mitad de los iones Mn localizados en el anillo externo presentan una distorsión Jahn-Teller típica de los Mn(III), con el eje de anisotropía prácticamente perpendicular al plano principal de cada molécula. Sin embargo, los otros cuatro Mn del anillo no tienen distorsión axial (Mn2 en **A** y Mn5 en **B**) y presentan unas distancias de enlace Mn-O mayores que las habituales en un Mn(III). Además, para compensar las cargas positivas de cada multicatión en la red cristalina encontramos 26 aniones PF<sub>6</sub><sup>-</sup> por celda unidad. Si el complejo de Mn<sub>12</sub> estuviese formado por 8Mn(III) y

<sup>12</sup>En la estructura cristalográfica no se han encontrado los protones de este oxígeno (O7X). Para poder estimar si se trataba de una molécula de agua o de un grupo hidroxilo se realizaron cálculos de suma de enlace de valencia (Capítulo 1, apartado 1.3.2, pág. 43). Tanto si el Mn2 tiene estado de oxidación (II) como (III), estos cálculos indican que el oxígeno está diprotonado, es decir, se trata de una molécula de agua (Si Mn2 = Mn(II)  $V_{O7X} = 0.34$ , si Mn2 = Mn(III)  $V_{O7X} = 0.31$ ).

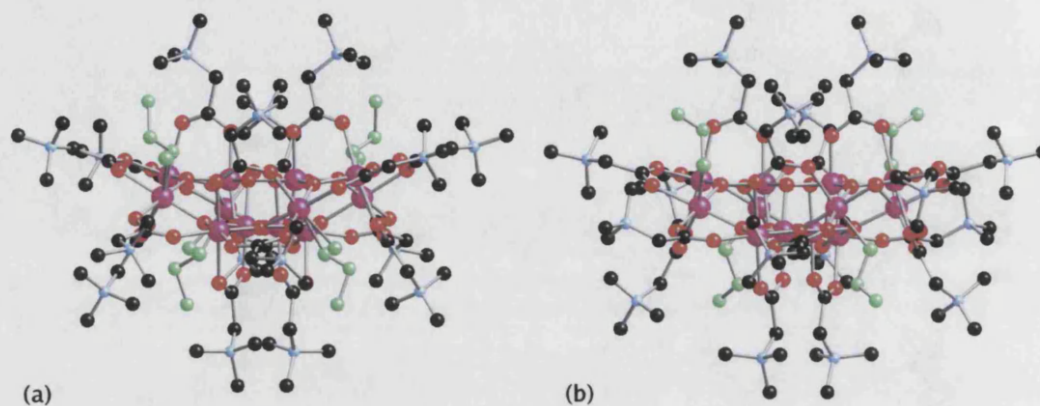


Figura 2.52: Vista de los dos tipos de cationes (a) **A** y (b) **B** en el plano  $zx$ . Las moléculas de etanol y de agua de coordinación (con factor de ocupación 0,5 cada una) en los cationes de tipo **A** y las de etanol en los de tipo **B** se han coloreado en verde por claridad.

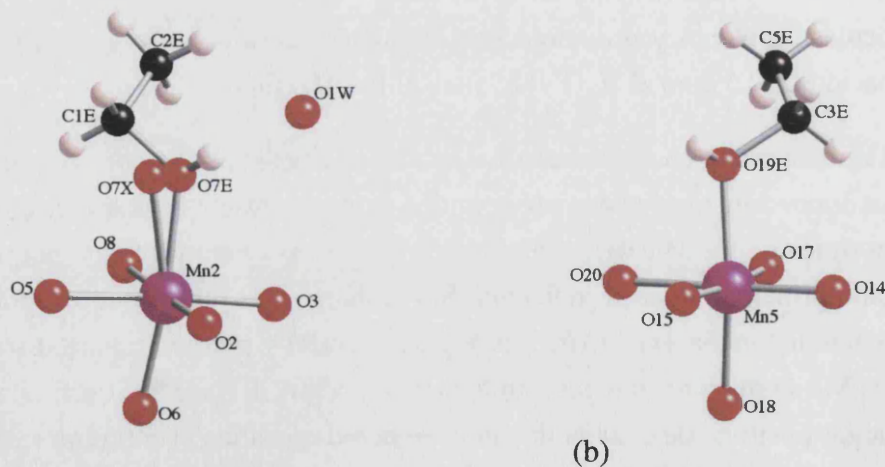


Figura 2.53: (a) Dos posibles entornos de coordinación equiprobables del  $Mn2$  en la molécula de tipo **A** (con una molécula de etanol coordinada por el oxígeno  $O7E$  o de agua coordinada por el oxígeno  $O7X$ ) y la molécula de solvato  $O1W$  a  $4,22 \text{ \AA}$ . (b) Coordinación del  $Mn5$  en la molécula de tipo **B**.

4Mn(IV), tendríamos que encontrar 32 aniones PF<sub>6</sub><sup>-</sup> para compensar las 32 betaínas (de los dos Mn<sub>12</sub> de la celda unidad). Esto nos indica que también posiblemente en este caso los complejos de Mn<sub>12</sub> se encuentran reducidos.

Para comprobarlo se han realizado los cálculos de la suma de enlace de valencia a partir de las distancias de enlace encontradas por difracción de rayos-X de monocristal. Los datos obtenidos para las moléculas tipo **A** y **B** aparecen en las tablas 2.11 y 2.12.

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)
<b>Mn1</b>	4,1225	3,7707	<u>3,9587</u>
<b>Mn2-EtOH</b>	2,3827	2,1794	2,2881
<b>Mn2-H<sub>2</sub>O</b>	<u>2,3900</u>	2,1861	2,2950
<b>Mn3</b>	3,2989	<u>3,0174</u>	3,1679

Tabla 2.11: Suma de enlaces de valencia para las moléculas de tipo **A** en el complejo **7b**.

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)
<b>Mn4</b>	4,1526	3,7983	<u>3,9877</u>
<b>Mn5</b>	<u>2,5830</u>	2,3626	2,4804
<b>Mn6</b>	3,2164	<u>2,9420</u>	3,0886

Tabla 2.12: Suma de enlaces de valencia para las moléculas de tipo **B** en el complejo **7b**.

De los resultados obtenidos se puede deducir que el estado de oxidación de los iones Mn2 en las moléculas de tipo **A** y los Mn5 en las de tipo **B** es de +2,5 (2 Mn(II) y 2 Mn(III)). En el cristal, las dos posiciones Mn(II) de cada Mn<sub>12</sub> están desordenadas, por eso los 4 Mn2 en los cationes tipo **A** o los 4 Mn5 en los cationes tipo **B** aparecen como equivalentes.

Así, se puede formular las moléculas **A** y **B** como dos especies dirreducidas [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(bet)<sub>16</sub>(EtOH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>14+</sup> y [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(bet)<sub>16</sub>(EtOH)<sub>4</sub>]<sup>14+</sup> respectivamente. Ambos policationes aparecen en la misma cantidad en la red cristalina y presentan orientaciones opuestas de las moléculas de betaína que las rodean for-

mando como dos hélices que giran en sentidos diferentes (Figura 2.51). En el empaquetamiento se observan capas alternadas de moléculas **A** o **B** en el plano *xy*. Como en el caso del isómero **7a** cabe destacar que todas las moléculas están orientadas en la misma dirección, facilitando la magnetización de la muestra, en esta ocasión a lo largo del eje *z* (Figura 2.54). Los aniones hexafluorofosfato y las moléculas de disolvente (acetonitrilo y etanol) están rellenoando los espacios intermoleculares junto con moléculas de agua que probablemente se enlazan por puentes de hidrógeno a las moléculas de tipo **A**.<sup>13</sup> Para la compensación de carga es necesario que exista un anión más por multicatión; posiblemente, algunas de las moléculas caracterizadas como aguas de solvatación (de las que no se han podido localizar los átomos de H coordinados) son realmente aniones hidroxilo (o fluoruro).

Así, como fórmula global del compuesto tendremos:



---

<sup>13</sup>En la estructura se han encontrado ocho aniones hexafluorofosfato diferentes, cinco de los cuales tienen un factor de ocupación de 1 y tres de 0,5; también se ha encontrado una molécula de etanol con factor de ocupación 0,5 y tres moléculas de acetonitrilo y una posible molécula de agua todos con factor de ocupación 1. Debido a la simetría local del complejo (4) esto se traduce en 13 aniones PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, una molécula de etanol, 6 de acetonitrilo y 2 de agua por catión (alguna de las cuales podría ser un grupo OH<sup>-</sup> o un F<sup>-</sup>).



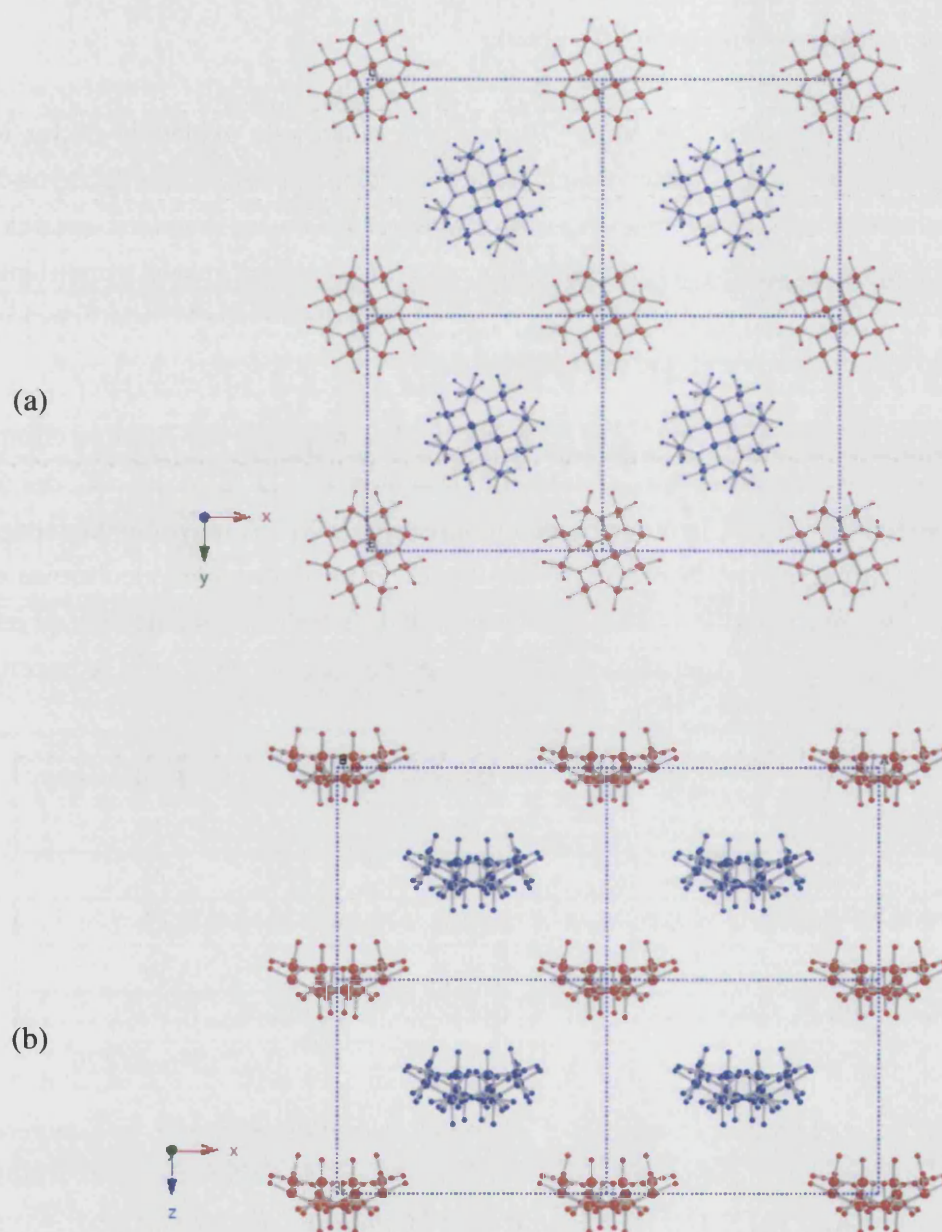


Figura 2.54: Vistas del empaquetamiento de los policationes **A** y **B** (a) plano xy y (b) plano zx. Las moléculas de tipo **A** están coloreadas en azul, y las **B** en rojo. Los aniones  $PF_6^-$ , las moléculas de solvato y los carbonos de las betaínas y de los etanoles coordinados se han omitido por claridad.

### Voltamperometría diferencial pulsada

El nuevo policatión de Mn<sub>12</sub>, 7b, presenta estados de oxidación de los iones manganeso inusuales, como hemos podido apreciar por difracción de rayos-X de monocristal. La fuerte capacidad electrón-atrayente de los ligandos betaína que completan el esqueleto del complejo incorporando dieciséis grupos trimetilamonio a distancia muy corta del cluster Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub> es la responsable de la estabilización del estado dirreducido en el que se encuentra.

El clorohidrato de betaína tiene un  $pK_a = 1,8$  muy bajo por ejemplo comparado con el ácido acético ( $pK_a = 4,76$ ). Cuanto menor es el valor del  $pK_a$  del ácido conjugado del carboxilato puente de un derivado de Mn<sub>12</sub>, mayor es la capacidad electrón-atrayente del carboxilato, disminuyendo así la densidad electrónica en el cluster de [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>]<sup>16+</sup> y haciéndose más fácil de reducir (potenciales de reducción más positivos). Además, los siguientes potenciales de reducción se hacen más accesibles (Tabla 2.13). [29]a, [32], [47]a

R	pK <sub>a</sub>	E <sub>(1/2)</sub> (1 <sup>a</sup> Reducción)	E <sub>(1/2)</sub> (2 <sup>a</sup> Reducción)
CH <sub>3</sub>	4,76	0,18	-0,06
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>a</sup>	4,2	0,12	-0,23
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>a</sup>	3,44	0,49	0,23
CH <sub>2</sub> Cl	2,86	0,60	0,30
2-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2,17	0,47	0,19
CHCl <sub>2</sub>	1,29	0,91	0,61 (3 <sup>a</sup> red.0,29)

Tabla 2.13: Tabla de potenciales de reducción obtenidos por voltamperometría diferencial pulsada vs ferricinio/ferroceno, de diferentes derivados de Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> en acetonitrilo. <sup>a</sup> Medidas en diclorometano.

Se estudiaron los potenciales de reducción del nuevo compuesto por voltamperometría diferencial pulsada (VDP), ya que este método es más sensible que la voltamperometría cíclica normal, y nos permitió detectar los picos que con este otro método eran casi inapreciables. La voltamperometría diferencial presenta un primer y segundo pico de reducción a +0,49 y +0,21 V respectivamente (vs ferricinio/ferroceno). Pueden apreciarse dos picos más que deben corresponder a la tercera y cuarta reducción a -0,72 V y a -1,05 V. Así, según los datos obtenidos,

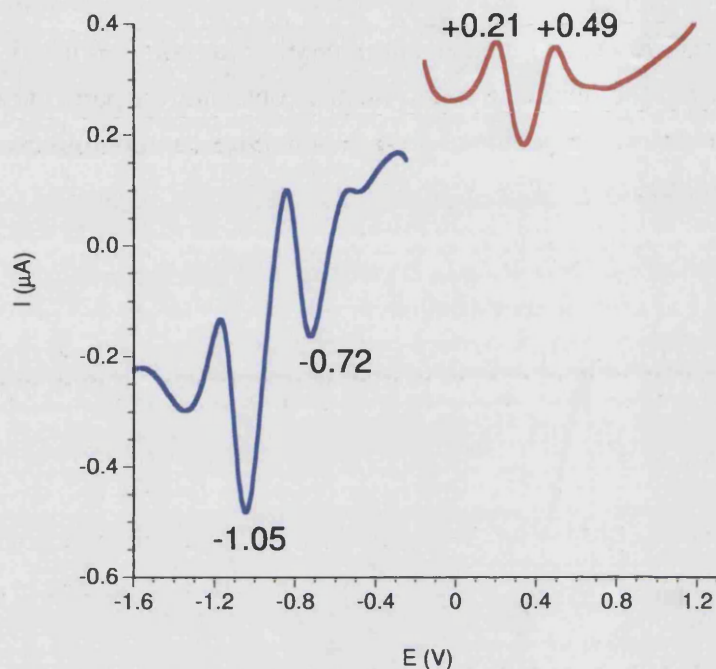


Figura 2.55: Voltamperometría diferencial pulsada de una disolución en acetonitrilo 1mM de compuesto 7b y 0,1M de TBAPF<sub>6</sub> como sal de fondo (valores de potencial vs ferrocinio/ferroceno)

parece ser que la estabilidad de la especie dirreducida es muy elevada (existiendo una diferencia con el siguiente potencial de reducción de casi 1V), lo que explicaría la estabilidad de esta especie en disolución permitiéndole llegar a cristalizar.

#### 2.5.4. Caracterización magnética del isómero 7a

##### Medidas de magnetización en corriente continua

###### *-Medidas de Susceptibilidad Magnética dc en Función de la Temperatura*

Se midió la variación térmica de  $\chi_m T$  aplicando un campo de 1000 G sobre unas pocas agujas del compuesto 7a dispersadas en grasa para evitar su movimiento. El comportamiento observado es similar al del resto de derivados de Mn<sub>12</sub> conocidos

aunque cabe destacar que la señal aumenta desde  $18,3 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 300 K hasta un *plateau* a  $68,0 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  alrededor de 6 K de forma continua, sin que se observe un ligero descenso inicial a altas temperaturas como es usual. Entre 6 y 4,7 K el producto  $\chi_m T$  se mantiene más o menos constante y a partir de esta temperatura empieza a descender debido al desdoblamiento a campo nulo característico en este tipo de moléculas.

El alto valor del producto  $\chi_m T$  a bajas temperaturas sugiere que el valor del espín para el estado fundamental es mayor que 10.

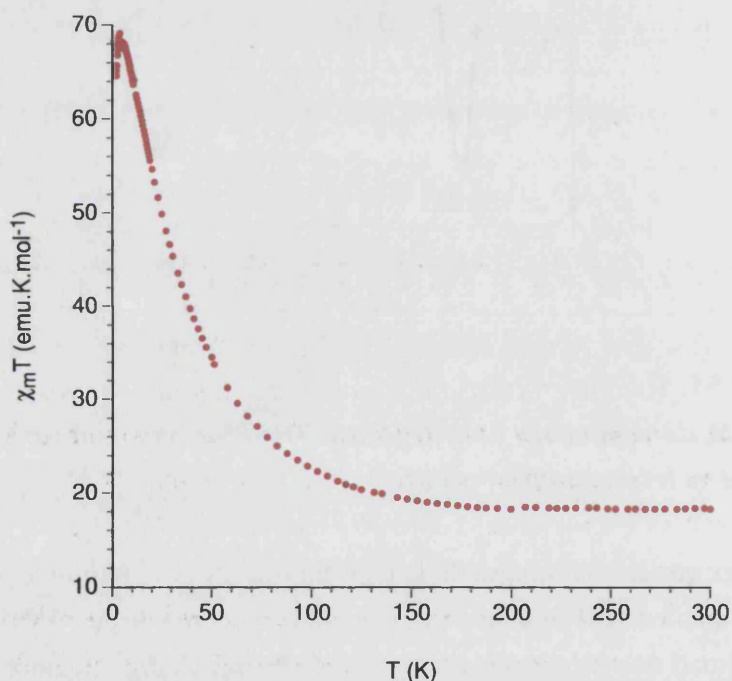


Figura 2.56: Medida dc de la variación con la temperatura del producto  $\chi_m T$  para cristales del compuesto **7a** dispersados en grasa a 1000 G.

#### -Medidas de Magnetización Frente al Campo a Diferentes Temperaturas

Se realizaron también las medidas de magnetización a ocho campos entre 0,1 y 5 T y a siete temperaturas diferentes entre 2 y 5 K para la nueva sal **7a** (Figura 2.68). Para ajustar estas medidas se ha utilizado el mismo Hamiltoniano de espín que para los anteriores derivados catiónicos presentados (Apartado 2.3.3, página 103). Este Hamiltoniano incluye el término Zeeman y los de desdoblamiento a campo nulo axial y de cuarto orden:

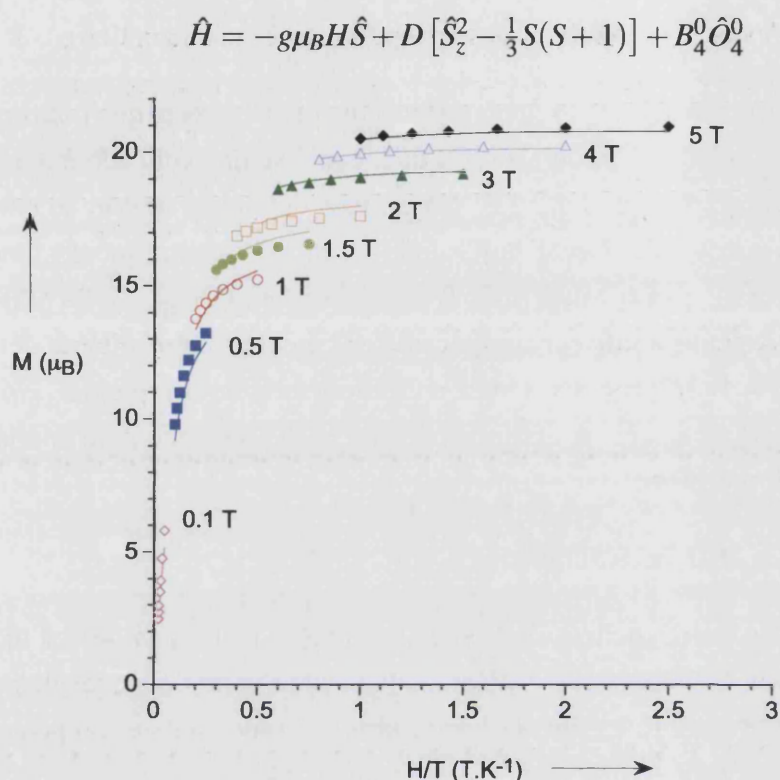


Figura 2.57: Datos de la magnetización reducida  $M(\mu_B)$  frente a  $H/T$  para cristales del compuesto **7a** dispersos en grasa a campos ente 0,1-5 T. Las líneas isocampo son los ajustes por mínimos cuadrados según la ecuación 2.3.

Los valores de los parámetros que mejor reproducen las medidas obtenidas son: un espín fundamental  $S = 11$ , un parámetro de desdoblamiento a campo nulo  $D = -0,22 \text{ cm}^{-1}$  con un  $g = 2,05^{14}$  y un término de cuarto orden  $B_4^0 = 0,41 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . El valor de  $D$  es similar al del otro dianión de Mn<sub>12</sub> dirreducido publicado hasta la fecha  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  ( $D = -0,28 \text{ cm}^{-1}$  o  $D = -0,17 \text{ cm}^{-1}$ , en función de las moléculas solvatadas).<sup>15</sup> [47]b Este valor es inferior al obtenido para los derivados neutros. Esto era previsible puesto que, al existir menor número de iones Mn(III), su contribución a la anisotropía magnética axial del complejo es menor y por tanto ésta disminuye, (ya que los iones Mn(II) con término

<sup>14</sup>En los complejos de Mn<sub>12</sub> un  $g > 2$  carece de sentido físico, aunque la diferencia de 0,05 unidades puede deberse a imprecisiones en la pesada, en el peso molecular o en la señal magnética.

<sup>15</sup>Se han publicado otros dianiones de los que no se ha podido determinar la estructura, ni se ha realizado el cálculo de los parámetros magnéticos.

fundamental A son muy isotrópicos desde el punto de vista magnético).

El valor del espín del estado fundamental cuadra bien con lo que podría esperarse al dirreducir un complejo de Mn<sub>12</sub> ya que, como se ha explicado anteriormente (ver en Introducción, apartado 2.1.3) los espines del anillo de Mn se encuentran orientados ferromagnéticamente por lo que en un Mn<sub>12</sub> dirreducido tendríamos 2Mn(II) con  $S=5/2$  con 6 Mn(III) de  $S = 2$  y por tanto,  $S_{anillo} = 2 \cdot (5/2) + 6 \cdot (2) = 17$ , que al acoplarse antiferromagnéticamente con el espín resultante del cubano central  $S_{cubano} = 4 \cdot (3/2) = 6$  daría lugar a un espín total de complejo  $S_{anillo-S_{cubano}} = 11$ . Esto contrasta con el espín fundamental  $S = 10$  propuesto para en dianión de Mn<sub>12</sub> con dicloroacetato.

#### *-Medidas de Histéresis Magnética*

Las medidas de magnetización frente al campo se realizaron de dos modos diferentes. La primera medida preliminar se hizo sobre varios cristales dispersos en grasa y sin orientar a 2 K, lo que nos llevo a observar una señal de campo coercitivo nulo y que no alcanza la saturación a 5 T (Figura 2.58).

Para confirmar la existencia de ciclo de histéresis propia de los imanes unimoleculares, se realizó la medida de la magnetización frente al campo, entre 1,8 y 0,04 K, sobre un monocristal orientado en la dirección del campo magnético aplicado, utilizando un magnetómetro con micro-squid.<sup>16</sup> Como puede observarse en la figura 2.59 el compuesto 7a presenta histéresis sólo a temperaturas inferiores a 2 K, a diferencia de lo que ocurre en la mayoría de derivados de Mn<sub>12</sub>. Este hecho concuerda con el descenso de la energía de la barrera de activación que ocurre con la reducción del complejo ( $D$  menor  $\rightarrow$  Barrera menor). Como se espera para un imán unimolecular, a temperaturas inferiores a 0,3 K se observa que los ciclos se vuelven prácticamente independientes de la temperatura, manteniendo sin embargo una gran dependencia con la velocidad de barrido<sup>17</sup> (Figura 2.60). A estas temperaturas

<sup>16</sup>Estas medidas fueron realizadas en el Laboratoire Louis Néel-CNRS de Grenoble, por el Dr. Wolfgang Wernsdorfer.

<sup>17</sup>En todos los compuestos que tienen ciclo de histéresis la anchura de éste depende de la velocidad de barrido pero, en el caso de los imanes unimoleculares, la dependencia es mucho mayor. Para un sistema clásico la dependencia desaparece cuando la temperatura tiende a 0; sin embargo, en un sistema cuántico se mantiene incluso a  $T = 0$  K ya que aunque desaparece la relajación activada

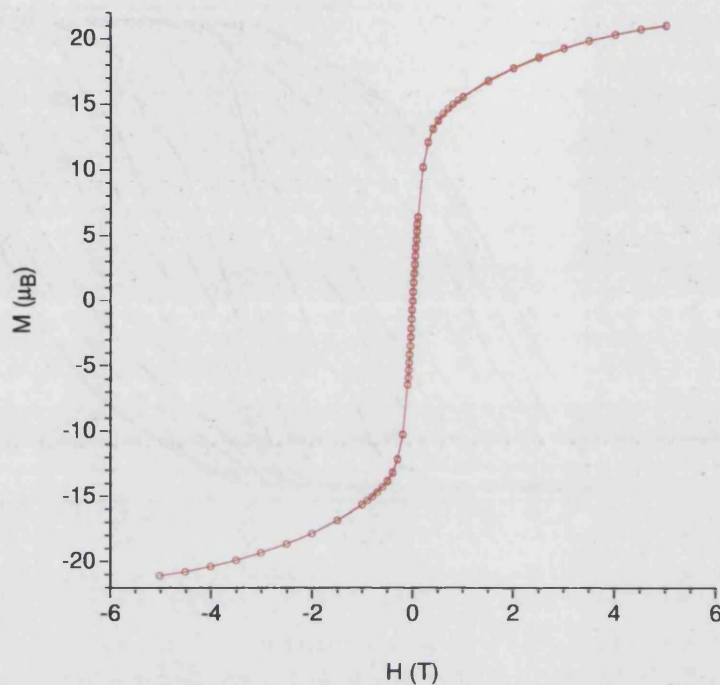


Figura 2.58: Ciclo de magnetización vs campo a 2K medido sobre cristales en grasa del compuesto 7a

la relajación de la magnetización ocurre mediante el efecto túnel cuántico, ya que la reorientación de la magnetización activada térmicamente se hace despreciable.

Es importante remarcar que la señal de la magnetización en los ciclos de histeresis, mantiene su valor de saturación hasta campo cero, lo que indica que existe un estado fundamental de espín bien definido.

Puede observarse también en estos ciclos la presencia de escalones que evidencian los campo magnéticos en los que aumenta la velocidad de relajación de la magnetización gracias a la existencia de túnel cuántico entre dos estados. Los escalones aparecen a valores periódicos del campo externo aplicado, cuando un  $M_s$  de un lado de la barrera de potencial coincide en energía con un nivel  $M'_s$  del otro lado, como ocurre para todos los niveles  $\pm M_s$  a campo nulo (Figura 2.3, página 69).

Sin embargo, no en todo el ciclo se observan los escalones. Podemos dividir cada ciclo en dos partes: una en que la muestra presenta escalones regulares es-  
térmicamente sigue existiendo la relajación a través del efecto túnel cuántico.

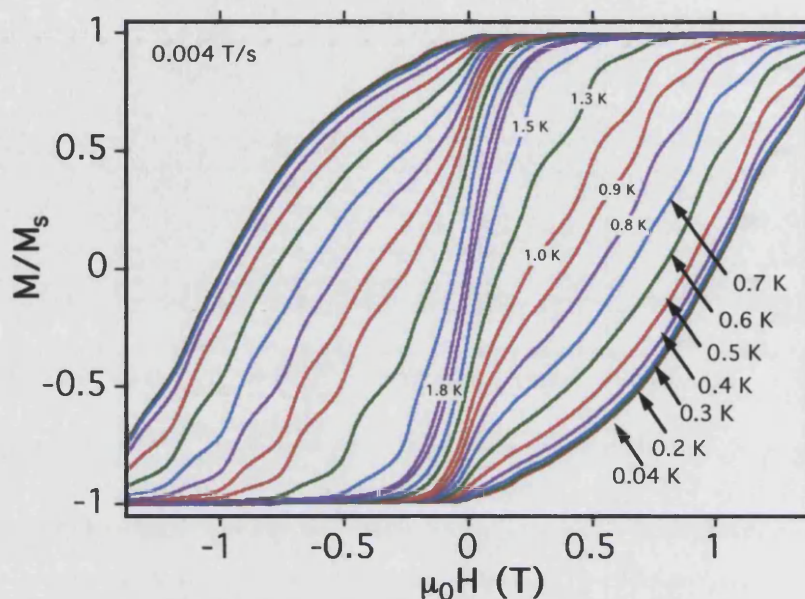


Figura 2.59: Medida del ciclo de histéresis magnética para un monocristal orientado del complejo **7a**, entre 1,5 y -1,5 T entre 0,04 y 1,8 K, con una velocidad de barrido de 0,004 T/s.

paciados alrededor de 0,24 T (parte A) y otra a campos bajos que presenta una pendiente continua (parte B).

Esto se interpreta como una superposición de curvas de histéresis, una con escalones bien definidos y otra de pendiente continua y lisa, que da lugar al ciclo de histéresis “mixto” que observamos (Figura 2.61).

Sólo cuando en un compuesto existe una única barrera de energía potencial, al medir el ciclo de histéresis se observan escalones equiespaciados reflejo del túnel cuántico. Para ello la muestra ha de ser: perfectamente cristalina, no existir desorden estructural y tener todas las moléculas que la componen equivalentes con el mismo entorno y la misma orientación. Cuando una muestra no es cristalina, o existe algún desorden estructural de ligandos o de disolvente o hay desorden magnético, entonces las medidas del ciclo de histéresis originan un ciclo estrecho y liso reflejo de la existencia de una distribución de barreras de potencial.

Las medidas de difracción de rayos-X sobre monocristal indican que sólo existe un tipo de molécula en la estructura cristalina y que el desorden estructural existen-



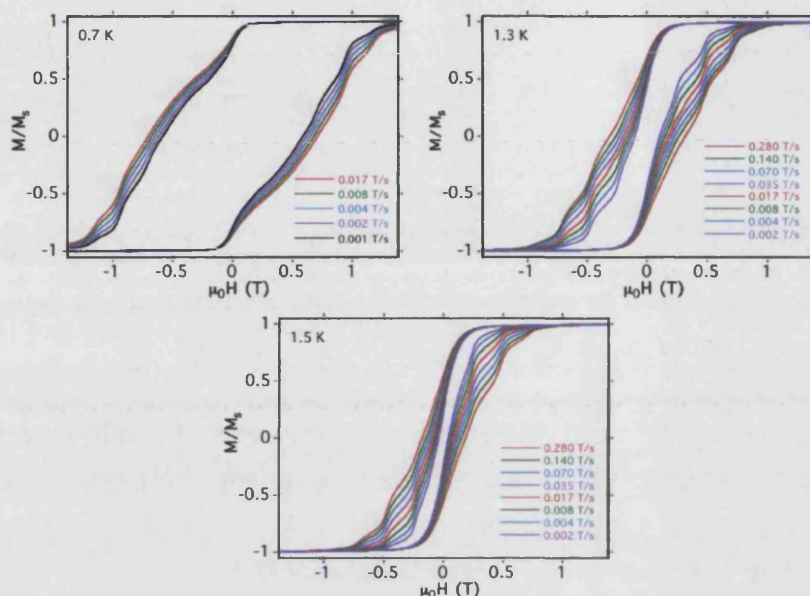


Figura 2.60: Dependencia del ciclo de histéresis del compuesto **7a** con la velocidad de barrido a 0,7, 1,3 y 1,5 K.

te es pequeño. Esto apunta a una posible pérdida parcial de disolvente del cristal al sacarlo de la disolución, que puede generar un entorno algo diferente para algunas de las moléculas.<sup>18</sup> Esta fracción del cristal tendrá una distribución de los entornos que origina una distribución de los valores de  $D$ , y por tanto, una distribución de las posiciones de los escalones, que dependen principalmente del valor de este parámetro. Como resultado, los escalones que se observan son anchos o llegan a desaparecer si el ensanchamiento es suficiente. Las moléculas que mantienen su entorno inalterado serán las que dan lugar a un ciclo de histéresis bien definido.

<sup>18</sup>En todos los imanes unimoleculares conocidos, la existencia de una distribución de “defectos” en el cristal llevan a una distribución de barreras de potencial y de tiempos de relajación. Los “defectos” pueden deberse simplemente a desolvatación de la muestra, o a desorden estructural de los ligandos coordinados o del disolvente, o puede ser simplemente un problema intrínseco del cristal. En el caso del compuesto **7a**, el desorden estructural existente a la temperatura a la que se ha resuelto la estructura es pequeño, y será menor a las bajas temperaturas a las que se realizan las medidas magnéticas. Además, las moléculas de acetonitrilo que actúan como solvato pueden perderse con facilidad. Esto, junto con los resultados observados en las medidas *ac* (mostradas más adelante), nos llevan a pensar en que es una pérdida parcial de disolvente el origen de los “defectos”, y no el desorden estructural.

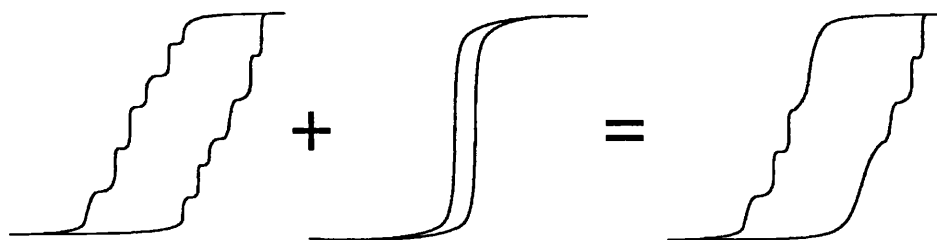


Figura 2.61: Esquema de la superposición de dos tipos de ciclos de histéresis, uno ancho y con escalones bien definidos y otro estrecho y liso que da lugar a un ciclo de histéresis mezcla de ambos (ciclo "mixto").

Los escalones del ciclo de histéresis del compuesto **7a** están espaciados regularmente. La diferencia entre dos escalones continuos ( $\Delta H$ ), que se determina de forma más exacta a partir de la derivada del ciclo de histéresis, es proporcional al parámetro de distorsión axial  $D$  según la ecuación 2.10:

$$\Delta H = \frac{|D|}{g\mu_B} \quad (2.10)$$

El espaciado medio entre escalones estimado para el complejo **7a** es de  $\Delta H = 0,24$  T con lo que  $D/g = 0,16$  K  $\equiv 0,11$  cm<sup>-1</sup> y, suponiendo un valor de  $g = 2,05$ ,<sup>19</sup> se obtiene un parámetro de distorsión axial  $D = 0,33$  K  $\equiv 0,23$  cm<sup>-1</sup> que coincide plenamente con el valor estimado de los ajustes de las curvas isocampo de magnetización.

#### *-Medidas de relajación de la magnetización*

Se midió el tiempo de relajación  $\tau$  de la magnetización a diferentes temperaturas en un monocristal orientado (ver en Parte experimental, apartado 2.7.2, pág. 190). La relajación de un sistema magnético ideal con una única barrera de energía potencial debería seguir un decrecimiento exponencial. Sin embargo, como puede apreciarse en la figura 2.62, éste no es el caso. Esto indica una vez más la existencia de una distribución de barreras de potencial, como habíamos apreciado en la parte *B* de la curva de histéresis.

A partir de los valores de  $\tau$  obtenidos se puede ajustar una ley de Arrhenius

<sup>19</sup>Según los parámetros obtenidos de los ajustes de las curvas isocampo de magnetización.

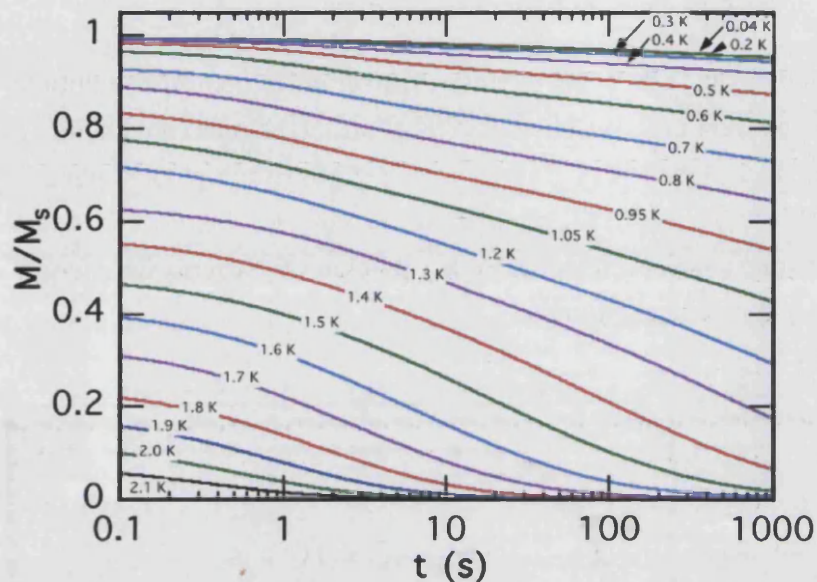


Figura 2.62: Medida de la relajación de la magnetización con el tiempo a campo nulo, para el compuesto **7a**. La está normalizada con respecto a la magnetización de saturación  $M_s$ .

ya que la relajación de la magnetización en un imán unimolecular es un proceso activado térmicamente (Apartado 2.3.3, ecuación 2.6, pág. 107).

Según la ecuación de Arrhenius, en un proceso de relajación que dependa de la superación de una barrera de energía, la representación del  $\ln(1/\tau)$  frente a  $1/T$  define una recta. En la figura 2.63 se observa que, a bajas temperaturas, la velocidad de relajación de la magnetización es independiente de la temperatura ya que esta relajación ocurre fundamentalmente a través de efecto túnel. A temperaturas lo suficientemente altas para que la relajación esté activada térmicamente, se aprecian dos pendientes diferentes que pueden ajustarse a dos rectas. Esto indica la coexistencia de diferentes barreras de la energía de activación:

- De la recta de valores de  $\tau$  a temperaturas más elevadas, obtenemos un valor de la barrera de energía potencial  $U_{eff} = 37$  K y un factor preexponencial  $\tau_0 = 4 \cdot 10^{-11}$  s. Estos parámetros se corresponden con las moléculas que dan lugar a una curva de histéresis con escalones bien definidos, es decir, moléculas

iguales con una sola barrera de potencial.

- Del ajuste de la recta obtenida a temperaturas menores se obtiene una barrera de energía efectiva  $U_{eff} = 19$  K y un factor preexponencial  $\tau_0 = 3 \cdot 10^{-5}$  s. Es decir, una relajación mucho más rápida que corresponde a la parte de las moléculas que han visto alterado su entorno debido a la desolvatación del cristal, y que presentan una distribución de barreras de energía y relajan de forma rápida y continua.

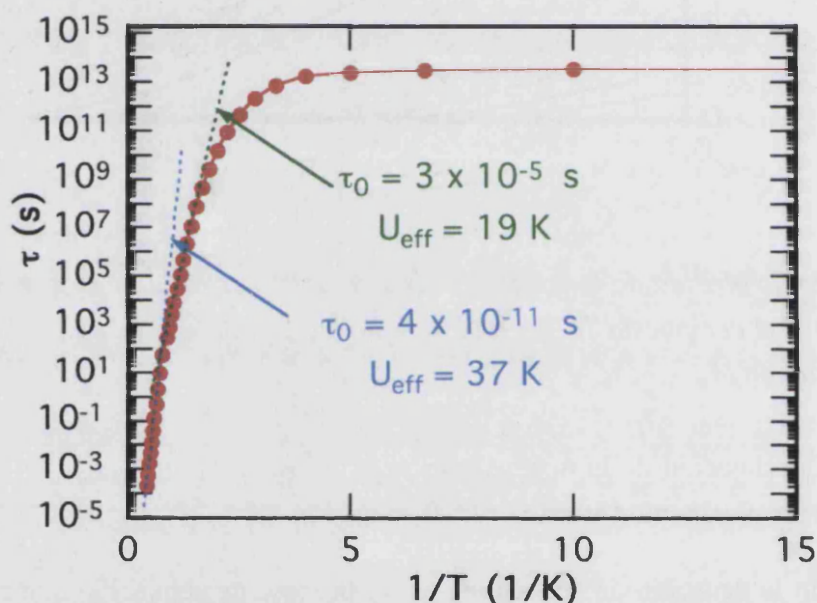


Figura 2.63: Representación del tiempo de relajación  $\tau$  (escala logarítmica) frente a  $1/T$ . Las líneas continuas son los ajustes de las rectas obtenidos aplicando la ecuación de Arrhenius.

En ambos casos el valor de la barrera es menor que en los derivados neutros de Mn<sub>12</sub> y similar al del otro derivado dirreducido conocido.<sup>20</sup> Como se ha explicado anteriormente, esto se puede justificar por haber un menor número de iones Mn(III) en la estructura de los derivados dirreducidos (ya que estos iones presentan una fuerte distorsión axial y contribuyen de forma importante al parámetro de distorsión  $D$  de la molécula, parámetro que determina la altura de la barrera de potencial).

<sup>20</sup>Para el derivado  $(PPh_4)_2[Mn_{12}O_{12}(O_2CCHCl_2)_{16}(H_2O)_4]$  se han estimado unos valores de la barrera de potencial  $U_{eff}$  de 32 K para cristales secos, y de 18,5 y 30,3 K para cristales mojados con diferentes moléculas solvatadas.

### Medidas de magnetización en campo alterno

Se realizaron medidas de la susceptibilidad magnética a campo alterno a diferentes frecuencias sobre unos pocos cristales previamente secados a vacío y metidos en grasa para evitar su movimiento. Como se observa en la figura 2.64, existe señal de susceptibilidad fuera de fase que depende de la frecuencia del campo magnético alterno aplicado, como cabía esperar para un imán unimolecular, sin embargo, no se observan picos bien definidos a cada frecuencia sino señales anchas resultado del solapamiento de dos o más picos. Este resultado era previsible a la vista de la existencia de diferentes barreras de energía potencial en el cristal. Se repitieron las medidas sin secar los cristales a vacío, pero el resultado obtenido fue el mismo, lo que parece indicar que la pérdida de disolvente es casi inmediata.

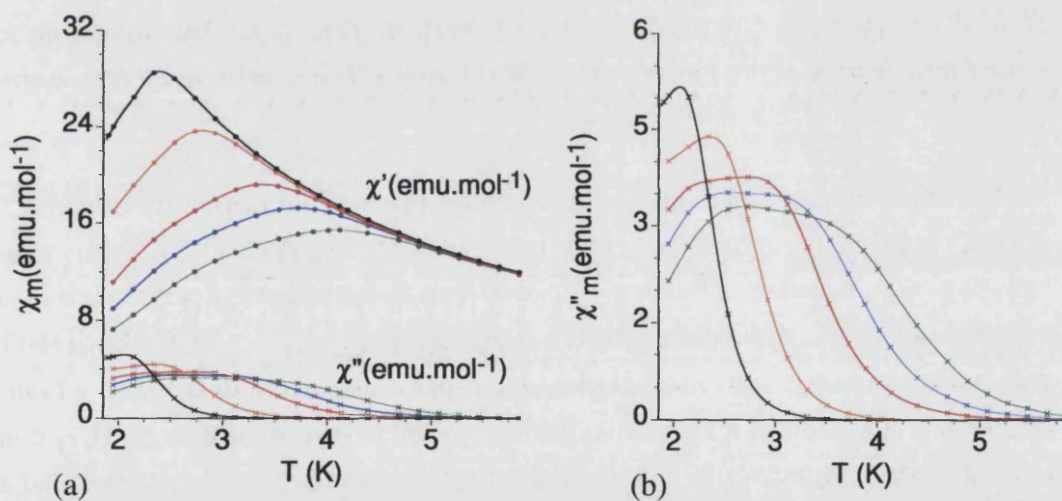


Figura 2.64: Dependencia con la frecuencia de la susceptibilidad magnética ac para el compuesto 7a seco en bomba: (a) Señal en fase y fuera de fase y (b) Ampliación de la señal fuera de fase. Verde 997 Hz, azul 332 Hz, rojo 110 Hz, naranja 10 Hz y negro 1 Hz.

Se realizó una tercera medida, extrayendo los cristales de la disolución y metiéndolos en grasa directamente (completamente mojados). En la figura 2.65 se observa que las señales a cada frecuencia son mucho más estrechas y definen un sólo pico. Así pues, podemos concluir que aunque en el cristal sólo existe un tipo

de moléculas (según los datos cristalográficos) con un solo  $D$ , la pérdida de disolvente origina diferentes entornos y, por tanto, moléculas que relajan a diferentes velocidades (señales *ac* anchas).

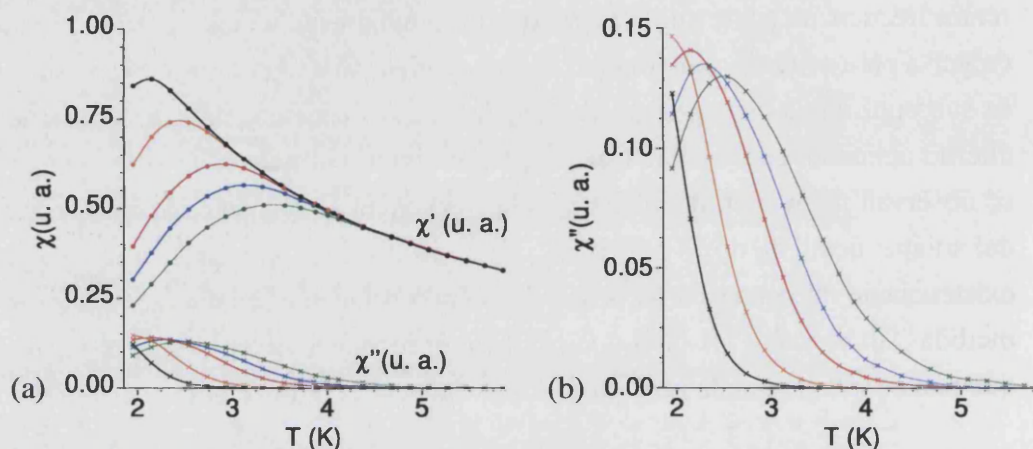


Figura 2.65: Dependencia con la frecuencia de la susceptibilidad magnética *ac* para el compuesto 7a: (a) Señal en fase y fuera de fase y (b) Ampliación de la señal fuera de fase. Verde 997 Hz, azul 332 Hz, rojo 110 Hz, naranja 10 Hz y negro 1 Hz.

Las bajas temperaturas a las que aparecen los picos  $\chi''_m$  en la muestra mojada ( $T < 2,6$  K) están en un rango inferior al de las señales de otros derivados de  $Mn_{12}$  neutros, como el compuesto 2 (entre 3,1 y 5,4 K para frecuencias de 1 a 997 Hz). Esta tendencia se ha observado en la familia del derivado  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCHCl_2)_{16}(H_2O)_4]$  del que se ha conseguido cristalizar tanto la especie neutra como la mono y la dirreducida.<sup>21</sup> Estos datos reflejan una disminución de la barrera de energía  $U_{eff}$  con la reducción del compuesto, ya que la señal *ac*  $\chi''_m$  aparece cuando la velocidad a la que relaja la magnetización de la molécula es similar a la frecuencia del campo alterno aplicado. Por tanto, si aparece a menor temperatura, indica una velocidad de relajación mayor gracias a una barrera de energía de activación menor.

Se ha calculado también la barrera de energía efectiva  $U_{eff}$  de la relajación de la magnetización utilizando los valores de  $\chi''_m$  como fuente de datos cinéticos y ajustándolos a una ley de Arrhenius (Ecuación 2.6). Con este ajuste se obtiene un

<sup>21</sup>Para campos entre 50 y 1000 Hz, la especie neutra presenta picos *ac* entre 6 y 8 K, la monorreducida entre 4 y 6 K, la dirreducida seca entre 2 y 4 K y la dirreducida con diferentes solvatos entre 2 y 3 K o entre 3 y 4 K.

valor de  $U_{eff} = 34,7 \text{ K} \equiv 24,1 \text{ cm}^{-1}$  y un  $\tau_0 = 2,14 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ , que coinciden muy bien con los obtenidos a partir de las medidas de relajación de la magnetización en campo continuo *dc*.

En la figura 2.66 aparece representada la variación con la temperatura del producto  $\chi'_m T$  a bajas temperaturas. A partir del valor de  $\chi'_m T$  del *plateau* que se alcanza a bajas temperaturas podemos estimar el valor del estado de espín fundamental (el único poblado a estas temperaturas) según la ecuación  $\chi_m = [(Ng^2/\mu_B T)S(S+1)]$ . El valor del *plateau* de  $\chi'_m T$  a bajas temperaturas es de  $69,5 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  que muy similar al valor esperado para un  $S = 11$  con un  $g = 2,05$  que sería de  $69,3 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

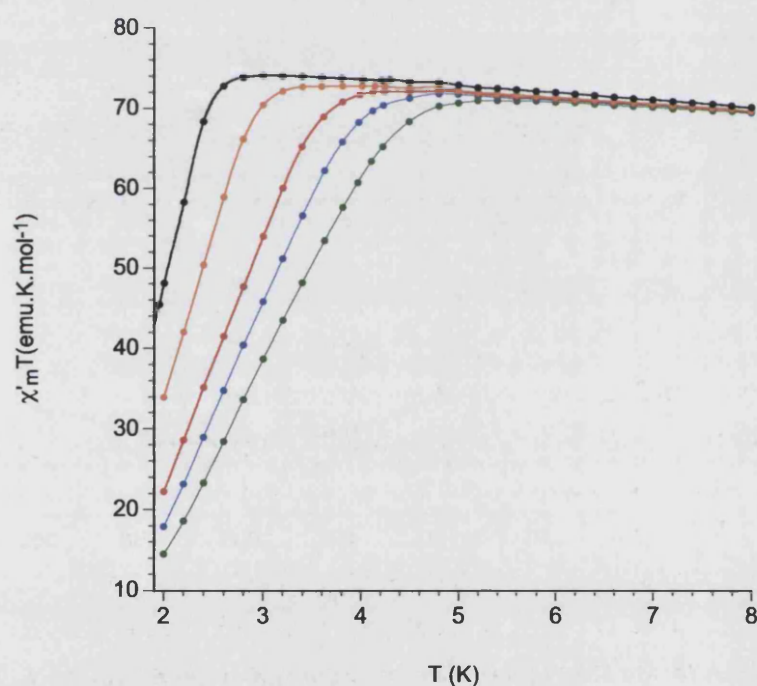


Figura 2.66: Representación de la variación térmica del producto  $\chi'_m T$  a bajas temperaturas medido para algunos cristales del compuesto **7a** secados en la bomba y dispersos en grasa.

### 2.5.5. Caracterización magnética del isómero 7b

#### Medidas de magnetización en corriente continua

##### *-Medidas de Susceptibilidad Magnética dc en Función de la Temperatura*

Se ha estudiado la variación térmica del producto de la susceptibilidad magnética molar con la temperatura sobre varios cristales dispersados en grasa para evitar su movimiento.

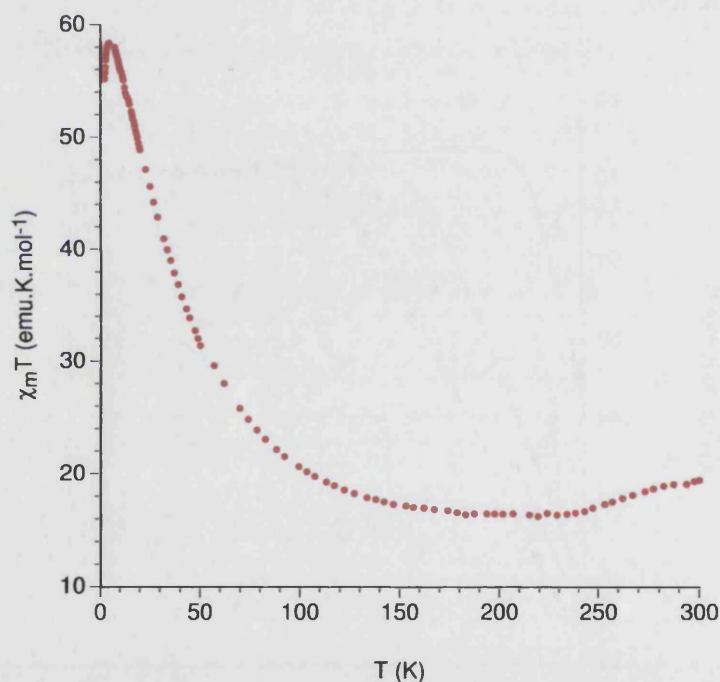


Figura 2.67: Medida dc de la variación con la temperatura del producto  $\chi_m T$  para cristales del compuesto 7b dispersados en grasa a 1000 G.

Como puede observarse en la figura 2.67 el comportamiento es similar al del resto de derivados de Mn<sub>12</sub>. A temperatura ambiente  $\chi_m T$  tiene un valor de 19,5  $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Al ir disminuyendo la temperatura,  $\chi_m T$  desciende ligeramente hasta alcanzar el valor de 16,4  $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 229 K.<sup>22</sup> A continuación, la señal au-

<sup>22</sup>Sin embargo, como se ha comentado, esta ligera disminución no se observa en el isómero 7a.



menta hasta llegar a un *plateau* de unos  $58 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  alrededor de 8 K. Finalmente, a temperaturas inferiores a 4 K, la señal comienza un descenso pronunciado, debido principalmente al desdoblamiento a campo nulo. Como en el isómero 7a el valor elevado de  $\chi_m T$  a bajas temperaturas indica un estado fundamental de espín elevado.

#### -Medidas de Magnetización Frente al Campo a Diferentes Temperaturas

Para conocer el estado de espín fundamental del complejo 7b se realizaron las medidas *dc* de magnetización entre campo 0,1 y 5 T a diferentes temperaturas entre 2 y 5 K, (Figura 2.68). Para ajustar estas medidas se ha utilizado el mismo Hamiltoniano de espín que en los ajustes de los datos de medidas isocampo en los compuestos 2, 3, 4 y 7a (Ecuación 2.3, página 103).

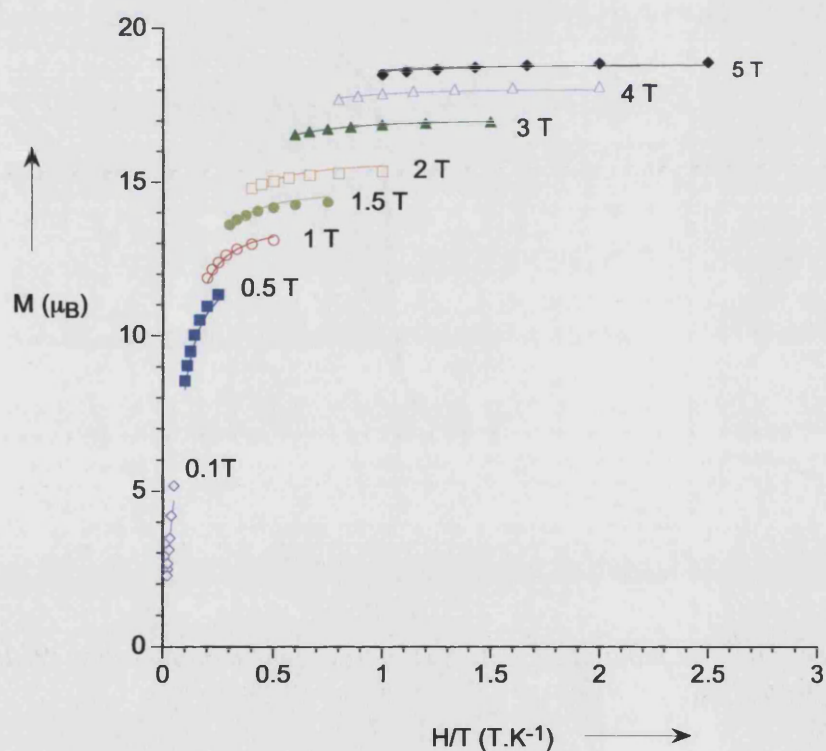


Figura 2.68: Datos de la magnetización reducida  $M(\mu_B)$  frente a  $H/T$  para cristales del compuesto 7b dispersos en grasa a campos entre 0,1-5 T. Las líneas isocampo son los ajustes por mínimos cuadrados según la ecuación 2.3

El mejor ajuste se ha encontrado suponiendo un estado fundamental de espín S

= 11 y un  $g = 1,98^{23}$  con lo que se obtiene un  $D = -0,31 \text{ cm}^{-1}$  y un término de cuarto orden  $B_4^0 = 0,39 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Estos parámetros son similares a los encontrados para el isómero **7a** aunque el valor de  $D$  es mayor, pero todavía inferior al del resto de complejos neutros de  $Mn_{12}$  conocidos.

#### *-Medidas de Histéresis Magnética*

Las primeras medidas de ciclo de histéresis magnético que se realizaron fueron sobre cristales del compuesto en grasa sin orientar, a 2 K entre -5 y 5 T. Como puede verse en la figura 2.69, al igual que pasaba en el isómero **7a**, el campo coercitivo es prácticamente nulo y no se alcanza la saturación de la señal.

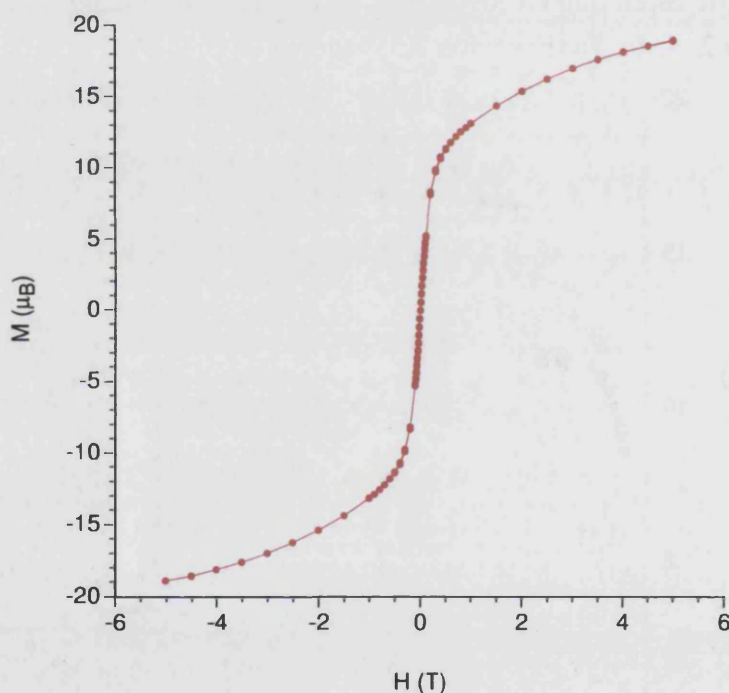


Figura 2.69: Ciclo de magnetización vs campo a 2 K medido sobre cristales del compuesto **7b** en grasa.

También se han realizado las medidas de magnetización a bajas temperaturas sobre un monocristal del compuesto **7b** (Figura 2.70). El campo aplicado se orientó paralelo al eje de fácil imanación del cristal, determinado experimentalmente. El

<sup>23</sup>Éste es un valor común en los derivados de  $Mn_{12}$ . Si en el ajuste se libera el parámetro  $g$  alcanza valores mayores a 2,1 sin sentido físico.

comportamiento como imán unimolecular queda confirmado al observarse ciclos de histéresis entre 1,8 y 0,04 K que dependen mucho de la temperatura, así como de la velocidad de barrido. Como ocurre en el isómero **7a**, el ciclo de histéresis sólo se puede observar a temperaturas inferiores a 2 K, indicando una rápida relajación y a temperaturas por debajo de 0,3 K los ciclos se vuelven prácticamente independientes de la temperatura, manteniendo sin embargo la dependencia con la velocidad de barrido (la relajación en el estado fundamental a estas temperaturas ocurre sólo gracias al efecto de túnel cuántico).

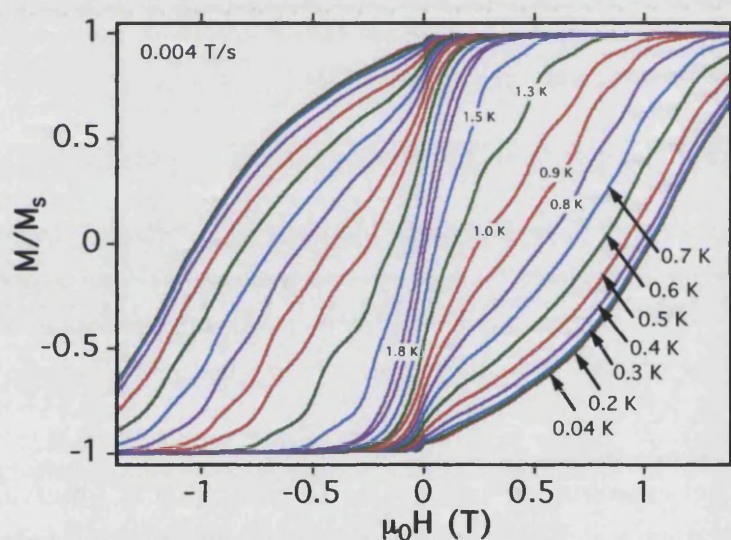


Figura 2.70: Ciclo de histéresis de la magnetización (normalizada respecto al valor de saturación) frente al campo aplicado en la dirección del eje de fácil imanación de un cristal del compuesto **7b**. La velocidad de barrido es de 0,004 T/s.

Como en el isómero **7a**, se observa claramente que la saturación de la magnetización se mantiene al anular el campo, lo que evidencia un estado de espín fundamental bien definido. Además, también se observan dos zonas en cada ciclo, una en que la muestra presenta escalones regulares espaciados alrededor de 0,24 T (parte A) y otra a campos bajos que presenta una pendiente continua (parte B). Por tanto, como en el isómero anterior el ciclo de histéresis a cada temperatura es el resultado de la superposición de dos ciclos muy diferentes, uno escalonado y otro liso. Probablemente, existe también una pérdida parcial del disolvente al manipu-

lar los cristales o al realizar las medidas, lo que afecta a parte de las moléculas en el cristal creando una distribución de barreras de potencial. Sin embargo, en este isómero también cabe la posibilidad de que la coexistencia de dos tipos de cationes en el cristal sea el origen de esta distribución. Podría ser que las moléculas de tipo B, sin desorden en los ligandos, presenten un único  $D$  bien definido, pero las moléculas de tipo A que tienen un pequeño desorden, presenten una distribución de barreras.

De la parte de los ciclos en los que se ven bien definidos los escalones, podemos hacer una estimación del valor del parámetro de desdoblamiento a campo nulo  $D$  ( $|D| = \Delta H/g\mu_B$ ) obteniendo para  $g = 1,98$  un  $D = 0,22 \text{ cm}^{-1}$ , algo menor de lo esperado según los ajustes de las curvas isocampo.

#### *-Medidas de Relajación de la Magnetización*

Con los nuevos cristales preparados se realizaron las medidas de tiempo de relajación de la magnetización en función de la temperatura (Parte experimental, apartado 2.7.2, pág. 190). Al igual que en el isómero 7a, tampoco en esta ocasión se observa una relajación de tipo exponencial, debido a la coexistencia de una distribución de barreras de potencial (Figura 2.71).

Al representar el logaritmo de  $\tau$  frente  $1/T$  (Figura 2.72) se observa, que en el rango de temperaturas en el que la relajación de la magnetización todavía ocurre a través de procesos activados térmicamente, pueden ajustarse dos rectas con dos pendientes (dos barreras de energía de activación) diferentes, igual que en el isómero 7a.

A temperaturas más elevadas, se obtiene una barrera de energía de activación  $U_{eff} = 36 \text{ K}$  con un factor preexponencial  $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-11} \text{ s}$ . Estos valores corresponden a la barrera de potencial de las moléculas de la parte de la muestra que mantiene la cristalinidad y por su homogeneidad sólo tienen un valor de  $D$  y permiten observar escalones en el ciclo de histéresis, reflejo de los procesos de túnel cuántico. A temperaturas menores, se estima una barrera de energía de activación  $U_{eff} = 17 \text{ K}$  con un factor preexponencial  $\tau_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ . Esta barrera tan pequeña indica una relajación muy rápida, como ocurre en la parte del cristal que se ha desolvatado originando una distribución de valores de  $D$  y un ciclo de histéresis liso

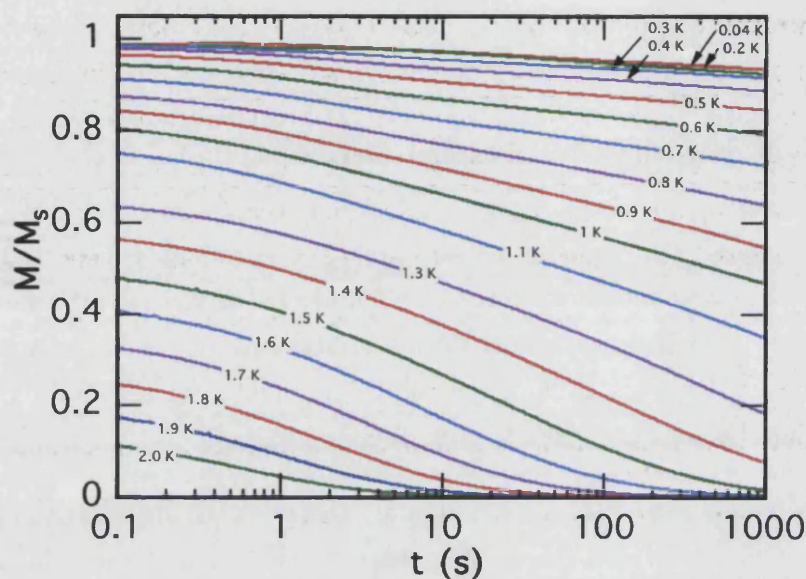


Figura 2.71: Medidas de la relajación de la magnetización con el tiempo a campo nulo, para un cristal del isómero 7b entre 2 y 0,04 K. La magnetización está normalizada con respecto a la magnetización de saturación.

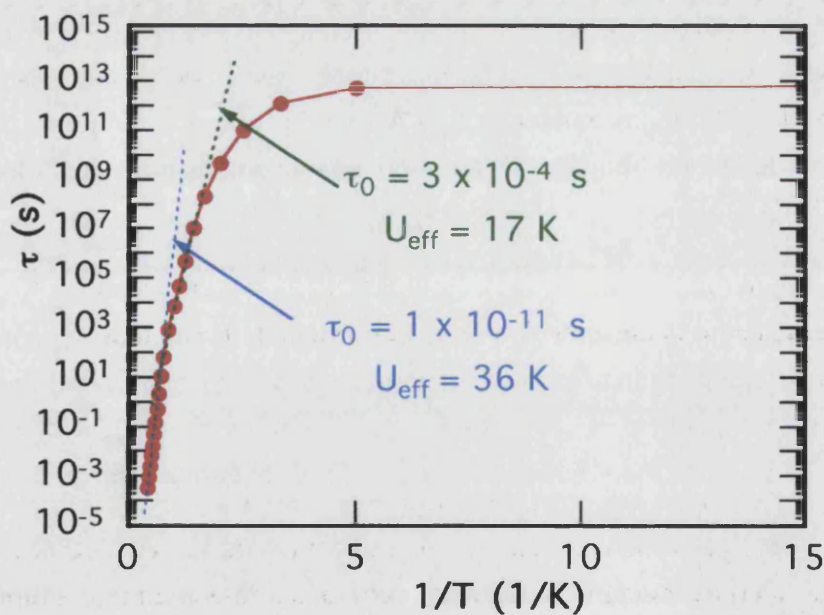


Figura 2.72: Representación del tiempo de relajación para el isómero 7b en escala logarítmica frente a la inversa de la temperatura. Las líneas continuas son los mejores ajustes de las rectas obtenidas al aplicar la ley de Arrhenius.

y más estrecho.

### Medidas de magnetización en campo alterno

Estas medidas se realizaron sobre unos pocos cristales dispersados en grasa (para evitar su movimiento), entre 2-10 K a campo *dc* nulo y aplicando un campo oscilante de 3,95 G. Las medidas de susceptibilidad magnética *ac* son otro modo de estudiar la dinámica de la relajación del momento magnético del compuesto y de calcular el valor del estado de espín fundamental, *S*.

Como puede observarse en la figura 2.73, el comportamiento de la molécula es el de un imán molecular. Las señales fuera de fase dependientes de la frecuencia presentan un solo pico entre 1,9 y 3,2 K.

Cabe remarcar que los picos están algo ensanchados lo que puede explicarse debido a la coexistencia de especies con valores de *D* algo diferentes por un principio de desolvatación del cristal, aunque no tan acusado como en el complejo 7a en el que se detectaban picos mucho más anchos. Esta medida también parece descartar la idea de que las moléculas tipo A sean las que presenten una distribución de valores de *D* y las tipo B un valor único, ya que ambos tipos de moléculas están en la misma proporción en el cristal y deberían apreciarse 2 picos de intensidad similar a cada frecuencia (aunque estuviesen algo solapados).

Al representar la dependencia de la frecuencia de la señal *ac*  $\chi''_m$  con la inversa de la temperatura, según la ley de Arrhenius, se pueden ajustar los valores obtenidos a una recta de pendiente  $U_{eff} = 34$  K y de factor preexponencial  $\tau_0 = 4,7 \cdot 10^{-9}$  s (Figura 2.74). Estos datos coinciden bien con los obtenidos a partir de las medidas *dc* de tiempo de relajación de la magnetización.

De la señal de susceptibilidad magnética *ac* en fase podemos estimar el valor del estado fundamental de espín del compuesto 7b. En la representación de  $\chi'_m T$  vs *T*, a bajas temperaturas, se alcanza un *plateau* de 64-65 emu·K·mol<sup>-1</sup> (Figura 2.75), bastante superior al valor típico encontrado en otros derivados de Mn<sub>12</sub> (45-50 emu·K·mol<sup>-1</sup>). Si a esta temperatura (< 10K) sólo el estado fundamental del complejo está poblado térmicamente, este valor se correspondería con el de un

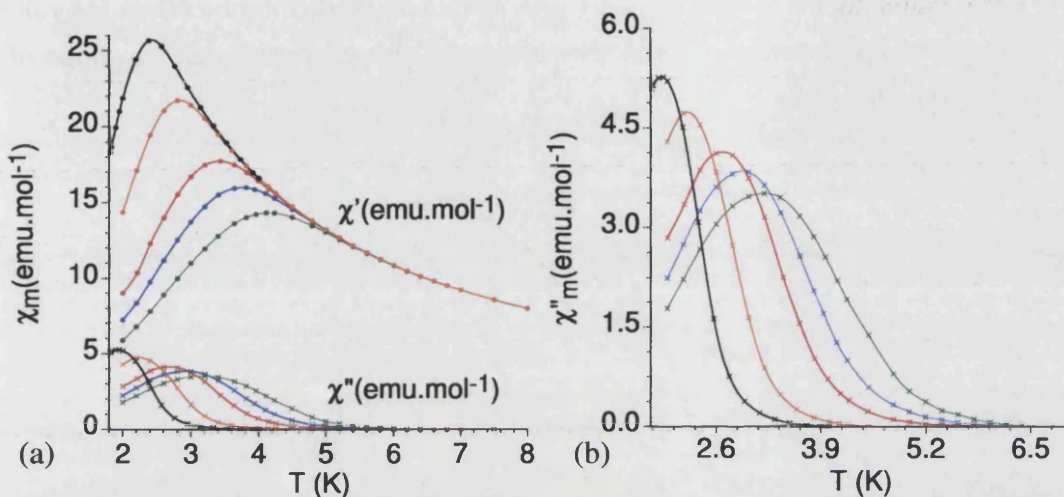


Figura 2.73: Dependencia con la frecuencia de las medidas ac de susceptibilidad magnética el compuesto 7b. (a) Señal en fase y fuera de fase (b) Ampliación de la señal fuera de fase.

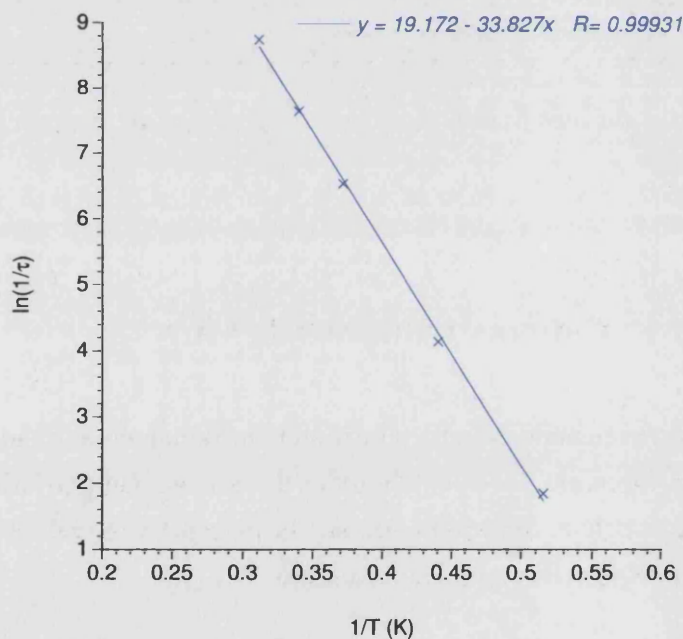


Figura 2.74: Logaritmo neperiano de la velocidad de relajación frente a la inversa de la temperatura para el compuesto 7b. La línea continua es el mejor ajuste de una recta siguiendo la ecuación de Arrhenius (Ecuación 2.6, pág. 107).

espín fundamental  $S = 11$  con un  $g = 1,98$  que coincide muy bien con los valores para ambos parámetros estimados mediante los ajustes de las líneas isocampo  $M$  vs  $H/T$  (página 163).

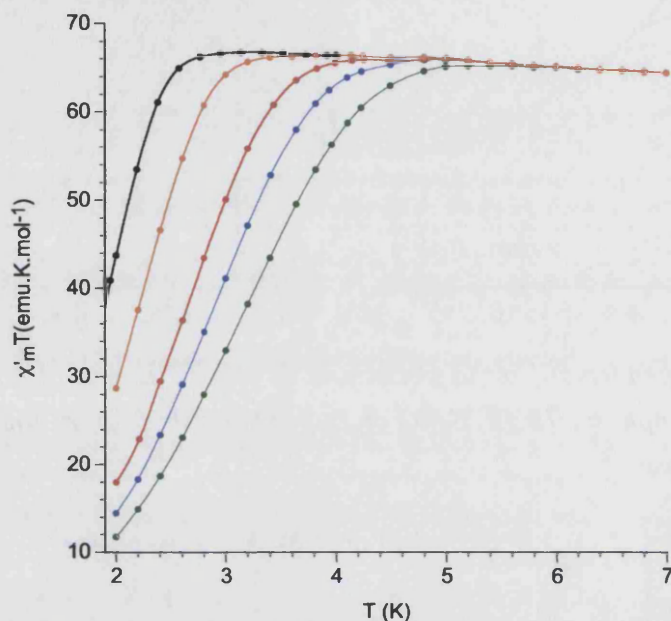


Figura 2.75: Variación térmica del producto de  $\chi'_m T$  ac, del compuesto **7b** a diferentes frecuencias.

### 2.5.6. Sinopsis: Cationes reducidos de $Mn_{12}$

Se ha utilizado el ligando betaína para sintetizar un nuevo derivado multicatiónico de  $Mn_{12}$ . La variación de las condiciones de síntesis han permitido cristalizar dos isómeros geométricos diferentes, siendo la primera vez que se resuelve por difracción de rayos-X la estructura de un catión de  $Mn_{12}$ .

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1H$  y  $^{13}C$  son similares en ambos compuestos y confirman la existencia del ligando betaína como carboxilato puente en las moléculas y no sólo como solvato, ya que se observa el ensanchamiento de las bandas debido a la rápida relajación de los protones inducida por el núcleo magnético próximo. Esto también impide distinguir bien las bandas correspondientes a grupos  $CH_3$  o  $CH_2$  en las diferentes posiciones axiales o ecuatoriales.



Mediante la difracción de rayos-X sobre monocristal se han podido caracterizar estructuralmente ambos isómeros:

- El primero, **7a**, de fórmula  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{16}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_4](\text{PF}_6)_{14}\cdot 4\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$  es el isómero geométrico (0:2:0:2) y cristaliza en el sistema centrosimétrico  $P2/c$ .
- El otro isómero, **7b**, cristaliza en sistema no centrosimétrico  $P\bar{4}$  y presenta dos tipos de moléculas en la misma proporción, las de tipo **A** de fórmula  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{16}(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_{13}(\text{OH})$  y las de tipo **B** de fórmula  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{16}(\text{EtOH})_4](\text{PF}_6)_{13}(\text{OH})$ . Ambas policationes son el isómero geométrico (1:1:1:1) y presentan sentidos opuestos de giro de los grupos trimetilamonio de los ligandos betaína.

En los tres tipos de policationes encontrados cabe destacar la existencia, por primera vez en los derivados de Mn<sub>12</sub>, de moléculas de etanol coordinando a los iones Mn del anillo. El estudio de enlace de valencia basado en las distancias de enlace encontradas, evidencia en los tres casos, que los complejos de Mn<sub>12</sub> están dirreducidos. A nivel molecular los dos electrones adicionales se encuentran localizados en dos de los cuatro iones Mn de tipo II del anillo ( $2\text{Mn}(\text{III}) \rightarrow 2\text{Mn}(\text{II})$ ). A nivel estructural las posiciones reducidas están desordenadas entre estas cuatro posiciones posibles. En ausencia de otro agente reductor durante la síntesis y cristalización de los nuevos derivados, es posible que el agente reductor sea el etanol utilizado en la cristalización. De hecho, es común el uso de óxidos de manganeso como oxidantes de alcoholes. [61]

Hasta la fecha, sólo había sido caracterizado un derivado de Mn<sub>12</sub> dirreducido, el dianión  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ . Sin embargo en esta ocasión, debido a las cargas positivas aportadas al complejo por los ligandos betaína, nos encontramos ante multicationes dirreducidos de carga +14.

Se estudió el comportamiento redox del nuevo derivado **7b** a través de la voltamperometría diferencial pulsada. Se pueden apreciar dos picos correspondientes a una primera y segunda reducción a +0,49 y +0,21 V respectivamente, e incluso la tercera y cuarta reducción a -0,72 y -1,05 V. La existencia de carboxilatos puente

electrón-atrayentes desplaza el primer potencial de reducción a valores más positivos y hace más accesible una segunda reducción. Además, la diferencia de casi 1 V entre el segundo y el tercer potencial de reducción, justifica la estabilidad de la especie dirreducida. Suponemos, debido a la similitud entre los polianiones, que el isómero 7a presentará el mismo comportamiento.

Las medidas magnéticas de ambos isómeros muestran respuestas muy similares. Los nuevos policationes presentan ciclo de histéresis por debajo de 2 K que mantiene la saturación al eliminar el campo externo aplicado, lo que indica un estado de espín fundamental bien definido. Los ciclos dependen de la temperatura y de la velocidad de barrido. Por debajo de 0,3 K se hacen independientes de la temperatura, aunque mantienen la dependencia con la velocidad. Esto se debe a que a temperaturas tan bajas, la relajación de la magnetización sólo ocurre por túnel cuántico, sin existir activación térmica.

En los ciclos pueden apreciarse dos zonas, una en la que aparecen escalones bien definidos y otra lisa. Estos ciclos "mixtos" son el resultado del solapamiento de dos tipos de señales. Parece ser que pérdidas de solvato en los cristales hacen que parte de la muestra vea alterado su entorno de diferente forma, originando así una distribución en los valores de los parámetros de distorsión axial y por tanto de las barreras de potencial, dando lugar a un ciclo de histéresis liso y más estrecho, mientras que la fracción de moléculas del cristal que permanecen inalteradas presentan un ciclo perfectamente escalonado reflejo de la existencia de túnel cuántico en la relajación de la magnetización.

Las medidas de relajación de la magnetización permiten estimar para los dos isómeros dos barreras de energía potencial, una más pequeña de la parte del cristal que se ha desolvatado y relaja rápidamente (originando ciclos de histéresis lisos), y otra del doble de energía de la parte que mantiene la cristalinidad y relaja despacio presentando escalones en el ciclo de histéresis (Tabla 2.14).

También se ha realizado el ajuste de las curvas isocampo de magnetización reducida vs  $H/T$ , para ambos isómeros. Los dos parecen tener como estado de espín fundamental un  $S = 11$ , a diferencia del valor encontrado para el derivado dirreducido de Mn<sub>12</sub> con dicloroacetato, que mantenía un espín  $S = 10$ . Los parámetros encontrados para los mejores ajustes de las curvas isocampo se pre-

Comp.	S	g	D (cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	D (cm <sup>-1</sup> )	B <sub>4</sub> <sup>0</sup> (cm <sup>-1</sup> )
7a	11	2,05	-0,23	-0,22	0,41 · 10 <sup>-4</sup>
7b	11	1,98	-0,22	-0,31	0,39 · 10 <sup>-4</sup>

Comp.	U <sub>eff</sub> (K) <sup>b</sup>	U <sub>eff</sub> (K) <sup>c</sup>	E (K) <sup>a</sup>	τ <sub>0</sub> (s) <sup>b</sup>	τ <sub>0</sub> (s) <sup>c</sup>
7a	37	19	38,3	4 · 10 <sup>-11</sup>	3 · 10 <sup>-5</sup>
7b	36	17	38,6	1 · 10 <sup>-11</sup>	3 · 10 <sup>-4</sup>

<sup>a</sup>Calculado a partir de las medidas de ciclo de histéresis sobre monocristal.

<sup>b</sup>Moléculas que presentan un único valor de *D*

<sup>c</sup>Moléculas que presentan una distribución de valores de *D*

Tabla 2.14: Resumen de los parámetros magnéticos calculados para las sales 7a y 7b. *E* es la altura de la barrera de potencial estimada teniendo en cuenta sólo la relajación activada térmicamente,  $E = DS^2$  (*D* extraído del ciclo de histéresis). *U<sub>eff</sub>* y τ<sub>0</sub> se han calculado a partir de las medidas de relajación de la magnetización sobre monocristal.

sentan en la tabla 2.14 . Los valores de *D* estimados a partir de los escalones en los ciclos de histéresis son similares a los estimados por este ajuste. El bajo valor del parámetro de desdoblamiento a campo nulo comparando con el complejo 1 (Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>) se debe a un menor número de iones Mn(III) en el complejo al estar dirreducido.

Las medidas de susceptibilidad magnética realizadas a campo alterno sobre monocristales en grasa presentan la característica dependencia con la frecuencia. Los picos fuera de fase del isómero 7a muestran señales anchas resultado de la existencia de una distribución de valores de *D* por problemas de desolvatación. Las medidas realizadas sobre cristales con disolvente refuerzan esta hipótesis ya que pasan a observarse picos bien resueltos a temperaturas por debajo de 2,6 K. Las medidas magnéticas *ac* del isómero 7b presentan picos bien definidos entre 1,9-3,2 K aunque un poco ensanchados probablemente por los mismos problemas de desolvatación de la muestra.

## 2.6. Conclusiones y perspectivas

En este capítulo se ha presentado la síntesis y caracterización magneto-estructural de dos nuevos derivados del imán unimolecular Mn<sub>12</sub>. Por primera vez se han conseguido multicaciones de Mn<sub>12</sub>, gracias a la introducción como ligando puente de carboxilatos funcionalizados con un grupo trialquilamonio, lo que incorpora una carga positiva por ligando. Con el primer ligando utilizado, ZHPF<sub>6</sub> se ha obtenido un multicación con carga +16 de fórmula [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>Z(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>16</sub>, **2**. Para su caracterización estructural se ha utilizado la espectroscopia de masas electrospray, técnica que nunca antes se había aplicado en la caracterización de imanes unimoleculares de Mn<sub>12</sub>. Además, esta técnica también sirve para controlar el grado de sustitución de los ligandos en la síntesis de estos derivados, permitiendo su optimización. Desde el punto de vista magnético, el nuevo catión mantiene las características de los imanes unimoleculares, con parámetros magnéticos muy similares al resto de compuestos neutros de la familia. En el ciclo de histéresis no han podido apreciarse los escalones reflejo del túnel cuántico, debido a que la muestra no se obtiene en forma cristalina.

A partir de este catión, por metátesis, se han sintetizado cuatro nuevas sales con polioxometalatos diamagnéticos ([W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup> y [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>) y paramagnéticos ([H<sub>3</sub>O)PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Ni]<sup>4-</sup> y [H<sub>3</sub>O)PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Co]<sup>4-</sup>). Estos compuestos mantienen las propiedades magnéticas del catión aunque las medidas *ac* parecen indicar la presencia de diferentes isómeros en la misma muestra. Los complejos con aniones paramagnéticos presentan una relajación algo más rápida aunque no podemos concluir que se deba a la influencia de los iones paramagnéticos.

El segundo ligando utilizado para la obtención de multicaciones de Mn<sub>12</sub> ha sido el betHPF<sub>6</sub> (sal de PF<sub>6</sub><sup>-</sup> de la betaína). Con este ligando y modificando las condiciones de síntesis, se han obtenido monocristales de dos isómeros de un nuevo derivado, el isómero estructural (0:2:0:2) de fórmula:



y el isómero (1:1:1:1) de fórmula:

[Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(bet)<sub>16</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)](PF<sub>6</sub>)<sub>13</sub>(OH)·6CH<sub>3</sub>CN·EtOH·H<sub>2</sub>O, **7b**,  
formado realmente por dos tipos de moléculas en igual proporción:

$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{16}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{14+}$ , A y  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{16}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_4]^{14+}$ , B.

Como novedad estructural, ambos isómeros presentan moléculas de etanol ocupando las posiciones de coordinación que en el resto de compuestos conocidos de  $\text{Mn}_{12}$  ocupan moléculas de agua. Además, se ha visto que estos isómeros están dirreducidos obteniéndose por primera vez multicationes reducidos de carga total +14. Las medidas magnéticas reflejan claramente el comportamiento de los imanes unimoleculares, con un estado de espín fundamental elevado ( $S = 11$ ), y parámetros de desdoblamiento axial menores a los de los derivados neutros y similares al del otro  $\text{Mn}_{12}$  dirreducido publicado hasta la fecha. Ambos efectos se deben a un menor número de iones Mn(III) en la molécula.

En las medidas de ciclo de histéresis realizadas sobre monocristales orientados, se observan los escalones característicos de la relajación de la magnetización por túnel cuántico. Existen problemas de desolvatación de las muestras que llevan a la coexistencia de moléculas con un  $D$  bien definido con moléculas con una dispersión de valores de  $D$  cuya relajación de la magnetización es más rápida.

Estos nuevos cationes de  $\text{Mn}_{12}$  abren un amplio campo de trabajo. En primer lugar, sería interesante formar una familia de sales de los isómeros **7** con diferentes aniones que permitan combinar con un imán unimolecular diferentes propiedades como ópticas o de conductividad. También, y como principal objetivo para el que se ha desarrollado la síntesis de los policationes de  $\text{Mn}_{12}$ , queremos aprovechar las interacciones electrostáticas para ordenar estos imanes unimoleculares sobre monocapas aniónicas autoensambladas ancladas en oro, y para sintetizar mediante la técnica de Langmuir-Blodgett o “layer by layer” películas multicapa en las que alternen capas de imán unimolecular con capas de aniones con diferentes propiedades de interés. La investigación de estos sistemas prodría servir de base en el desarrollo de los futuros dispositivos en electrónica molecular.

## 2.7. Parte experimental

### 2.7.1. Síntesis

#### Síntesis de precursores y ligandos

**Bromuro de (4-Carboxibencil)tributilamonio, [HO<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>N(<sup>n</sup>Bu)<sub>3</sub>]Br**  
A una disolución de 4-(bromometil)benzoato de metilo (5g; 21,8 mmol) en tolueno (12,4 mL), acetona (12,4 mL) y N,N-dimetilformamida (1,24 mL) a 50°C se le añaden gota a gota y con agitación 6,7 g de tributilamina (36,4 mmol). La mezcla se deja agitando 1 hora a 50°C y se pone a reflujo durante 20 horas aproximadamente (la reacción puede seguirse mediante cromatografía de capa fina, utilizando como eluyente diclorometano). La disolución amarilla se concentra en el rotavapor hasta que se forma un aceite en el que pueden apreciarse dos fases, se añade eter y se evapora a seco repetidas veces hasta que se forma un sólido blanco que se lava con eter y hexano. El producto se disuelve en HBr (24 %, 30 mL) y se pone a reflujo durante 5 horas. La disolución marrón se filtra por gravedad en caliente y se concentra en el rotavapor (sin calentar). En poco tiempo aparece sólido cristalino de color blanco amarillento que se separa por filtración, [HOCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>N(<sup>n</sup>Bu)<sub>3</sub>]Br. Rendimiento: 73 %. Análisis elemental; experimental (calc.): C, 59,99 (59,99); H, 9,33 (8,56); N, 3,47 (3,50). <sup>1</sup>H NMR (D<sub>2</sub>O): δ 8,03 (d, 2H, J = 8,3 Hz), 7,54 (d, 2H, J = 8,3 Hz), 4,46 (s, 2H), 3,09 (m, 6H), 1,73 (m, 6H), 1,29 (m, 6H, J = 7,4 Hz), 0,88 (t, 9H, J = 7,4 Hz). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) (i: intensa, m: media, d: débil): 2965 (i), 2876 (i), 2578 (d), 1716 (i), 1471 (m), 1375 (m), 1221 (i), 1183 (i), 1112 (m), 874 (m), 830 (m), 737 (m), 641 (m), 587 (d), 513 (d), 465 (d).

**Hexafluorofosfato de (4-Carboxibencil)tributilamonio (ZHPF<sub>6</sub>)**  
[HO<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>N(<sup>n</sup>Bu)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> Se disuelve [HO<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>N(<sup>n</sup>Bu)<sub>3</sub>]Br (8,7 g; 21,8 mmol) en la mínima cantidad de agua caliente y se filtra por gravedad para eliminar cualquier impureza insoluble. Esta disolución se añade lentamente y con agitación sobre una disolución de hexafluorofosfato potásico (8 g; 43,4 mmol), apareciendo instantáneamente un precipitado blanco difícil de separar por filtración, ZHPF<sub>6</sub>. El producto se separa por sucesivas extracciones en diclorometano en un embudo de decantación, se seca con sulfato de magnesio y se filtra. La disolución

transparente e incolora se evapora a seco en el rotavapor obteniéndose el producto deseado como un sólido blanco brillante. Pueden obtenerse cristales por recristalización en etanol. Rendimiento: 70 %. Análisis elemental; experimental (calc.): C, 51,47 (51,61); H, 7,39 (7,36); N, 3,12 (3,01).  $^1\text{H}$  NMR (300,1 MHz  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  8,10 (d, 2H), 7,55 (d, 2H,  $J = 8,3$  Hz), 4,40 (s, 2H), 3,04 (m, 6H), 1,75 (m, 6H), 1,36 (m, 6H,  $J = 7,4$  Hz), 0,99 (t, 9H,  $J = 7,35$  Hz). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) (i: intensa, m: media, d: débil): 2967 (i), 2880 (m), 2675 (d), 2552 (d), 1699 (i), 1478 (m), 1428 (m), 1294 (m), 1189 (m), 1127 (m), 842 (i), 737 (m), 558 (i).

#### Hexafluorofosfato de (Carboximetil)trimetilamonio (betHPF<sub>6</sub>)

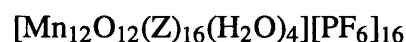
$[\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{PF}_6$  Se prepara una disolución de hexafluorofosfato de potasio (5,4 g; 2,93 mmol), en 33 mL de agua caliente y se añade lentamente sobre otra disolución equimolecular de hidrocloreuro de betaína (4,5 g; 2,93 mmol) en 18 mL de agua. Al enfriarse la mezcla aparece un precipitado cristalino blanco de hexafluorofosfato de betaína que se filtra por gravedad, se lava con agua y se deja secar al aire o a vacío. Rendimiento 50 %. Análisis elemental; experimental (calc.): C, 22,28 (22,82); H, 4,07 (4,60); N, 5,10 (5,32).  $^1\text{H}$  NMR (300,1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$ : 3,95 (s, 2H), 3,20 (s, 9H);  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  166,90 (COOH), 64,84 ( $\text{CH}_2$ ), 54,53 ( $\text{CH}_3$ ); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) (i: intensa, m: media, d: débil): 3072 (d), 2964 (d), 2841 (d), 1739 (i), 1493 (d), 1479 (i), 1420 (m), 1266 (m), 1223 (m), 1130, 984 (d), 958 (d), 929 (d), 841 (i), 777 (d), 741 (d), 725 (d), 691 (d), 558 (i), 408 (d).

$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OOCCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$  (**1**) Se siguió el procedimiento de T. Lis [2] pero con varias modificaciones. Se disuelven 8 g (32,6 mmol) de acetato de manganeso (II) tetrahidratado en 80 mL de ácido acético al 80 %. Lentamente y con agitación, se añaden sobre la disolución prácticamente incolora 2 g (12,7 mmol) de permanganato potásico triturado, formándose una disolución marrón oscuro que se filtra por gravedad y se deja reposar toda la noche. Al día siguiente se separan por filtración los microcristales marrones y se lavan abundantemente con tetrahidrofurano y acetona (un lavado copioso es imprescindible para eliminar el exceso de ácido acético y prevenir la lenta descomposición a un sólido marrón insoluble). Rendimiento: 70 %. Análisis elemental,  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OOCCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{AcOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  exp. (calc.): C: 20,48 (20,42), H: 3,43 (4,43). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) (i: intensa, m: media, d: débil): 2934 (d), 1709 (m), 1560 (i), 1449 (i), 1334 (m), 1024 (m), 675 (m), 640 (m), 608 (m).

Síntesis de sales de [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>Z<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>16-</sup>

[Mn<sub>12</sub>Z<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>16</sub> (**2**) A una suspensión de **1** (0,25 g; 0,125 mmol) en 25 mL de diclorometano se le añaden 1,9 g de ZHPF<sub>6</sub> (4 mmol). La mezcla se deja agitando 12 horas y después se filtra en placa porosa para eliminar el producto de partida que no haya llegado a reaccionar. La disolución se evapora a vacío y se le añade tolueno evaporando de nuevo a sequedad para eliminar el ácido acético que se produce en la síntesis como su azeótropo acético/tolueno. Este tratamiento se repite dos veces más. El producto se redissuelve en 25 mL de diclorometano y se vuelve a añadir un exceso de ZHPF<sub>6</sub>. Todo el proceso se repite nuevamente y al final se redissuelve el producto obtenido en 25 mL de diclorometano y se le añaden 50 mL de etanol absoluto. La mezcla se deja a temperatura ambiente durante unos días y aparece un precipitado negro que se filtra y se lava con etanol absoluto y éter. Si la sustitución de los ligandos no ha sido completa puede repetirse de nuevo todo el ciclo. Rendimiento 79 %.

Se realizó el análisis elemental del porcentaje en peso de C, H y N en la muestra obtenida, previamente secada a vacío para eliminar el disolvente que pudiese quedar ocluido. Los resultados obtenidos concuerdan con la fórmula:



Compuesto 2	%C	%H	%N
Calculado	46,01	6,47	2,68
Experimental	46,59	6,56	2,70

Tabla 2.15: Datos de porcentajes en peso de C, H y N del [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(Z)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>16</sub>

En el espectro infrarrojo del compuesto **2**, (Figura 2.76) se puede observar la coexistencia de las bandas correspondientes a enlaces Mn-O propias del complejo de manganeso, así como las características del zwitterion que ha sustituido a los acetato puente en el complejo de partida **1**. También aparecen muy intensas, las bandas características del anión PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (Tabla 2.16).

Las bandas a 1560, 1600 y 1724 cm<sup>-1</sup> pueden corresponder a carboxilatos de zwitteriones con diferente función estructural. En el complejo **1** se ha identificado



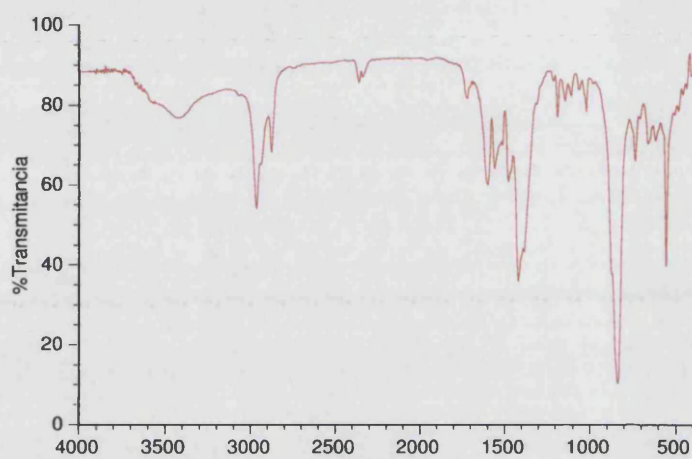


Figura 2.76: Espectro infrarrojo del  $[Mn_{12}O_{12}(Z)_{16}(H_2O)_4][PF_6]_{16}$  entre 400 y 4000  $cm^{-1}$ .

Número de onda	Vibración	Grupo químico
2967; 2938; 2879	-CH <sub>2</sub> -; CH <sub>3</sub>	Tributilamino
1724	CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , C=O (elongación)	Ácido Carboxilílico
1600	CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , C=O (elongación asimétrica)	Carboxilato
1560	CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , C=O (elongación asimétrica)	Carboxilato
1420	CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , C-O (elongación simétrica)	Carboxilato
838; 558	P-F	Hexafluorofosfato
709; 663; 616	Mn-O	Puentes oxo

Tabla 2.16: Identificación de los picos más característicos del espectro infrarrojo del complejo  $[Mn_{12}O_{12}(Z)_{16}(H_2O)_4][PF_6]_{16}$  entre 400 y 4000  $cm^{-1}$ .

a 1560 la banda correspondiente a la vibración C=O de los grupos acetato que actúan como ligando puente en la estructura, y a 1711 la banda que corresponde a la vibración C=O del ácido acético libre que actúa como solvato. En nuestro nuevo policatión, las bandas a 1600 y 1560 tienen intensidades parecidas por lo que deben corresponder a un número de grupos carboxilato similar. Es posible que una banda pertenezca a los carboxilato que actúan de puente entre los Mn(III) del anillo del complejo (posición ecuatorial), y la otra, a los carboxilatos puente entre los Mn(III) del anillo y los Mn(IV) del cubano central (posición axial). La banda a 1724 es mucho menos intensa y puede pertenecer a la forma ácida del zwitterion libre que actúe como solvato.

[Mn<sub>12</sub>Z<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sub>8</sub> (**3**) Se prepara una disolución de [N<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>] (142 mg; 75 μmol) en 10 mL de acetonitrilo, y sobre ésta se añade lentamente una disolución de **2** (60 mg; 7,2 μmol) en acetonitrilo (6 mL). La mezcla se agita durante unos minutos y el sólido precipitado se separa por centrifugación, se lava abundante con acetonitrilo y se seca a vacío.

Compuesto <b>3</b>	%C	%H	%N
Calculado	22,23	3,12	1,30
Experimental	22,90	3,30	1,39

Tabla 2.17: Datos de porcentajes en peso de C, H y N del [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(Z)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sub>8</sub> (**3**). La muestra fue previamente secada a vacío para eliminar el disolvente que pudiese quedar ocluido.

Se realizó el espectro infrarrojo de la nueva sal con el anión de Lindqvist. En él se puede apreciar tanto las bandas correspondientes a un complejo Mn<sub>12</sub> como las más características del polioxometalato, lo que parece indicar la presencia de ambos iones con su estructura original de la sal. También es importante destacar el hecho de que no se observan las bandas correspondientes al anión hexafluorofosfato a 838 y 558 cm<sup>-1</sup>, lo que indica que el anión de partida en el complejo **2** ha sido completamente sustituido por el nuevo polioxoanión.

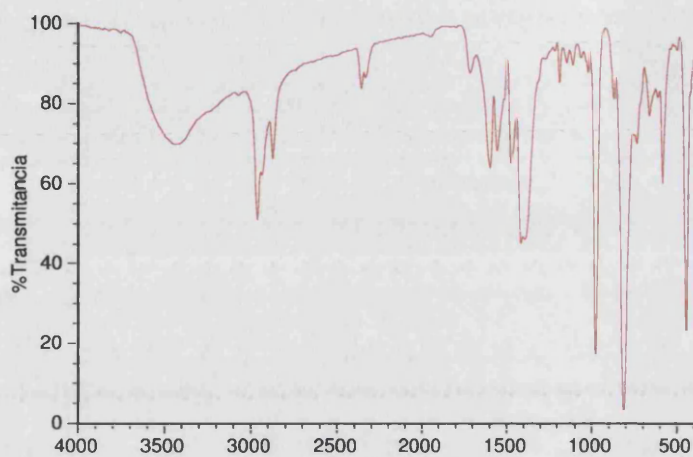


Figura 2.77: Espectro infrarrojo en pastilla de KBr del complejo  $[Mn_{12}O_{12}(Z)_{16}(H_2O)_4][W_6O_{19}]_8$  entre  $400-4000\text{ cm}^{-1}$ .

Número de onda	Vibración	Grupo químico
2964; 2933; 2875	-CH <sub>2</sub> ;-CH <sub>3</sub>	(Mn <sub>12</sub> ) tributilamino
1598; 1557; 1474; 1416	CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	(Mn <sub>12</sub> ) carboxilatos
977	W=O	POM
873	W-O-W <sup>a</sup>	POM
814	W-O-W <sup>b</sup>	POM
664	-CH <sub>2</sub>	POM
586	*	POM
446	*	POM

Tabla 2.18: Identificación de los picos más característicos del espectro infrarrojo del complejo  $[Mn_{12}O_{12}(Z)_{16}(H_2O)_4][W_6O_{19}]_8$  <sup>a</sup>Oxígeno de dos octaedros que comparten una arista. <sup>b</sup>Oxígeno de dos octaedros que comparten un vértice. \*Bandas características del polianión que no han sido identificadas.

$[Mn_{12}Z_{16}(H_2O)_4][PW_{12}O_{40}]_{16/3}$  (**4**) La síntesis de esta sal sigue un método similar a la de **3** pero partiendo de  $[N^nBu_4]_3[PW_{12}O_{40}]$  (207 mg; 57  $\mu$ mol) en 10 mL de acetonitrilo.

Compuesto 4	%C	%H	%N
Calculado	17,98	2,53	1,05
Experimental	18,54	3,03	1,32

Tabla 2.19: Datos de porcentajes en peso de C, H y N del  $[Mn_{12}O_{12}(Z)_{16}(H_2O)_4][PW_{12}O_{40}]_{16/3}$  (**4**). La muestra fue previamente seca a vacío para eliminar el disolvente que pudiese quedar ocluido.

En el espectro infrarrojo se observan tanto las bandas del catión de  $Mn_{12}$  como las del anión de Keggin. No se aprecian las bandas correspondientes al anión  $PF_6^-$ , lo que parece indicar que la sustitución del anión ha sido completa.

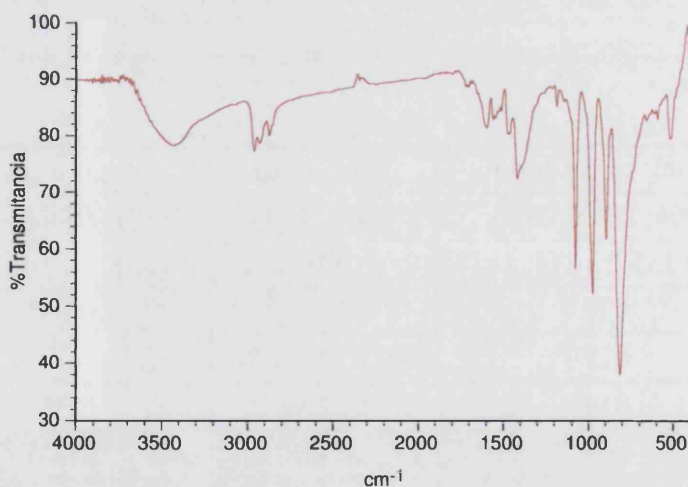


Figura 2.78: Espectro infrarrojo en pastilla de KBr del complejo  $[Mn_{12}O_{12}(Z)_{16}(H_2O)_4][PW_{12}O_{40}]_{16/3}$  entre 400-4000  $cm^{-1}$ .

Número de onda	Vibración	Grupo químico
2961; 2930; 2873	-CH <sub>2</sub> ;-CH <sub>3</sub>	(Mn <sub>12</sub> ) tributilamino
1597; 1560; 1475; 1419	CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	(Mn <sub>12</sub> ) carboxilatos
1080	P-O <sup>a</sup>	POM
977	W=O <sup>b</sup>	POM
896	W-O-W <sup>c</sup>	POM
815	W-O-W <sup>d</sup>	POM
520	P-O <sup>a</sup>	POM

Tabla 2.20: Identificación de los picos más característicos del espectro infrarrojo del complejo  $[Mn_{12}O_{12}(Z)_{16}(H_2O)_4][PW_{12}O_{40}]_{16/3}$  <sup>a</sup>Oxígeno de un tetraedro. <sup>b</sup>Oxígeno terminal. <sup>c</sup>Oxígeno de dos octaedros que comparten una arista. <sup>d</sup>Oxígeno de dos octaedros que comparten un vértice.

$[Mn_{12}Z_{16}(H_2O)_4][(H_3O)PW_{11}O_{39}Ni]_4$  (5) Se utiliza el mismo método de síntesis que para 3 pero partiendo de  $[N^tBu_4]_4[(H_3O)PW_{11}O_{39}Ni]$  (170 mg; 45  $\mu$ mol) en 10 mL de acetonitrilo.

Compuesto 5	%C	%H	%N
Calculado	22,54	3,24	1,31
Experimental	23,06	3,83	1,71

Tabla 2.21: Datos de porcentajes en peso de C, H y N del  $[Mn_{12}O_{12}(Z)_{16}(H_2O)_4][(H_3O)PW_{11}O_{39}Ni]_4$  (5). La muestra fue previamente secada a vacío para eliminar el disolvente que pudiese quedar ocluido.

En el espectro infrarrojo como en las anteriores sales de polioxometalatos, se evidencia la sustitución del anión  $PF_6^-$ , al no observarse bandas correspondientes a este anión, sino solamente las del anión de Keggin con Ni junto con las del Mn<sub>12</sub>.

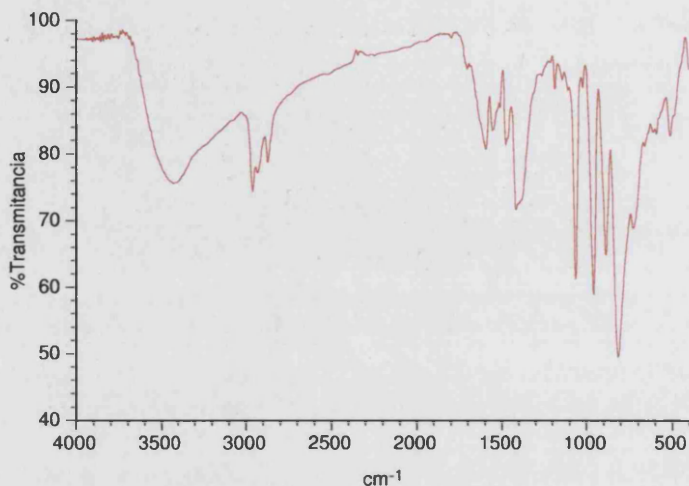


Figura 2.79: Espectro infrarrojo en pastilla de KBr del complejo  $[Mn_{12}O_{12}(Z)_{16}(H_2O)_4][(H_3O)PW_{11}O_{39}Ni]_4$  entre  $400-4000\text{ cm}^{-1}$ .

Número de onda	Vibración	Grupo químico
2961; 2932; 2873	-CH <sub>2</sub> ;-CH <sub>3</sub>	(Mn <sub>12</sub> ) tributilamino
1596; 1560; 1477; 1418	CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	(Mn <sub>12</sub> ) carboxilatos
1143; 1107; 1063	P-O <sup>a</sup>	POM
957	W=O <sup>b</sup>	POM
888	W-O-W <sup>c</sup>	POM
816	W-O-W <sup>d</sup>	POM
731	Ni-O	POM
512	Ni-O	POM

Tabla 2.22: Identificación de los picos más característicos del espectro infrarrojo del complejo  $[Mn_{12}O_{12}(Z)_{16}(H_2O)_4][(H_3O)PW_{11}O_{39}Ni]_4$  <sup>a</sup>Oxígeno de un tetraedro. <sup>b</sup>Oxígeno terminal. <sup>c</sup>Oxígeno de dos octaedros que comparten una arista. <sup>d</sup>Oxígeno de dos octaedros que comparten un vértice.

$[\text{Mn}_{12}\text{Z}_{16}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{H}_3\text{O})\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]_4$  (**6**) La síntesis utilizada es la misma que para todas las sales de polioxometalatos de  $\text{Mn}_{12}$  pero utilizando  $[\text{N}^n\text{Bu}_4][(\text{H}_3\text{O})\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$  (170 mg; 45  $\mu\text{mol}$ ) en 10 mL de acetonitrilo.

Compuesto 6	%C	%H	%N
Calculado	22,53	3,24	1,31
Experimental	22,99	3,59	1,58

Tabla 2.23: Datos de porcentajes en peso de C, H y N del  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{H}_3\text{O})\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]_4$  (**6**). La muestra fue previamente secada a vacío para eliminar el disolvente que pudiese quedar ocluido.

En el espectro infrarrojo como en los casos anteriores se observan sólo las bandas del catión de  $\text{Mn}_{12}$  y del polioxoanión de  $\text{Co}(\text{II})$ .

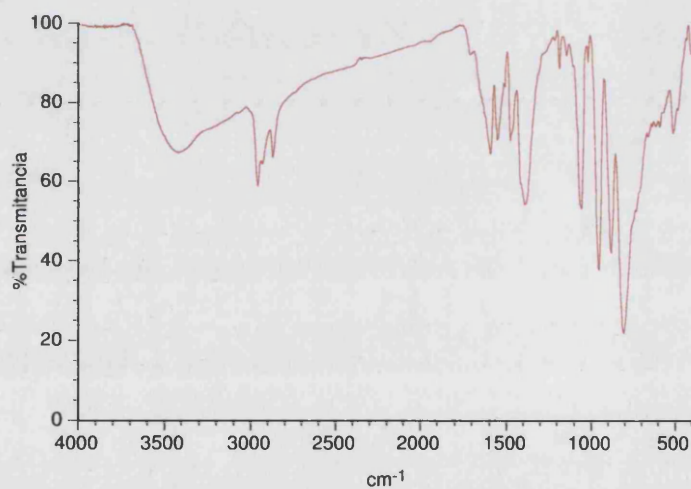


Figura 2.80: Espectro infrarrojo en pastilla de  $\text{KBr}$  del complejo  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{H}_3\text{O})\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]_4$  entre  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .

Número de onda	Vibración	Grupo químico
2961; 2932; 2873	-CH <sub>2</sub> ;-CH <sub>3</sub>	(Mn <sub>12</sub> ) tributilamino
1596; 1556; 1477; 1392	CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	(Mn <sub>12</sub> ) carboxilatos
1144; 1061	P-O <sup>a</sup>	POM
958	W=O <sup>b</sup>	POM
884	W-O-W <sup>c</sup>	POM
809	W-O-W <sup>d</sup>	POM
514	Co-O	POM

Tabla 2.24: Identificación de los picos más característicos del espectro infrarrojo del complejo [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(Z)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][(H<sub>3</sub>O)PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Co]<sub>4</sub> <sup>a</sup>Oxígeno de un tetraedro. <sup>b</sup>Oxígeno terminal. <sup>c</sup>Oxígeno de dos octaedros que comparten una arista. <sup>d</sup>Oxígeno de dos octaedros que comparten un vértice.

### Síntesis de sales de Mn<sub>12</sub>bet

[Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(bet)<sub>16</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>14</sub> (7a) En un matraz de fondo redondo de 100 mL se suspenden 0,6 g (2.3 mmol) de hexafluorofosfato de betaína en una mezcla de 35 mL de benzonitrilo y 20 mL de acetonitrilo y se añaden 0,25 g (0,125 mmol) de compuesto **1**. Se deja agitando durante 12 horas aproximadamente y a continuación se filtra a vacío para eliminar los restos de **1** y de betHPF<sub>6</sub> que no han reaccionado. La disolución marrón oscura se concentra en el rotavapor evaporando el acetonitrilo hasta que precipita todo el producto. Se filtra a vacío y se recoge el sólido redisolviéndolo en la mínima cantidad de acetonitrilo. La nueva disolución se evapora a seco en el rotavapor, se añade un poco de tolueno y de nuevo se vuelve a evaporar, este proceso se repite 2 veces más. Al sólido resultante se le añaden 35 mL de benzonitrilo, 20 mL de acetonitrilo y 0,6 g (2,3 mmol) de hexafluorofosfato de betaína y se deja agitando unas 12 horas repitiendo todo el proceso hasta la obtención del sólido lavado con tolueno en el rotavapor. Este sólido se disuelve en 35 mL de acetonitrilo, se filtra a vacío con una placa filtrante y se preparan difusiones con etanol absoluto en viales finos. A los pocos días aparecen unos cristales en forma de plaquetas muy largas y finas de color marrón muy oscuro de [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(bet)<sub>16</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>14</sub>·4CH<sub>3</sub>CN·H<sub>2</sub>O. Rendimiento 32 %.



Se realizó el análisis elemental del porcentaje en peso de C, H, y N en la muestra en forma de cristales. Los resultados obtenidos para la muestra secada a vacío o sin secar concuerdan con la fórmula  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{16}](\text{PF}_6)_{14}$ . Ver en la tabla 2.25.

Compuesto 7a	%C	%H	%N
Calculado	20,21	3,73	4,71
Experimental <sup>a</sup>	19,86	4,26	4,46
Experimental <sup>b</sup>	19,78	3,93	4,45

Tabla 2.25: Datos de porcentajes en peso de C, H y N del compuesto 7a,  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{16}(\text{EtOH})_4](\text{PF}_6)_{14}$ , <sup>a</sup> Secado a vacío y <sup>b</sup> Sin secar a vacío.

Se realizó el espectro infrarrojo sobre cristales del compuesto 7a molidos y mezclados con KBr para formar una pastilla. En este espectro se pueden distinguir las bandas correspondientes al grupo trimetilamonio y al anión hexafluorofosfato lo que evidencia que el nuevo ligando betPF<sub>6</sub> ha entrado a formar parte del complejo de Mn<sub>12</sub>.

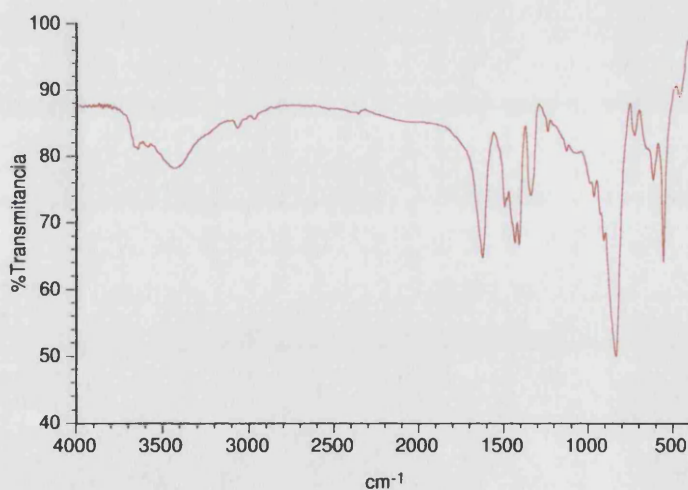
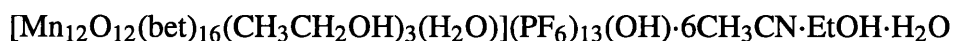


Figura 2.81: Espectro infrarrojo entre 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  del compuesto 7a,  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{16}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_4][\text{PF}_6]_{14} \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Número de onda	Vibración	Grupo químico
3065; 2967	CH <sub>3</sub>	Trimetilamino
1626	CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> C=O(elongación asimétrica)	Carboxilato
1436; 1410	CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , C-O(elongación simétrica)	Carboxilato
837; 558	P-F	hexafluorofosfato
725; 667 <sup>h</sup> ; 619	Mn-O	Puentes oxo

Tabla 2.26: Identificación de los picos más característicos del espectro infrarrojo del complejo [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(bet)<sub>16</sub>(EtOH)<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>14</sub>·4CH<sub>3</sub>CN·H<sub>2</sub>O entre 400 y 4000 cm<sup>-1</sup>. <sup>h</sup> Hombro.

[Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(bet)<sub>16</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)](PF<sub>6</sub>)<sub>13</sub>(OH) (7b) En un matraz de fondo redondo de 50 mL se disuelven 1,05 g (4 mmol) de hexafluorofosfato de betaína en 35 mL de acetonitrilo y se añade 0,25 g (0,125 mmol) de **1**. Se forma una suspensión que se deja agitar 12 horas. A continuación se filtra a vacío para eliminar los restos de **1** que no han reaccionado. La disolución marrón oscura se evapora hasta sequedad en el rotavapor, se añade un poco de tolueno y se evapora a seco de nuevo. Este proceso se repite 2 veces más hasta que el olor a ácido acético ha desaparecido completamente. Al sólido resultante se le añaden 35mL de una disolución 0,11 M de hexafluorofosfato de betaína en acetonitrilo y se deja agitando un mínimo de 7 horas repitiendo todo el proceso. El sólido obtenido se disuelve en 35 mL de acetonitrilo, se filtra a vacío con una placa filtrante y se preparan difusiones con etanol absoluto en viales finos. A los pocos días aparecen cristales en forma de prismas pequeños de color marrón muy oscuro de:



Se realizó el análisis elemental del porcentaje en peso de C, H, y N en la muestra obtenida en forma de cristales. Los resultados concuerdan con la fórmula [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(bet)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)](PF<sub>6</sub>)<sub>13</sub>(OH)·H<sub>2</sub>O. Ver en la tabla 2.27.

El espectro infrarrojo realizado sobre una pastilla formada a partir de algunos cristales del isómero **7b** molidos con KBr, es idéntico al espectro obtenido para el isómero **7a**.

Compuesto 7b	%C	%H	%N
Calculado	20,61	3,91	4,81
Experimental	19,98	3,53	4,57

Tabla 2.27: Datos de porcentajes en peso de C, H. y N del compuesto 7b,  $[Mn_{12}O_{12}(bet)_{16}(EtOH)_3(H_2O)][PF_6]_{13}(OH) \cdot 6CH_3CN \cdot EtOH \cdot H_2O$  secado a vacío.

### 2.7.2. Técnicas de caracterización

#### Análisis Elemental

Los análisis de las muestras se han realizado en un analizador elemental de C, H, N y S, CE INSTRUMENTS EA 1110 del Servicio Central de Apoyo a la Investigación de la Universitat de València.

#### Espectroscopia infrarroja

Las medidas de espectroscopia infrarroja se han realizado sobre pastillas prensadas del producto diluido en KBr, en un espectrofotómetro Nicolet Avatar 320 FT-IR en el intervalo  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ .

#### Resonancia magnética nuclear

##### -RMN de Sólidos

Los espectros de resonancia magnética nuclear en estado sólido, se han medido en un espectroscopio Bruker AV 400 (161,9 MHz) equipado con una sonda de doble resonancia Doty XC4. La frecuencia de giro se varió entre 9 y 11,5 KHz, girando la muestra en el ángulo mágico. La frecuencia de desacoplamiento usada para los experimentos de  $^{31}\text{P}$  y  $^{19}\text{F}$  ha sido de 396,3 MHz. Todas las muestras han sido medidas en forma de polvo a  $25^\circ\text{C}$ . Los desplazamientos químicos se presentan con respecto a la resonancia del  $^{31}\text{P}$  en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  acuoso como un estándar externo.

Estas medidas han sido realizadas por la Doctora Teresa Blasco del Instituto de Tecnología Química, en la Universidad Politécnica de Valencia.

*-RMN en Disolución*

Los espectros de resonancia magnética nuclear en disolución se han medido en el espectroscopio Avance DRX Bruker 300 MHz equipado con un robot automático del Servicio Central de Apoyo a la Investigación de la Universitat de València. Puntualmente, el espectro de H del compuesto **7b** fue medido en el espectroscopio UNITY Varian 400 MHz F.T. NMR SYSTEM del mismo centro. El disolvente utilizado para los ligandos fue agua deuterada para el ZHCl y acetonitrilo deuterado para el ZHPF<sub>6</sub> y el betHPF<sub>6</sub>. Los derivados catiónicos de Mn<sub>12</sub> se midieron en acetonitrilo deuterado (disoluciones saturadas).

### Medidas de las propiedades magnéticas

*-Medidas sobre Muestras en Polvo o Conjuntos de Cristales*

Las medidas magnéticas se realizaron en un magnetómetro equipado con un sensor SQUID (Quantum Design MPMS-XL-5). Las medidas de susceptibilidad magnética *dc* se realizaron entre 2 y 300 K en presencia de un campo magnético externo de 0,1 T o de 0,02 T. Los ciclos de histéresis se midieron entre 5 y -5 T. Los datos de magnetización se tomaron entre campos de 0 y 5 T a diferentes temperaturas entre 2 y 5 K. Las medidas de susceptibilidad magnética *ac* se realizaron entre 2 y 10 K, aplicando un campo alterno de 3,95 G y frecuencias entre 1 y 997 Hz. Las muestras se prepararon en cápsulas de plástico diamagnético; para evitar el movimiento de las partículas durante la medida, las muestras en polvo fueron molidas y comprimidas y de las muestras cristalinas se cogieron varios cristales y se metieron en la grasa. La contribución diamagnética fue estimada y corregida según las tablas de Pascal.

*-Medidas sobre Monocristal*

Las medidas *dc* de magnetización sobre monocristal a bajas temperaturas se realizaron en un magnetómetro con micro-SQUID [62] en el Laboratoire Louis

Néel-CNRS de Grenoble, por el Dr. Wolfgang Wernsdorfer. El rango de temperaturas utilizado fue entre 0,04 y 7 K con velocidades de barrido entre 0,1 y 0,001 T/s. El campo externo aplicado se orientó paralelo al eje de fácil imanación del compuesto en cuestión, determinado experimentalmente. Para la realización de las medidas de tiempo de relajación  $dc$  sobre monocristal, primero se aplicó sobre la muestra un campo  $dc$  elevado ( $T \approx 5$  K) para saturar su magnetización  $M$  a un valor  $M_s$  en una dirección y entonces se bajó la temperatura hasta el valor elegido entre 0,04 y 2,1 K. Cuando la temperatura se estabilizó, el campo magnético se disminuyó hasta anularse y entonces se midió la magnetización a campo nulo en función del tiempo. La relajación de la magnetización para imanes unimoleculares donde todas las moléculas son idénticas, con idénticas barreras de energía de activación, ha de seguir una ley exponencial; en la práctica, las muestras de imanes unimoleculares contienen un rango de barreras (relativamente pequeño), debido a pequeñas diferencias de entorno tales como desórdenes de disolvente o de ligandos, pérdidas de disolvente, defectos cristalinos... y la relajación no se ajusta a una exponencial simple. Para extraer la dependencia de la temperatura del tiempo de relajación principal del compuesto  $\tau(T)$ , se utiliza una función maestra,  $f(t/\tau(T))$ . [63] Esta función es tal que  $f(0) = M_s$  y  $f(\infty) = 0$ . Los puntos obtenidos de las medidas de relajación a las diferentes temperaturas se escalan en la curva definida por la función maestra, utilizando la transformación  $t/\tau(T)$ . Esto lleva a una curva de  $M(t)$  vs  $t/\tau(T)$ . Gracias a este análisis, se puede determinar  $\tau(T)$  sin hacer ninguna suposición sobre la ley de relajación.

### **Espectrometría de masas con ionización por electrospray**

Los espectros de masas han sido medidos en dos tipos de instrumentos diferentes, un Micromass Quattro LC o un Waters ZQ. En ambos aparatos se han realizado medidas por inyección directa y se ha utilizado nitrógeno como gas de secado y nebulizante. El primer equipo, equipado con un analizador triple cuadrupolo, pertenece al Departament de Ciències Experimentals de la Universitat Jaume I de Castellón y el segundo, equipado con un analizador simple cuadrupolo, pertenece a nuestro grupo de investigación en el Instituto de Ciencia Molecular. El disolvente utilizado en todos los casos ha sido el acetonitrilo.

## Difracción de rayos-X sobre monocristal

### -Compuesto 7a

Para la toma de datos se utilizó un monocristal con forma de aguja plana de color marrón oscuro de dimensiones 0,25 x 0,10 x 0,04 mm<sup>3</sup> en un difractor Nonius Kappa CCD equipado con un monocromador de grafito y utilizando una radiación Mo K<sub>α</sub> ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). La medida se realizó a 180 (2) K. De las 112612 reflexiones recogidas ( $3,54^\circ < 2\theta < 50,74^\circ$ ) 19136 fueron independientes ( $R_{int} = 0,0868$ ) y se utilizaron para afinar 1278 parámetros y 89 restricciones. Se realizó una corrección de absorción basada en reflexiones equivalentes utilizando el programa SORTAV [64] ( $T_{max}/T_{min} 0,9626/0,7613$ ). La estructura se resolvió utilizando métodos directos (SIR97) [65] y fue afinada en  $F^2$  utilizando el programa SHELXL-97 [66] y el paquete de software WinGX(1.64). [67]. A algunos de los aniones de hexafluorofosfato y de las moléculas de disolvente con elevados parámetros de desplazamiento anisótropo se les aplicaron restricciones geométricas. El resto de átomos distintos al H se afinaron anisótricamente. Las posiciones de los átomos de hidrógeno en los carbonos se añadieron en posiciones calculadas y afinadas sobre los átomos correspondientes. Los átomos de H unidos a átomos de O en moléculas de etanol se afinaron usando la instrucción AFIX 147 del programa SHELXL-97. Los átomos de H de la molécula de agua se ubicaron en posiciones teóricas utilizando el método de Nardelli. [60] Estos átomos de H se incluyeron en los cálculos de factores de estructura con parámetros de posición fijos y parámetros de desplazamiento isótropo de  $0,05 \text{ \AA}^2$ . El  $R$  final para  $[I > 2\sigma(I)]$  fue,  $R_1 = 0,0853$ ,  $wR_2 = 0,2284$ ; El  $R$  final con todos los datos fue  $R_1 = 0,1304$ ,  $wR_2 = 0,2723$ . En el último mapa de densidades electrónicas, el pico residual máximo fue de  $1,135 \text{ e\AA}^{-3}$  y el valle más profundo de  $-1,378 \text{ e\AA}^{-3}$ .<sup>24</sup>

### -Compuesto 7b

La medida se realizó sobre un monocristal en forma de prisma de color marrón oscuro y de dimensiones 0,20 x 0,05 x 0,05 mm<sup>3</sup> en un difractor Nonius

<sup>24</sup>Más detalles de la estructura cristalina pueden obtenerse en Cambridge Crystallography Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk), CCDC 235825

Kappa CCD equipado con un monocromador de grafito y utilizando una radiación Mo  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). La medida se llevó a cabo a 150 (2) K. De las 128590 reflexiones recogidas ( $4,38^{\circ} < 2\theta < 52,10^{\circ}$ ) 19829 fueron independientes ( $R_{int} = 0,1044$ ) y se utilizaron para afinar 1314 parámetros y 25 restricciones. No se realizó corrección de absorción. La estructura se resolvió utilizando métodos directos (SIR97) [65] y fue afinada en  $F^2$  utilizando el programa SHELXL-97 [66] y el paquete de software WinDX(1.64) [67]. Todos los átomos excepto los de H se afinaron anisótricamente. A algunos aniones hexafluorofosfato y a las moléculas de disolvente con parámetros de desplazamiento anisótropo elevados, se les aplicaron restricciones geométricas. La posición de todos los átomos de hidrógeno (a excepción de los H de las moléculas de agua y de los hidróxidos que no fueron localizados) se añadieron en posiciones calculadas sobre los átomos correspondientes. El  $R$  final para  $[I > 2\sigma(I)]$  fue,  $R_1 = 0,0588$ ,  $wR_2 = 0,1369$ ; El  $R$  final con todos los datos fue  $R_1 = 0,1011$ ,  $wR_2 = 0,1613$ . En el último mapa de densidad electrónica, el pico residual máximo fue de  $0,784 \text{ e\AA}^{-3}$  y el valle más profundo de  $-0,591 \text{ e\AA}^{-3}$ . La estructura absoluta se determinó por el método de Flack [68] (parámetro de Flack  $-0,012(18)$ ).<sup>25</sup>

<sup>25</sup>Más detalles de la estructura cristalina pueden obtenerse en Cambridge Crystallography Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk), CCDC 227617





# Bibliografía

- [1] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141-143
- [2] T. Lis, *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 2042-2046
- [3] (a) J. R. Friedman, M. P. Sarachick, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3830-3833 (b) L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, *383*, 145-147 (c) B. Schwarzschild, *Physics Today* **1997**, 17-19
- [4] (a) J. Tejada, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1751-1756 (b) W. Wernsdorfer, R. Sessoli, *Science* **1999**, *284*, 133-135 (c) W. Wernsdorfer, M. Soler, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Appl. Phys.* **2002**, No. 10, *91*, 7164-7166
- [5] (a) M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, *410*, 789-793 (b) B. Zhou, R. Tao, S. Shen, J. Liang, *Phys. Rev. A* **2002**, *66(1)*, No. 010301, 1-3
- [6] F. Torres, J. M. Hernandez, X. Bohigas, J. Tejada, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 3248-3250
- [7] (a) S. M. J. Aubin, N. R. Dilley, M. W. Wemple, M. B. Maple, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 839-840 (b) S. M. J. Aubin, N. R. Dilley, L. Pardi, J. Krzystek, M. W. Wemple, L. C. Brunel, M. B. Maple, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4991-5004
- [8] (a) E. K. Brechin, J. Yoo, M. Nakano, J.C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Chem. Comm* **1999**, *9*, 783-784 (b) J. Yoo, E. K. Brechin, A. Yamaguchi, M. Nakano, J. C. Huffman, A. L. Maniero, L-C. Brunel, K. Awaga, H. Ishimoto, G. Christou, D. N. Hendrickson *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3615-3623

- [9] J. Yoo, A. Yamaguchi, M. Nakano, J. Krzystek, W. E. Streib, L-C. Brunel, H. Ishimoto, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4604-4616
- [10] E-C. Yang, N. Harden, W. Wernsdorfer, L. Zakharov, E. K. Brechin, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1857-1863
- [11] E. K. Brechin, M. Soler, J. Davidson, D. N. Hendrickson, S. Parsons, G. Christou, *Chem. Commun.* **2002**, *19*, 2252-2253
- [12] C. Boskovic, W. Wernsdorfer, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2002**, *20*, 5107-5118
- [13] (a) C. Boskovic, E. K. Brechin, W. E. Streib, K. Folting, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3725-3736 (b) C. Boskovic, E. K. Brechin, W. E. Streib, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Comm.* **2001**, 467-468
- [14] E. K. Brechin, C. Boskovic, W. Wernsdorfer, J. Yoo, A. Yamaguchi, E. C. Sañudo, T. R. Concolino, A. L. Rheingold, H. Ishimoto, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9710-9711
- [15] E. C. Sañudo, E. K. Brechin, C. Boskovic, W. Wernsdorfer, J. Yoo, A. Yamaguchi, T. R. Concolino, K. A. Abboud, A. L. Rheingold, H. Ishimoto, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Polyhedron* **2003**, *22*, 2267-2271
- [16] A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2117-2121
- [17] M. Soler, W. Wernsdorfer, K. Folting, M. Pink, G. Christou *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2156-2165
- [18] M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4766-4767
- [19] (a) Z. Sun, C.M. Grant, S. L. Castro, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Chem. Comm.* **1998**, *6*, 721-722 (b) S. L. Castro, Z. Sun, C.M. Grant, J. C. Bollinger, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2365-2375

- [20] (a) A. L. Barra, P. Debrunner, D. Gatteschi, C. E. Schulz, R. Sessoli, *Europhys. Lett.* **1996**, *35*, 133-138 (b) C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4645-4648 (c) D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Cornia *Chem. Commun.*, **2000**, 725-732
- [21] A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. Fabrizi de Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5302-5310
- [22] (a) C. Cadiou, M. murrie, C. Paulsen, V. Villar, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2001**, 2666-2667 (b) H. Andres, R. Basler, A. J. Blake, C. Cadiou, G. Chaboussant, C. M. Grant, H-U. Güdel, M. Murrie, S. Parsons, C. Paulsen, F. Semadini, V. Villar, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4867-4876
- [23] J. J. Sokol, A. G. Hee, J. R. Long *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7656-7657
- [24] E-C. Yang, D. N. Hendrickson, W. Wernsdorfer, N. Nakano, L. N. Zakharov, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, M. Ledezma-Gairaud, G. Christou, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 7382-7384
- [25] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Latioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, No. 9, 1760-1763
- [26] R. Lescouëzec, J. Vaissermann, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, R. Carrasco, M. Julve, M. Verdaguer, Y. Dromzee, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1483-1486
- [27] (a) L. M. Toma, R. Lescouëzec, F. Lloret, M. Julve, J. Vaissermann, M. Verdaguer, *Chem. Commun* **2003**, 1850-1851 (b) R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, No. 43, 12837-12844
- [28] D. Ruiz-Molina, P. Gerbier, E. Rumberger, D. B. Amabilino, I. A. Guzei, K. Folting, J. C. Huffman, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1152-1161 A. Rheingold, G. Christou, J. Veciana, D. N. Hendrickson, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1152-1161

- [29] (a) H. J. Eppley, H. L. Tsui, N. de Vries, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 301-317 (b) Y. Miyazaki, A. Bhat-tacharjee, M. Nakano, K. Saito, S. M. J. Aubin, H. J. Eppley, G. Christou, D. N. Hendrickson, M. Sorai *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6632-6636
- [30] D. Ruiz-Molina, P. Gerbier, N. Domingo, D. B. Amabilino, J. Vidal-Gancedo, J. Tejada, D. N. Hendrickson, J. Veciana, *Monatshefte für Chemie* **2002**, *134*, No. 2, 265-276
- [31] (a) R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vicent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804-1816 (b) K. Takeda, K. Awaga, T. Inabe, *Physical Review B* **1998**, *57*, R11062-R11064
- [32] M. Soler, S. K. Chandra, D. Ruiz, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1279-1283
- [33] J. An, Z-D. Chen, X-X. zhang, H. G. Raubenheimer, C. Esterhuysen, S. Gao, G-X. Xu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3352-3356
- [34] (a) S. M. J. Aubin, Z. Sun, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Chem. Commun.* **1997**, *19*, 2239-2240 (b) S. M. J. Aubin, Z. Sun, H. J. Eppley, E. M. Rumberger, I. A. Guzei, K. Folting, P. K. Gantzel, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2127-2146
- [35] M. Soler, P. Artus, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4902-4912
- [36] D. Ruiz, Z. Sun, B. Albelda, K. Folting, J. Ribas, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 300-302
- [37] J. An, Z-D. Chen, J. Bian, J-T Chen, S-X. Wang, S. Gao, G-X Xu, *Inorganica Chimica Acta* **2000**, *299*, 28-34
- [38] Z. Sun, D. Ruiz, E. Rumberger, C. D. Incarvito, K. Folting, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4758-4759

- [39] T. Kuroda-Sowa, T. Nogami, M. Maekawa, M. Munakata, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *379*, 179-184
- [40] C. Boskovic, M. Pink, J. H. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9914-9915
- [41] J. T. Brockman, K. A. Abboud, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1765-1769
- [42] T. Kuroda-Sowa, S. Fukuda, S. Miyoshi, M. Maekawa, M. Munakata, H. Miyasaka, M. Yamashita, *Chem. Lett.* **2002**, 682-683
- [43] S. M. J. Aubin, S. Spagna, H. J. Eppley, R. E. Sager, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Chem. Commun.* **1998**, 803-804
- [44] Z. Sun, L. Pardi, J. Krzystek, K. Folting, L-C. Brunel, A. L. Rheingolg, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5329-5340 (b)K. Takeda, K. Awaga, *Physical Review B* **1997**, *56*, 14560-14565
- [45] T. Kuroda-Sowa, M. Nakano, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1529-1536
- [46] T. Kuroda-Sowa, M. Lam, A. L. Rheingold, C. Frommen, W. M. Reiff, M. Nakano, J. Yoo, A. L. Maniero, L-C. Brunel, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6469-6480
- [47] (a) M. Soler, S. K. Chandra, D. Ruiz, E. R. Davidson, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.* **2000**, 2417-2418 (b) M. Soler, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, J. C. Huffman, E. R. Davidson, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3576-3588 (c) M. Soler, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1777-1782
- [48] Y.-G. Wei, S.-W. Zhang, M.-C. Shao, Y.-Q. Tang, *Polyhedron* **1997**, *16*, 1471-1475
- [49] P. D. Boyd, Q. Li, V. B. Vincent, K. Folting, H.-R. Chang, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8537-8539

- [50] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst.* **1985**, *B41*, 244-247
- [51] W. Liu, H. H. Thorp, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4102-4105
- [52] I. Tupitsyn, B. Barbara, *Magnetism: Molecules to Materials. Nanosized Magnetic Materials*, Eds.: J. S. Miller, M. Drillon, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, *3*, 109
- [53] C. Raghu, I. Rudra, D. Sen, S. Ramasesha *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, No. 064419, 1-9
- [54] (a) S. A. Hofstadler, R. Bakhtiar, R. D. Smith, *J. Chem. Educ* **1996**, *73*, A82  
(b) J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science* **1989**, *246*, 64-71 (c) I. Jardine, *Nature* **1990**, *345*, 747-748
- [55] A.-L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 8192-8197
- [56] (a) D. Gatteschi, O. Kahn, J. Miller, F. Palacio *Magnetic Molecular Materials*, Eds.: Kluwer Academic Publishers, London, **1991** (b) A. Abram, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic resonance of Transition Ions*, Eds.: Dover Press, Mineola, New York, **1986**
- [57] M. Soler, W. Wernsdorfer, Z. Sun, J. H. Huffman, D. Hendrickson, G. Christou *Chem. commun.* **2003**, 2672-2673
- [58] (a) S. P. Brown, L. Emsley *Handbook of spectroscopy*, Eds: Vo-Dinh, Gauglitz; Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, *vol. Methods 2: NMR Spectroscopy* (b) J. W. Akitt, *NMR and chemistry. An introduction to the Fourier transform-multinuclear era*, Eds: Chapman and Hall, London; New York, **1983**, *vol. 1*
- [59] I. V. Korendovych, E. V. Rybak-Akimova *Acta Cryst.* **2004**, *C60*, m82-m84
- [60] M. Nardelli, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 563-571
- [61] E. P. Papadopoulos, A. Jarrar, C. H. Issidorides, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 615-616
- [62] W. Wernsdorfer, *Adv. Chem. Phys.* **2001**, *118*, 99-190
- [63] L. Thomas, A. Caneschi, B. Barbara, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2398-2401

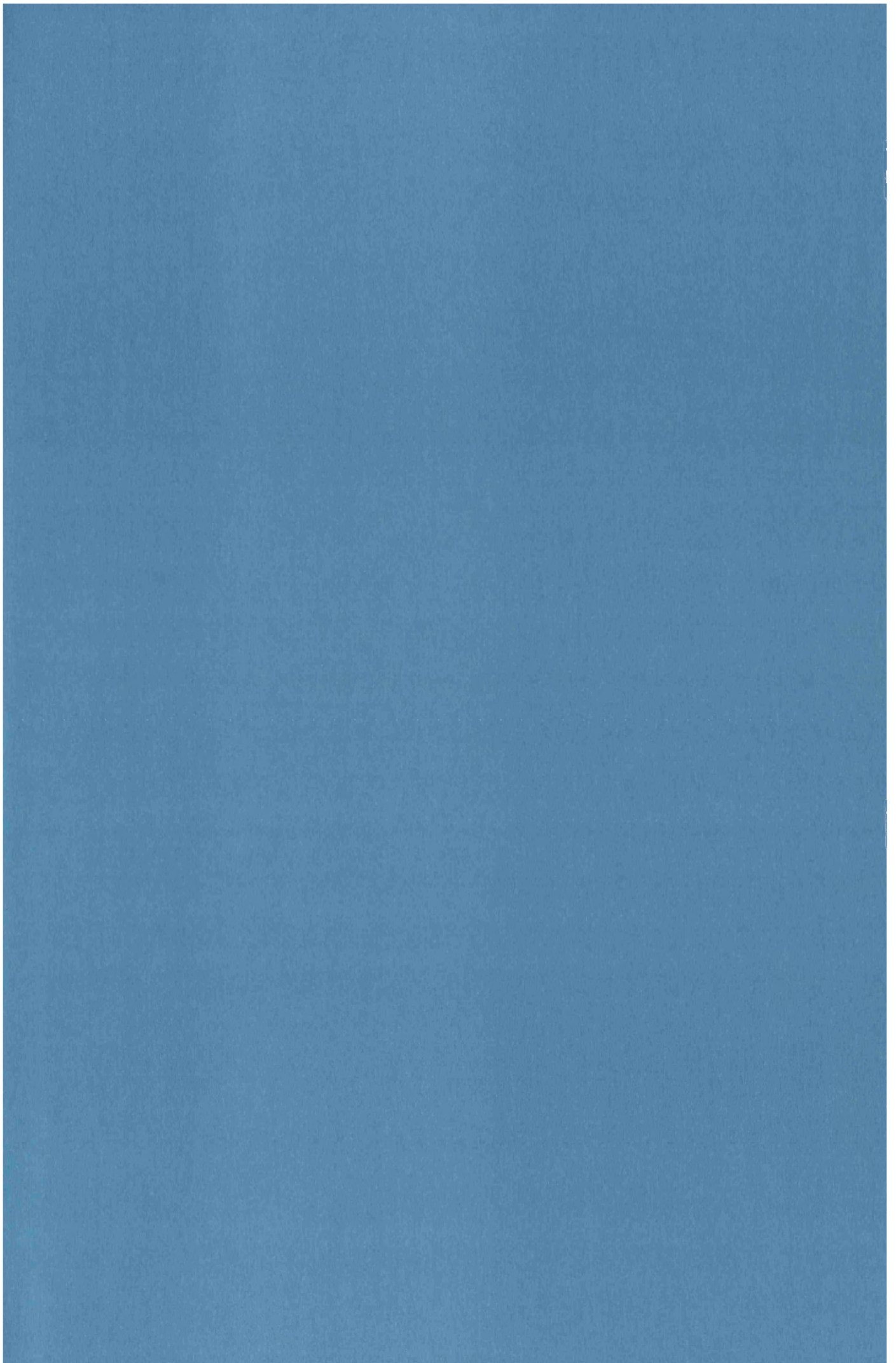
- [64] R. H. Blessing, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 421-426
- [65] A. Altomare, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *SIR97; J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115-119
- [66] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, **1997**
- [67] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837-838
- [68] H. D. Flack, *Acta Cryst. Sect.* **1983**, *39*, 876-881





## **Parte III**

# **Organización molecular 1D y 2D de clusters magnéticos y moléculas biestables**



## Capítulo 3

# Organización 1D de Imanes Unimoleculares en Matrices Mesoporosas de Silicio

### 3.1. Introducción

Como se ha visto en el capítulo anterior, los complejos de valencia mixta de  $Mn_{12}$  despiertan un gran interés gracias a sus propiedades como imanes unimoleculares. La organización de estas moléculas en 1-, 2- y 3 dimensiones es un paso muy importante para sus posibles aplicaciones. Con esta idea, diferentes grupos en todo el mundo están buscando la organización controlada de distintos derivados de  $Mn_{12}$ , utilizando técnicas muy variadas. Los primeros resultados obtenidos han llevado a la preparación de diferentes tipos de materiales como son las películas de Langmuir-Blodgett [1], películas poliméricas delgadas [2] y monocapas depositadas sobre sustratos de oro [3]. Otra posibilidad interesante consiste en la utilización de sílices mesoporosas como matrices para introducir los imanes unimoleculares, con ello se pretende obtener conjuntos ordenados unidimensionalmente de estos complejos magnéticos. [4]

Los sólidos inorgánicos micro-(diámetro de poro  $\leq 20$  Å) y mesoporosos (diá-

metro de poro entre 20-500 Å) se han utilizado ampliamente como catalizadores heterogéneos y como medios de adsorción.

La utilidad de estos materiales se debe a su microestructura formada por un gran número de canales y cavidades internas, lo que favorece su actividad catalítica y su capacidad de adsorción. La subclase más importante de los materiales microporosos son los tamices moleculares, ejemplificados por una extensa familia de aluminosilicatos conocidos como zeolitas, en la cual los microporos son grupos regulares de canales de talla uniforme. Los materiales mesoporosos son aquellos que presentan un mayor tamaño de poro. Hasta hace pocos años, los materiales mesoporosos conocidos eran típicamente amorfos y presentaban poros espaciados de forma irregular y con una amplia distribución de tamaños.

Tras muchos esfuerzos sintéticos, en 1992 Beck y colaboradores [5] consiguieron obtener una familia de tamices moleculares mesoporosos regulares denominada M41S. En un principio se sintetizaron tres mesofases M41S llamadas MCM-41 (hexagonal,  $P6mm$ ), MCM-48 (cúbica,  $Ia3d$ ) y MCM-50 (laminar) utilizando el efecto plantilla de surfactantes alquiltrimetilamonio en medio básico. Posteriormente se ha desarrollado un gran número de estrategias de síntesis diferentes. Así, actualmente, se pueden sintetizar muchas sílices mesoporosas periódicas en un amplio rango de pHs, temperaturas y con una gran variedad de surfactantes y polímeros como plantillas. Además se han descubierto muchas mesofases nuevas. Algunos ejemplos son: SBA-1 y SBA-6 ( $Pm3n$ ), [6]-[8] SBA-2 y SBA-12 ( $P6_3/mmc$ ), [8], [9] SBA-11 ( $Pm3m$ ), [9] SBA-16 ( $Im3m$ ), [9] SBA-8( $cm$ ) [10] y las desordenadas HMS, [11] MSU-n, [12] MSU-V [13] y KIT-1 [14]. También se ha intentado controlar el tamaño de poro de estos materiales, desde los 2 nm hasta el régimen macroscópico [15] y se han sintetizado materiales mesoestructurados con morfologías únicas [16].

Con el descubrimiento de estos materiales mesoporosos periódicos MCM empezó una nueva era de la química de inclusión,<sup>1</sup> que ha permitido: [17]

1. Estimular el desarrollo de estudios fundamentales sobre adsorción y transi-

---

<sup>1</sup>Estudios de síntesis y propiedades de materiales “huespedes” dentro de una matriz porosa de otro material

ciones de fase en espacios confinados.

2. Utilizar los materiales mesoporosos como matrices estabilizadoras para la preparación de distintos tipos de materiales como partículas metálicas dispersas, clusters de óxidos y de sulfuros [18] o polímeros que dan lugar a nuevos materiales híbridos orgánicos-inorgánicos [19]. También cabe destacar la posibilidad de preparar clusters semiconductores de tamaño controlado con estructuras similares a las de los hilos semiconductores [20] ya que, gracias al amplio rango de tamaños de poro accesibles y morfologías de los canales que ofrecen los materiales mesoporosos, éstos permiten un empaquetamiento efectivo del material huésped.
3. La inclusión de complejos metálicos y otros huéspedes (para su uso por ejemplo, en aplicaciones catalíticas que requieren la introducción de iones accesibles en los poros) por diferentes estrategias:
  - a) Impregnación por intercambio iónico o adsorción.
  - b) Por enlace químico con los grupos hidroxilo de las paredes que pueden exponerse a agentes acopladores con grupos silanos reactivos. Estos silanos pueden incluir grupos funcionales o ser los intermediarios para siguientes anclajes. El anclaje puede llevarse a cabo también sin el uso de silanos intermedios, por reacción directa de los grupos hidroxilo superficiales con ligandos reactivos de la especie de interés.
  - c) Por condensación *in situ* originando materiales híbridos. Normalmente, las reacciones de inclusión se realizan después de la síntesis del MCM y de la eliminación de la plantilla (*template*). Sin embargo, se ha visto que la condensación de precursores siloxano y organosiloxano durante la formación del MCM puede llevar a verdaderos materiales híbridos. La condensación de las paredes del MCM puede realizarse incluso a temperatura ambiente evitando las rigurosas condiciones de la síntesis hidrotermal. Los materiales híbridos resultantes ofrecen grupos funcionales que están directamente incorporados en las paredes de la matriz, a diferencia de los que se anclan a la superficie. Esto lleva a una gran estabilidad hidrolítica de los sistemas híbridos.

Así pues, la familia de tamices moleculares M41S tiene un amplio campo de aplicación. Dentro de este grupo de materiales mesoporosos el MCM-41, con una estructura de poros en forma de varilla organizados en una red hexagonal y de tamaño uniforme que van desde los 20 a los 100 Å de diámetro, es una buena opción para intentar obtener grupos ordenados monodimensionalmente de imanes unimoleculares de  $Mn_{12}$  dentro de los canales hexagonales de esta sílice mesoporosa (Figura 3.1).

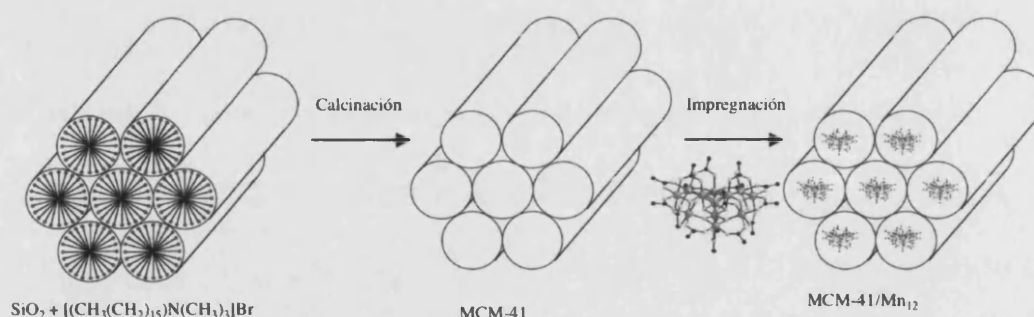


Figura 3.1: Representación de la apertura de los poros de la matriz de MCM-41 con la calcinación del surfactante plantilla y la posterior inclusión de moléculas de  $Mn_{12}$  en sus canales.

En los materiales mesoporosos es muy interesante para gran cantidad de aplicaciones la posibilidad de crear materiales con distribución de tamaño de poro bien definida a diferentes escalas. [21] Varios experimentos y simulaciones han demostrado que una combinación jerárquica de mesoporos más grandes y más pequeños [22] bien conectados e independientemente controlados consigue reducir las limitaciones de transporte en catálisis, produciendo actividades más elevadas y selectividades mejor controladas. [23] Uno de estos materiales mesoporosos de silicio es el UVM-7 [24] que presenta una arquitectura basada en agregados micrométricos de partículas mesoporosas conectadas a través de enlaces covalentes Si-O-Si. Esta organización define dos sistemas de poro: El primero generado por micelas surfactantes, y el segundo formado por las reacciones de condensación entre las nanopartículas mesoporosas. Esta matriz bimodal abre una nueva posibilidad para la organización de diferentes derivados de  $Mn_{12}$

## 3.2. Objetivos

Con el fin de poder utilizar como piezas en electrónica molecular moléculas con propiedades magnéticas, eléctricas u ópticas es necesario conseguir ordenarlas de forma controlada. Así, el estudio de la organización de imanes unimoleculares ha despertado un gran interés, ya que un conjunto ordenado de estos complejos podría llevar al desarrollo de dispositivos de almacenaje de alta densidad de información o de gran capacidad de procesamiento de datos.

El primer objetivo del trabajo que se presenta en este capítulo es utilizar la sílice mesoporosa MCM-41 para organizar monodimensionalmente diferentes derivados de  $Mn_{12}$ . También se pretende estudiar como se alteran las propiedades magnéticas de estas moléculas dentro de la sílice y si mantienen su comportamiento como imán unimolecular. Por otra parte, se quiere incorporar los derivados de  $Mn_{12}$  en una sílice formada por dos clases de poros diferentes (macro y mesoporos) UVM-7, que podría permitir la entrada de moléculas de  $Mn_{12}$  en los poros grandes o en los pequeños dependiendo de su tamaño o la formación de un material híbrido en el que las moléculas de  $Mn_{12}$  se encontrasen en dos entornos diferentes presentando propiedades magnéticas distintas y combinadas en un mismo material.

El segundo objetivo de este trabajo es la preparación y caracterización estructural y magnética de nuevos materiales híbridos obtenidos a partir de la calcinación de MCM-41/ $Mn_{12}$  y UVM-7/ $Mn_{12}$ .<sup>2</sup> El objetivo de la calcinación es la formación de óxidos de Mn en los canales de la sílice o de nuevos clusters de Mn si en el material híbrido de partida las moléculas de  $Mn_{12}$  están aisladas entre sí.

---

<sup>2</sup>En este capítulo se denominarán como MCM-41/ $Mn_{12}$  y UVM-7/ $Mn_{12}$  a los materiales híbridos formados por la inclusión del complejo de Mn dentro de la matriz de sílice porosa.

### 3.3. Resultados y discusión. Materiales híbridos con MCM-41

#### 3.3.1. Síntesis

##### Características generales

La síntesis de la matriz mesoporosa MCM-41 se realizó siguiendo el método descrito por Kloetstra y col. con pequeñas modificaciones. [25] En este método se utiliza el efecto plantilla de surfactantes cristales líquidos (sales de amonio cuaternarias) para la formación de la estructura porosa. Para eliminar este esqueleto orgánico (abrir los poros formados) se siguieron dos estrategias diferentes: (a) Calcinación en aire a 540°C durante 11 horas con una rampa de calentamiento previa de 10 horas, (b) Extracción química con mezclas de etanol y ácido clorhídrico a reflujo. En el primer caso se obtiene una sílice con las paredes de los poros de carácter más hidrófobo. Estos poros también ven reducido su tamaño debido a la condensación durante la calcinación de grupos OH vecinos de las paredes con pérdida de una molécula de agua. Con el método químico de la extracción de surfactante se obtiene una sílice de superficies de poro más hidrófilas debido al elevado número de grupos hidroxilo que las recubren.

Los derivados de  $Mn_{12}$  utilizados en este capítulo se sintetizaron por el método de sustitución de los grupos acetato del compuesto **1** por otros grupos carboxilato.

La incorporación de los derivados de  $Mn_{12}$  en el MCM-41 se llevo a cabo realizando un reflujo de una suspensión de la sílice deshidratada en una disolución concentrada del complejo de manganeso. Para optimizar la síntesis, se han investigado los efectos de múltiples parámetros relativos a:

- La molécula de  $Mn_{12}$ : Utilizando derivados con diferentes grupos carboxilato que originan complejos de diferentes tamaños.
- La sílice mesoporosa: Cambiando el tamaño y el carácter hidrófobo de la superficie del poro.



- El medio de reacción: Estudiando la influencia tanto del disolvente como de la temperatura.

Los cuatro derivados de  $Mn_{12}O_{12}(OOCR)_{16}(H_2O)_x$  utilizados fueron:  $R=CH_3$  (1),  $CH_2CH_3$  (2),  $C_6H_5$  (3) y  $C_6F_5$  (4). Se usó como disolvente el acetonitrilo para los compuestos 1 y 4 y el diclorometano para 3. Esta elección viene determinada por la solubilidad de los complejos de Mn. Para poder comparar el efecto del disolvente en la preparación de los materiales híbridos, se realizó la síntesis de inclusión de 2 (soluble tanto en diclorometano como de acetonitrilo) en ambos disolventes.

### Optimización de la síntesis

Para cuantificar la cantidad de  $Mn_{12}$  introducido dentro de la sílice mesoporosa se han utilizado dos técnicas diferentes: (1) la absorción atómica de Mn con la que se obtiene la proporción en peso de Mn en la muestra y (2) la microscopía electrónica de barrido que nos permite calcular la proporción de Mn a partir de la relación Mn/Si.

Los resultados obtenidos aparecen resumidos en la tabla 3.1 junto con los tamaños de los derivados de  $Mn_{12}$  y el diámetro de poro de la matriz.

Comp.	Tamaño(Å)	Mn( %peso)
1	17	7 <sup>a</sup>
2	18,5	5 <sup>a</sup> , 6,5 <sup>b</sup>
3	22	1,2 <sup>b</sup>
4	23,5	0,4 <sup>a</sup>
MCM-41	25,8	

Tabla 3.1: Porcentajes en peso de Mn dentro de los materiales híbridos de los diferentes derivados de  $Mn_{12}$  (obtenidos por absorción atómica), junto con los datos del diámetro de los complejos de manganeso calculado según datos cristalográficos y el diámetro de poro del MCM-41 calculado por isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$ . <sup>a</sup> Síntesis realizadas en acetonitrilo y <sup>b</sup> síntesis realizadas en diclorometano.

Los porcentajes de Mn estimados según las proporciones Si/Mn obtenidas por análisis de microscopía electrónica son siempre consistentes con los calculados por absorción atómica.

El tratamiento de la matriz de MCM-41 con disoluciones concentradas de los compuestos de  $Mn_{12}$  parece ser efectiva sólo en el caso de los compuestos **1** y **2** (los de menor tamaño). Estas muestras pasan de tener el color blanco de la sílice a un color marrón oscuro al introducirse el complejo de Mn. Sin embargo, el porcentaje de Mn introducido con los complejos **3** y **4** es muy inferior y el material híbrido adquiere un color marrón muy claro.

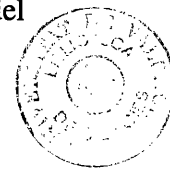
El diámetro de poro calculado para la matriz de MCM-41 utilizada (una vez eliminado el surfactante interior) es de 25,8 Å. El hecho de que los complejos de radios mayores no consigan incorporarse en los poros de la sílice sugiere que los derivados **1** y **2** se encuentran en el interior de los canales de la sílice mesoporosa y no adheridos a la parte exterior, ya que en ese caso el tamaño del complejo no sería determinante para la formación del material híbrido. Este resultado contrasta con el obtenido por Coradín y col. [4] ya que han encontrado que los compuestos **1** y **2** no pueden incorporarse en SBA-15, una sílice mesoporosa de tamaño de poro similar (25 Å).

Para verificar que los complejos de  $Mn_{12}$  están realmente adsorbidos dentro de los poros, modificamos la matriz de MCM-41 para que su tamaño disminuyese impidiendo así la incorporación de incluso los derivados de  $Mn_{12}$  de menor tamaño. Con este objetivo se hicieron reaccionar los grupos hidroxilo de las paredes de la sílice con clorotrimetilsilano incorporando así este grupo en las paredes de los poros y disminuyendo el tamaño de los mismos en 4,5 Å. [26] Como el diámetro del poro se reduce, los canales del MCM-41 no son lo suficientemente grandes para permitir la adsorción de ninguno de los derivados de  $Mn_{12}$  dentro de los poros de la MCM-41 modificada. Por ejemplo, el intento de incorporar el complejo de manganeso más pequeño, **1**, lleva a un porcentaje de manganeso en peso en el material híbrido de un 0,4 % (según medidas de absorción atómica). Este resultado confirma que en todos los materiales híbridos los derivados de  $Mn_{12}$  no se adsorben sobre la superficie exterior de la sílice mesoporosa.

La síntesis de MCM-41/**1** se realizó tanto a reflujo (60°C) como a temperatura

ambiente, el producto obtenido presenta las mismas propiedades en ambos casos aunque a temperatura ambiente la cantidad de complejo de manganeso introducido en la matriz mesoporosa es menor (6 %), por lo que se decidió calentar en todas las síntesis.

El uso del compuesto **2**, soluble tanto en diclorometano como en acetonitrilo, nos permitió estudiar la influencia del disolvente. El análisis de Mn indica que el contenido de este metal es mayor en el material híbrido obtenido en diclorometano que en el obtenido en acetonitrilo (6,5 vs 5 %). En este caso la polaridad del disolvente puede jugar un papel importante. La superficie hidrófoba de los poros prefiere el disolvente menos polar, el diclorometano, que empapa así mejor la superficie del poro permitiendo la adsorción de mayor cantidad de complejo. El carácter hidrófobo de los poros se alteró preparando un MCM-41 rico en grupos silanol. Esto se consigue eliminando el surfactante que actúa de plantilla en la síntesis de la sílice por métodos químicos y no por calcinación. Así se llega a un MCM-41 con una elevada concentración de grupos silanol en la superficie de los poros y por lo tanto con un carácter hidrófilo mayor (el tamaño del poro, como se ha comentado anteriormente, no disminuye ya que al no calcinar los grupos OH no condensan entre sí). El MCM-41 rico en silanoles se trató con una disolución concentrada del compuesto **2** en diclorometano. El mayor carácter hidrófilo de la sílice modificada llevó a la adsorción de menor cantidad de  $Mn_{12}$ . Según el análisis por absorción atómica la nueva muestra presenta un 2,7 % de Mn frente a un 6,5 % del material compuesto cuando el MCM-41 tiene pocos grupos OH. Las propiedades magnéticas del nuevo material híbrido son muy similares a las del material obtenido con la MCM-41 calcinada pero con una señal más débil. Así pues, la estabilidad del complejo no se ve alterada por la presencia de grupos silanol.



Se puede llegar a la conclusión de que la combinación de una sílice mesoporosa más hidrófoba (como la calcinada), y un disolvente no polar, son las mejores condiciones para la adsorción del  $Mn_{12}$ , ya que la disolución que contiene el complejo de  $Mn_{12}$  en un disolvente no polar empapa mejor las paredes hidrófobas de los poros de la sílice mesoporosa.

### 3.3.2. Caracterización estructural

#### Termogravimetría

Se realizó el estudio termogravimétrico de los derivados de  $Mn_{12}$ , **1** y **2**, de la sílice mesoporosa MCM-41 y de los materiales híbridos MCM-41/**1**, MCM-41/**2a** (sintetizado en  $CH_3CN$ ) y MCM-41/**2b** (sintetizado en  $CH_2Cl_2$ ). El objetivo de estas medidas es estimar a que temperatura mínima debíamos llegar al calcinar los materiales híbridos para que se perdiesen los ligandos orgánicos de los complejos sin llegar a destruirse la matriz mesoporosa y así obtener un nuevo híbrido con óxidos de manganeso confinados.

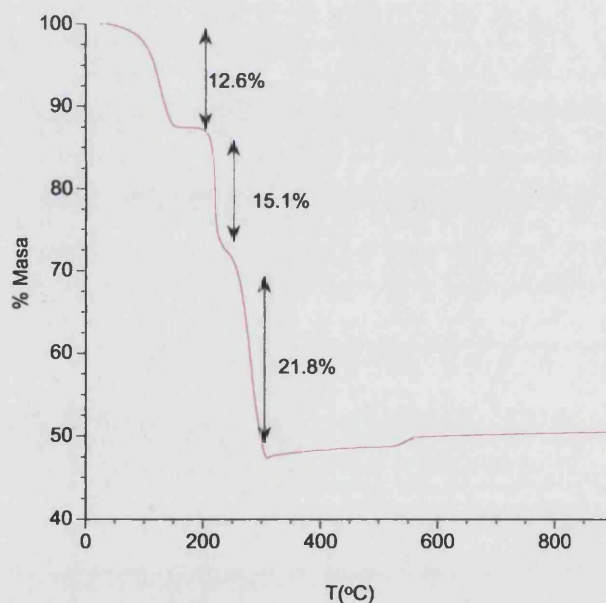


Figura 3.2: Análisis termogravimétrico del compuesto **1** en aire entre 25 y 900°C.

En el análisis del compuesto **1** (Figura 3.2) se observan tres escalones bien definidos que se corresponden con una pérdida total del 50 % de la masa al alcanzar los 300°C, este porcentaje equivale a la pérdida de todas las moléculas de agua y todos los grupos carboxilato, a partir de esta temperatura la señal se mantiene constante. Un estudio más completo del análisis termogravimétrico del compuesto **1** ha sido publicado recientemente por J. Larionova y col. [27]. El complejo de Mn **2** (Figura 3.3) también presenta una rápida pérdida del 56 % de su masa antes de llegar a

300°C, aunque los tres escalones que se distinguen perfectamente en el compuesto 1 aquí están peor definidos. El porcentaje de masa perdido es el correspondiente, como en el caso anterior, a los grupos carboxilato y a las moléculas de agua. A partir de esta temperatura ya no existe pérdida en peso significativa.

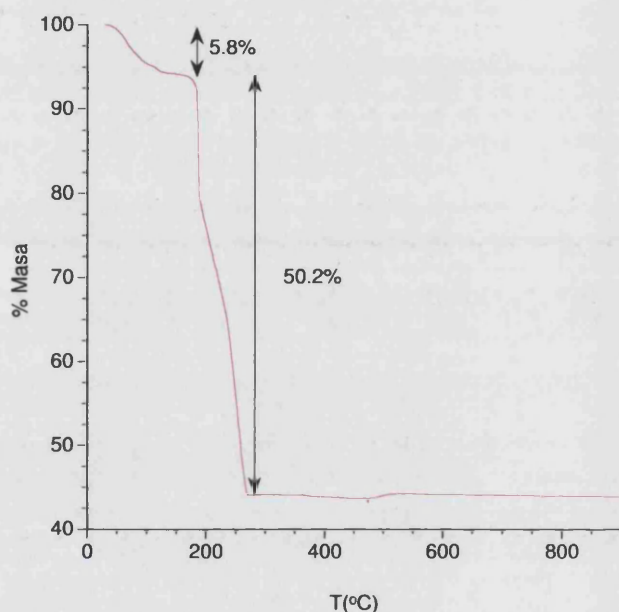


Figura 3.3: Análisis termogravimétrico del compuesto 2 en aire entre 25 y 900°C

La medida realizada para la matriz MCM-41 (Figura 3.4), presenta una pérdida de masa de un 1,5 % hasta 100°C (debido básicamente al disolvente ocluido en su interior) seguida de un ancho escalón hasta 900°C, donde la pérdida es de un 3 %, a esta temperatura la sílice mesoporosa comienza a descomponerse y se transforma en cuarzo, como puede detectarse por difracción de rayos X de polvo.

Los materiales híbridos, frente a los complejos de  $Mn_{12}$  cristalino presentan una pérdida de la masa mucho más gradual. El MCM-41/1 (Figura 3.5) muestra dos escalones hasta unos 250°C con una pérdida de un 11 % de la masa. A partir de esta temperatura hasta 900°C se aprecia un descenso continuo equivalente a una disminución en peso de un 3,6 %. El compuesto MCM-41/2a (Figura 3.6) sufre una pérdida de un 20,6 % de masa al alcanzar los 300°C en dos etapas (la primera hasta 115°C del 14 % mucho más pronunciada, y a continuación un ancho escalón con una pérdida del 7 %). A partir de 300°C y hasta 900°C la pérdida es suave y gradual de un 4,7 % de peso. El compuesto MCM-41/2b (sintetizado en diclorometano)

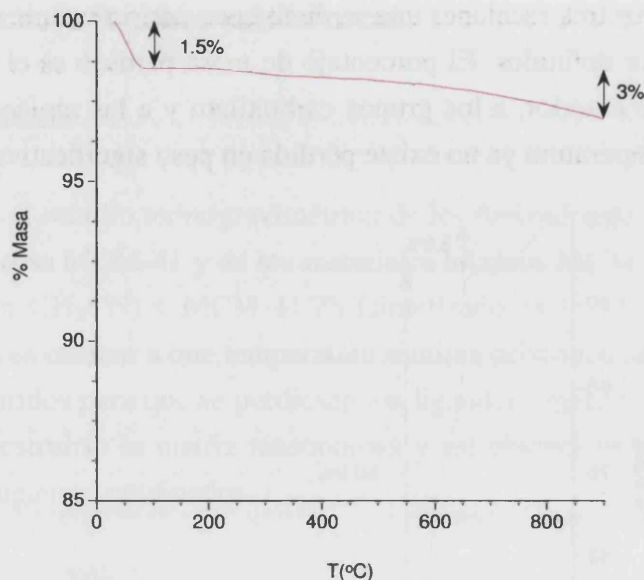


Figura 3.4: *Análisis termogravimétrico de la matriz mesoporosa MCM-41 en aire entre 25 y 900°C*

presenta el mismo perfil que su equivalente sintetizado en acetonitrilo aunque la pérdida de masa al llegar a 300°C es mayor, de un 28 % y continúa con un descenso gradual hasta 900°C de un 4,8 % (Figura 3.7).

Así pues la pérdida de parte orgánica y el agua de los tres materiales híbridos se produce en el mismo rango de temperaturas que en los complejos de Mn originales. Los porcentajes de pérdida de peso en los materiales híbridos no pueden tomarse como valores exactos ya que las sílices mesoporosas adsorben también disolvente en diferentes proporciones así como humedad ambiental. Además, en el proceso de calentamiento los grupos silanol de la matriz condensan entre sí formando puentes oxo entre átomos de silicio y perdiéndose una molécula de agua; por tanto, existe una pérdida de masa continua. Lo que sí se confirma es que los materiales híbridos formados por el derivado **2** presentan una pérdida en peso mayor que el MCM-41/1 coincidiendo con la existencia de mayor masa de ligando orgánico. Además, el MCM-41/2a que absorbe menor cantidad de moléculas huésped que el MCM-41/2b, presenta una pérdida también menor de peso. Por tanto, se mantienen las tendencias observadas en el análisis de Mn.

Según los resultados obtenidos se decidió que la temperatura adecuada para la calcinación de los compuestos era de 400°C. Las medidas de análisis elemental de los materiales calcinados a esta temperatura nos confirman que no queda C y por lo tanto, se han eliminado todos los ligandos orgánicos.

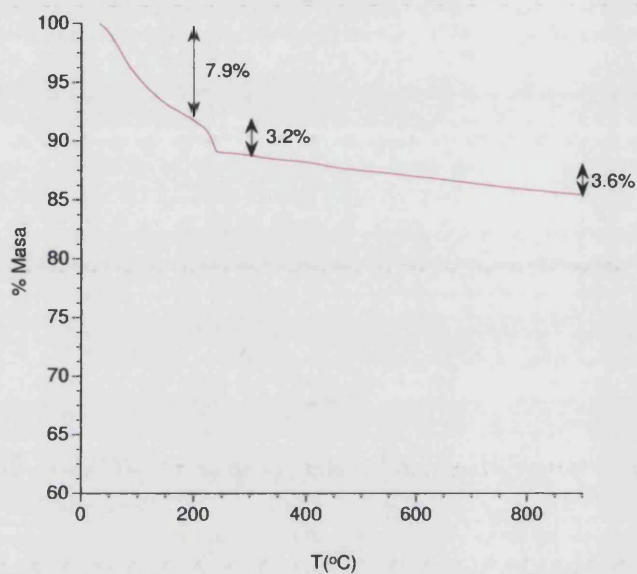


Figura 3.5: Análisis termogravimétrico del compuesto MCM-41/1 en aire entre 25 y 900°C.

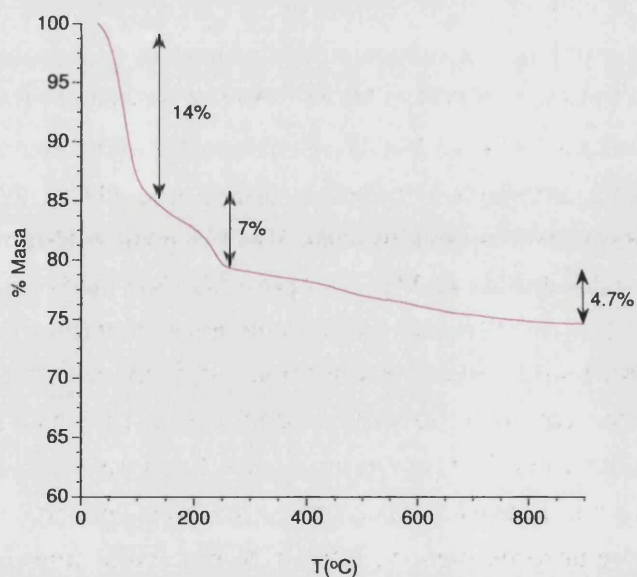


Figura 3.6: Análisis termogravimétrico del compuesto MCM-41/2a en aire entre 25 y 900°C.

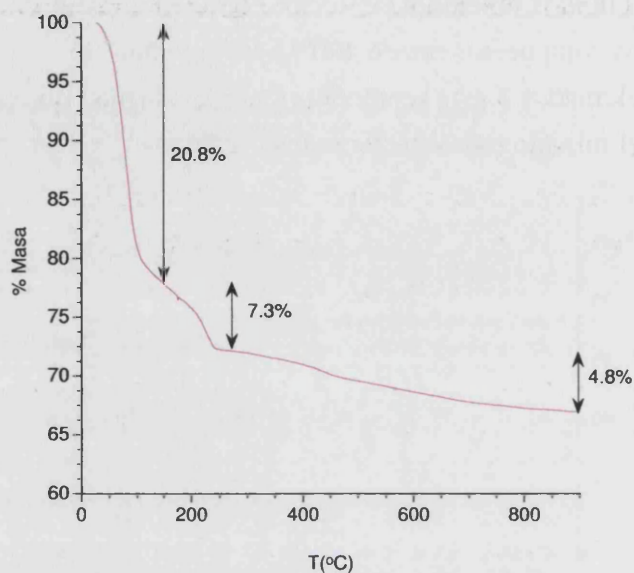


Figura 3.7: *Análisis termogravimétrico del compuesto MCM-41/2b en aire entre 25 y 900°C.*

Las medidas de difracción de rayos-X de polvo de los productos obtenidos tras la medida de ATG de los compuestos **1** y **2** de 25 a 400°C, muestran los picos del óxido,  $Mn_3O_4$ , fase haussmanita. Sin embargo, la calcinación de **1** y **2** a 400°C por una hora, da lugar a un producto con los picos característicos del  $\alpha$ - $Mn_2O_3$ . Este producto se forma por la descomposición de nitratos, carbonatos, u oxalatos de Mn(II) en aire en el rango de 600° a 800°C. Parece ser que el primer producto que se obtiene al calentar a 400°C es  $Mn_3O_4$ . Si esta temperatura se mantiene durante 1 hora o más se forma también  $\alpha$ - $Mn_2O_3$ . Los difractogramas de rayos X de polvo de los materiales compuestos calcinados hasta 400°C bajo aire no indican la existencia de ninguno de los dos óxidos de Mn, sólo presentan los picos característicos de la MCM-41. Esto señala que la estructura de la misma se mantiene inalterada después de calcinarla a 400°C.



**Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y difracción de rayos-X de polvo**

Se realizó el estudio de difracción de rayos-X de polvo de la sílice mesoporosa MCM-41, de los materiales híbridos MCM-41/Mn<sub>12</sub>, y de éstos calcinados a 400°C durante 10 horas en aire. En las muestras calcinadas y sin calcinar no existen picos de difracción a ángulos  $2\theta > 7^\circ$ . Esto descarta la posibilidad de que haya una coprecipitación de los complejos de Mn<sub>12</sub> o la formación de óxidos de manganeso fuera de los poros tras la impregnación de la matriz de sílice o tras su calcinación. Este dato indica que se consigue una buena dispersión de los complejos de manganeso a lo largo de las paredes de los poros.

En las figuras 3.8 y 3.9 y se presentan los difractogramas de polvo, a bajos ángulos de dispersión, de la matriz mesoporosa frente al material híbrido MCM-41/2b (sin calcinar y calcinado) y frente al MCM-41/1 (sin calcinar y calcinado) respectivamente.

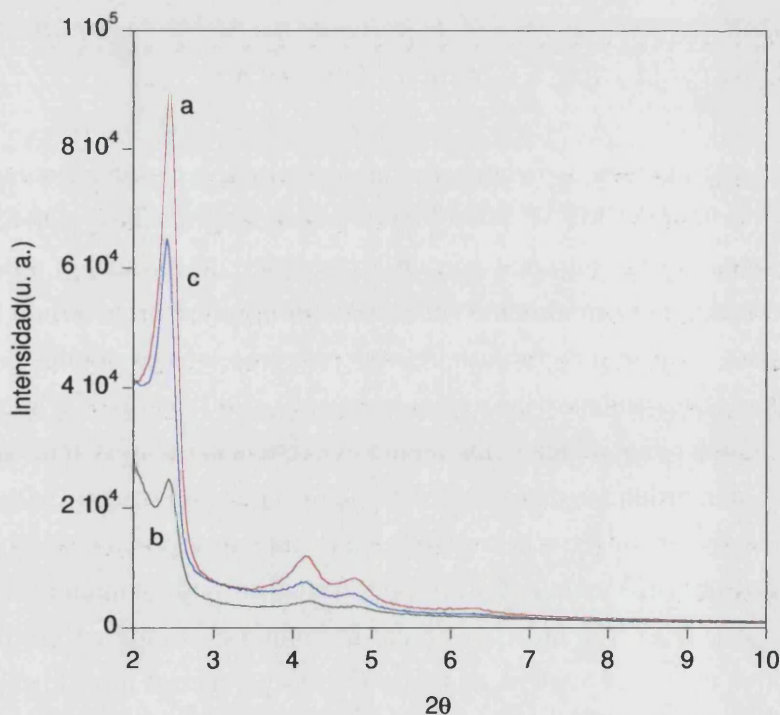


Figura 3.8: Difractogramas de rayo-X de polvo de (a) MCM-41, (b) MCM-41/2b y (c) MCM-41/2b calcinado a 400°C durante 10 horas en aire.

Se observa claramente, que tras la introducción del complejo de Mn en la matriz

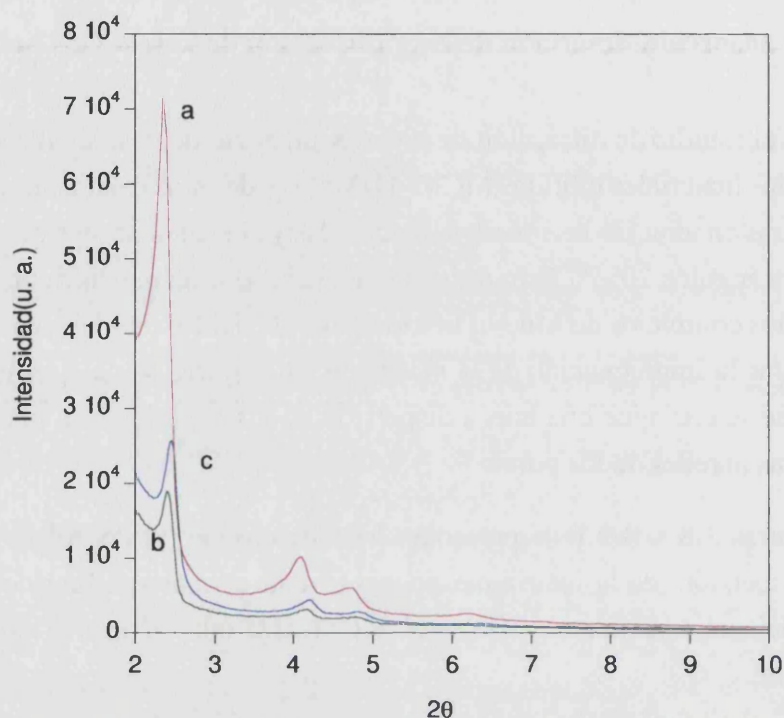


Figura 3.9: Difractogramas de rayo-X de polvo de (a) MCM-41, (b) MCM-41/I y (c) MCM-41/I calcinado a 400°C durante 10 horas en aire.

de silicio y tras su calcinación, se conserva la organización de simetría hexagonal de grupo espacial  $P6m$  del MCM-41 en ambos materiales híbridos. Así, todos los materiales presentan difractogramas con un primer pico de difracción a bajos ángulos, muy intenso, que normalmente se asocia con la reflexión (100) de la celda hexagonal. A parte de este pico intenso, se observan tres señales débiles pero bien resueltas, que pueden asignarse a las reflexiones (110), (200) y (210) de la celda hexagonal típica. Estos picos indican claramente la existencia de un sistema de poros hexagonal muy bien ordenado en todos los casos. Además, no sólo es evidente que tras la impregnación se conserva la simetría de la sílice mesoporosa, sino que también el parámetro  $a_0$  (distancia entre poros) permanece prácticamente inalterado en todos los casos. (ca. 4,14 nm). La única diferencia existente en los difractogramas de las tres muestras (matriz, material híbrido y material híbrido calcinado) para ambos compuestos (MCM-41/I y MCM-41/2b) es la intensidad de los picos. La intensidad se reduce alrededor de un 70 % para los compuestos MCM-41/I y MCM-41/2b con respecto a la matriz mesoporosa inicial. La disminución en la intensidad no está relacionada con una disminución en el orden a largo alcance, ni

con un colapso parcial en el sistema de poros, sino con la introducción de un material dispersor, (en este caso el complejo de  $Mn_{12}$ ), dentro de los poros, que lleva a un aumento de la cancelación de fase entre la dispersión de las paredes y las regiones de poro. Este comportamiento se ha visto también en otros sistemas [20] y se ha explicado por modelos teóricos. [28] La intensidad del difractograma de polvo de la muestra calcinada es intermedia entre la de la matriz mesoporosa de partida y el material híbrido sin calcinar. Esto indica que al eliminar la parte de ligando orgánico del material con la calcinación, se reduce la cantidad de material dispersor insertado dentro de los poros lo que explica la recuperación parcial de la intensidad de los picos del difractograma.

También se han realizado estudios de la isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para demostrar la mesoporosidad de todas las muestras y estudiar la distribución del tamaño de poro tras la incorporación de los complejos de  $Mn_{12}$  y tras su calcinación. Estas medidas han sido realizadas por el profesor P. Amorós del Instituto de Ciencia de Materiales de la Universitat de València. En la figura 3.10 aparecen comparadas las isothermas de la sílice mesoporosa MCM-41, del material híbrido MCM-41/2b y de éste calcinado a  $400^\circ C$  durante 10 horas. Las tres muestras presentan curvas típicas de tipo IV [29] con un solo escalón bien definido a presiones parciales intermedias ( $0,2 < P/P_0 < 0,5$ ), debido a la condensación capilar del  $N_2$  dentro de los mesoporos.

La ausencia de ciclo de histéresis así como la curvatura brusca confirman la distribución de tamaño de poro unimodal. En el caso del MCM-41/2b, la cantidad de  $N_2$  fisisorbido disminuye, y hay un desplazamiento del punto de inflexión del escalón a presiones relativas menores. Ambos efectos pueden atribuirse a la introducción de complejo de  $Mn_{12}$  en los poros. El primer efecto se debe a la disminución en el área superficial efectiva (el área superficial determinada por el modelo BET [30] decrece de  $1020,2$  a  $617,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  tras impregnar la matriz con el complejo de Mn, ver tabla 3.2). El segundo efecto se debe a una reducción significativa en el tamaño del poro (de  $2,75$  a *ca.*  $2,62 \text{ nm}$ ). Hay que destacar que la incorporación del manganeso en si mismo ya produce un decrecimiento en el área BET. Tras la impregnación, aparece un importante ensanchamiento y asimetría de la distribución de tamaño de poro BJH. Estos resultados indican claramente un recubrimiento de las paredes de los poros y un llenado parcial uniforme. Finalmente,

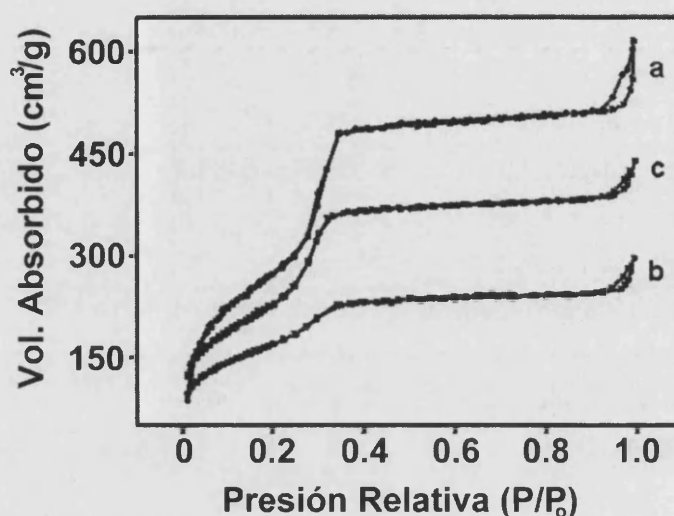


Figura 3.10: *Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (a la misma escala y desplazadas para verlas con mayor claridad) de (a) MCM-41, (b) MCM-41/2b y (c) MCM-41/2b calcinado a 400°C en aire.*

tras la calcinación del material híbrido se recupera la curvatura abrupta de la isoterma de MCM-41. El volumen y el tamaño de poro aumentan como consecuencia de la eliminación del ligando orgánico.

Compuesto	$S_{BET}$ ( $m^2g^{-1}$ )	Tamaño poro BJH <sup>a</sup> (nm)	Volumen ( $cm^3g^{-1}$ )
MCM-41	1020,2	2,75	0,92
MCM-41/2b	617,1	2,62	0,52
MCM-41/2b Calc.	838,3	2,70	0,72

Tabla 3.2: *Datos obtenidos de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.<sup>a</sup> Diámetros de poro calculados usando el modelo BJH [31] en la parte de adsorción de las isotermas.*

Este estudio de las isotermas de adsorción-desorción también se ha realizado para el material híbrido MCM-41/1 y éste calcinado, obteniéndose un resultado muy similar (Figura 3.11 y tabla 3.3).

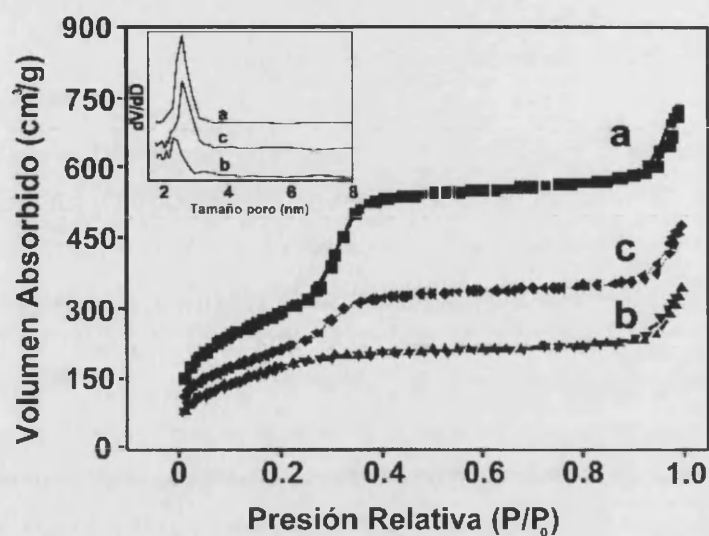


Figura 3.11: *Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (a la misma escala y desplazadas para verlas con mayor claridad) de (a) MCM-41, (b) MCM-41/I y (c) MCM-41/I calcinado a 400°C en aire.*

Compuesto	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	Tamaño poro BJH <sup>a</sup> (nm)	Volumen ( $cm^3 g^{-1}$ )
MCM-41	1087,7	2,58	1,17
MCM-41/I	729,7	2,22	0,51
MCM-41/I Calc.	728,1	2,53	0,8

Tabla 3.3: *Datos obtenidos de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.<sup>a</sup> Diámetros de poro calculados usando el modelo BJH en la parte de adsorción de las isotermas*

### Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

El material híbrido MCM-41/2b y este material calcinado 10 horas a 400°C se han estudiado en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (Figuras 3.12 y 3.13). Se observa que en ambos casos el orden hexagonal típico de los poros de la sílice mesoporosa MCM-41 [5] se mantiene inalterado a largo alcance. Además, no se observan manchas en la superficie exterior del material, lo que está de acuerdo con la ausencia de partículas de  $Mn_{12}$  o de sus óxidos en la superficie. Esto corrobora las conclusiones extraídas por difracción de rayos-X de polvo y de las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$ , que indicaban que los complejos de  $Mn_{12}$  (o sus óxidos en el caso del material híbrido calcinado) se encuentran en el interior de los mesoporos.

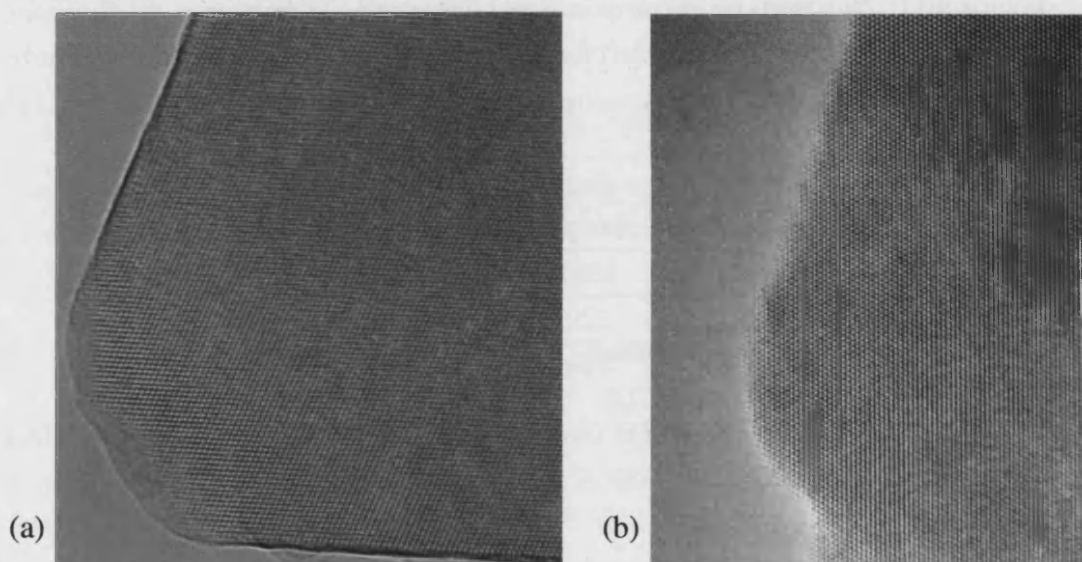


Figura 3.12: Imagen del microscopio electrónico de alta resolución de (a) MCM-41/2b y (b) MCM-41/2b calcinado a 400°C

Realmente no se aprecia diferencia entre las imágenes obtenidas para la muestras calcinadas y sin calcinar. En los dos casos la imagen del microscopio muestra una organización hexagonal regular de puntos brillantes, que se corresponden con los canales alargados uniformes y presentan una estructura bien ordenada. Los valores medios calculados a partir de las imágenes para el diámetro de poro son uniformes alrededor de  $d_{int} = 3,4$  nm y el espesor medio de las paredes es aproximadamente de  $d_w = 1,05$  nm, estos valores están en concordancia con los encontrados

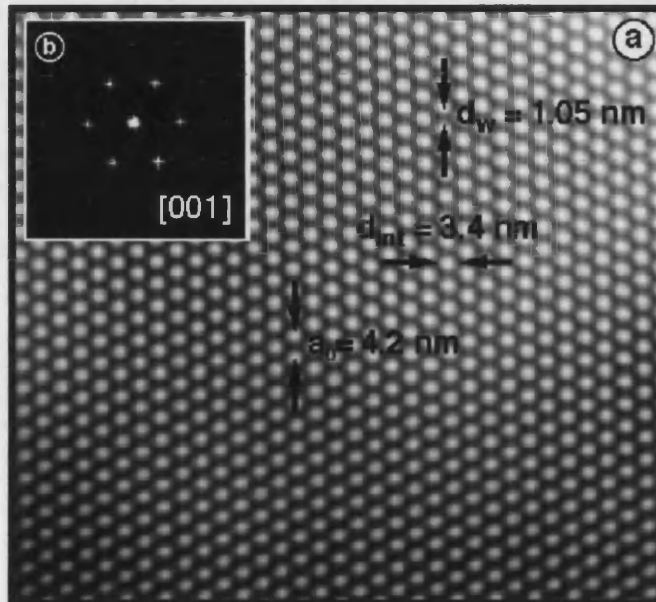


Figura 3.13: (a) Análisis de la imagen HRTEM de la distribución hexagonal de los canales en MCM-41/2b calcinado. (b) Difractograma de Fourier a lo largo de la dirección [001]. Siendo:  $d_{mi}$ : Diámetro de los poros,  $d_w$ : espesor medio de la pared y  $a_0$ : la distancia entre poros.

por otras técnicas.

Hay que destacar que estos materiales son muy estables frente a la irradiación con el haz de electrones. El difractograma de Fourier a lo largo del eje de zona [001] confirma la simetría hexagonal  $P6mmm$ , con parámetro  $a_0 = 4,2$  nm. Los valores obtenidos de  $d_{h00}$  se corresponden muy bien con los datos de las medidas de difracción de rayos-X de polvo.

Como se observa en las medidas de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución sobre las muestras calcinadas, la calcinación no tiene ningún efecto importante en el orden estructural, ni en la forma hexagonal del poro, lo que es muy importante en algunas aplicaciones de MCM-41 como modelo de adsorbente. [32] La forma hexagonal es energeticamente más favorable, ya que es la única forma de mantener un grosor de la pared constante. [33]

Estas medidas fueron realizadas en el grupo del profesor González Calbet de la Universidad Complutense de Madrid. Para realizar el estudio se eligió el material híbrido hecho a partir de la MCM-41 con el derivado **2** en diclorometano, pues como se verá más adelante, es el que presenta unas propiedades magnéticas más parecidas al complejo de  $Mn_{12}$  original. Esto podría ser debido a que partículas de  $Mn_{12}$  hubiesen quedado adheridas en la superficie exterior del material mesoporoso. Las imágenes de HRTEM descartan claramente esta posibilidad.

### 3.3.3. Caracterización magnética

#### Caracterización magnética de los materiales compuestos sin calcinar

La matriz de sílice mesoporosa es diamagnética. Sin embargo, como se ha presentado en el capítulo anterior, los derivados de la familia de  $Mn_{12}$  se caracterizan por tener propiedades magnéticas de imán unimolecular. Esto permite que a través de medidas de magnetismo se pueda determinar como afecta al complejo de  $Mn_{12}$  el proceso de impregnación de la sílice mesoporosa.

#### MCM-41/2b

Una característica de los imanes unimoleculares de  $Mn_{12}$  es que tienen señal de susceptibilidad magnética a campo alterno en fase y fuera de fase y que la posición de la temperatura a la que aparece el máximo de esta señal depende de la frecuencia del campo alterno aplicado (Capítulo 2, página 67). Al medir las muestras de MCM-41/2b se observan dos picos en la señal de la susceptibilidad magnética fuera de fase,  $\chi''_m$ , dependientes de la frecuencia, un pico en el rango de altas temperaturas, entre 3,6 y 6,2 K (de 1 Hz a 997 Hz) y otro mucho menos intenso entre 2,3 y 2,6 K que sólo se consigue apreciar de forma bien definida para las frecuencias más altas (110 y 997 Hz). La existencia de dos grupos de picos también se ha observado en el compuesto **2** cristalino, así como en muchos otros derivados de  $Mn_{12}$  y ha sido atribuido a la presencia de diferentes isómeros “Jahn-Teller” [34] (Capítulo 2, página 77). Al comparar con las medidas del complejo fuera de la matriz se observa que ambas señales son muy similares aunque existen algunas diferencias pues la señal del material híbrido:



- Presenta menor altura de los picos.
- Los picos en el intervalo de menor temperatura están peor resueltos.
- La diferencia de altura entre los dos grupos de picos es menor.

Probablemente la menor intensidad y la peor resolución se deben a que se trata de señales poco intensas que, al introducir el  $Mn_{12}$  en la matriz diamagnética, se hacen todavía más débiles (Figura 3.14).

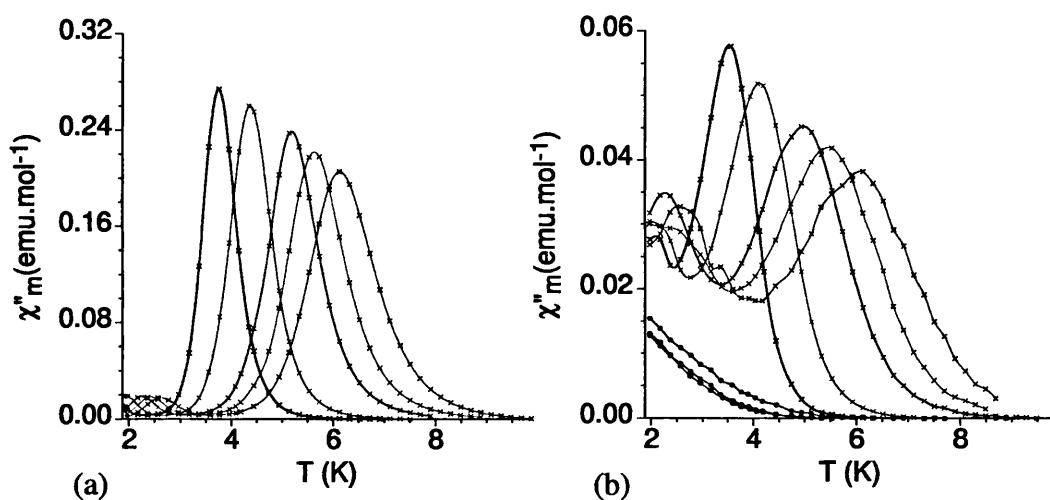


Figura 3.14: Dependencia con la frecuencia de la temperatura del pico fuera de fase de la susceptibilidad magnética ac por mol de Mn para: (a) el compuesto **2** y (b) el material híbrido MCM-41/2b, sin calcinar (aspas) y calcinado a 400°C en aire (círculos coloreados). Verde 997 Hz, azul 332 Hz, rojo 110 Hz, naranja 10 Hz y negro 1 Hz.

El análisis de la dependencia con la frecuencia del máximo de los picos permite estimar la energía efectiva de la barrera de potencial y el tiempo de relajación de la molécula aplicando una ley de Arrhenius (Capítulo 2, página 107). Los valores obtenidos para el compuesto **2** dentro de la sílice mesoporosa son  $U_{eff} = 58,9$  K y  $\tau_0 = 1,2 \times 10^{-8}$  s y similares a los del complejo cristalino ( $U_{eff} = 67,5$  K,  $\tau_0 = 3,4 \times 10^{-8}$  s) y a los de toda la familia de derivados de  $Mn_{12}$ . Esto confirma que el

complejo de  $Mn_{12}$  permanece inalterado tras la impregnación del MCM-41. Este resultado difiere del encontrado por Larionova y col. [4]b que observaron que el compuesto **2** se descomponía al introducirlo en la matriz de sílice SBA, tanto en diclorometano como en acetonitrilo.

Las medidas de magnetización frente a campo magnético aplicado a 2K para el nanomaterial híbrido MCM-41/2b, presentan un ciclo de histéresis con un campo coercitivo de alrededor de 900 G (Figura 3.15). Aunque este valor varía un poco en las diferentes muestras, es siempre menor que el obtenido en la muestra policristalina. Si comparamos el valor de la magnetización a 5 T para ambas muestras (calculado en ambos casos por mol de Mn) se obtienen valores próximos a  $1,2 \mu_B$ . Esto confirma la estabilidad del  $Mn_{12}$  al ser incorporado al MCM-41.

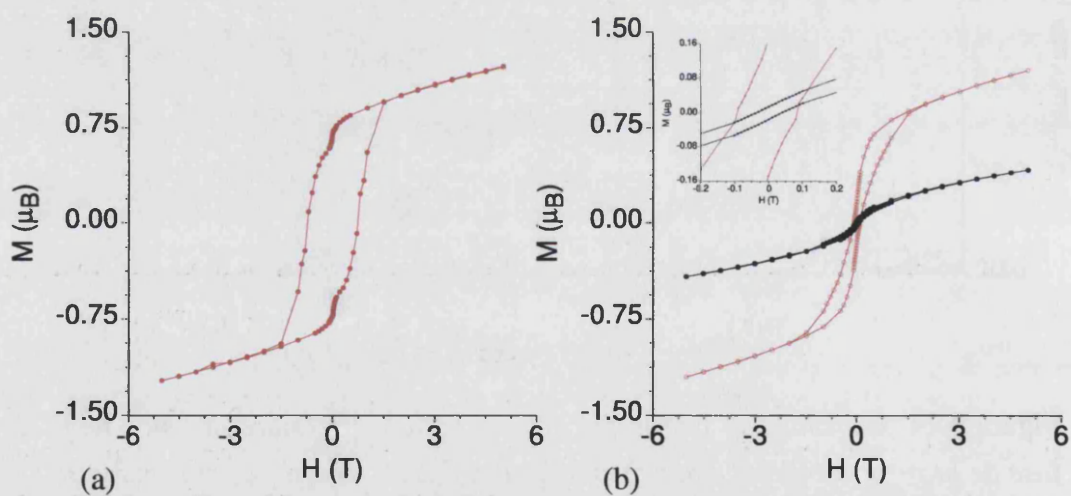


Figura 3.15: Ciclo de histéresis magnética para (a) el compuesto **2** y (b) el material híbrido MCM-41/2b, sin calcinar (circunferencias rojas) y calcinado a  $400^\circ C$  en aire (círculos negros).

En la figura 3.16 se representa la variación de la señal  $\chi_m T$  con la temperatura para el material híbrido MCM-41/2b y el complejo **2** cristalino. Al ir bajando la temperatura,  $\chi_m T$  decrece ligeramente en el material híbrido de  $1,60 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  a temperatura ambiente a  $1,48 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 165 K, y finalmente aumenta para alcanzar un máximo de  $3,58 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}$  a 14 K. Este comportamiento es igual al

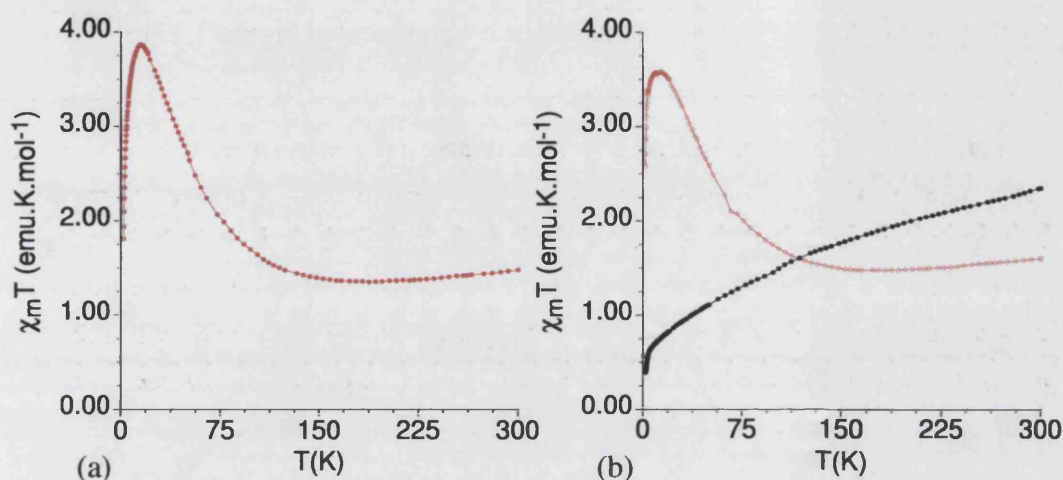


Figura 3.16: Dependencia térmica de  $\chi_m T$  para (a) el compuesto **2** y (b) el material híbrido MCM-41/2b, sin calcinar (circunferencias rojas) y calcinado a  $400^\circ\text{C}$  en aire (círculos negros).

del complejo **2** cristalino con valores de  $\chi_m T$  próximos.

Las medidas magnéticas presentan una evolución con el tiempo. La señal de la susceptibilidad fuera de fase medida unos días después de la preparación de la muestra decrece en intensidad cerca de un orden de magnitud, y presenta picos ensanchados y algo desplazados a más bajas temperaturas. La histéresis magnética tiende a desaparecer y la señal  $\chi_m T$  frente a la temperatura presenta un decrecimiento continuo con el enfriamiento. Probablemente, la absorción de agua del aire, por los poros de la sílice mesoporosa impregnada produce la descomposición del compuesto de  $\text{Mn}_{12}$  que no es estable en agua. Para preservar las propiedades magnéticas del material híbrido y su estabilidad es necesario mantenerlo en una atmósfera seca.

#### MCM-41/1 y MCM-41/2a

Los materiales híbridos MCM-41/1 y MCM-41/2a sintetizados ambos en acetonitrilo presentan un comportamiento magnético que difiere bastante del de los compuestos de  $\text{Mn}_{12}$  cristalinos originales. En ambos casos las señales de suscepti-

bilidad *ac* fuera de fase presentan máximos más anchos y a temperaturas algo más bajas, pero la mayor diferencia es que la dependencia con la frecuencia de estas señales es muy pequeña y su intensidad es mucho menor (Figura 3.17).

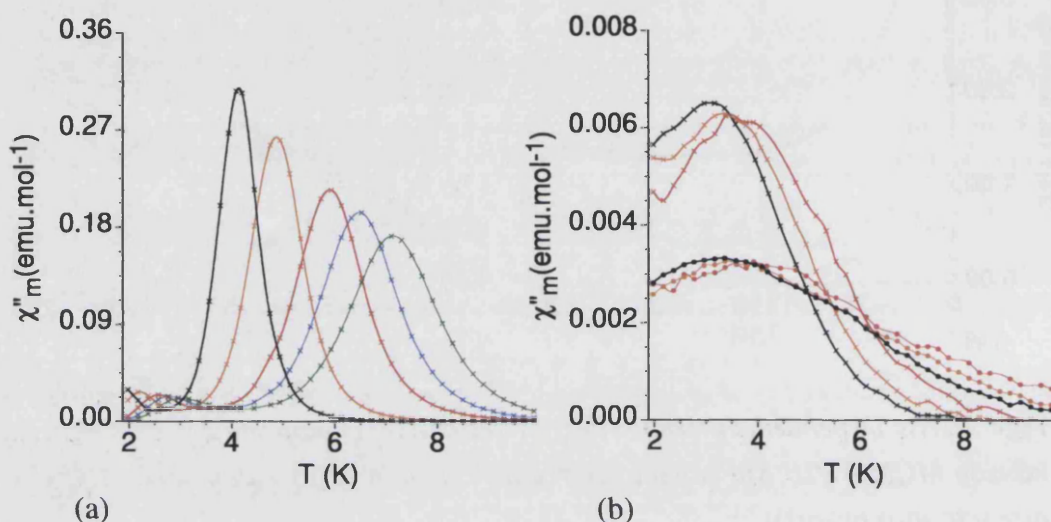


Figura 3.17: Dependencia con la frecuencia de la temperatura de la señal fuera de fase de la susceptibilidad magnética *ac* por mol de Mn para: (a) el compuesto 1 y (b) el material híbrido MCM-41/1, sin calcinar (*aspas*) y calcinado a 400°C en aire (círculos coloreados). Verde 997 Hz, azul 332 Hz, rojo 110 Hz, naranja 10 Hz y negro 1 Hz.

En la medida de magnetización frente a campo magnético aplicado ambos materiales presentan un ciclo de histéresis con un campo coercitivo del orden de cientos de Gauss, (Figura 3.18). Además, en las medidas de susceptibilidad magnética *dc*  $\chi_m T$  muestra un decrecimiento continuo al disminuir la temperatura,<sup>3</sup> (Figura 3.19).

<sup>3</sup>El comportamiento magnético del material híbrido MCM-41/1 es prácticamente idéntico al de MCM-41/2a y por tanto sólo se representan las medidas del primero

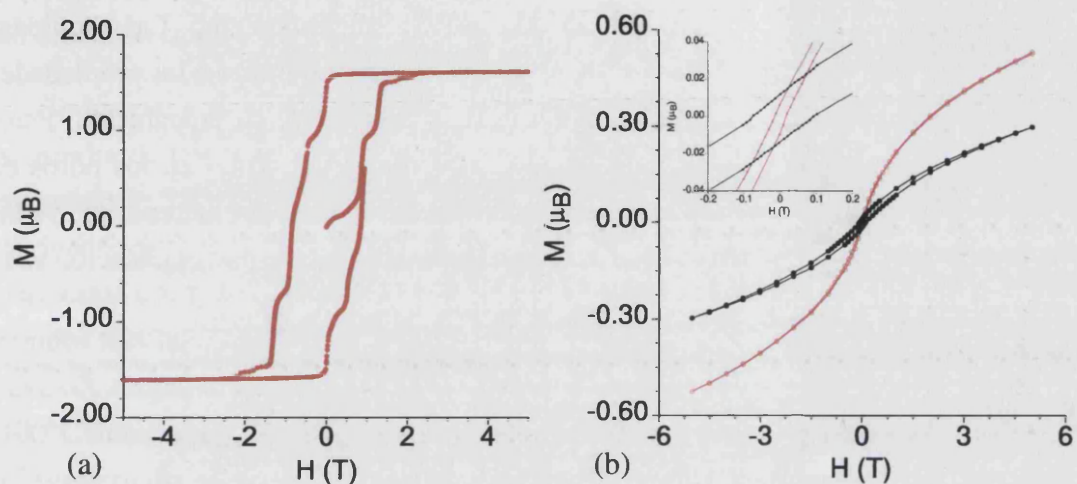


Figura 3.18: Ciclo de histéresis magnética por mol de Mn para (a) el compuesto **1**, (b) el material híbrido MCM-41/1 sin calcinar (circunferencias rojas) con un campo coercitivo de 160 G, y calcinado a 400°C en aire (círculos negros) con un campo coercitivo de 80 G. En la figura insertada se aprecia una ampliación de la medida a campos pequeños.

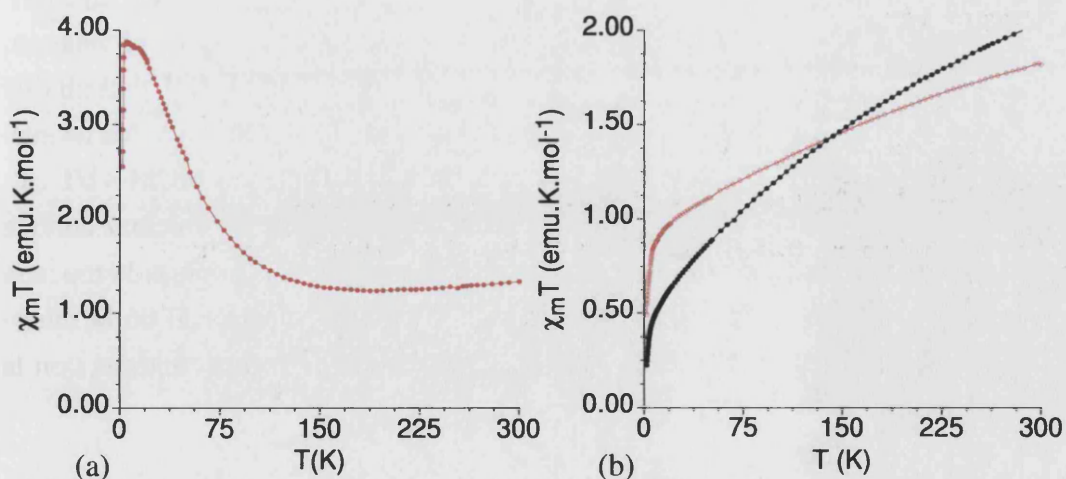


Figura 3.19: Dependencia térmica de  $\chi_m T$  por mol de Mn para (a) el compuesto **1** y (b) el material híbrido MCM-41/1, sin calcinar (circunferencias rojas) y calcinado a 400°C en aire (círculos negros).

El uso de acetonitrilo como disolvente en la impregnación de la sílice con **1** o **2** puede producir cambios estructurales en el complejo que no se observan cuando la síntesis del material híbrido se lleva a cabo en diclorometano. Las propiedades magnéticas del MCM-41/1 y MCM-41/2a son muy similares a las propiedades observadas en MCM-41/2b medido varios días después de su preparación. Parece que la descomposición con el tiempo del complejo de  $Mn_{12}$  en los poros de MCM-41 observada cuando la síntesis se lleva a cabo en diclorometano, ocurre inmediatamente si la síntesis se realiza en acetonitrilo. Una posible explicación es la existencia de un porcentaje elevado de agua en el acetonitrilo.

### Caracterización magnética de los materiales híbridos calcinados

Se realizó la caracterización magnética de las muestras calcinadas de MCM-41/1 y MCM-41/2b. El producto obtenido tras la calcinación de MCM-41/2b presenta una señal de susceptibilidad magnética *ac* fuera de fase ancha en la que no llega generalmente a definirse un máximo por encima de 2 K a ninguna frecuencia, (Figura 3.14). Como se observa en la figura 3.15 el compuesto calcinado presenta un ciclo de histéresis mucho más estrecho (inferior a 400 G) que el del material sin calcinar y además, también la intensidad de la señal disminuye significativamente. La señal  $\chi_m T$  presenta un descenso continuo con la temperatura.

El producto obtenido tras calcinar el material híbrido MCM-41/1 presenta un comportamiento similar al de la muestra calcinada MCM-41/2b. La señal de susceptibilidad magnética *ac* fuera de fase para el material híbrido MCM-41/1 calcinado aparece a temperaturas próximas a las de la muestra sin calcinar aunque con señales más anchas y de menor intensidad (Figura 3.17). Además la muestra calcinada presenta un ciclo de histéresis de 800 G, algo superior al de la muestra sin calcinar (Figura 3.18) y la señal  $\chi_m T$  desciende de forma continua con la temperatura (Figura 3.19).

Como puede observarse, todas las muestras calcinadas presentan un comportamiento magnético similar. Unas señales de susceptibilidad *ac* fuera de fase anchas y con los máximos a  $T < 4$  K, que sólo son ligeramente dependientes de la frecuencia, una magnetización a 2 K inferior a la de los materiales híbridos sin calcinar y

ciclos de histéresis estrechos. Finalmente, el comportamiento de la señal  $\chi_m T$  con la temperatura es muy distinto al de los complejos de  $Mn_{12}$  cristalinos mostrando un descenso continuo con el enfriamiento.

Todos estos datos indican que los óxidos de Mn formados tras la calcinación en el interior de los mesoporos presentan de forma dominante interacciones antiferromagnéticas. Sin embargo, la presencia de momentos magnéticos no compensados se puede apreciar a bajas temperaturas. El comportamiento magnético observado para estos compuestos es completamente diferente al de los los óxidos de Mn obtenidos tras la calcinación de muestras cristalinas de **1** y **2**. Los difractogramas de rayos-X de polvo de los productos obtenidos tras la calcinación de **1** y **2** en aire a  $400^\circ\text{C}$  durante 10 horas presentan los picos característicos de  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  y  $Mn_3O_4$ . El primero de estos óxidos,  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , tiene un comportamiento antiferromagnético con una temperatura de Néel de 79 K. Para este compuesto puro, las medidas magnéticas presentan un máximo débil sobre 78-79 K relacionado con la transición de orden antiferromagnético ( $T_{N1}$ ). [35] También presenta una segunda transición a 25K ( $T_{N2}$ ). En los materiales compuestos calcinados no se detecta ninguna de estas señales. El  $Mn_3O_4$  es un ferrimagneto con una temperatura crítica de 42 K, lo que también produciría un máximo en la señal  $ac$  fuera de fase a 42 K que tampoco se observa en los materiales híbridos calcinados. [36], [4]b El comportamiento diferente de los óxidos formados en el interior de los canales se puede deber al pequeño tamaño de las partículas. Probablemente, la dispersión de los complejos de Mn en los canales haya favorecido la formación de nanopartículas de óxidos de Mn con interacciones antiferromagnéticas dominantes.

### 3.4. Resultados y discusión. Materiales híbridos con UVM-7

#### 3.4.1. Síntesis

Se ha realizado un estudio de la incorporación de los derivados de  $Mn_{12}$  en la sílice mesoporosa UVM-7 con dos escalas de poro (meso y macroporos). La UVM-7 está formada por pequeñas partículas (de entre 12 y 17 nm) con una estructura mesoporosa hexagonal con tamaños de poro de unos 28 Å de diámetro. Estas nanopartículas se unen entre sí y generan macroporos de aproximadamente 350 Å que podrían permitir la incorporación de los derivados de  $Mn_{12}$  que, debido a su tamaño, no han podido introducirse en los canales de la sílice unimodal MCM-41.

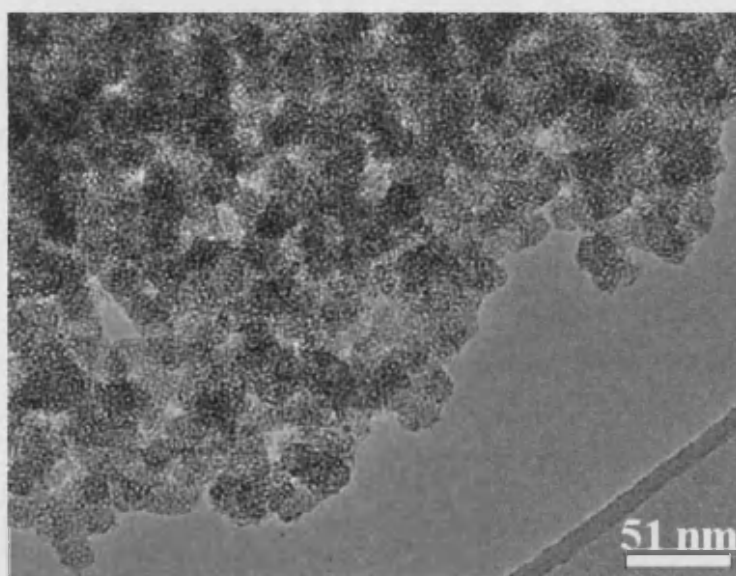


Figura 3.20: Imagen obtenida con el microscopio de transmisión electrónico de la sílice bimodal UVM-7.

La sílice bimodal fue preparada en el grupo del profesor P. Amorós del Instituto de Ciencia de Materiales de la Universitat de València según el procedimiento publicado recientemente [24] que consiste en una síntesis con surfactante en un solo paso. La modulación de los tamaños de poro depende tanto del surfactante, para los poros pequeños, como del procedimiento (síntesis y envejecimiento), para los poros grandes.



La preparación de los materiales compuestos de UVM-7 con los derivados de  $Mn_{12}$  **1**, **2**, y **3** se realizó siguiendo el mismo método que para los compuestos con MCM-41. Se hicieron disoluciones concentradas de **1** en acetonitrilo y de **2** y **3** en diclorometano y se pusieron a reflujo con el UVM-7 previamente deshidratado (10 horas a 400°C). El procedimiento se repitió para favorecer la impregnación de la sílice y después se eliminaron los restos de complejo de Mn no introducidos lavando abundantemente con el disolvente utilizado.

Para cuantificar la cantidad de  $Mn_{12}$  introducido en la sílice bimodal se han utilizado las mismas técnicas que en los materiales híbridos de MCM-41, la absorción atómica de Mn, que nos proporciona el porcentaje de Mn en peso en las muestras, y la microscopía electrónica de barrido, que nos permite calcular la relación Mn/Si de éstas y así estimar también el porcentaje de Mn.

Los resultados obtenidos aparecen resumidos en la tabla 3.4

Comp.	Mn( %peso)
<b>1</b>	7.5
<b>2</b>	6
<b>3</b>	0,6

Tabla 3.4: *Porcentaje en peso de Mn en los materiales compuestos de UVM-7 calculado por absorción atómica.*

A partir del porcentaje Si/Mn obtenido por microscopía electrónica suponiendo un 10 % de hidratación, se obtienen valores de cantidad de Mn dentro de las muestras coincidentes con los resultados obtenidos por absorción atómica.

Debido a la menor longitud de los canales de los mesoporos en la sílice UVM-7 comparado con los de la MCM-41, se debe favorecer la accesibilidad a lo largo de todo el poro y evitar el fenómeno de bloqueo que suele ocurrir en canales largos donde la sustancia a introducir se acumula en las entradas de estos. Las muestras UVM-7/1 y UVM-7/2 presentan un color marrón intenso mientras que UVM-7/3 es de un color marrón muy pálido. La cantidad de  $Mn_{12}$  incorporado es similar a la de los materiales compuestos de MCM-41. El derivado de benzoato **3**, en contra de lo esperado, no impregna apenas la matriz bimodal. Probablemente este compuesto tiene un tamaño demasiado grande para introducirse en los mesoporos y se

incorpora en los macroporos pero es eliminado en el proceso de lavado del material compuesto.

### 3.4.2. Caracterización estructural

#### Isotermas de adsorción-desorción de $N_2$ y difracción de rayos-X de polvo

El estudio estructural se realizó de la matriz UVM-7 y del material compuesto UVM-7/2 ya que es el más interesante debido a las propiedades magnéticas que presenta (ver en el apartado 3.4.3).

La presencia de un sistema de poros de dos tamaños diferentes se puede observar claramente en las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$ . En todos los casos las isotermas presentan dos escalones de adsorción perfectamente definidos. El primero, a presión relativa intermedia, está relacionado con la condensación capilar del  $N_2$  en los mesoporos de las nanopartículas. El segundo escalón, a una presión relativa mayor, corresponde al llenado de los macroporos (poros grandes entre nanopartículas). Este último escalón muestra histéresis que indica una distribución de tamaño de poro relativamente amplia (Figura 3.21).

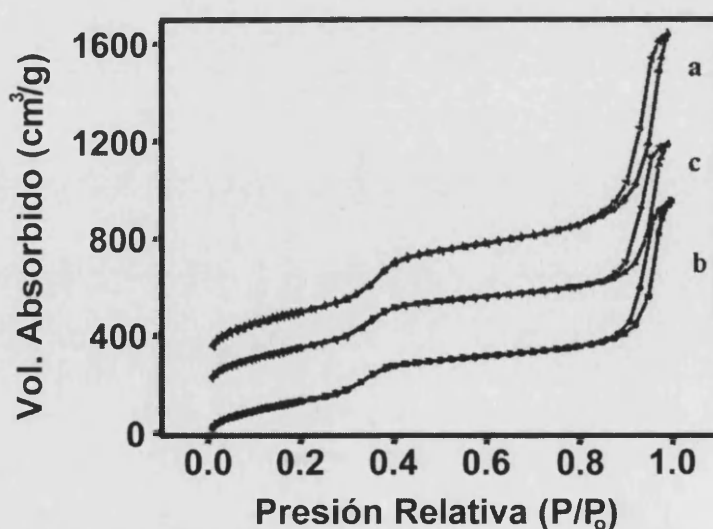


Figura 3.21: Isotermas de adsorción-desorción (a la misma escala y desplazadas por claridad) de (a) UVM-7, (b) UVM-7/2 y (c) UVM-7/2 calcinada.

Compuesto	$S_{BET}$ ( $m^2g^{-1}$ )	Diámetro mesoporo BJH <sup>a</sup> (nm)	Volumen mesoporo ( $cm^3g^{-1}$ )	Diámetro macroporo BJH <sup>a</sup> (nm)	Volumen macroporo ( $cm^3g^{-1}$ )
UVM-7	1156,3	2,92	1,05	35,2	1,35
UVM-7/2	812,4	2,80	0,78	32,5	0,89
UVM-7/2 Calc.	916,5	2,85	0,83	32,4	1,05

Tabla 3.5: Datos obtenidos de las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$ .<sup>a</sup> Diámetros de poro calculados usando el modelo BJH en la curva de adsorción de las isotermas.

En el caso del UVM-7/2, la cantidad de  $N_2$  fisisorbido y, consecuentemente, el tamaño de poro decrece en los dos sistemas de poros, especialmente en los mesoporos, y viene acompañado por un desplazamiento en el punto de inflexión del escalón a presiones relativas menores. Ambos efectos pueden atribuirse a la inclusión de moléculas de  $Mn_{12}$ . Estos resultados indican que el complejo de  $Mn_{12}$  se incorpora tanto en los mesoporos de las nanopartículas como en los macroporos formados por la unión de estas nanopartículas. Sin embargo, la mayoría de moléculas de  $Mn_{12}$  se introducen en los mesoporos, mientras que las que se introducen en los macroporos se eliminan fácilmente con el proceso de lavado. Tras la calcinación, los volúmenes y tamaños de poro aumentan como consecuencia de la eliminación de los ligandos propionato.

Los volúmenes y tamaños de poro se estiman por un modelo BJH que asume la existencia de poros cilíndricos. Esto es bastante aproximado para los poros pequeños (generados por los surfactantes), pero se aleja mucho de la realidad en los macroporos. Por ello, las pequeñas variaciones de tamaño en los mesoporos pueden relacionarse fácilmente con aspectos estructurales (como la incorporación de moléculas), pero para los poros grandes es más difícil aplicar esta correlación y el dato del tamaño de estos macroporos es simplemente orientativo (Tabla 3.5).

El difractograma de polvo del UVM-7 presenta picos sólo a bajos ángulos. Un pico intenso y una señal ancha de relativamente baja intensidad que pueden asociarse respectivamente con las reflexiones (100) y la (110) superpuesta con la (200) de un material de celda hexagonal como el MCM-41. Este tipo de difractograma es

característico de materiales mesoporosos hexagonales desordenados y simplemente puede informar de la existencia de un sistema mesoporoso ordenado (los poros pequeños de la sílice bimodal) dentro de las nanopartículas. También se realizó el difractograma del UVM-7/2 que resulta similar al de la matriz sola. La diferencia entre los difractogramas es la intensidad de los mismos (disminuyen al impregnar la matriz con el complejo de Mn).

### 3.4.3. Caracterización magnética

Las propiedades magnéticas de los materiales híbridos obtenidos a partir de la sílice bimodal UVM-7 con disolución en acetonitrilo del compuesto **1** (UVM-7/1) o en diclorometano del compuesto **2** (UVM-7/2) son similares a los obtenidos con la matriz MCM-41. El compuesto UVM-7/2 presenta picos de la señal de susceptibilidad magnética *ac* fuera de fase bien definidos y dependientes de la frecuencia. Los máximos aparecen entre 3,3 y 5,7 K a frecuencias entre 1 y 997 Hz, desplazándose a mayores temperaturas conforme aumentan las frecuencias. Las temperaturas de los máximos de las señales fuera de fase son muy próximas a las del MCM-41/2b (muy similares a su vez a los del derivado de Mn<sub>12</sub> utilizado) (Figura 3.22). El análisis de la dependencia de la temperatura de los máximos de los picos con la frecuencia permite calcular la energía de la barrera de potencial y el tiempo de relajación para los complejos de manganeso dentro de la sílice bimodal, obteniéndose como resultado  $U_{eff} = 57$  K y  $\tau_0 = 8 \times 10^{-9}$  s. No se aprecia una diferencia significativa con el mismo complejo introducido en la matriz MCM-41.

Las medidas de magnetización frente a campo aplicado realizadas a 2 K presentan un ciclo de histéresis con un campo coercitivo de 700 G, del mismo orden que el del MCM-41/2b, aunque el valor de la magnetización a 5 T es algo inferior (0,9  $\mu_B$ ). Las medidas de la susceptibilidad magnética *dc* en función de la temperatura también presentan el mismo comportamiento que en la sílice unimodal. A temperatura ambiente la señal tiene un valor de 1,44 emu·K·mol<sup>-1</sup> que decrece ligeramente al disminuir la temperatura hasta llegar a 1,31 emu·K·mol<sup>-1</sup> a 157 K; a partir de esta temperatura la señal aumenta bruscamente alcanzando un máximo alrededor de 2,32 emu·K·mol<sup>-1</sup> a 15 K. La única diferencia con el material híbrido MCM-

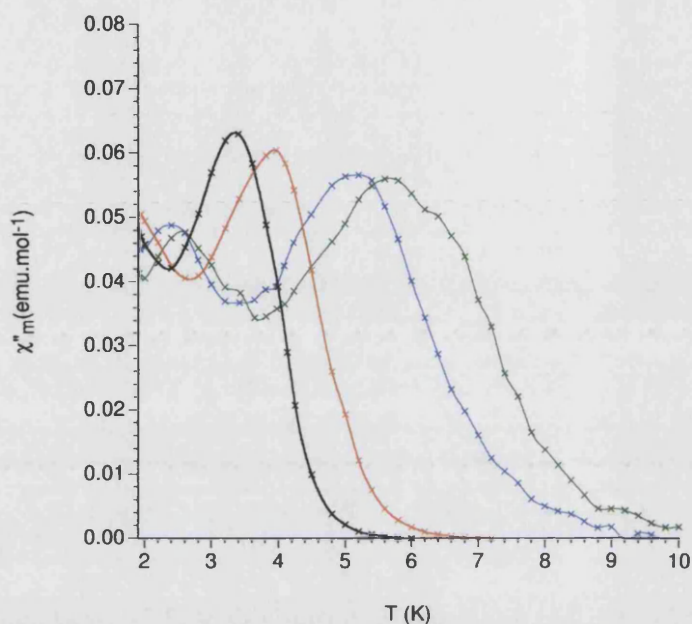


Figura 3.22: Medida de susceptibilidad magnética fuera de fase en campo alterno para el material compuesto UVM-7/2 entre 1 y 997 Hz (Verde 997 Hz, azul 332 Hz, naranja 10 Hz y negro 1 Hz).

41/2b es que, al igual que en la medida del ciclo de histéresis, la señal magnética es menos intensa.

El compuesto UVM-7/1 tiene un comportamiento magnético muy similar al de los materiales MCM-41/1 y MCM-41/2a sintetizados en acetonitrilo. Este material presenta señales de susceptibilidad magnética *ac* fuera de fase anchas a temperaturas entre 2,6 y 3 K para frecuencias entre 1 y 110 Hz. Las medidas de magnetización frente a campo presentan un ciclo de histéresis con un campo coercitivo muy estrecho de unos 100 G.

La calcinación a 400°C de los dos materiales híbridos de UVM-7 con **1** y **2** en aire durante 10 horas lleva en ambos casos a un material con propiedades magnéticas muy similares a las de los productos provenientes de la calcinación de los materiales híbridos sintetizados con MCM-41.

Podemos concluir que, la mayor parte de las moléculas de Mn<sub>12</sub> se insertan en los mesoporos de la matriz UVM-7. Como el entorno es similar al que el complejo de Mn encuentra en los mesoporos de la MCM-41, las propiedades magnéticas de

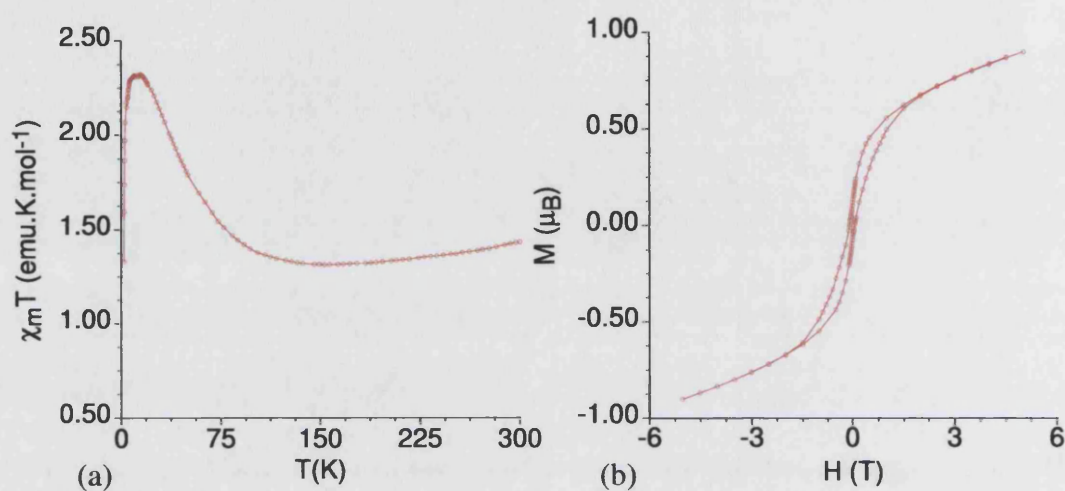


Figura 3.23: (a) Medida de variación térmica de  $\chi_m T$  para el material compuesto UVM-7/2. (b) Ciclo de histéresis magnética a 2 K del compuesto UVM-7/2

ambos tipos de materiales híbridos son similares. Sin embargo, la facilidad para absorber agua del ambiente de la matriz bimodal hace de ésta una peor matriz para los compuestos de  $Mn_{12}$  (sensibles a este disolvente) facilitando su descomposición, lo que estaría de acuerdo con los valores menores de magnetización y de  $\chi_m T$ .

### 3.5. Conclusiones y perspectivas

En el trabajo realizado en este capítulo se ha presentado la síntesis de un nuevo tipo de materiales híbridos formados por la inclusión de diferentes derivados del imán unimolecular  $Mn_{12}$  en los canales de la sílice mesoporosa MCM-41. En estos nuevos materiales híbridos la cantidad de complejo de Mn introducido depende del tamaño del derivado de  $Mn_{12}$ , de las condiciones de síntesis (disolvente y temperatura), y de la naturaleza del material mesoporoso (tamaño y carácter hidrófobo de los poros), lo que ha permitido un control selectivo en la inserción de los complejos.

Los estudios realizados por difracción de rayos-X de polvo, microscopía electrónica de alta resolución y las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  confirman la inclusión de las moléculas de Mn dentro de los poros y descartan la formación de agregados fuera de estos. El estudio de las propiedades magnéticas de los nuevos materiales compuestos ha subrayado la importancia del disolvente en la conservación de la integridad de la molécula. Sólo en las síntesis realizadas en diclorometano se conserva la estructura de la molécula de  $Mn_{12}$  inalterada, preservando las propiedades de imán unimolecular. Junto con este disolvente, para optimizar la inclusión de  $Mn_{12}$ , hay que realizar la síntesis a reflujo y utilizar sílices de carácter hidrófobo. De esta forma, se ha conseguido preparar conjuntos lineales de moléculas de  $Mn_{12}$  dentro de los canales monodimensionales de la MCM-41.

Por otra parte, se ha estudiado la inserción de derivados de  $Mn_{12}$  en la sílice bimodal UVM-7, que presenta dos tipos de poro de tamaños diferentes, meso- y macroscópicos. Los materiales híbridos obtenidos han sido prácticamente idénticos a los sintetizados con la sílice unimodal, ya que los macroporos son demasiado grandes para retener en su interior los diferentes derivados de  $Mn_{12}$  eliminándose en el proceso de lavado.

Finalmente se han calcinado los materiales híbridos obtenidos (MCM-41/ $Mn_{12}$  y UVM-7/ $Mn_{12}$ ). Los óxidos formados no presentan las propiedades magnéticas características de los óxidos extendidos,  $Mn_3O_4$  y  $\alpha$ - $Mn_2O_3$ , obtenidos en la calcinación de derivados de  $Mn_{12}$  puros, lo que lleva a pensar en la formación de nanopartículas de óxidos debido a la dispersión de los  $Mn_{12}$  dentro de la sílice.

El trabajo presentado en este capítulo despierta nuevos objetivos de investigación como por ejemplo conseguir sintetizar de forma más controlada las “filas” de imanes unimoleculares obtenidas dentro de los canales monodimensionales de la MCM-41. Para ello sería muy interesante utilizar como matriz películas de sílice mesoporosa orientadas. [37] De este modo conseguiríamos orden bidimensional y sería factible el uso de técnicas de microscopía de fuerza atómica o magnética para actuar sobre las moléculas individualmente o sobre pequeños grupos de estas.

Otra posibilidad muy atrayente sería la de usar materiales mesoporosos con propiedades eléctricas o magnéticas que no sólo jueguen un papel meramente estructural como la sílice mesoporosa. Con esto conseguiríamos sintetizar materiales multifuncionales híbridos en los cuales las interacciones entre los dos componentes (el imán unimolecular y el material funcional mesoporoso) podrían originar propiedades nuevas interesantes.

Con respecto al uso de matrices bimodales sería muy interesante introducir de forma selectiva dos tipos de  $Mn_{12}$  en los distintos poros, o incluso introducir en los macroporos otro tipo de molécula con distintas propiedades que permitan obtener un material híbrido multifuncional. Para ello será necesario probar con los derivados de  $Mn_{12}$  de mayor diámetro o con otros complejos de gran tamaño que se mantengan en el interior del macroporo tras el proceso de lavado del material.

Finalmente, nos gustaría estudiar las posibles propiedades catalíticas de los óxidos generados en el interior de las sílices tras la calcinación.



## 3.6. Parte experimental

### 3.6.1. Síntesis

#### MCM-41

En un bote de polietileno se mezclan 1,4 g de óxido de silici, 4,25 g de hidróxido de tetrametilamonio y 8,35 g de agua. En un segundo bote de polipropileno se mezclan 6,6 g de silicato de sodio (formado por la mezcla de 3,90 g de agua, 0,93 g de hidróxido de sodio y 1,78 g de óxido de silicio) con 31,08 g de agua. Se vierte el contenido del primer bote de polietileno sobre la suspensión del segundo bote de polipropileno, se deja agitando y se añade lentamente durante 1 hora 4,83 g de óxido de silicio. Se prepara una tercera disolución de 15,6 g de CTMABr (Bromuro de cetiltrimetilamonio) en 105 g de agua calentando ligeramente y se añade lentamente y con agitación sobre la suspensión en el bote de polipropileno. Se deja agitando el gel formado durante aproximadamente 1 hora para su homogeneización y a continuación se tapa el bote y se mete en la estufa a 100°C y se deja durante 2 o 3 días. Trascurrido este tiempo se filtra a vacío y se lava con agua abundantemente hasta obtener un pH=7 en las aguas de lavado (aproximadamente 2 L de agua). Se deja una noche a 100°C en la estufa y para eliminar el surfactante se muele la muestra y se calcina en un horno a 540°C durante 11 horas (la rampa de subida de la temperatura debe ser de unas 10 horas).

#### MCM-41 con alto contenido de grupos hidróxido

Un gramo de MCM-41 al que aún no se le ha eliminado el surfactante, se suspende en una mezcla de 90 mL de etanol y 10 mL de ácido clorhídrico concentrado y se pone a reflujo (aprox. 60°C), durante doce horas. Para favorecer la extracción del surfactante puede pararse el reflujo, filtrar, resuspender en una disolución fresca de etanol/clorhídrico y continuar el reflujo. La eliminación del surfactante se evalúa fácilmente por espectroscopia infrarroja.

**MCM-41 modificado con grupos trimetilsilano**

Se pesan 0,5 g de MCM-41 sin surfactante y seco (10 horas a 450°C en la estufa) y se suspenden en una mezcla de clorotrimetilsilano ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl, 10 g; 11,92 mL) y hexametildisiloxano (((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O, 15 g; 20,03 mL). Se pone a reflujo bajo argón un mínimo de 6 horas. Finalmente se filtra a vacío la sílice, se lava abundantemente con acetona y se deja secar al aire. [26]

**UVM-7**

La matriz de sílice bimodal fue proporcionada por el profesor Pedro Amorós del Instituto de Ciencia de Materiales de la Universitat de València. [24]

**Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> (1)**

Ver en el capítulo 2, sección 2.7.1, página 177

**Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(OOCCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (2)**

La síntesis se realizó siguiendo un procedimiento experimental muy similar al publicado en 1995 [29]a. Se añade 1,5 mL de ácido propiónico (20 mmol) sobre una suspensión de **1** (1,5g; 0,75 mmol) en 38mL de tolueno. Se deja agitando toda la noche y a la mañana siguiente se concentra en el rotavapor hasta casi sequedad, se añade 38 mL de tolueno y se vuelve a evaporar, el proceso se repite dos veces más. Posteriormente se redissuelve el producto en 38 mL de tolueno, se filtra en placa para eliminar la parte insoluble, se añade ácido propiónico (1,5 mL; 20 mmol) y se deja en agitación de nuevo toda la noche repitiendo el proceso de concentración y adición de tolueno anterior. Finalmente se redissuelve el producto obtenido en 19 mL de tolueno, se transfiere a un erlenmeyer de 100 mL y se adicionan 56 mL de hexano. La mezcla se deja en la nevera, y tras unos días aparecen cristales negros agrupados en cúmulos con forma de estrella. El producto se filtra y lava con hexano. Rendimiento: 80 %. Análisis elemental, Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(OOCCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> exp.

(calc.): C: 27,57 (27,79), H: 4,05 (4,18).

### $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OCC}_6\text{H}_5)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ (3)

La síntesis se relizo basándose en la publicación de R. Sessoli y col. [31]a aunque con bastantes modificaciones. Se prepara una mezcla de 1,5 g (0,75 mmol) del compuesto **1** en 150 mL de diclorometano y se le añade 3 g de ácido benzoico (24 mmol). Se deja agitar toda la noche y a la mañana siguiente se filtra en placa para eliminar los restos de compuesto **1** que no se han disuelto y la disolución se evapora a seco en el rotavapor, se lava con hexano y mezclas de hexano/eter y se filtra por gravedad. Una vez seco el producto obtenido se redisuelve en 150 mL de diclorometano, se añaden 3 g de ácido benzoico (24 mmol) y se deja agitando toda la noche. La disolución negra se filtra en placa por si quedase algo de sólido y se le añaden (lentamente y con agitación), 300mL de hexano. La mezcla se deja cristalizar a temperatura ambiente y aproximadamente en 48 horas aparece el producto cristalino que se recoge filtrando por gravedad. Los cristales se lavan con mezclas de hexano/eter (precaución con el eter porque disuelve el producto). Rendimiento: 60 %. Análisis elemental,  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OCC}_6\text{H}_5)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$  exp. (calc.): C: 47,00 (47,02), H: 3,24 (3,10).

### $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OCC}_6\text{F}_5)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ (4)

Se suspende 1 g de **1** (0,50 mmol) en 100 mL de diclorometano y se añade una cantidad estequiométrica de ácido pentafluorobenzoico (1,7 g; 8 mmol). La mezcla se deja agitando toda la noche y a continuación, se filtra en placa para eliminar restos de **1** que no hayan reaccionado. Se evapora a seco en el rotavapor, se suspende en tolueno y vuelve a evaporarse a seco repitiendo este proceso 2 veces más. El producto obtenido se disuelve en 100 mL de diclorometano y se le añade ácido pentafluorobenzoico (1,7 g; 8 mmol) dejando la mezcla en agitación toda la noche. A la mañana siguiente se filtra la disolución para eliminar posibles restos insolubles, se evapora a seco en el rotavapor y se repite tres veces el proceso de añadir tolueno y evaporar a seco. El producto obtenido se disuelve en 100 mL de diclorometano, se transfiere a un erlenmeyer de 250 mL y se le añade 100 mL de

hexano dejándose cristalizar a temperatura ambiente para obtener a los 15 días cristales grandes en forma de prisma alargado. Rendimiento: 86 %. Análisis elemental,  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{F}_5\text{C}_6\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$  exp. (calc.): C: 31,51 (31,28), H: 0,094 (0,19).

### **MCM-41/2b, MCM-41/3**

Se prepara una disolución concentrada del derivado de  $\text{Mn}_{12}$  (2 o 3) en diclorometano (20 mg en 4 mL) y se añade sobre 100 mg de MCM-41 (secada toda la noche a 450°C en la estufa). La suspensión formada se deja a reflujo durante 2 horas (40°C). Se filtra a vacío y se repite el proceso añadiendo otros 4 mL de disolución concentrada de  $\text{Mn}_{12}$ . Finalmente se recoge el polvo por filtración a vacío y se lava abundantemente con diclorometano dejándose secar al aire.

### **MCM-41/1, MCM-41/2a, MCM-41/4**

El proceso de incorporación de los complejos de manganeso es el mismo que en el caso de MCM-41/2b y MCM-41/3, pero el disolvente utilizado es el acetonitrilo (20 mg en 10 mL), con lo que el reflujo se realiza a 60°C. El compuesto MCM-41/2a se preparó con una disolución más concentrada (20 mg en 4 mL).

### **UVM-7/1, UVM-7/2 y UVM-7/3**

El proceso es idéntico al seguido en la síntesis de los respectivos materiales compuestos con MCM-41, sin embargo, la matriz bimodal absorbe agua del ambiente mucho más rápido, y la disolución concentrada de  $\text{Mn}_{12}$  ha de añadirse inmediatamente sobre la sílice al sacarla de la estufa (etapa de deshidratación), sin pesarla, lo que hace que la cantidad de UVM-7 sea menos exacta que cuando se trabaja con MCM-41.

**3.6.2. Técnicas de caracterización****Análisis Elemental**

Los análisis de las muestras se han realizado en un analizador elemental de C, H, N y S, CE INSTRUMENTS EA 1110 del Servicio Central de Apoyo a la Investigación de la Universitat de València.

**Absorción atómica**

Los análisis de Mn se llevaron a cabo en un espectrofotómetro de absorción atómica UNICAM 939 equipado con una lámpara de manganeso del Servicio Central de Apoyo a la Investigación de la Universitat de València. La curva de calibrado se realizó con patrones preparados en el laboratorio de concentraciones entre 0 y 3,5 ppm de Mn.

**Microscopía electrónica**

Los análisis de las proporciones Mn/Si de las muestras se realizaron en un microscopio electrónico de barrido Philips XL30 ESEM del Servicio Central de Apoyo a la Investigación de la Universitat de València.

**Microscopía de transmisión electrónica de alta resolución, H.R.T.E.M.**

Para realizar las medidas de microscopía electrónica de los materiales compuestos y de la sílice mesoporosa, las muestras fueron previamente molidas en un mortero de ágata, dispersadas en  $\text{CCl}_4$  y colocadas sobre una microgradilla de carbono. Las observaciones se llevaron a cabo en un microscopio electrónico HITACHI H-1500 a 800 kV. Para el filtrado de las imágenes y la simulación de la transformada de Fourier se usó el paquete de software Gatan Digital Micrograph 2.5. Estas medidas fueron realizadas por el Doctor J. Ramírez Castellanos y el profesor J. M.

González Calbet de la Facultad de Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

### **Análisis Termogravimétrico, A.T.G.**

Las medidas de termogravimetría se realizaron en un termogravímetro Mettler Toledo TGA/SDTA/851<sup>e</sup>. Las muestras se calentaron bajo una corriente de aire a una velocidad de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  entre 25 y  $900^{\circ}\text{C}$ .

### **Difracción de rayos-X de polvo**

Los difractogramas de rayos-X de polvo se midieron a temperatura ambiente en un difractómetro Siemens D500 equipado con una fuente de  $\text{Cu K}\alpha$  del Servicio Central de Apoyo a la Investigación de la Universitat de València.

### **Medidas de adsorción-desorción de $\text{N}_2$**

Las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  se llevaron a cabo en un analizador de adsorción de gas Micrometrics 2010; previamente, las muestras estuvieron a 373 K y  $10^{-6}$  Torr durante 10 horas. Estas medidas fueron realizadas por el profesor P. Amorós en el Instituto de Ciencia de Materiales.

### **Medidas de las propiedades magnéticas**

Las medidas magnéticas se realizaron en un magnetómetro equipado con un sensor SQUID (Quantum Design MPMS-XL-5). Los materiales compuestos se midieron inmediatamente después de su síntesis, en cápsulas de plástico diamagnético. Las medidas de susceptibilidad magnética  $dc$  se realizaron entre 2 y 300 K en presencia de un campo magnético externo de 0,1 T. Los ciclos de histéresis se midieron entre 5 y -5 T. Las medidas de susceptibilidad magnética  $ac$  se realizaron entre 2 y 10 K, aplicando un campo alterno de 3,95 G y frecuencias entre 1 y

997 Hz. Las muestras policristalinas de los complejos de  $Mn_{12}$  se midieron del mismo modo y la contribución diamagnética de los ligandos orgánicos fue deducida y corregida utilizando las tablas de constantes diamagnéticas de Pascal.





# Bibliografía

- [1] M. Clemente-León, H. Soyer, E. Coronado, C. Mingotaud, C. J. Gómez-García, P. Delhaes *Angew. Chem. Int. Ed* **1998**, *37*, 2842-2845
- [2] D. Ruiz-Molina, M. Mas-Torres, J. Tejada, M. T. Martínez, C. Rovira, J. Veciana *Adv. Mat.* **2003**, *15*, 42-45
- [3] (a) A. Cornia, A. C. Fabretti, M. Pacchioni, L. Zobbi, D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Biagi, U. Del Pennino, V. De Renzi, L. Gurevich, H. S. J. Van der Zant, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1645-1648 (b) J. S. Steckel, N. S. Persky, C. R. Martínez, C. L. Barnes, E. A. Fry, J. Kulkarni, J. D. Burgess, R. B. Pacheco, S. L. Stoll *Nano Letters* **2004**, *4*, 399-402
- [4] (a) T. Coradin, J. Larionova, A. A. Smith, G. Rogez, R. Clérac, C. Guérin, G. Blondin, R. E. P. Winpenny, C. Sanchez, T. Mallah, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, No. 12, 896-898 (b) S. Willemin, G. Arrachart, L. Lecren, J. Larionova, T. Coradin, R. Clérac, T. Mallah, C. Guérin, C. Sanchez, *New J. Chem.* **2003**, *27*, No. 10, 1533-1539
- [5] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834-10843
- [6] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176-1191
- [7] Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Y. Zhao, J. M. Kim, G. D. Stucky, H. J. Shin, R. Ryoo *Nature* **2000**, *408*, 449-453

- [8] Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, *Science* **1995**, *268*, 1324-1327
- [9] D. Zhao, Q. Huo, F. Jianglin, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024-6036
- [10] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, J. Kim, Y. Han G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2668-2672
- [11] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *267*, 865-867
- [12] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *269*, 1242-1244
- [13] S. S. Kim, W. Zheng, T. J. Pinnavaia, *Science* **1998**, *282*, 1302-1305
- [14] R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, C. H. Shin, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17718-17721
- [15] A. Sayari, Y. Yang, M. Kruk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3651-3658
- [16] (a) A. Chenite, Y. Le Page, V. R. Karra, A. Sayari, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 413-414 (b) P. Liu, I. L. Mougrakovski, J. Liu, A. Sayari, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2513-2520 (c) H. Yang, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1997**, *386*, 692-695 (d) D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 275 (e) M. Yada, H. Hiyoshi, K. Ohe, M. Machida, T. Kijima, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5565-5569 (g) H. P. Lin, C.Y. Mou, *Science* **1996**, *273*, 765-768
- [17] K. Moller, T. Bein, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2950-2963
- [18] B. J. Aronson, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2842-2851
- [19] A. Sayari, S. Hamoudi, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3151-3168
- [20] F. J. Brieler, M. Fröba, L. Chen, P. J. Klar, W. F. Heimbrot, H.-A. Krug Von Nidda A. Loidl, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 185-194
- [21] P. D. Yang, T. Deng, D. Y. Zhao, J. L. Feng, D. Pine, B. F. Chmelka, G. M. Whitesides, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *282*, 2244-2246

- [22] (a) T. R. Pauly, Y. Liu, T. J. Pinnavaia, S. J. L. Billinge, T. P. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8835-8842 (b) S. T. Wong, H. P. Lin, C. Y. Mou, *Appl. Catal., A: Gen.* **2000**, *198*, 103-114
- [23] M.-O. Coppens, G. F. Froment, *Fractals* **1997**, *5*, 493-505
- [24] J. El Haskouri, D. Ortiz de Zárate, C. Guillem, J. Latorre, M. Caldés, A. Beltrán, D. Beltrán, A. B. Descalzo, G. Rodríguez-López, R. Martínez-Mañez, M.-D. Marcos, P. Amorós, *Chem. Commun.* **2002**, 330-331
- [25] K. R. Kloetstra, M. van Laren, H. van Bekkum, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1211-1220
- [26] A. K.-W. Lin, S.-G. Li, C.-M. Che, W.-Q. Pang, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 733-737
- [27] J. Larionova, R. Clérac, B. Boury, J. Le Bideau, L. Lecren, S. Willemin *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, No.4, 795-799
- [28] W. Hammond, E. Prouzet, S. D. Mahanti, T. J. Pinnavaia, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 19-25
- [29] M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater. (review)* **2001**, *13*, No. 10, 3169-3183
- [30] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, No. 2, 309-319
- [31] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, No. 1, 373-380
- [32] M. Jaroniec, M. Kruk, H. J. Shin, R. Ryoo, Y. Sakamoto, O. Terasaki, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *48*, 127-134
- [33] (a) A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, *261*, 1299-1303
- (b) V. Alfredsson, M. Keung, A. Monnier, G. D. Stucky, K. K. Unger, F. Schuth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1994**, 921-922

- 
- [34] S. M. J. Aubin, Z. Sun, H. J. Eppley, E. M. Rumberger, I. A. Guzei, K. Folting, P. K. Gantzel, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2127-2146
- [35] (a) B. W. grant, S. Geller, J. A. Cape, G. P. Espinosa, *Phys. Rev.* **1968**, *115*, 686-695 (b) E. G. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3289-3291 (c) R. G. Meisenheimer, D. L. Cook, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 605-606
- [36] (a) K. Dwight, N. Menyurk, *Phys. Rev.* **1960**, *119*, No. 5, 1470-1479 (b) L. W. Guo, D. L. Peng, H. Makino, K. Inaba, H. J. Ko, K. Sumiyama, T. Yao *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2000**, *213*, 321-325
- [37] H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov, G. A. Ozin, *Nature* **1996**, *381*, 589-592

## Capítulo 4

# Organización 2D de Pseudorotaxanos de Cu(I) en Superficies de Oro

### 4.1. Introducción



Los dispositivos electrónicos se basan en un conjunto de componentes como cables, transistores, interruptores, etc...cuyo tamaño es cada vez menor ya que existe una importante tendencia a la minituarización. Sin embargo, si esta tendencia continúa, los componentes de los circuitos microelectrónicos clásicos (basados en el silicio) pronto alcanzarán el límite físico por debajo del cual las propiedades que los hacían interesantes (semiconductividad en el caso del silicio) desaparecerán. Para llegar más allá en la minituarización y poder por ejemplo aumentar la potencia del procesado de información y de la computación, será necesario utilizar otra aproximación para la construcción de los dispositivos electrónicos que consista en el desarrollo de componentes de nivel molecular (“bottom-up approach”) capaces de llevar a cabo una función específica dentro de un sistema. [1, 2] Además, también será necesario un cambio de paradigma, ya que la computación clásica, llevada a escala molecular, conlleva problemas como los de disipación de calor.

Los catenanos y los rotaxanos,<sup>1</sup> moléculas multicomponentes consistentes en anillos y cadenas “entrelazados” y “enhebrados”, son candidatos muy prometedores para la construcción de los futuros dispositivos moleculares, ya que sus unidades enlazadas mecánicamente entre sí, son capaces de realizar movimientos reversibles sin dañar la estructura química de la molécula lo que permite considerarlos como interruptores moleculares (moléculas biestables) (Figura 4.1). [3] Por ejemplo, Brouwer y col. demostraron que en un rotaxano, con un grupo redox fotosensible al final del “eje” de la molécula, puede fotoinducirse el movimiento del macrociclo entre dos posiciones de la cadena. [4]

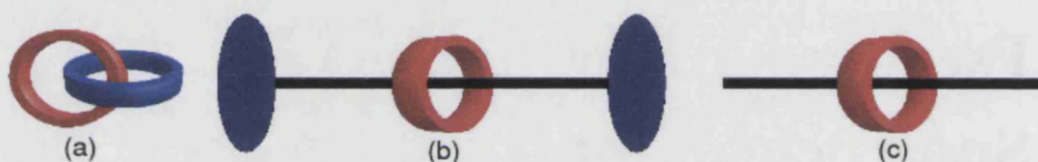


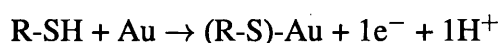
Figura 4.1: (a) Esquema de un catenano, (b) Esquema de un rotaxano y (c) Esquema de un pseudorotaxano (rotaxano al que le faltan los topes en la cadena “enhebrada”).

Todos estos estudios se han llevado a cabo en disolución. Sin embargo, antes de que este tipo de sistemas moleculares puedan ser utilizados en la práctica, debemos ser capaces de modificar a voluntad una molécula aislada o un pequeño grupo de moléculas. Para ello necesitamos una previa organización de las moléculas, por ejemplo, ordenándolas en sistemas bi- o tridimensionales. Hay todavía pocos trabajos presentados sobre catenanos y rotaxanos confinados. Estas moléculas se han depositado sobre la superficie de electrodos mediante quimisorción [5] o electropolimerización oxidativa de precursores sustituidos con pirrol o tiofeno [6] o han sido adsorbidas sobre una superficie de oro mediante la formación de enlaces fuertes S-Au, [7] siguiendo las estrategias usadas comúnmente para la formación de

<sup>1</sup>Los catenanos y los rotaxanos son sistemas moleculares formados por dos componentes interpenetradas entre sí que no están unidas químicamente por enlaces covalentes, los primeros se forman por dos macrociclos entrelazados, y los segundos por un macrociclo “enhebrado” por una cadena molecular con dos “topes”(grupos voluminosos) en los extremos para evitar que el anillo se salga del “eje” (por impedimento estérico), se “desenhebre”. En los catenanos los anillos pueden girar y en los rotaxanos el anillo puede girar y/o desplazarse sobre el eje.

monocapas autoensambladas (SAMs). [8] Otra aproximación utilizada aprovecha el carácter iónico de algunos catenanos para formar películas de Langmuir en la interfase aire/agua. [9] También se ha descrito recientemente el “enhebrado” y “desenhebrado” de pseudorotaxanos atrapados en una matriz rígida o anclados sobre una película de sílice. [10]

De todas estas técnicas, la formación de monocapas de diferentes tipos de compuestos sobre oro se ha estudiado en profundidad durante los últimos 20 años y su caracterización y aplicación ha originado un gran número de publicaciones. Existen interesantes revisiones sobre el tema. [11] Para conseguir la adsorción de una molécula sobre una superficie de oro, es conveniente que la molécula presente en su estructura grupos tiol, disulfuros o sulfuros, que se oxidan enlazándose al oro fuertemente.<sup>2</sup>



De entre los grupos funcionales con azufre utilizados para anclar diferentes tipos de moléculas sobre oro, últimamente los derivados de ácido tióctico han despertado un gran interés. El anillo pentagonal con puente disulfuro de este ácido permite dos puntos de anclaje sobre la superficie de oro por cada molécula quimi-sorbida, un hecho que origina monocapas más estables (Figura 4.2). [12]

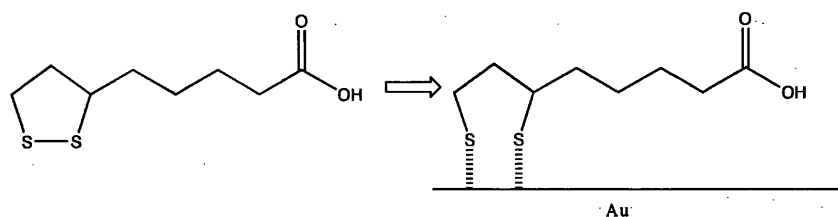


Figura 4.2: Esquema de ácido tióctico al enlazarse oxidándose, sobre una superficie de oro.

Se han utilizado diferentes técnicas para caracterizar monocapas autoensambladas sobre oro. El grosor tan pequeño de la capa limita la cantidad de material que

<sup>2</sup>También hay otros grupos sin azufre, como los anillos de piridina, que permiten un anclaje de la molécula al oro.

se estudia y por tanto una completa caracterización requiere el uso de una variedad de técnicas. En el presente trabajo utilizaremos un método electroquímico para la caracterización de las monocapas.

## 4.2. Objetivos

El objetivo del trabajo presentado en este capítulo es la formación de monocapas autoensambladas sobre oro de dos nuevos pseudorotaxanos de Cu(I) (Figura 4.3).

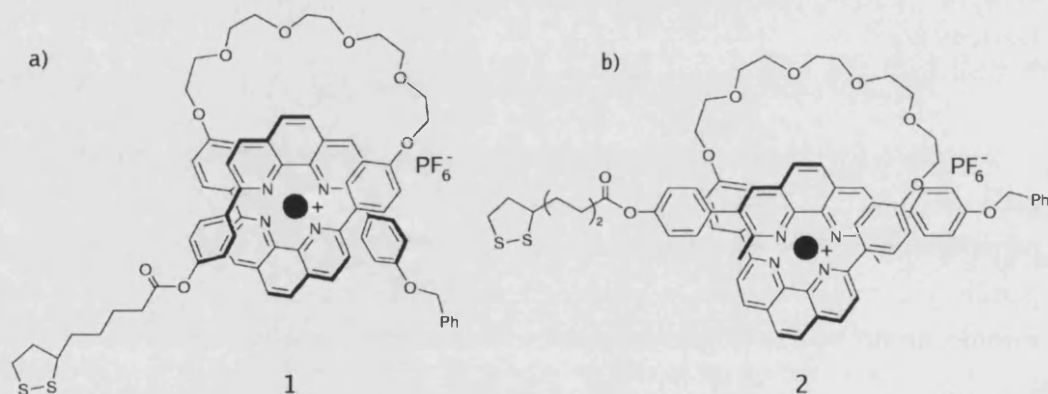


Figura 4.3: Pseudorotaxanos (a) **1** y (b) **2**. El círculo negro representa el ión Cu(I).

La técnica elegida para la deposición de estas moléculas se basa en la utilización de cuentas de oro (*gold beads*) sobre las que se forman las monocapas. Estas cuentas se utilizarán como electrodo de trabajo para la caracterización de las monocapas por voltamperometría gracias a la presencia del catión electroactivo Cu(I) en los pseudorotaxanos.

Éste es un estudio preliminar a través del cual queremos conocer si es posible la formación de monocapas estables de pseudorotaxanos que carecen de grupos voluminosos o topes en los extremos del “eje” de la molécula, pero que presentan en su estructura un grupo disulfuro que permitirá, al oxidarse, el anclaje a la superficie a través de la formación de enlaces fuertes azufre-oro.



## 4.3. Resultados y discusión

### 4.3.1. Síntesis y preparación de monocapas

#### Síntesis de los Pseudorotaxanos

Los dos nuevos pseudorotaxanos (Figura 4.3) fueron preparados y caracterizados estructuralmente por el Dr. Gaviña del Instituto de Ciencia Molecular. La síntesis de ambos pseudorotaxanos aparece esquematizada en la figura 4.4. Estos sistemas enhebrados se componen de dos subunidades:

- (a) Un fragmento lineal, “eje”, con un grupo 1,10-fenantrolina en medio de la cadena y un derivado de ácido tióctico en un extremo (para utilizarlo como punto de anclaje al oro, [12]).

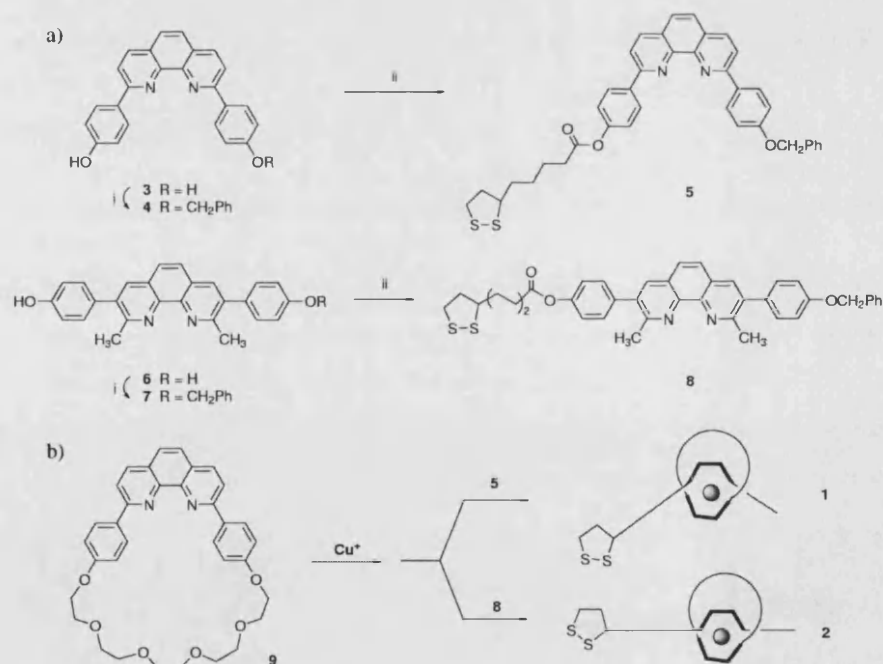


Figura 4.4: (a) Ruta sintética para la preparación de los “ejes”, 5 y 8 y (b) Representación esquemática de la etapa de enhebrado usando el  $\text{Cu}(\text{I})$  como plantilla. (i)  $\text{PhCH}_2\text{Br}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , DMF,  $60^\circ\text{C}$ ; (ii) Ácido tióctico, DCC, DMAP,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , temperatura ambiente.

(b) Un macrociclo con un grupo 1,10-fenantrolina.

Todos los grupos 1,10-fenantrolina están disustituidos en las posiciones  $\alpha$  lo que permite la formación de complejos de Cu(I) estables.

La principal diferencia entre ambos sistemas es la geometría del “eje”, que tiene forma de U en el pseudorotaxano **1** y es casi lineal en el pseudorotaxano **2**. La estrategia de síntesis utilizada en el paso clave del enhebrado se basa en el uso del efecto plantilla tridimensional del catión Cu(I), introducido por el profesor Sauvage en su síntesis de catenanos hace ya dos décadas. [13] El Cu(I) se utiliza como centro de unión y plantilla, que fuerza al “eje” a enhebrar al anillo generando un complejo muy estable formado por dos ligandos quelato (los dos grupos fenantrolina) y el catión metálico.

#### **Formación de monocapas**

Las monocapas de los pseudorotaxanos **1** y **2** se formaron sobre cuentas de oro (*gold beads*) con superficie (111), por inmersión de éstas en una disolución de acetonitrilo seco 1 mM del compuesto en cuestión.

Las cuentas se preparan a partir de un alambre de oro, por dilatación de uno de los extremos en una llama de gas/oxígeno. A continuación se recubre el alambre de oro con un capilar de vidrio que se sella en ambos extremos y se coloca un conector metálico. De esta forma queda preparado un electrodo de oro sobre cuya parte esférica se depositará la monocapa y que funcionará como electrodo de trabajo en la posterior caracterización electroquímica de la monocapa (Figura 4.5).



Figura 4.5: Imagen de uno de los electrodos de oro preparados para el crecimiento de una monocapa.

### 4.3.2. Caracterización voltamperométrica

#### Pseudorotaxanos en disolución

En primer lugar se realizó la caracterización voltamperométrica de los nuevos pseudorotaxanos **1** y **2** en disolución de acetonitrilo utilizando platino como electrodo de trabajo y TBAPF<sub>6</sub> como sal de fondo (TBA = tetrabutilamonio).

En ambos complejos se observa una señal reversible alrededor de 0.60 V (frente a un electrodo de referencia de calomelano, SCE), que es característica del proceso de oxidación/reducción de un catión Cu(I) coordinado por dos ligandos 1,10-fenantrolina sustituidos en las posiciones 2 y 9, entorno de coordinación muy similar al que encontramos en los pseudorotaxanos **1** y **2** para el Cu(I), (Figura 4.6).

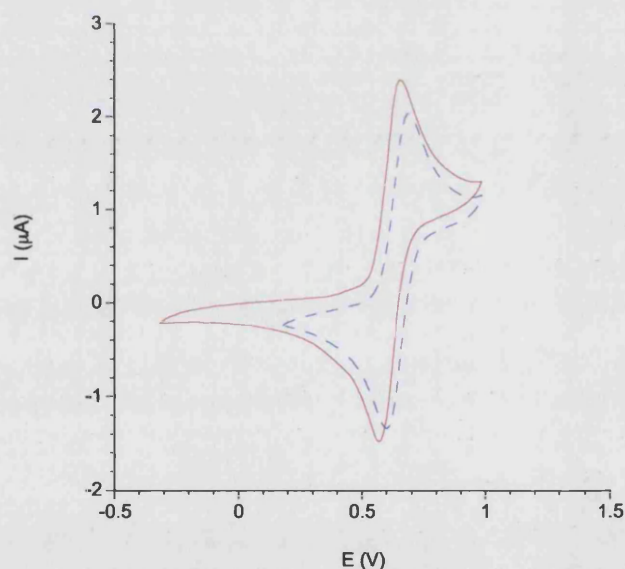


Figura 4.6: Voltamperometría cíclica de los compuestos **1** (rojo, —), y **2** (azul, - -), en disolución 0,4 mM de acetonitrilo utilizando un electrodo de trabajo de platino (diámetro = 2 mm) a  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Los potenciales han sido corregidos frente a un electrodo de calomelano: Pseudorotaxano **1** = 0,61 V y Pseudorotaxano **2** = 0,59 V.

Así pues, podremos detectar si se ha formado o no la monocapa de pseudorotaxanos sobre la cuenta de oro realizando medidas de voltamperometría y observando si existe una señal alrededor de 0,60 V.

Cabe destacar que si medimos la voltamperometría cíclica hasta potenciales

mayores, puede apreciarse una señal próxima a 1 V que va desapareciendo con sucesivos ciclos. Sin embargo, esta respuesta redox parece deberse al ligando y no al Cu(I), como se comprobó al realizar las medidas de voltamperometría de los ligandos libres (5 y 8, figura 4.4).

Los dos parámetros importantes en la voltamperometría cíclica (la realizada en estas medidas) son la corriente de pico  $i_p$  y el potencial de pico  $E_p$ . Estos parámetros corresponden respectivamente con la altura y la posición en el pico de oxidación o de reducción de un voltamperograma. Para un sistema en disolución reversible, la corriente de pico está definida por la ecuación de Randles-Sevcik [14]:

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C \quad (4.1)$$

donde  $i_p$  está expresada en amperios,  $n$  es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica,  $A$  es el área del electrodo en  $\text{cm}^2$ ,  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie que se oxida o se reduce en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $C$  es la concentración de dicha especie en la disolución en  $\text{moles} \cdot \text{cm}^{-3}$  y  $v$  es la velocidad de barrido de potencial en  $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Para un sistema reversible  $E_p$  es independiente de la velocidad de barrido de potencial, e  $i_p$  (como se observa en la ecuación 4.1) es proporcional a  $v^{1/2}$ , por lo que una representación de  $i_p$  frente a  $v^{1/2}$  debe proporcionar una línea recta, lo que indica un control de la corriente por difusión.<sup>3</sup>

Como puede apreciarse en la figura 4.7 la representación de  $i_p$  frente a  $v^{1/2}$  tanto en el pseudorotaxano 1 como en el 2, proporciona una línea recta, lo que indica un control de la corriente por difusión (especie en disolución no adherida al electrodo).

---

<sup>3</sup>Para una reacción totalmente irreversible, la corriente de pico viene dada por la ecuación  $i_p = (2,99 \cdot 10^5) \cdot n \cdot (\alpha n_a)^{1/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C$ , donde  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de carga y  $n_a$  es el número de electrones implicados en la etapa determinante de la velocidad del proceso electroquímico. Las unidades son las mismas que en el sistema reversible.  $i_p$  también es proporcional a  $C$  y a  $v^{1/2}$ . Sin embargo, ahora el potencial de pico  $E_p$  ya no es independiente de la velocidad de barrido de potencial.

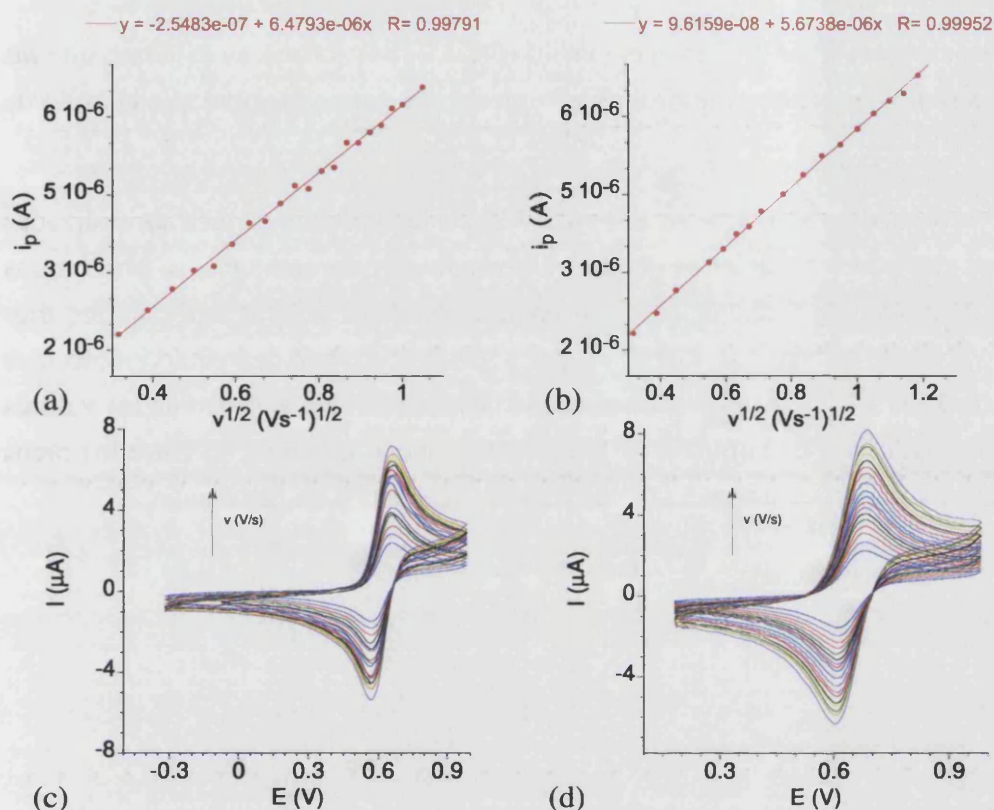


Figura 4.7: Representación de  $i_p$  frente a  $v^{1/2}$  para (a) el compuesto **1** (rojo) y (b) el compuesto **2** (azul), ambos en disolución; (c) y (d) Ciclos de voltamperometría de los compuestos en disolución **1** y **2** respectivamente, a diferentes velocidades.

### Monocapas de los pseudorotaxanos

#### -Identificación de la Formación de Monocapas

Los electrodos de oro limpios y preparados se introdujeron en sendas disoluciones de pseudorotaxanos **1** y **2** (1 mM en acetonitrilo) y se dejaron 24 horas dentro de un desecador, evitando así la humedad ambiental. Para realizar la medida de voltamperometría cíclica de las monocapas se extrajeron los electrodos de las disoluciones (con precaución de no tocar la cuenta de oro sobre la que se forma la monocapa), se lavaron abundantemente con acetonitrilo y se secaron bajo una corriente de argón. Los electrodos con la monocapa se utilizaron como electrodos de trabajo en una celda electroquímica con un electrodo de referencia (Ag/AgNO<sub>3</sub> 0,01 M en acetonitrilo) y un contraelectrodo de platino. La disolución de la cel-

da sólo contenía TBAPF<sub>6</sub> en acetonitrilo (0.1 M), por lo que es evidente que las señales redox detectadas provienen de la monocapa formada sobre el electrodo de oro.

Como puede observarse en la figura 4.8, en las voltamperometrías realizadas con los electrodos recubiertos de ambos tipos de pseudorotaxanos, se observa los picos de oxidación y reducción correspondientes al par Cu(I)/Cu(II), lo que únicamente puede indicar que sobre la superficie de oro se han depositado moléculas de complejos **1** o **2**. Se aprecia un pequeño desplazamiento anódico de los valores de  $E_{1/2}$ <sup>4</sup> así como un aumento en la en la diferencia de potencial entre los picos anódico y catódico con respecto a los valores observados en disolución.

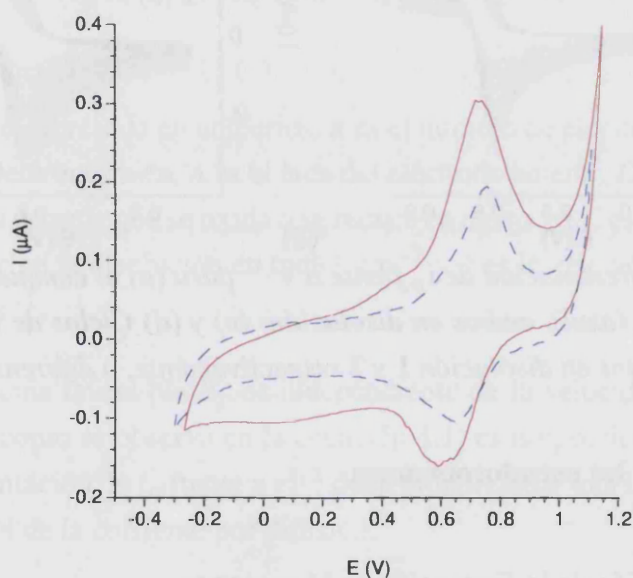


Figura 4.8: Voltamperometría cíclica de los compuestos **1** (rojo, —) y **2** (azul, - -) depositados sobre las cuentas de oro en una disolución de acetonitrilo a  $100 \text{ mVs}^{-1}$  0,1 M de TBAPF<sub>6</sub>. Los potenciales han sido corregidos frente a un electrodo de calomelano: monocapa pseudorotaxano **1**  $E_{1/2} = 0,68 \text{ V}$  y monocapa pseudorotaxano **2**  $E_{1/2} = 0,70 \text{ V}$ .

Para comprobar que las moléculas de los pseudorotaxanos estaban adheridas

<sup>4</sup> $E_{1/2}$  es el potencial medio entre el potencial del pico de oxidación  $E_{pOxid}$  y el potencial del pico de reducción  $E_{pRed}$  en una voltamperometría cíclica.  $E_{1/2} = (E_{pOxid} + E_{pRed}) / 2$

al oro se realizaron medidas de los ciclos a diferentes velocidades, ya que la intensidad de corriente del pico  $i_p$  aumenta linealmente con la velocidad de barrido cuando la especie redox está confinada en la superficie del electrodo [14] según la ecuación 4.2. Esta variación es claramente distinguible de la esperada cuando la especie está en disolución, ya que en este último caso el control de la corriente es por difusión e  $i_p$  aumenta linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

$$i_p = \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot \nu \cdot V \cdot C}{4 \cdot R \cdot T} \quad (4.2)$$

Así, siendo  $F$  la constante de Faraday en coulombs (carga de un mol de electrones),  $R$  la constante de los gases en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  y  $T$  la temperatura en kelvin (298 K) tenemos:

$$i_p = (9,39 \cdot 10^5) \cdot n^2 \cdot \nu \cdot V \cdot C \quad (4.3)$$

Donde  $i_p$  está expresada en amperios,  $n$  es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica,  $C$  es la concentración de dicha especie en  $\text{moles} \cdot \text{cm}^{-3}$  y  $\nu$  es la velocidad de barrido de potencial en  $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Como se observa en las figuras 4.9, la intensidad de corriente del pico de oxidación aumenta linealmente con la velocidad de barrido lo que indica la adhesión de las moléculas en ambos electrodos.

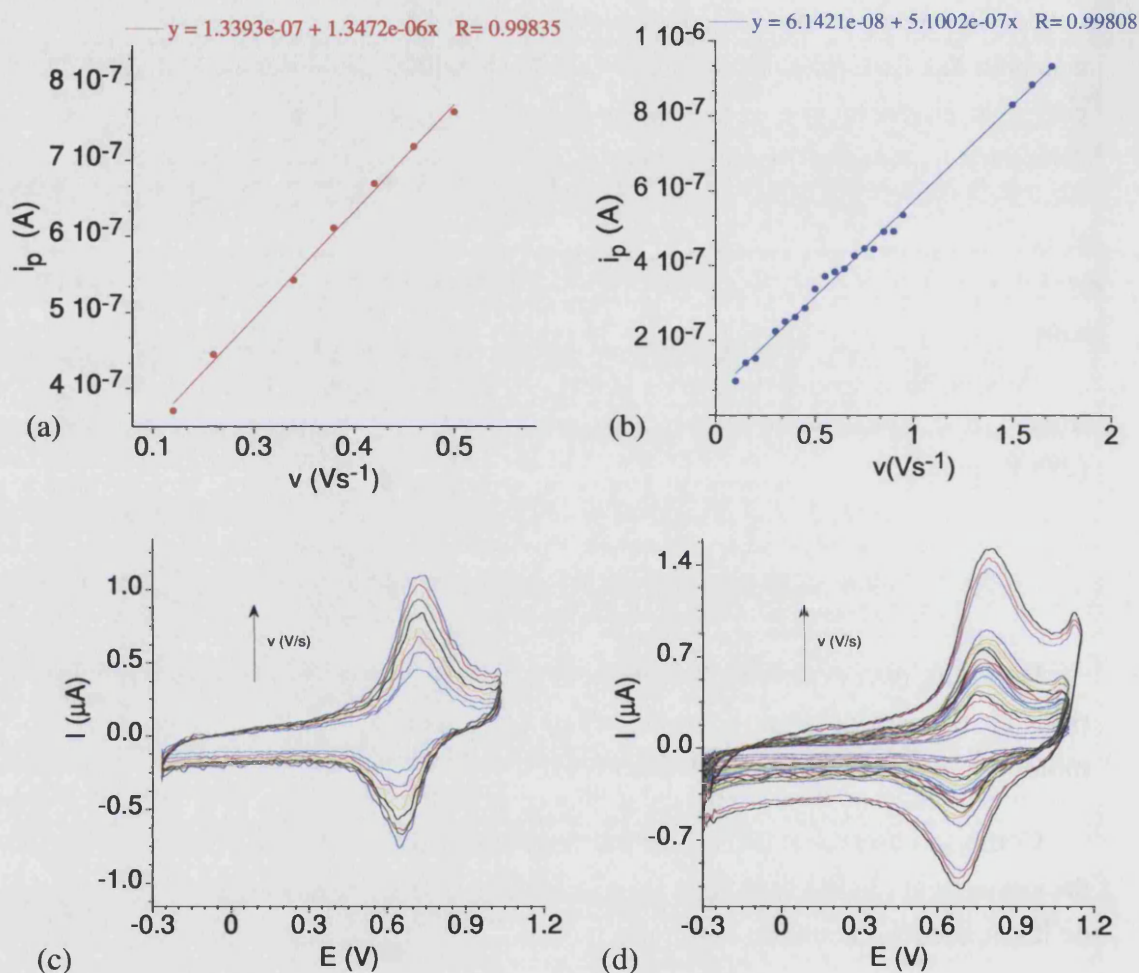


Figura 4.9: (a) y (b) Representación de los valores de  $i_p$  de los picos de oxidación frente a  $v$  para los compuestos **1** y **2** respectivamente, depositados sobre electrodos de oro. La línea continua es el mejor ajuste a una línea recta. (c) Dependencia con la velocidad de barrido de los ciclos de voltamperometría para el complejo **1** depositado. La velocidad de barrido va de 150 a 500  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  a pasos de 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . (d) Dependencia con la velocidad de barrido de los ciclos de voltamperometría para el complejo **2** depositado. La velocidad de barrido va de 100 a 950  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  a pasos de 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Las tres curvas más intensas corresponden a velocidades de 1500, 1600 y 1700  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



#### -Cálculo del Recubrimiento

Para poder estimar el recubrimiento de la superficie de los electrodos es necesario conocer: (1) el número de moléculas adheridas y (2) el área del electrodo.

##### 1- Número de Moléculas Adheridas

Para calcular el número de moléculas adheridas al electrodo de trabajo se integra la curva de intensidad de corriente frente al tiempo,  $I = f(t)$ . Este valor, en coulombs, indica la carga necesaria para oxidar o reducir todas las moléculas en contacto con el electrodo, es decir, toda la monocapa. Así pues, el número de moles de pseudorotaxano que forman una monocapa  $n_m$  será:

$$n_m = \frac{A}{F \cdot n} \quad (4.4)$$

Donde  $A$  es el área del pico en coulombs,  $F$  es la constante de Faraday y  $n$  es el número de electrones por los que se oxida o reduce cada molécula en el proceso (que es igual a 1). Y así, al aplicar la ecuación 4.4 estimamos el número de moles de electrones que intervienen en un pico de oxidación o reducción, es decir, el número de moles de Cu que se oxidan o reducen en ese pico, que es igual al número de moles de pseudorotaxano adheridos a la superficie.

Para el compuesto **1** se obtiene un valor de  $4 \cdot 10^{-12}$  moles y para **2** de  $2 \cdot 10^{-12}$  moles. Estos valores han sido extraídos del pico de oxidación de los primeros ciclos medidos en ambos compuestos.<sup>5</sup>

##### 2- Cálculo del área del electrodo de oro

Es necesario, cada vez que se prepara un electrodo de oro, calcular el área de éste, ya que la cuenta puede dilatarse más, o el recubrimiento de vidrio no llegar exactamente hasta la misma posición, con lo que el área de oro en contacto con la disolución del producto a adherir será diferente. Así, una vez realizadas todas las medidas voltamperométricas de la monocapa, ha de calcularse el área del electrodo de oro sobre el que estaba formada.

<sup>5</sup>El primer ciclo fue desestimado debido a que se observaba un valor anormalmente elevado.

En primer lugar se limpia la superficie (sin alterar el área), introduciendo el electrodo en un vial con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hirviendo<sup>6</sup> durante aproximadamente 30 minutos. A continuación, se lava abundantemente con agua destilada, luego con  $\text{CH}_3\text{CN}$  y se seca bajo una corriente de argón. Una vez limpio, se utiliza como electrodo de trabajo para la medida de la voltamperometría cíclica de un patrón bien conocido, en nuestro caso el par ferroceno/ferricinio ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ ). Se mide la voltamperometría cíclica de este patrón a diferentes velocidades, para obtener una tabla de valores de  $i_p$  frente a  $v$  y utilizando la ecuación 4.1 se puede estimar el área del electrodo de trabajo ya que en el caso que nos ocupa conocemos el número de electrones del proceso redox ( $n = 1$ ), la concentración de ferroceno que hemos utilizado en la celda electroquímica ( $C$ ), el coeficiente de difusión del ferroceno ( $D = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) y las velocidades que hemos utilizado en la medida ( $v$ ).

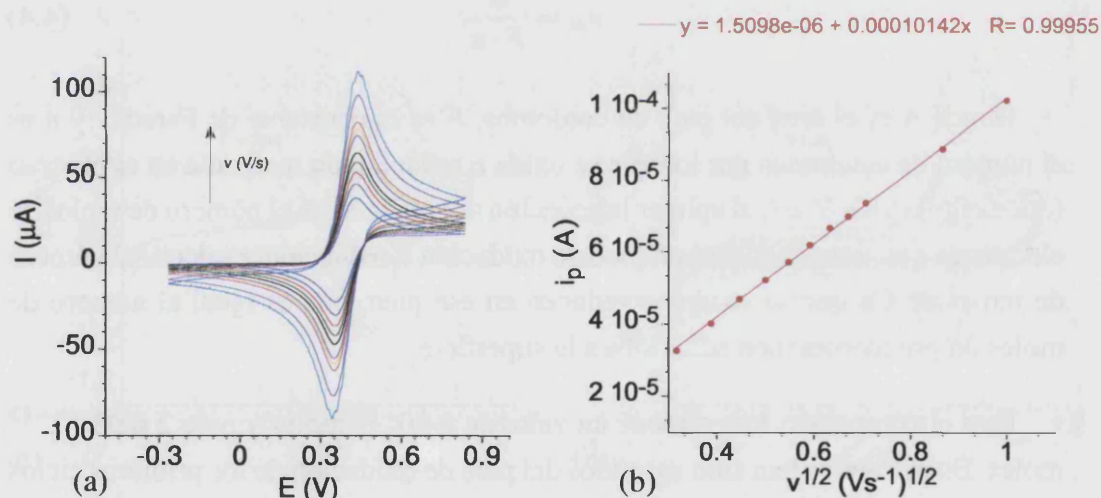


Figura 4.10: (a) Medida de la voltamperometría cíclica del par ferroceno/ferricinio 1,29 mM en acetonitrilo en una celda electroquímica 0,1 M en  $\text{TBAPF}_6$  (sal de fondo), utilizando como electrodo de trabajo el electrodo de oro usado en la formación de la monocapa del pseudorotaxano **1**, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  0,01M. (b) Representación del máximo del pico de oxidación  $i_p$  frente a la raíz de la velocidad de barrido. La línea continua indica el mejor ajuste por mínimos cuadrados

<sup>6</sup>El electrodo se introduce en el vial con ácido sulfúrico colgado de una pinza, de modo que el área de la cuenta de oro no se vea alterada al rozar con ninguna superficie.

Para el electrodo utilizado en la formación de la monocapa del pseudorotaxano **1**, la dependencia de la intensidad de corriente con respecto a la velocidad de barrido sigue la expresión:

$$y = -1,5098 \cdot 10^{-6} + 1,0142 \cdot 10^{-4}x \quad R = 0,99955$$

con lo que siendo  $n = 1$ ,  $C = 1,29 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$  y  $D = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (valor tomado de la bibliografía) obtenemos:

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2}$$

$$1,66 \cdot 10^{-3} \cdot A = 1,0142 \cdot 10^{-4}$$

$$A = 0,06 \text{ cm}^2$$

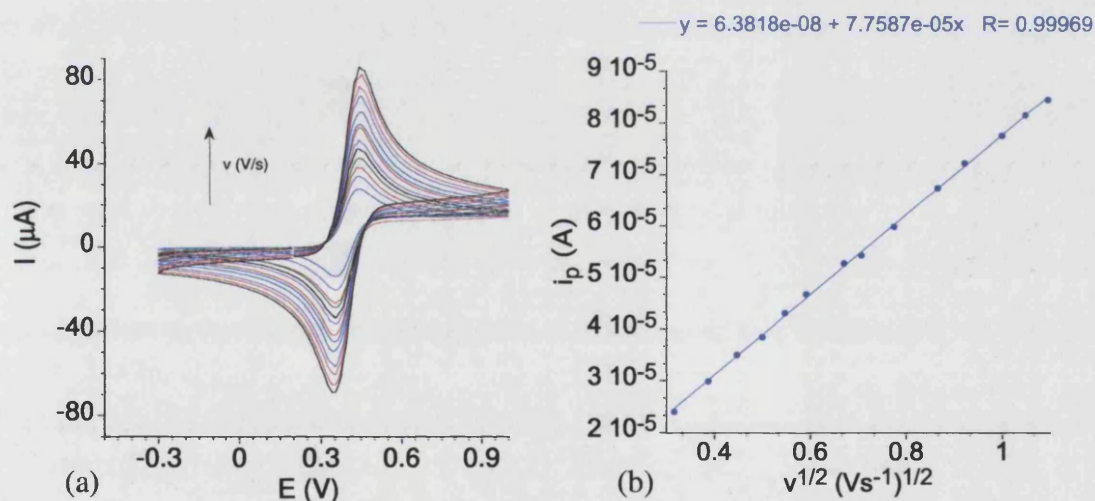


Figura 4.11: (a) Medida de la voltamperometría cíclica del par ferroceno/ferricinio 1,45 mM en acetonitrilo en una celda electroquímica 0,1 M en TBAPF<sub>6</sub> (sal de fondo), utilizando como electrodo de trabajo el electrodo de oro usado en la formación de la monocapa del pseudorotaxano **2**, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgNO<sub>3</sub> 0,01M. (b) Representación del máximo del pico de oxidación  $i_p$  frente a la raíz de la velocidad de barrido. La línea continua indica el mejor ajuste por mínimos cuadrados

Para las medidas de voltamperometría cíclica de ferroceno en disolución, realizadas con el electrodo utilizado en la deposición del pseudorotaxano **2** (Figura 4.11),

la ecuación que mejor representa la dependencia de la intensidad de corriente con respecto a la velocidad de barrido es:

$$y = -6,3818 \cdot 10^{-8} + 7,7587 \cdot 10^{-5}x \quad R = 0,99969$$

con lo que siendo  $n = 1$ ,  $C = 1,45 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$  y  $D = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  obtenemos:

$$\begin{aligned} i_p &= (2,69 \cdot 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \\ 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ A} &= 7,7587 \cdot 10^{-5} \\ A &= 0,041 \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

Así pues, obtenemos un recubrimiento de ambos electrodos de  $6,7 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^2$  y  $4,9 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^2$  para los pseudorotaxanos **1** y **2**, respectivamente. Este recubrimiento es un orden de magnitud menor que el de otras monocapas autoensambladas de ésteres de ácido tióctico descritas anteriormente [12]b-d. Entre otros factores esto puede atribuirse a: (a) El importante volumen del pseudorotaxano y (b) la presencia de cargas positivas en los complejos, lo que lleva a la existencia de repulsiones electrostáticas las cuales podrían separar las moléculas. Además, también es posible que haya aniones  $\text{PF}_6^-$  incorporados en la monocapa entre los pseudorotaxanos catiónicos.

Se observa un pequeño decrecimiento en la intensidad de corriente tras la medida de múltiples ciclos, de un 20-25 % tras 25 ciclos en las monocapas de **1** y de un 15 % tras 25 ciclos en las de **2**. Este resultado indica una estabilidad buena de las monocapas teniendo en cuenta que estamos hablando de sistemas abiertos.

## 4.4. Conclusiones y perspectivas

En este capítulo se ha presentado la preparación de monocapas sobre oro de dos nuevos pseudorotaxanos de Cu(I) que incorporan en su estructura un éster tióctico. Para la formación de estas monocapas se ha utilizado la técnica de deposición sobre cuentas de oro aprovechando la formación de enlaces fuertes S-Au. Este resultado representa el primer ejemplo de pseudorotaxanos depositados sobre oro. Simultáneamente a la publicación de este trabajo, el profesor J.-P. Sauvage y col. han publicado la formación de monocapas de dos nuevos rotaxanos de Cu(I), uno de los cuales es muy similar a los pseudorotaxanos que hemos presentado en este capítulo. [7]e

La caracterización de las monocapas se ha realizado por medidas de voltamperometría cíclica, gracias a la característica señal redox del par Cu(I)/Cu(II) que evidencia el anclaje de ambos pseudorotaxanos a la superficie metálica. El recubrimiento calculado de las superficies es similar para ambos pseudorotaxanos, pero es un orden de magnitud menor que en otros derivados de tióctico depositados. Probablemente, la causa de esta disminución se debe al volumen del complejo, y principalmente a su carácter catiónico que produce repulsiones electrostáticas entre las moléculas o la inclusión de aniones de  $\text{PF}_6^-$  entre éstas.

La intensidad de los ciclos de voltamperometría de las monocapas desciende ligeramente con su sucesiva repetición, lo que indica una pérdida de la monocapa. Sin embargo, teniendo en cuenta el carácter abierto de los pseudorotaxanos podemos considerar que las monocapas presentan una buena estabilidad. Probablemente, si se añade un grupo químico voluminoso (tope) en el “eje” de la molécula, en el extremo opuesto al del anillo con puente disulfuro, la estabilidad de la monocapa mejorará.

El trabajo presentado es un estudio preliminar utilizado para conocer la posibilidad de la formación de monocapas de pseudorotaxanos sobre oro. Esperamos realizar la deposición sobre sustratos planos de oro que nos permitan realizar medidas de microscopía de fuerza atómica o de efecto túnel. También queremos hacer una estimación, mediante modelos, del recubrimiento teórico de estos pseudorotaxanos depositados que nos permita estimar la eficacia del recubrimiento obtenido.

Actualmente se están sintetizando en el grupo nuevos pseudorotaxanos y rotaxanos de Cu(I) más complejos que serán depositados en monocapas y caracterizados. Esperamos así obtener una familia de este tipo de moléculas ancladas sobre oro, que permita realizar un estudio comparativo. Con los pseudorotaxanos y rotaxanos con dos posibles posiciones de coordinación del ión Cu(I), se quiere estudiar el cambio de coordinación del Cu(I) inducido externamente, cuando estas moléculas están depositadas.

## **4.5. Parte Experimental**

### **4.5.1. Síntesis**

#### **Pseudorotaxanos 1 y 2**

Ambos pseudorotaxanos y sus precursores fueron sintetizados y caracterizados estructuralmente por el Doctor P. Gaviña del Instituto de Ciencia Molecular de la Universitat de València. Los datos de la síntesis y de su caracterización aparecen publicados en la referencia [15] (ver Parte VI, pág. 323).

### **4.5.2. Preparación de electrodos de oro y crecimiento de monocapas**

Las cuentas de oro se preparan a partir de un alambre de oro de 0,5 mm de diámetro (99,999 %, Aldrich), uno de cuyos extremos se dilata al introducirlo en la parte más caliente de una llama (gas natural/oxígeno)<sup>7</sup> obteniéndose así una “cerilla” de oro sobre cuya parte esférica se depositará la monocapa. El alambre de oro conectado a la cuenta nos permite su posterior manipulación sin alterar la monocapa ensamblada. Esta “cerilla” será el electrodo de trabajo en las medidas voltamperométricas necesarias para la caracterización de la monocapa (Fig. 4.12(a)).

---

<sup>7</sup>En nuestro laboratorio tubo que utilizarse una llama de gas butano/oxígeno por problemas de seguridad.

Antes de utilizar el oro es necesario asegurarse de que está completamente limpio, para ello se lava dejándolo aproximadamente 12 horas en un reflujo de ácido nítrico al 37 % bajo argón. A continuación, tras extraer la “cerilla” de oro, se enjuaga abundantemente con agua destilada y para asegurarse de la completa eliminación del ácido, se realizan sucesivos lavados con este agua en el baño ultrasonido (20 veces) (Fig. 4.12(b)).

Una vez terminado el proceso de limpieza, se realiza la reorganización atómica de la superficie para conseguir superficies (111) perfectamente lisas y adecuadas para la formación de una monocapa homogénea. Para ello se introduce la “cabeza” de la “cerilla” en la parte más caliente de una llama de gas natural/oxígeno durante unos segundos, de modo que se pone roja pero sin llegar a hincharse (produciéndose la reorganización atómica de la superficie) e inmediatamente se introduce en un vaso con agua destilada que producirá un enfriamiento rápido. Este proceso se repite seis veces, y la séptima, una vez introducido en la llama, se coloca directamente bajo una corriente de argón donde se enfría evitando que se adhiera ninguna partícula de polvo (Fig. 4.12(c)).

A continuación hay que recubrir de vidrio el hilo de oro dejando sólo al descubierto la parte esférica y un trocito del extremo opuesto. Para ello se introduce el alambre de oro en un capilar de vidrio y se sella por ambos extremos utilizando la parte superior de la llama (Fig. 4.12(d)). Así tendremos un electrodo de oro en que sólo la parte esférica entre en contacto con la disolución, permitiéndonos conocer el área de este electrodo, ya que la parte en contacto será siempre constante. Seguidamente, se coloca un conector metálico en el extremo de alambre que ha quedado descubierto (parte por donde se conectará al potenciostato).

Para terminar, se calienta de nuevo la parte esférica introduciéndola y sacándola cinco veces de forma rápida de la parte más caliente de la llama y se deja enfriar bajo una corriente de argón (Fig. 4.12(e)).

Una vez realizado todo este proceso se introduce el electrodo de oro en una disolución del producto del que queremos realizar la monocapa y se deja, dentro de un desecador, durante aproximadamente 24 horas (Fig. 4.12(f)) (para los compuestos 1 y 2 se utilizaron disoluciones 1mM en acetonitrilo seco). Finalmente, se saca el electrodo, se lava abundantemente con acetonitrilo seco y se seca con argón.



Hay que remarcar que durante todo este proceso de preparación el electrodo de oro ha de manipularse siempre con unas pinzas limpias, sin tocar nunca la parte esférica. Si al apoyar el electrodo o al introducirlo en la disolución la cuenta esférica se rozase habría que desechar el electrodo, ya que la homogeneidad de la superficie se habría visto alterada.

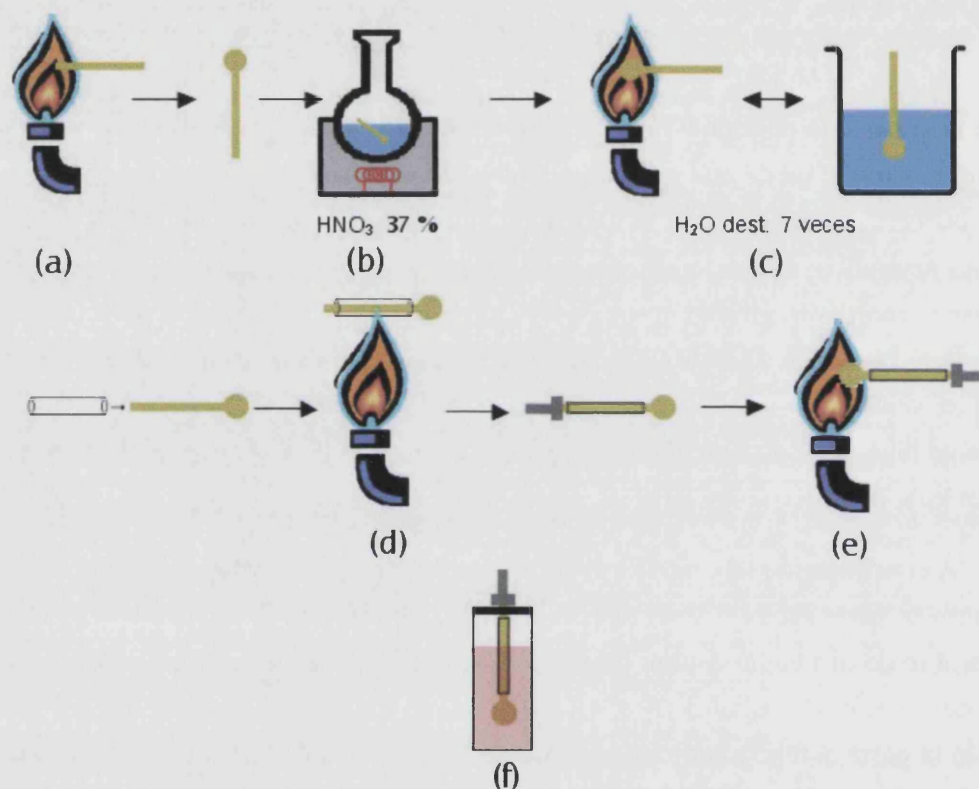


Figura 4.12: Esquema de la preparación del electrodo de oro para la formación de una monocapa.



### 4.5.3. Técnicas de caracterización

#### Medidas de voltamperometría cíclica

Los experimentos de voltamperometría cíclica se realizaron en un potencios-tato/galvanostato *Autolab PGSTAT12* a temperatura ambiente y bajo argón en una celda electroquímica de un solo compartimento y con tres electrodos. En todos los experimentos se utilizó:

- Acetonitrilo destilado como disolvente,
- hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (comercial ALDRICH, grado electroquímico) como sal de fondo (0,1 M),
- un electrodo de referencia de Ag/AgNO<sub>3</sub> 0,01 M en acetonitrilo, preparado en el laboratorio y
- un alambre de platino como contraelectrodo.

En las medidas voltamperométricas de pseudorotaxano **1** o **2** en disolución (concentración 0,4 mM en ambos casos) el electrodo de trabajo utilizado fue un electrodo de platino de 2 mm de diámetro. En las medidas de las monocapas como electrodo de trabajo se utilizó el electrodo de oro sobre cuya cuenta se había depositado la monocapa.



# Bibliografía

- [1] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, *408*, 541-548
- [2] (a) K. E. Drexler, *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation*; **1992**, Wiley: New York (b) *Nanostructures Based on Molecular Materials*, Eds: W. Göpel, Ch. Ziegler, WCH: Weinheim, **1992** (c) A. J. Bard, *Integrated Chemical Systems*; **1994**, Wiley: New York
- [3] (a) V. Balzani, M. Gómez-López, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 405-414 (b) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 611-619 (c) V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3349-3391 (d) Volumen especial sobre máquinas moleculares: *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 409-522
- [4] A. M. Brouwer, C. Frochot, G. Gatti, D. A. Leigh, L. Mottier, F. Paolucci, S. Roffia, G. W. Wurpel, *Science* **2001**, *291*, 2124-2128
- [5] A. L. Vance, T. M. Willey, T. van Buuren, A. J. Nelson, C. Bostedt, G. A. Fox, L. J. Terminello, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 81-84 (b) L. Sheeney-Haj-Ichia, I. Willner, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 13094-13097 (c) K. Kim, W. S. Jeon, J.-K. Kang, J. W. Lee, S. Y. Jon, T. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2293-2296 (d) M. R. Bryce, G. Cooke, F. M. A. Duclairoir, P. John, D. F. Perepichka, N. Polwart, V. M. Rotello, J. F. Stoddart, H.-R. Tseng, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2111-2117
- [6] (a) J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, G. Bidan, M. Billon, B. Divisia-Blohorn, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 580-582 (b) G. Bidan, M. Billon, B. Divisia-Blohorn, J.-M.

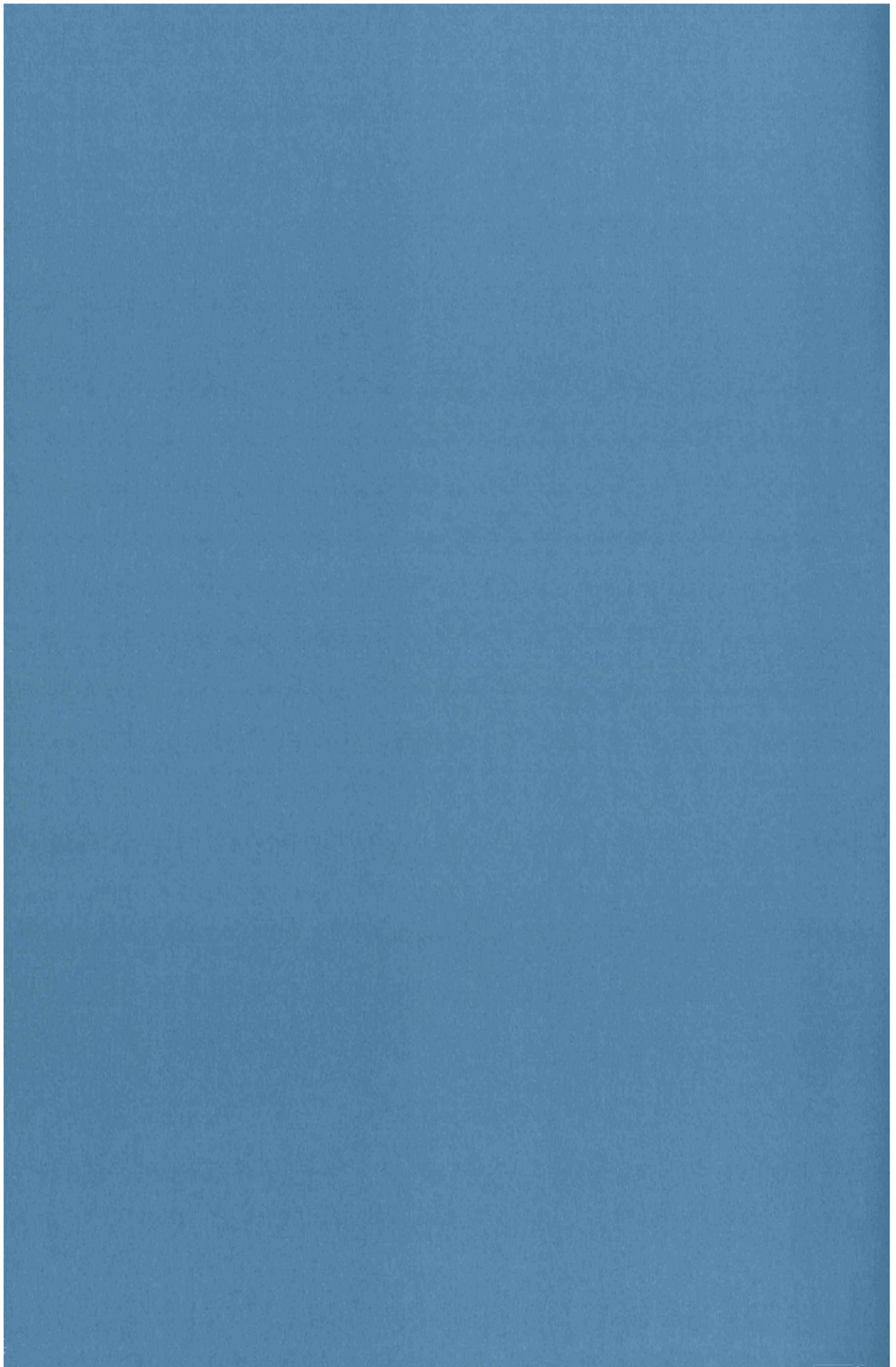
- Kern, L. Raehm, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **1998**, 1134-1141 (c) P.-L. Vidal, B. Divisia-Blohorn, G. Bidan, J.-L. Hazemann, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1663-1673 (d) J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, G. Bidan, B. Divisia-Blohorn, P.-L. Vidal, *New J. Chem.* **2002**, 1287-1290
- [7] (a) T. Lu, L. Zhang, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2542-2543 (b) M. T. Rojas, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5883-5884 (c) L. Raehm, C. Hamann, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Org. Lett.* **2000**, *14*, 1991-1994 (d) L. Raehm, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, C. Hamann, S. Palacin, J.-P. Bourgoin *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, No. 9, 2153-2162 (e) N. Weber, C. Hamann, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, No. 21, 6780-6792
- [8] (a) A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554 (b) A. N. Shipway, I. Willner, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 421-432
- [9] M. Asakawa, M. Higuchi, G. Mattersteig, T. Nakamura, A. R. Pease, F. M. Raimo, T. Shimizu, J. F. Stoddart, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1099-1102 C. L. Brown, U. Jonas, J. A. Preece, H. Ringsdorf, M. Seitz, J. F. Stoddart, *Langmuir* **2000**, *16*, 1924-1930
- [10] S. Chia, J. Cao, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2513-2517; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2447-2451
- [11] (a) A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*; **1991**, Academic Press: San Diego, CA (b) A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554 (c) L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437-463 (d) A. E. Kaifer, *Isr. J. Chem.* **1996**, *36*, 389-397 (e) H. O. Finklea, in *Electroanalytical Chemistry*, 19 Eds: M. Dekker, New York, **1996**, 109-335 (f) D. Mandler, I. Turyan, *Electroanalysis*, **1996**, *8*, 207-213
- [12] (a) Y. Wang, A. E. Kaifer, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9922-9927 (b) H. Liu, S. Liu, L. Echegoyen, *Chem. Commun.* **1999**, 1493-1494 (c) M. Fibbioli, K. Bandyopadhyay, S.-G. Liu, L. Echegoyen, O. Enger, F. Diederich, P. Bühlmann, E. Pretsch, *Chem. Commun.* **2000**, 339-340 (d) S.-G. Liu, H. Liu, K. Bandyopadhyay, Z. Gao, L. Echegoyen *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3292-3298

- [13] C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3043-3045
- [14] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*; **1980**, John Wiley Sons: New York
- [15] E. Coronado, A. Forment-Aliaga, P. Gaviña, F. M. Romero, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6959-6961



## **Parte IV**

### **Conclusiones finales y perspectivas**





## Conclusiones

En este trabajo de tesis se ha presentado la síntesis de clusters magnéticos de alta nuclearidad de diferentes tipos, como son los heteropolioxometalatos y los imanes unimoleculares derivados del  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ . También se ha abordado la organización mono- y bidimensional de diferentes tipos de moléculas.

Respecto a la síntesis de clusters magnéticos cabe destacar los siguientes resultados:

1. La síntesis de un nuevo heteropolioxometalato, de estructura totalmente novedosa, que encapsula un cluster magnético formado por dos tríadas de  $\text{Co}(\text{II})$  octaédrico conectadas a través de un  $\text{Co}(\text{II})$  tetraédrico. Esta subunidad magnética presenta la coexistencia de interacciones de canje ferro- y antiferromagnéticas, poco usual en este tipo de compuestos. Hay que destacar que en el sólido los polioxometalatos están conectados a través de un ión  $\text{Co}(\text{II})$  octaédrico externo, formando cadenas. Sin embargo, debido al esqueleto diamagnético de wolframio y a las distancias existentes, los clusters heptanucleares permanecen magnéticamente aislados del ión Co puente y entre sí.
2. Se han conseguido sintetizar por primera vez derivados multicatiónicos del imán unimolecular  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ . Para ello se han incorporado grupos trialquilamonio en la periferia del compuesto, a través de dos tipos de ligandos diferentes: el  $\text{ZHPF}_6$  y el  $\text{betHPF}_6$ . Este método, frente a la obtención de iones de  $\text{Mn}_{12}$  por procesos redox, permite la síntesis no sólo de cationes de  $\text{Mn}_{12}$  sino también de especies altamente cargadas.

Para la caracterización de estos derivados se ha introducido la utilización de la técnica de espectrometría de masas con ionización electrospray, que ha resultado muy eficaz tanto para los derivados catiónicos, como para otros derivados neutros fácilmente ionizables. El derivado obtenido con  $\text{betHPF}_6$  ha cristalizado como dos isómeros geométricos diferentes. A través de la estructura cristalina y las medidas magnéticas podemos observar que el multicatión se encuentra dirreducido obteniendo finalmente un catión +14 con un estado de espín fundamental  $S = 11$ .

Con el derivado de  $Mn_{12}$  con  $ZHPF_6$  se han sintetizado una familia de sales utilizando como contraiones polioxoaniones diamagnéticos y paramagnéticos. Estos nuevos compuestos mantienen el comportamiento como imanes unimoleculares. Aunque parece que las sales con aniones paramagnéticos presentan una relajación de la magnetización más rápida, es necesario realizar un estudio más completo para poder confirmar esta hipótesis.

En lo referente a la organización molecular a nivel mono- y bidimensional, los resultados más significativos son:

1. Se ha conseguido la incorporación de diferentes derivados de  $Mn_{12}$  en sílices mesoporosas y se ha realizado un estudio de los diferentes factores que influyen en la formación de estos nuevos materiales híbridos. Se puede concluir que el tamaño del derivado de  $Mn_{12}$  con respecto al del poro y el disolvente utilizado en la síntesis son los factores determinantes para la incorporación de estos imanes unimoleculares conservando todas sus interesantes propiedades magnéticas.

Se ha realizado también el estudio termogravimétrico de los compuestos y se han caracterizado los productos calcinados obtenidos. Las medidas magnéticas parecen indicar que se forman nanopartículas de óxidos magnéticos de manganeso, cuyo comportamiento se diferencia del de las partículas de óxidos de manganeso obtenidos al calcinar los complejos de  $Mn_{12}$ .

2. Se ha utilizado la técnica de deposición sobre cuentas de oro para la formación de monocapas autoensambladas de dos nuevos pseudorotaxanos de  $Cu(I)$  funcionalizados con un éster del ácido tióctico, que sirve de anclaje a través de la formación de enlaces S-Au. La caracterización de estas monocapas ha sido realizada por voltamperometría cíclica, y puede concluirse que a pesar de tratarse de rotaxanos sin uno de los grupos "tope", las monocapas resultantes son relativamente estables. Debido a la carga y al volumen de estos complejos, la densidad de las monocapas es un orden de magnitud inferior a las obtenidas con otros tipos de moléculas. No se observan diferencias significativas entre las monocapas formadas por ambos tipos de pseudorotaxanos.

## Perspectivas

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

1. La síntesis de nuevos heteropolioxometalatos isoestructurales al  $\text{Co}_7$ , con otros cationes magnéticos como el  $\text{Ni(II)}$ , el  $\text{Mn(II)}$  o combinaciones de estos, para poder observar la influencia en los parámetros de canje magnético y así permitir obtener correlaciones magneto-estructurales precisas.
2. La formación de sales del nuevo derivado catiónico del imán unimolecular de  $\text{Mn}_{12}$  con  $\text{betHPF}_6$  con aniones con distintas propiedades ópticas, eléctricas o magnéticas (como el complejo fotocromico nitroprusiato o el aceptor electrónico  $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ )<sup>8</sup> para estudiar la influencia de estos contraiones sobre el comportamiento magnético del imán unimolecular y para conseguir así nuevos materiales moleculares multifuncionales.
3. También se van a utilizar los nuevos multicaciones para la organización sobre monocapas aniónicas ancladas a oro, aprovechando las interacciones electrostáticas. Esto podría permitirnos depositar el  $\text{Mn}_{12}$  de forma ordenada, sobre monocapas aniónicas “dibujadas” con litografía suave o técnicas similares. Además, se abre la posibilidad de formación de materiales híbridos multifuncionales en forma de películas multicapas con distintos tipos de aniones.
4. Otra línea de investigación interesante es la formación de nuevos materiales híbridos de diferentes derivados de  $\text{Mn}_{12}$  con polímeros conductores fotosensibles con el fin de examinar la influencia de un “baño” conductor sobre las propiedades magnéticas del  $\text{Mn}_{12}$  y viceversa. Actualmente ya se está trabajando en este tipo de materiales con la obtención de los primeros híbridos preparados mediante la técnica de “spin coating”.
5. Con respecto a la incorporación de imanes unimoleculares en sílicas mesoporosas, se quiere trabajar en la preparación de materiales con sílices bimodales

<sup>8</sup>Nitroprusiato:  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})^{2-}$ ;

$\text{TCNQ}^{\cdot-}$ : Anión radical del 7, 7', 8, 8'-Tetracianoquinodimetano.

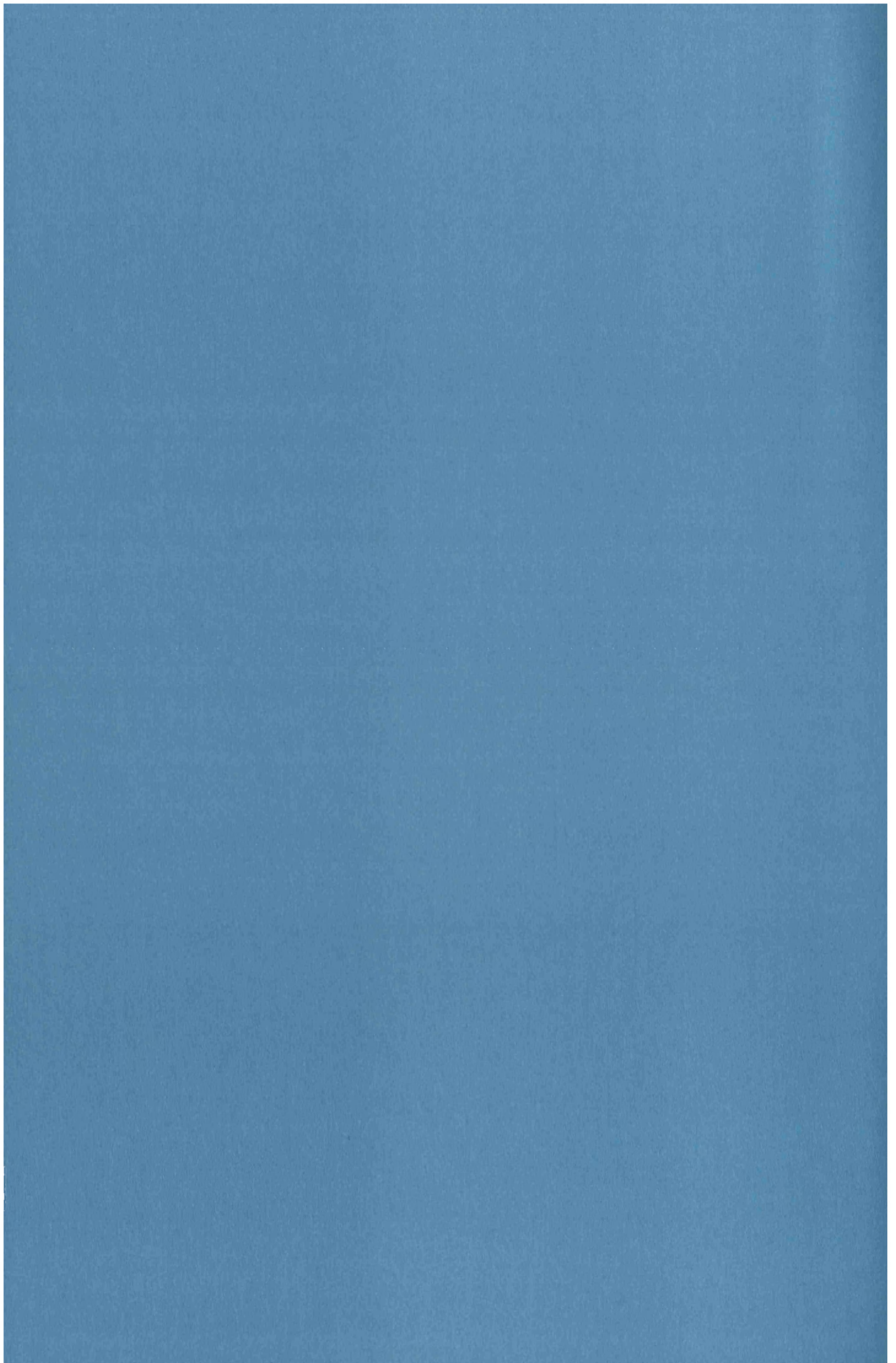
que alberguen a la vez distintos derivados de  $Mn_{12}$ . Así como trabajar con nuevas matrices que incorporen diferentes propiedades de interés al material híbrido. Por ejemplo, se examinarán matrices que incluyan en su esqueleto iones paramagnéticos que puedan influir sobre el comportamiento del imán unimolecular introducido en los canales.

Con respecto a los materiales híbridos calcinados es muy interesante realizar pruebas de su capacidad catalítica.

6. Se han obtenido monocapas de pseudorotaxanos de Cu(I). Este ejemplo representa el primer paso en este área de trabajo, ya que se pretende realizar deposiciones sobre superficies planas que permitan una caracterización más completa por microscopía de fuerza atómica. También se quiere continuar con la formación de monocapas de nuevos rotaxanos de Cu(I) biestables más complejos, que actualmente están siendo sintetizados en nuestro laboratorio.

**Parte V**

**Apéndices**



# Apéndice A

## Conceptos de Magnetismo

### A.1. Medidas de magnetismo

#### A.1.1. Medidas en corriente continua, *dc*

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

#### A.1.2. Medidas en corriente alterna, *ac*

Las medidas *ac* son las que se realizan al aplicar sobre la muestra un campo magnético alterno  $H(t)$  que varía de forma sinusoidal con el tiempo:

$$H(t) = H_0 + h \cdot \exp(i\omega t)$$

El campo  $H_0$  es constante y pequeño, mientras que  $\omega = 2\pi\nu$  es la frecuencia angular del campo magnético alterno (*ac*). El campo magnético  $H(t)$  induce una

variación de la magnetización con el tiempo proporcionando información sobre la dinámica del momento inducido en la muestra,

$$M(t) = M_0 + m(\omega) \exp(i\omega t)$$

Puede haber un desplazamiento de fase entre  $M(t)$  y  $H(t)$  debido a los efectos de relajación. Así pues,  $m(\omega)$  es un número complejo y por tanto la susceptibilidad dinámica o diferencial  $\chi(\omega) = m(\omega)/h$  es también un número complejo y se escribe:

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$$

De este modo, la susceptibilidad magnética *ac* se puede separar en dos componentes, la real, dispersiva o en fase,  $\chi'$ , y la imaginaria, disipativa o fuera de fase,  $\chi''$  ( $\chi_{ac} = \chi' - i\chi''$ ).

- La componente  $\chi'$  es la susceptibilidad que se mantiene en fase con la frecuencia de oscilación del campo externo aplicado, y que será igual a la susceptibilidad *dc* mientras los momentos magnéticos de la muestra puedan seguir la variación del campo alterno.
- La componente  $\chi''$  es la medida de la energía del campo alterno aplicado absorbida por la muestra, y es no nula cuando hay fenómenos de relajación en momentos magnéticos no compensados a nivel molecular (superparamagnetismo) o en el sólido (ferromagnetismo).

Así, las medidas de susceptibilidad *ac* permiten detectar y caracterizar la presencia de ordenamiento magnético y determinar la temperatura crítica  $T_c$ ,<sup>1</sup> donde  $\chi''$  se hace no nula. Además, la variación de la susceptibilidad *ac* con la frecuencia puede dar información sobre los procesos de relajación de la muestra, característicos, por ejemplo, de sistemas tipo vidrio de espín o de imanes unimoleculares.

---

<sup>1</sup> $T_c$ : Temperatura de transición entre una fase magnética desordenada y ordenada.



### Influencia de la frecuencia en la señal

Un sistema magnético no siempre puede seguir los cambios del campo magnético externo. Es decir, la reorientación de los momentos magnéticos exige la transición a través de varios niveles de energía y ocurre a través de un proceso de relajación caracterizado por una constante de tiempo,  $\tau$  (tiempo de relajación).

La influencia de la frecuencia  $\omega$  del campo oscilante en la medida de la susceptibilidad diferencial está directamente relacionada con el tiempo de relajación,  $\tau$ . A frecuencias muy bajas, la magnetización puede seguir el cambio en el campo externo aplicado ( $\omega\tau \ll 1$ ) y la susceptibilidad medida es idéntica a la susceptibilidad estática a campos bajos. A esta susceptibilidad diferencial a bajas frecuencias se le denomina susceptibilidad isotérmica,  $\chi_T$  que expresa el hecho de que los espines mantengan el equilibrio térmico con su entorno. Si se usan frecuencias de oscilación elevadas los momentos magnéticos no pueden seguir al campo aplicado. Este caso corresponde a  $\omega\tau \gg 1$ , y los espines no mantienen el equilibrio con su entorno. La susceptibilidad medida en estas condiciones se conoce como susceptibilidad adiabática,  $\chi_{ad}$ , que es muy dependiente del campo.

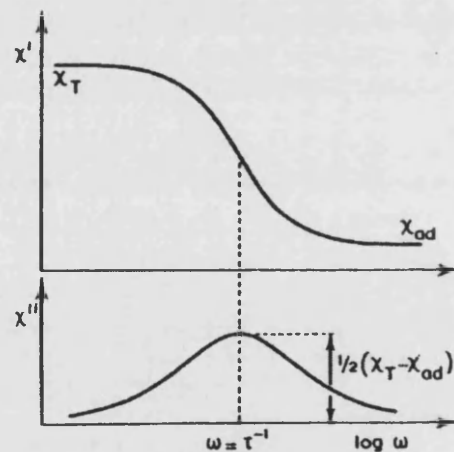


Figura A.1: Dependencia de las dos componentes de la susceptibilidad  $\chi'$  y  $\chi''$  con el logaritmo de la frecuencia del campo magnético aplicado (Figura tomada de ref. [1]).

La dependencia con la frecuencia de  $\chi'$  y  $\chi''$  está esquematizada en la figura A.1. La componente en fase  $\chi'$  es igual a  $\chi_T$  cuando  $\omega \ll \tau^{-1}$ , mientras que  $\chi'$  es igual a  $\chi_{ad}$  si  $\omega \gg \tau^{-1}$ .

## A.2. Ecuación de Van Vleck

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

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

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

## A.3. Paramagnetismo del espín aislado

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

### A.3.1. Efecto Zeeman

El esquema de niveles de energía magnéticos de un ión paramagnético con espín  $S$  y un momento angular orbital nulo ( $L = 0$ ) en su estado fundamental, se compone de  $2S + 1$  estados  $M_S$ . Estos estados se encuentran degenerados (a la misma energía) en ausencia de un campo magnético externo,  $H$ . Al aplicar  $H$  en la dirección  $z$  estos estados interaccionan de forma diferente con el campo de manera que los  $2S + 1$  niveles se desdoblán a energías diferentes (Figura A.2). El Hamiltoniano de

espín que describe la interacción entre  $H_z$  y estos estados (efecto Zeeman de primer orden)<sup>2</sup> viene descrito por:

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

Siendo  $\mu_B$  el magnetón de Bohr.<sup>3</sup>

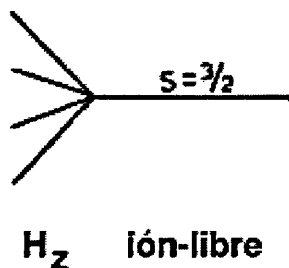


Figura A.2: Comportamiento de un estado de espín  $S = 3/2$  que se desdobla al aplicar un campo  $H_z$  en sus cuatro niveles  $M_s = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$  y  $+\frac{3}{2}$ . Figura tomada de ref. [1].

### A.3.2. Susceptibilidad magnética

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

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

Sustituyendo los valores de  $N$ ,  $\mu_B$  y  $k$  se obtiene  $\chi_m = [\frac{g^2}{8T} S(S+1)]$  es decir, sigue una Ley de Curie  $\chi = C/T$  ( $C = \text{constante} = \frac{g^2}{8} S(S+1)$ ) válida para los sistemas sin contribución orbital ( $L = 0$ ).

<sup>2</sup>Siempre que un sistema tenga momento magnético, al aplicar un campo  $H$ , interaccionará con éste y habrá efecto Zeeman. El Hamiltoniano que describe este efecto se complica, por ejemplo, cuando el momento orbital no es nulo, como se verá más adelante.

<sup>3</sup> $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$

### A.3.3. Magnetización

A partir de la ecuación general de la magnetización:

$$M = N \frac{\sum_{i=1}^p \left( \frac{-\partial E_i}{\partial H} \right) e^{-E_i/kT}}{\sum_{i=1}^p e^{-E_i/kT}} \quad (\text{A.4})$$

Para iones sin degeneración orbital en su estado fundamental, se obtiene:

$$M_z = Ng\mu_B S B_s(x)$$

donde  $B_s(x)$  es la función de Brillouin:

$$B_s = \left(S + \frac{1}{2}\right) \cot gh\left[\left(S + \frac{1}{2}\right)x\right] - \frac{1}{2} \cot gh\left[\frac{x}{2}\right]$$

siendo  $x = g\mu_B H_z/kT$  la relación entre la energía paramagnética  $g\mu_B H_z$ , que tiende a alinear al espín  $S$  en la dirección del campo  $H_z$ , y la energía térmica,  $kT$ , que tiende a girar los espines en direcciones aleatorias.

A campo nulo los diferentes estados  $M_s$  (correspondientes a las diferentes orientaciones posibles del espín con respecto a  $H_z$ ) se encuentran poblados por igual, por lo que la magnetización es nula. Ésta aumenta al aumentar el campo  $H_z$  ya que el estado con  $M_s = -S$  se estabiliza más respecto a los demás, por lo que el compuesto adquiere una magnetización neta ya que el espín tiende a orientarse en la dirección del campo aplicado  $H_z$ . A campos bajos,  $x \ll 1$ , la magnetización aumenta linealmente con  $H_z$ . A campos altos,  $x \gg 1$ , la magnetización alcanza un valor de saturación  $gS$  ya que únicamente el estado con  $M_s = -S$  se encuentra térmicamente poblado (Figura A.3).

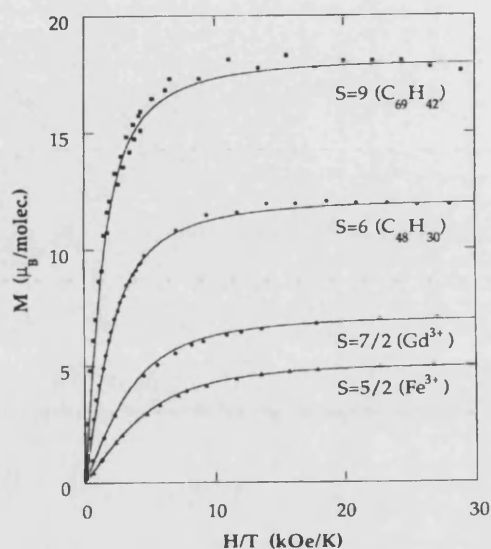


Figura A.3: Representación de la magnetización frente  $H/T$  para sistemas con diferente momento magnético de espín fundamental  $S$  y sin contribución orbital. Dado que la ecuación de Brillouin es función de  $H/T$  resulta conveniente hacer una representación de  $M$  vs  $H/T$  ya que entonces, las curvas de magnetización obtenidas a diferentes temperaturas siguen todas el mismo comportamiento.

#### A.3.4. Desdoblamiento a campo nulo

Para iones paramagnéticos con estados fundamentales de espín igual o superior a 1 y sin degeneración orbital, puede existir un acoplamiento del estado fundamental con estados excitados<sup>4</sup> con  $L \neq 0$  (acoplamiento espín-órbita de segundo orden) que provoca un desdoblamiento de las componentes  $M_s$  del espín. Este desdoblamiento se produce en ausencia de campo magnético externo y se denomina *desdoblamiento a campo nulo* (*zero field splitting, ZFS*). Las componentes  $+M_s$  y  $-M_s$  se mantienen degeneradas en energía (Figura A.4). El Hamiltoniano de espín que describe esta interacción es:

$$\hat{H}_{ZFS} = D \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] \quad (\text{A.5})$$

<sup>4</sup>En este caso, ya no se trata estrictamente del magnetismo del espín aislado, ya que los estados excitados aportan una contribución orbital.

Donde  $D$  es parámetro de desdoblamiento axial a campo nulo.

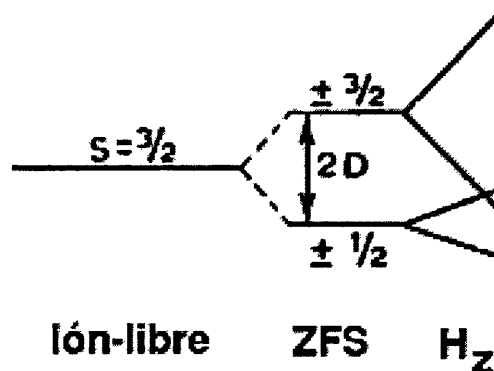


Figura A.4: Desdoblamiento a campo nulo de un estado de espín  $S = 3/2$  en dos dobletes, y tras aplicar un campo magnético en cuatro singletes ( $M_s = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$  y  $+\frac{3}{2}$ ). Figura tomada de ref. [1]

## A.4. Iones con término fundamental con degeneración orbital

En iones aislados con término fundamental con degeneración orbital,  $L \neq 0$  (Término  $T$ ) el momento magnético resulta de la interacción entre el momento angular de espín  $S$  y el momento angular orbital  $L$ .

### A.4.1. Acoplamiento espín-órbita

La interacción entre el momento magnético de espín y el momento magnético orbital en un ión se conoce como *acoplamiento espín-órbita*, ésta es la principal causa de anisotropía en el momento magnético y produce la ruptura de la degeneración del término fundamental del ión (similar al efecto del desdoblamiento a campo nulo, apartado A.3.4). El Hamiltoniano de espín que describe esta interacción es:

$$\hat{H}_{S-O} = k\lambda\hat{L}\hat{S} \quad (\text{A.6})$$

Siendo  $k$  el factor de reducción orbital que incorpora el grado de covalencia del enlace Metal-Ligando (para  $k = 1$ , el enlace es totalmente iónico), y  $\lambda$  es la constante de acoplamiento espín-órbita.

El valor de  $\lambda$  es característico (empírico) para cada estado de oxidación de cada ión libre, y normalmente es menor cuando el ión forma parte de un compuesto. Este parámetro es positivo cuando por la configuración electrónica del ión, la última capa está menos que semillena y negativo si está más que semillena. Para sistemas con  $S = 0$  el acoplamiento espín-órbita es despreciable, y sólo tiene una importancia de segundo orden en sistemas con configuración electrónica de capa semillena (como Mn(II)). El valor de  $\lambda$  aumenta con el peso atómico, por lo que el fenómeno de acoplamiento espín-órbita se hace más importante con los elementos más pesados como las tierras raras.

Así, al aplicar un campo magnético sobre un ión con un término fundamental con degeneración orbital, el Hamiltoniano que describirá el desdoblamiento del sistema será:

$$\hat{H} = k\lambda\hat{L}\hat{S} + \mu_B(k\hat{L} + g\hat{S})H \quad (\text{A.7})$$

Siendo el primer sumando el acoplamiento espín-órbita y el segundo el efecto Zeeman, que representa la interacción del campo con el momento magnético del sistema, en este caso tanto con el momento de espín como con el orbital no nulo.

#### A.4.2. Espín efectivo

En los sistemas en que debido a fenómenos como el desdoblamiento a campo nulo o al acoplamiento espín-órbita los estados fundamentales se desdoblan, a temperaturas suficientemente bajas, el nuevo estado fundamental  $S'$  será el único poblado. En estas condiciones se puede considerar como buena aproximación que el momento magnético de espín es  $S'$ ; éste es el espín efectivo del sistema.

## A.5. Interacciones magnéticas

En un sistema formado por varios núcleos paramagnéticos (iones metálicos o radicales), entre los electrones desapareados puede existir una interacción que se conoce como *canje magnético*. Según si la interacción magnética tiene lugar por solapamiento directo entre los orbitales magnéticos o a través de un átomo diamagnético que actúa como puente, se distingue entre la *interacción de canje* y la *interacción de supercanje*, respectivamente.

El Hamiltoniano que describe un sistema formado por dos núcleos paramagnéticos acoplados puede sustituirse por un Hamiltoniano efectivo de espín, el cual operando sólo sobre las variables de espín, conduce a las mismas soluciones que el Hamiltoniano verdadero (que tiene en consideración la parte orbital del sistema).

$$\hat{H}_{HDVV} = -2J^{12}\hat{S}_1\hat{S}_2 \quad (\text{A.8})$$

Este Hamiltoniano conocido como Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck, describe la interacción entre el espín  $S_1$  y el  $S_2$ , siendo  $J^{12}$  el *parámetro de canje*, que es una medida de la separación energética entre el estado en que los dos espines están acoplados antiferromagnéticamente, antiparalelos, y en el que los dos espines están acoplados ferromagnéticamente, paralelos. Cuando  $J > 0$  la interacción es ferromagnética y cuando  $J < 0$  la interacción es antiferromagnética.<sup>5</sup>

Si se encuentran acoplados más de dos centros, se suma el efecto de canje sobre todas las interacciones que puedan ocurrir:

$$\hat{H}_{HDVV} = -2\sum J^{ij}\hat{S}_i\hat{S}_j \quad (\text{A.9})$$

$\hat{H}_{HDVV}$  sólo es estrictamente válido en ausencia de contribución orbital, y supone un acoplamiento isótropo entre los espines (desprecia acoplamientos espín-órbita de segundo orden). Cuando los momentos magnéticos implicados no son isótropos (por la contribución orbital), para estudiar los sistemas se tratan los momentos magnéticos “como si” fueran isótropos, y se considera un *canje anisótropo*. Así se distingue entre:

<sup>5</sup>Existen diferentes convenciones sobre el signo del parámetro de canje.



- Acoplamiento isótropo de Heisenberg, cuando  $J_{//} = J_{\perp}$
- Acoplamiento anisótropo de Ising, cuando  $J_{\perp} = 0$
- Acoplamiento anisótropo XY, cuando  $J_{//} = 0$

Con lo que el Hamiltoniano  $\hat{H}_{HDVV}$  pasa a ser:

$$\hat{H}_{HDVV} = -2 \sum_{r=x,y,z} J_r^{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (\text{A.10})$$



# Apéndice B

## Técnicas de Caracterización

### B.1. Medidas de magnetismo

#### B.1.1. Muestras en polvo o policristalinas

Para todas las medidas de magnetismo que no se realizaron sobre un monocristal, se utilizó un susceptómetro Quatum Design equipado con un detector de tipo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) (Figura B.1).

La muestra, de masa conocida, se introduce, compactada para evitar el movimiento de las partículas, en una pequeña bolsa o cápsula de plástico diamagnético. En el caso de muestras formadas por un conjunto de cristales sin moler, estos son dispersados en grasa, de forma que se evita su orientación con el campo aplicado. La bolsa o cápsula se introduce en un tubo de plástico que se sitúa en el interior de la antecámara, que se cierra herméticamente. Tras montar la muestra, se purga repetidas veces la antecámara con ciclos de baja presión-Helio, de forma que se evita la presencia de humedad y/o aire en la antecámara. Después, se abre la válvula, que comunica la antecámara con la cavidad en la que se hacen las medidas.

Durante las medidas, se baja la muestra mediante una varilla de aluminio, y se la hace pasar de forma cíclica por dos bobinas superconductoras. Cada vez que la

muestra pasa a través de una bobina, el flujo magnético de la bobina cambia en una cantidad proporcional al momento magnético de la muestra. Este cambio produce en el circuito superconductor una corriente inducida  $\Delta I$ , que se relaciona con la variación de flujo  $\Delta\Phi$ , y con la impedancia del circuito  $L$  mediante la expresión:

$$\Delta I = \frac{\Delta\Phi}{L} \quad (\text{B.1})$$

La corriente inducida es detectada por el SQUID, que, a su vez, genera una diferencia de potencial de salida proporcional a la corriente que circulaba por el circuito superconductor y por lo tanto, al momento magnético de la muestra. La corriente de salida generada por el SQUID oscila con el movimiento cíclico de la muestra y es máxima cuando ésta pasa por cada una de las bobinas, aunque con la polaridad invertida. La diferencia entre los picos correspondientes a cada bobina es la lectura (en voltios) que muestra el instrumento, una vez transformada matemáticamente para expresarla en unidades de emu. Este método minimiza ruidos de fondo y desviaciones instrumentales. Además, el detector superconductor proporciona dos ventajas frente a los detectores de bobinas convencionales:

1. La intensidad generada es independiente de la velocidad del cambio de flujo de campo magnético, y
2. La sensibilidad para la detección de cambios de flujo es mucho mayor en un detector dotado de SQUID que en uno convencional.

El campo magnético es generado mediante un solenoide superconductor que está especialmente compensado para lograr un campo magnético uniforme.

Para las medidas de magnetización se mantiene la temperatura constante y se hace variar el campo magnético, hasta unos 50 kG ( $G = 1 \text{ Gauss} = 10^4 \text{ Tesla}$ ). La variación de la energía potencial (medida como atracción o repulsión, y asimilada a un cambio aparente de peso) frente a la variación de campo magnético aplicado, es la magnetización:

$$M = -\frac{dE}{dH} \quad (\text{B.2})$$

Esta variación se consigue cambiando la corriente del solenoide superconductor. Una vez alcanzado el campo deseado se cierra el circuito superconductor y se desconecta el interruptor, quedando así la corriente “atrapada” en el solenoide, y, por

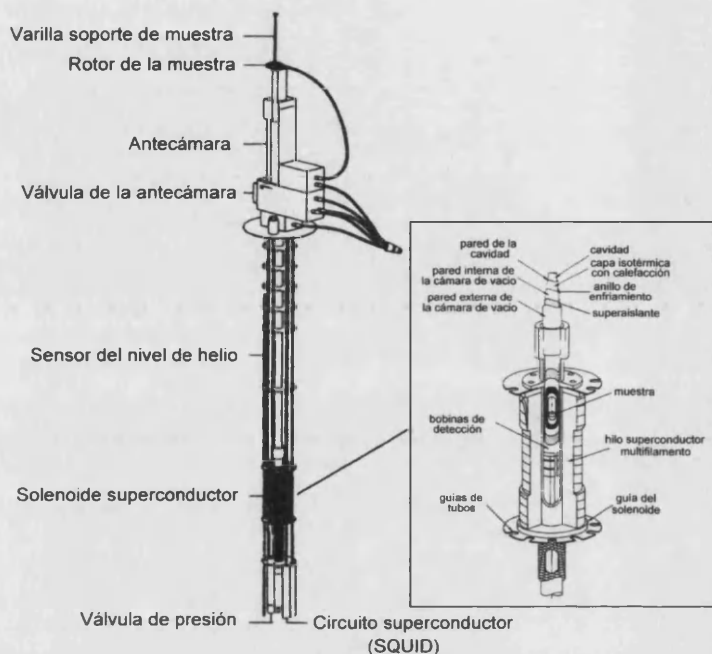


Figura B.1: Esquema de un susceptómetro equipado con un detector de tipo SQUID. En el recuadro se representa una ampliación del solenoide superconductor y de la cavidad del susceptómetro.

tanto, fijo el campo magnético. La superconductividad del solenoide asegura que no hay disminución en la corriente ni, por tanto, en el campo magnético generado. Este sistema también amortigua el ruido de fondo y elimina las oscilaciones en la fuente de alimentación. Además, se disminuye el consumo de He líquido, ya que no se disipa calor en ausencia de resistencia eléctrica. Para atenuar el ruido de fondo hasta en tres órdenes de magnitud, se utiliza un escudo superconductor situado entre el imán y la muestra.

Otro tipo de experiencias realizadas en el susceptómetro es la medida de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Para ello, se fija el campo magnético y se hace variar la temperatura, generalmente entre 2 y 300 K.

Para las medidas de susceptibilidad magnética *ac* en función de la temperatura, se utiliza un campo oscilante pequeño (hasta 3,95 G) con una frecuencia entre 1500 y  $10^{-3}$  Hz (ver apéndice A, apartado A.1.2).

La temperatura de la muestra se controla mediante He gaseoso que se obtiene por evaporación de He líquido en un Dewar, y cuyo flujo se controla mediante una válvula de precisión. La temperatura de este He gaseoso se controla mediante un calentador situado debajo de la cámara de medida. Un termómetro que se encuentra muy próximo a la muestra mide continuamente su temperatura. Para conseguir descender hasta temperaturas de 1,7 K, se llena un pequeño depósito de He líquido junto a la muestra, y se evapora a presión reducida, con lo que se consigue rebajar 2,5 K su punto de ebullición.

Por lo general, los susceptómetros nos dan la medida de la imanación o magnetización  $M$ , que es proporcional al campo magnético  $H$ , a campos pequeños. El factor de proporcionalidad es la susceptibilidad magnética  $\chi$ :

$$M = \chi \cdot H \quad (\text{B.3})$$

Así pues, el cálculo de la susceptibilidad resulta inmediato a partir de la medida de la imanación suministrada por el susceptómetro y del valor del campo magnético al que se ha realizado la medida. La susceptibilidad así calculada corresponde a la masa de muestra utilizada. A fin de poder establecer comparaciones, esta susceptibilidad se divide entre la masa de la muestra, obteniéndose la susceptibilidad másica  $\chi_g$ , y se multiplica por el peso molecular de la muestra, obteniéndose la susceptibilidad molar  $\chi_m$ .

### B.1.2. Medidas sobre monocristal

Las medidas *dc* sobre monocristal a bajas temperaturas se realizaron en un magnetómetro con micro-SQUID en el Laboratoire Louis Néel-CNRS de Grenoble, por el Dr. Wolfgang Wernsdorfer.

Las medidas de magnetización de muestras de tamaño nanométrico no pueden realizarse con un magnetómetro equipado con un SQUID como el descrito en el apartado anterior, ya que carece de sensibilidad suficiente. Para realizar las medidas magnéticas de este tipo de muestras es mejor diseñar un sistema en el que la muestra se acople directamente con el circuito del SQUID. La mayor dificultad que

se encuentra con esta disposición, es el hecho de que el campo magnético aplicado sobre la muestra se aplica también en el SQUID. La falta de sensibilidad a un campo elevado aplicado en el plano del SQUID, y el deseo de medir en un rango de temperaturas muy bajo llevó al desarrollo de la técnica de micro-puente-DC-SQUID (Ph. D. Wernsdorfer 1996) que permite el aplicar varios teslas en el plano del SQUID sin reducir de forma drástica la sensibilidad del circuito superconductor.

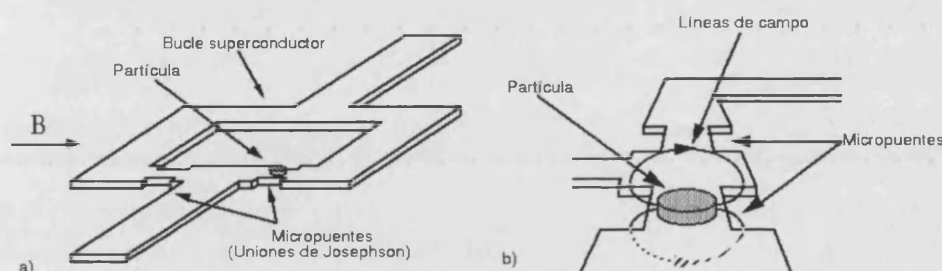


Figura B.2: (a) Dibujo de un micro-puente-DC-SQUID plano de Nb en el cual se ha colocado una partícula ferromagnética. El SQUID detecta el flujo producido por la magnetización de la muestra a través de su circuito. Debido a la proximidad entre la muestra y el SQUID se consigue un acoplamiento de flujo directo y eficaz. (b) Ampliación de los micropuentes.

El micro-puente-DC-SQUID plano de Nb (Figura B.2) puede construirse utilizando litografía de haz electrónico estándar. La partícula magnética se coloca directamente en el circuito del SQUID (sin moverse durante la medida, a diferencia de lo que ocurre en un magnetómetro común). El SQUID detecta el flujo producido por la magnetización de la muestra a través de su circuito. Para las medidas de ciclo de histéresis magnético, el campo externo se aplica en el plano del SQUID. Como se observa en la figura B.2(b), las líneas de campo magnético de la muestra atraviesan el anillo superconductor induciendo una corriente eléctrica. De esta forma, el flujo generado en el SQUID es sólo el inducido por el campo magnético de la muestra.<sup>1</sup> Debido a la proximidad entre la muestra y el SQUID, pueden detectarse inversio-

<sup>1</sup>Para conseguir un SQUID que pueda exponerse a campos magnéticos muy elevados aplicados en el plano del mismo, se fabrica con una película muy fina de Nb, lo que previene que el flujo magnético se vea atrapado. En la mayoría de los casos, se utilizan capas de Nb de 20 nm de grosor, que permiten la medida de ciclos de histéresis aplicando campos superiores a 2 T. Si los SQUIDS se fabrican con capas de Nb de grosor inferior a 10 nm y de muy alta calidad, pueden trabajar a campos superiores a 10 T.

nes de magnetización correspondientes a 1000 magnetones de Bohr, por ejemplo, el momento magnético de una nanopartícula de Co aislada con un diámetro de 2-3 nm.

## B.2. Espectrometría de masas-electrospray

### B.2.1. Introducción

El espectrómetro de masas es un instrumento diseñado para separar los iones en fase gas de acuerdo con su cociente masa/carga ( $m/q$ ). El núcleo del espectrómetro es el analizador que se encarga de realizar esta separación. El analizador utiliza campos eléctricos o magnéticos, o ambos a la vez, para desplazar los iones desde la región donde se generan hacia el detector donde producen una señal que es ampliada. Como el movimiento y separación de los iones se basa en campos eléctricos y magnéticos, es el coeficiente de la masa dividido la carga y no sólo la masa lo que es importante. El analizador funciona en alto vacío, con lo que los iones pueden viajar hasta el detector con un rendimiento significativo.

Además del analizador, el espectrómetro de masas incluye (Figura B.3):

1. Un sistema de vacío.
2. Un sistema para introducir la muestra
3. Un sistema para generar los iones en fase gas de las moléculas de la muestra, esto es, la fuente de ionización.
4. Un sistema para la fragmentación de los iones, con el fin de obtener información estructural, o conseguir una detección más selectiva.
5. Un sistema de detección
6. Un sistema informático para el procesamiento de datos.



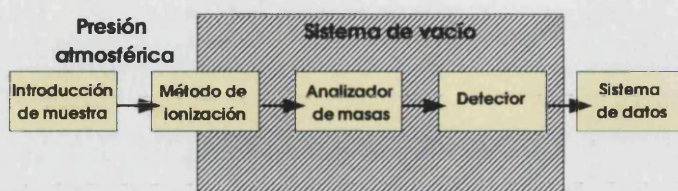
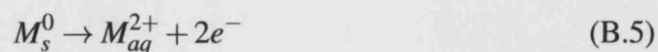
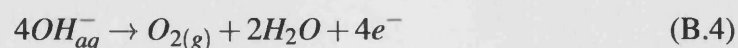


Figura B.3: Esquema de un espectrómetro de masas.

La espectrometría de masas con ionización electrospray (ESI-MS) utiliza una fuente de ionización suave. Los compuestos iónicos son los más adecuados para la utilización de esta técnica de caracterización ya que pasan a la fase gas casi sin sufrir cambios, y el espectro obtenido se corresponde con el ión intacto o con pequeñas fragmentaciones.[2] La ESI-MS tiene un importante campo de aplicación en proteómica [3] y además también se ha extendido su uso en la química inorgánica (primeros compuestos para los que fue utilizada) siendo muy útil en la caracterización de clusters metálicos y complejos metálicos polinucleares. [4]

Con esta técnica los analitos, generalmente ionizados en la fase condensada, son transferidos a la fase gas como entidades aisladas. El proceso consiste en aplicar un campo eléctrico de varios kilovoltios al tipo de un capilar que contiene la disolución del electrolito en concentraciones superiores a  $10^{-6}$  mol/L. La presencia del campo lleva a la formación de una película dipolar en el menisco del líquido en el capilar. La doble capa se debe a una separación espacial parcial de los iones.

Cuando se aplica un voltaje positivo al capilar de electrospray, las gotas emitidas por éste llevan un exceso de carga positiva. El exceso de carga se genera electroquímicamente bien por la eliminación de iones negativos por oxidación de algún componente de la solución (reacción B.4) o por la adición de iones positivos por la oxidación del mismo capilar (reacción B.5). Cuando se aplica un voltaje negativo al capilar del electrospray, las gotas emitidas llevan un exceso de carga negativa.



Las gotas emitidas disminuyen su tamaño como consecuencia de la evaporación de disolvente mientras su carga permanece constante. La disminución del radio de la gota a carga constante supone un aumento de la repulsión de cargas en la superficie de la misma. Para un radio dado, la repulsión de cargas supera la tensión superficial que mantiene la gota unida, y se produce su fisión. Esta secuencia se repite muchas veces hasta formar gotas muy pequeñas (Figura B.4).

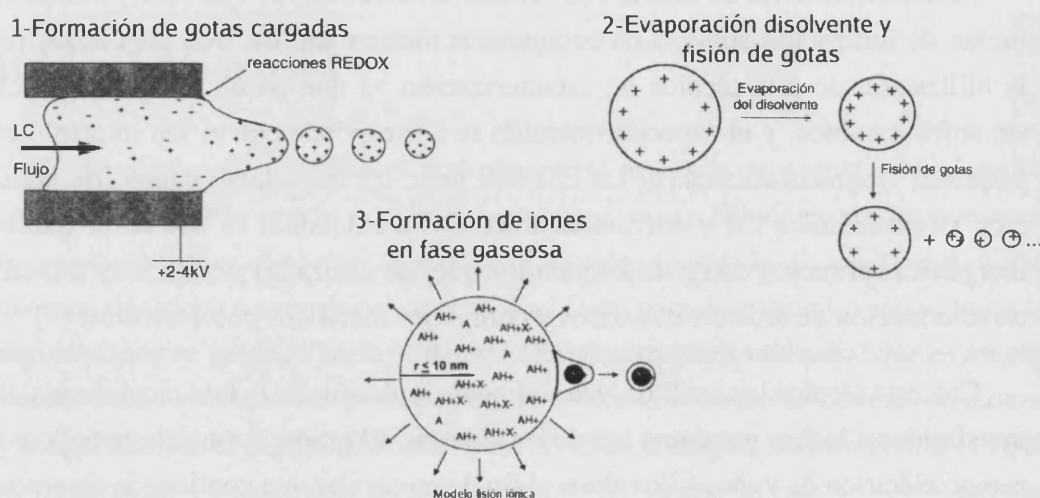


Figura B.4: Proceso de formación del spray en un espectrómetro de masas electrospray.

Para explicar la formación de iones a partir de gotas muy pequeñas y altamente cargadas existen dos modelos, el de evaporación iónica y el de carga residual. El modelo de evaporación iónica dice que a partir de gotas con radio no superior a 10 nm, debido a las repulsiones de carga, prima la evaporación iónica en la superficie de la gota frente a su fisión, así los iones pasan de disolución a fase gaseosa. El modelo de carga residual muestra la fisión de la gota que produce gotas 'hijas' extremadamente pequeñas que contienen un solo ión. La evaporación del disolvente de estas gotas produce iones en fase gaseosa. Pero no es necesario saber que modelo es el correcto pues el resultado de ambos es el mismo, la formación de iones de muestra sin disolvente.

Estos iones pasan a través de un capilar de cristal a una zona previa al analizador, donde el gas remanente y el disolvente residual son eliminados. Los iones

se focalizan mediante un sistema de lentes hacia el analizador del espectrómetro de masas. De ahí pasarán al detector, y la señal será amplificada, digitalizada y presentada por un sistema de datos de un programa informático.

### **B.2.2. Analizadores**

Existen cinco tipos diferentes de analizadores de masas:

1. Cuadrupolo (Simple o triple)
2. Sector magnético.
3. Tiempo de vuelo.
4. Trampa de iones cuadrupolar.
5. Trampa de iones magnética.

En este apéndice se explicará sólo el primer tipo de analizadores, ya que son los que se han utilizado en las medidas realizadas durante la tesis.

#### **Espectrómetro de masas con analizador cuadrupolar**

La espectrometría de masas con ionización electrospray se utilizó y comercializó por primera vez con espectrómetros de masas cuadrupolares (simple cuadrupolo) con muy buenos resultados. El paso a triples cuadrupolos especialmente en conjunto con la cromatografía líquida como etapa previa de separación, llevó a una determinación de masas más exactas, con mayor resolución y adaptando un detector en serie a mayor sensibilidad.

La principal ventaja de un analizador de masas con simple cuadrupolo es que estos son sistemas relativamente fiables y baratos que permiten realizar un análisis cualitativo y cuantitativo bastante bueno. Los espectrómetros de masas con cuadrupolos generalmente están limitados a producir espectros de baja resolución, aunque

se pueden realizar medidas de masas exactas si la muestra es relativamente pura y las impurezas químicas no originan interferencias irresolubles.

Un cuadrupolo consiste en cuatro cilindros (o rodillos) de molibdeno paralelos y equidistantes a un eje central, a los que se les aplica una combinación de voltajes de corriente continua, *dc*, y radiofrecuencia, *rf* (una frecuencia de corriente alterna). Los rodillos en posiciones opuestas tienen la misma polaridad (positiva o negativa), los rodillos adyacentes tienen polaridad opuesta (Figura B.5).

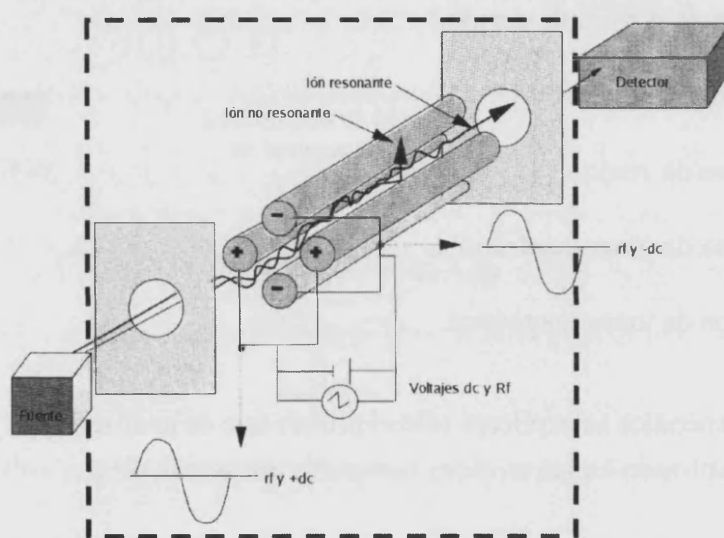


Figura B.5: Esquema de un espectrómetro de masas con un analizador cuadrupolo.

La combinación de voltajes permite a los iones ser “filtrados” en función de la relación masa/carga ( $m/q$ ). A unos voltajes dados, sólo un valor de  $m/q$  tiene una trayectoria estable a lo largo de la longitud de los rodillos hasta el detector. Debido a la forma en que trabajan, los cuadrupolos son comúnmente denominados como filtros de masas. Normalmente el sistema del cuadrupolo en el analizador se compone de dos partes, un prefiltro y un filtro de masas cuadrupolo. El prefiltro es un cuadrupolo muy corto fabricado del mismo material y diámetro que el filtro de masas cuadrupolo. Los beneficios del prefiltro son que desacopla eléctricamente la fuente del filtro, por lo que los campos eléctricos generados en la fuente no afectan a la eficacia del filtro, y que la contaminación procedente de la región de la fuente se deposita en el prefiltro en lugar de en el filtro.

El fundamento de la operación del filtros de masas cuadrupolo puede explicarse como que los iones se ven influenciados por la polaridad de los rodillos. Los iones entre dos rodillos de polaridad negativa se transfieren al detector si están por debajo de un valor crítico de  $m/q$ , los rodillos negativos actúan como un filtro de masas bajas. Los iones entre dos rodillos de polaridad positiva se transfieren al detector si están por encima de un valor crítico. Combinando los parámetros de los dos pares de rodillos en el cuadrupolo, se genera un filtro de paso de banda o región de estabilidad a través de la cual iones de una cierta relación  $m/q$  se transfieren hacia el detector. Los iones que están fuera de esta banda de paso chocan con los rodillos en su tránsito y no son detectados.

Durante la adquisición de datos, el filtro de masas cuadrupolo hace un barrido de voltaje para transferir un rango de valores de  $m/q$  hacia el detector. El barrido del cuadrupolo implica un incremento del voltaje de la corriente continua y de la amplitud del voltaje radiofrecuencia (la frecuencia permanece constante, varía la amplitud del voltaje) manteniendo así constante la relación  $dclrf$ . El aumento de los voltajes deriva la región de paso de banda para que valores de  $m/q$  mayores se transmitan hacia el detector. El barrido de masas se hace por “movimiento” de la banda de paso a lo largo de la escala de masas.

La resolución de los filtros de masas cuadrupolo (la anchura de la región de paso de banda) depende del voltaje aplicado en los rodillos. Reducir la relación  $dclrf$  reduce la resolución. Dado que el número total de iones transferidos se reduce al aumentar la resolución, el aumento de la resolución se consigue siempre a costa de la sensibilidad. Otros parámetros que afectan la resolución del cuadrupolo son: La longitud de los rodillos, la amplitud del pico de voltaje rf, la separación de los rodillos entre sí, la energía cinética de los iones y el mecanizado y la alineación de los rodillos.

Existen analizadores de masas con cuadrupolos más complejos que proporcionan una medida más precisa y de mayor resolución, son los instrumentos triple cuadrupolo. En estos sistemas, hay dos cuadrupolos que aparecen separados por una celda de colisión. A esta configuración muchas veces se la conoce como un “tandem en el espacio”. En estos instrumentos, tanto los iones precursores como los iones producto se crean y analizan en diferentes espacios físicos.

Un analizador con triple cuadrupolo puede ser utilizado en diferentes tipos de adquisiciones (Barrido convencional, SIR o SIM *selected ion recording or monitoring*, barrido de iones producto, barrido de iones precursores, SRM *Single reaction monitoring*, MRM *Multiple reaction monitoring*, barrido de pérdida de neutros y barrido de ganancia de neutros) algunos de los cuales usan el triple cuadrupolo como uno simple.

Los analizadores triple cuadrupolo permiten realizar experimentos “Masas/Masas” (MS/MS), con los que se puede seleccionar un determinado ión de la muestra y fragmentarlo de manera que falte su **caracterización**.

El primer cuadrupolo se utiliza para seleccionar el primer ión (precursor), que será fragmentado en la celda de colisión. Esta fragmentación generalmente se consigue por aceleración de los iones en presencia de un gas de colisión (Ar, He).

La energía de la colisión con el gas puede variarse para alcanzar diferentes niveles de fragmentación. Los fragmentos resultantes son analizados por el segundo cuadrupolo, usado tanto en modo SIM como de barrido.

El estudio de los fragmentos proporciona información estructural. Cuando se utiliza un instrumento con simple cuadrupolo, se puede también conseguir la fragmentación utilizando una técnica llamada en fuente CID. La fragmentación tiene lugar antes de introducir los iones en el sistema óptico del espectrómetro de masas. Esta técnica es muy útil si no hay mezclas de especies que no han sido bien separadas previamente por cromatografía. Con un sistema de triple cuadrupolo el primer cuadrupolo actúa de sistema de separación, reduciendo la necesidad de una cromatografía perfecta.

El otro uso del sistema triple cuadrupolo es la **cuantificación**. Con este fin, tanto el primer como el segundo analizador se usan en modo SIM, el primero selecciona el ión precursor y el segundo controla un fragmento específico. Tener dos analizadores aumenta la selectividad. La señal del ión se reduce durante la transmisión, pero el ruido químico, que es una limitación mucho mayor para muestras complejas, también disminuye mucho, llevando así a un aumento de la proporción señal/ruido. Por esta razón es posible realizar análisis cuantitativos en muestras complejas, como el suero, con una pequeña separación cromatográfica previa o

incluso sin ella. Ésta es una técnica idónea para estudios farmacológicos.

Se ha de tener en cuenta, que al cuantificar, el primer paso más importante es la ionización, que tiene lugar en la fuente. La presencia de compuestos que interfieren en la fuente puede causar efectos inesperados, como la “supresión iónica”. Estos efectos afectan a la cuantificación, cualquiera que sea el analizador de masas. Esto puede arreglarse utilizando un estándar interno, elegido cuidadosamente para que se ionice del mismo modo que la molécula de interés.

### **B.2.3. Detectores**

Una vez los iones son filtrados de acuerdo con su relación masa/carga en el analizador pasarán al detector. Algunos de los detectores más utilizados son:

1. Multiplicador de electrones
2. Disco microcanalizado
3. Fotomultiplicador dinolito

#### **Fotomultiplicador dinolito**

El detector dinolito<sup>2</sup> es un fotomultiplicador ópticamente alineado con una placa de fósforo emisora de luz y con un dínodo de conversión de alto voltaje para conseguir alta sensibilidad tanto en modo positivo como negativo. En el sistema de detección, los iones que salen del filtro de masas se transforman en electrones mediante el dínodo de conversión. Estos electrones colisionan después con la placa de fósforo que cuando se excita emite fotones. Los fotones chocan con un fotocátodo en el frente del fotomultiplicador para producir electrones y finalmente se amplía la señal por el fotomultiplicador. El proceso de convertir los electrones en fotones y después de nuevo en electrones es necesario para admitir los iones en el tubo del fotomultiplicador que es una unidad sellada a vacío (Figura B.6).

---

<sup>2</sup>Este es el detector con el que está equipado el espectrómetro de masas Waters-ZQ utilizado en la mayoría de las medidas realizadas.



Figura B.6: Esquema de un detector fotomultiplicador dinolito.

Manteniendo el fotomultiplicador permanentemente bajo vacío se previene la contaminación y permite mantener la eficacia durante un periodo de tiempo mayor que en los multiplicadores de electrones convencionales.



# Apéndice C

## Abreviaturas de los Compuestos

### C.1. Abreviaturas utilizadas en el capítulo 1

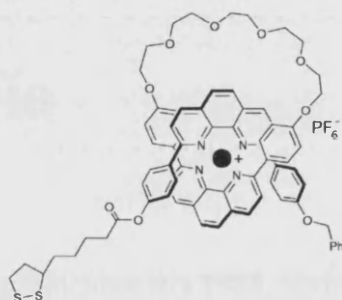
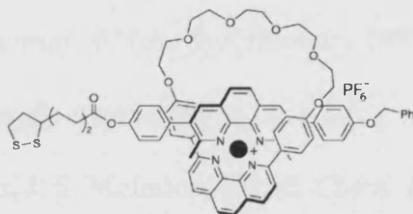
Abreviatura	Compuesto
Ni <sub>3</sub>	$[(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ni}_3\text{PW}_{10}\text{O}_{39}\text{H}_2\text{O}]^{7-}$
Ni <sub>4</sub> o Co <sub>4</sub>	$[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Z}_4(\text{XW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$
Ni <sub>9</sub> o Co <sub>9</sub>	$[(\text{H}_2\text{O})_6\text{Z}_9(\text{OH})_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{16-}$
Co <sub>7</sub>	$\text{Na}_7\text{K}_7[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Co <sub>2</sub>	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{CoW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$
Co <sub>5</sub>	$[\text{WCo}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CoW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$

## C.2. Abreviaturas utilizadas en el capítulo 2

Abreviatura	Compuesto
Mn <sub>12</sub>	Todos los complejos de la familia Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (OOCR) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub>
Compuesto 1	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
Z	<sup>-</sup> OOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> N( <sup>n</sup> Bu) <sub>3</sub> <sup>+</sup>
Compuesto 2	[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Z <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>16</sub>
Compuesto 3	[Mn <sub>12</sub> Z <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ][W <sub>6</sub> O <sub>19</sub> ] <sub>8</sub>
Compuesto 4	[Mn <sub>12</sub> Z <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ][PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sub>16/3</sub>
Compuesto 5	[Mn <sub>12</sub> Z <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ][(H <sub>3</sub> O)PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> Ni] <sub>4</sub>
Compuesto 6	[Mn <sub>12</sub> Z <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ][(H <sub>3</sub> O)PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> Co] <sub>4</sub>
bet	<sup>-</sup> OOCCH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>
Compuesto 7a	[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> bet <sub>16</sub> (EtOH) <sub>4</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>14</sub> ·4CH <sub>3</sub> CN·H <sub>2</sub> O
Compuesto 7b	[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> bet <sub>16</sub> (EtOH) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)](PF <sub>6</sub> ) <sub>13</sub> (OH)·6CH <sub>3</sub> CN·EtOH·H <sub>2</sub> O

## C.3. Abreviaturas utilizadas en el capítulo 3

Abreviatura	Compuesto
Compuesto 1	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
Compuesto 2	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (OOCCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>
Compuesto 3	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (OOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
Compuesto 4	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (OOC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
MCM-41/1	Material híbrido de MCM-41 con <b>1</b> en su interior.
MCM-41/2a	Material híbrido de MCM-41 con <b>2</b> en su interior. Síntesis en CH <sub>3</sub> CN.
MCM-41/2b	Material híbrido de MCM-41 con <b>2</b> en su interior. Síntesis en CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .
MCM-41/3	Material híbrido de MCM-41 con <b>3</b> en su interior.
MCM-41/4	Material híbrido de MCM-41 con <b>4</b> en su interior.
UVM-7/1	Material híbrido de UVM-7 con <b>1</b> en su interior.
UVM-7/2	Material híbrido de UVM-7 con <b>2</b> en su interior.

**C.4. Abreviaturas utilizadas en el capítulo 4****Abreviatura****Compuesto****Compuesto 1****Compuesto 2**



---

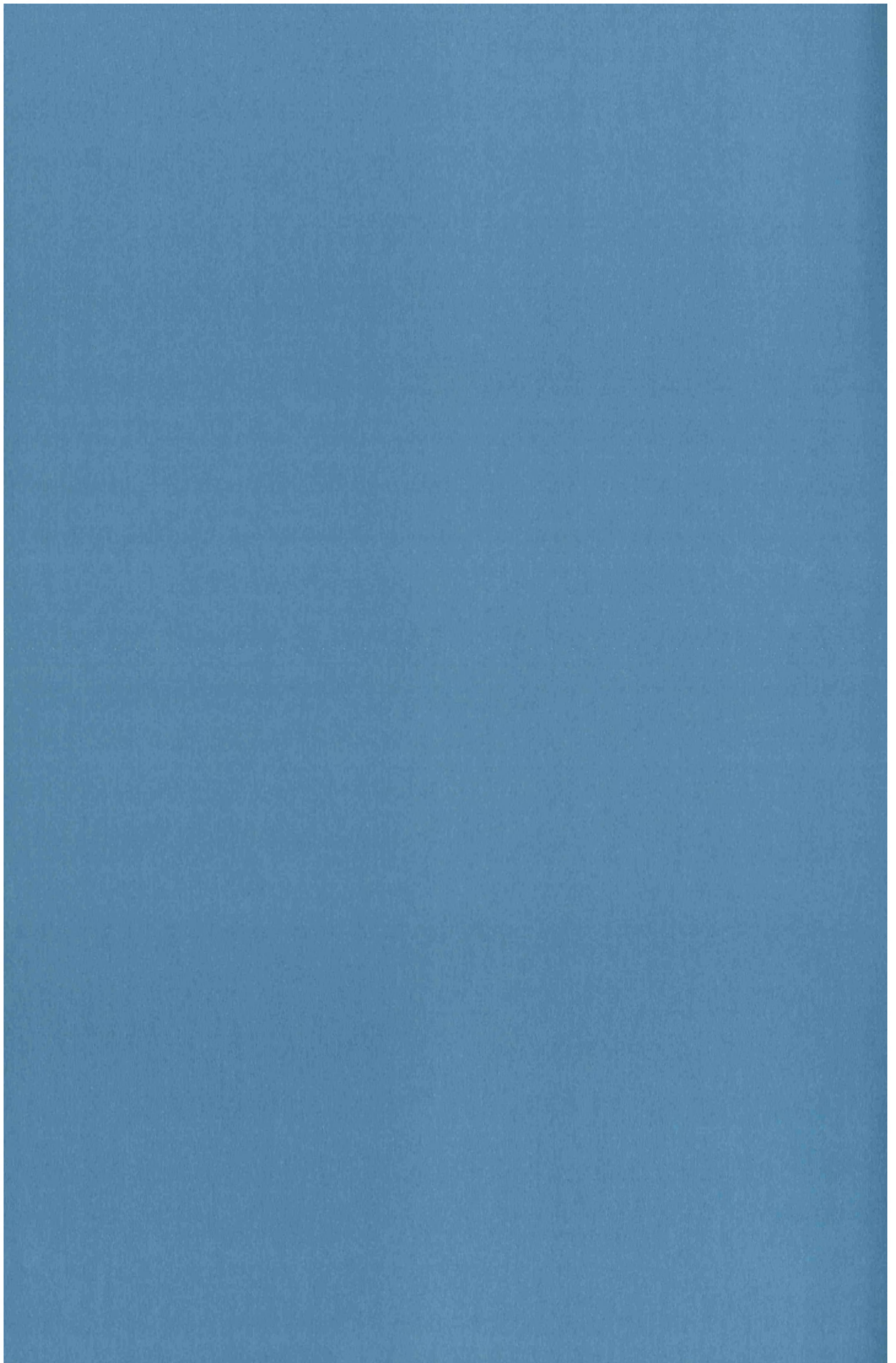
# Bibliografía

- [1] R. L. Carlin, *Magnetochemistry* **1986**, Springer, Berlín
- [2] S. J. Gaskell, *Journal of Mass Spectrometry* **1997**, *32*, 677-688
- [3] J. R. Yates, *Mass. Spectrom.* **1998**, *33*, 1-19
- [4] B. F. G. Johnson, J. S. McIndoe, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 901-932



**Parte VI**

**Artículos científicos**





1. E. Coronado, A. Forment, C. J. Gómez-García,  
J. R. Galán Mascarós

“Clusters magnéticos de alta nuclearidad encapsulados  
por polioxometalatos: Síntesis, estructura y magnetismo  
de un nuevo cluster heptanuclear de Co(II)”

*Los materiales moleculares en el umbral del siglo XXI*

Eds: P. Vazquez Bueno, T. Torres Cebada, N. Martín

León, UAM, Madrid, **2001**, 721-724





# CLUSTERS MAGNÉTICOS DE ALTA NUCLEARIDAD ENCAPSULADOS POR POLIOXOMETALATOS: SÍNTESIS, ESTRUCTURA Y MAGNETISMO DE UN NUEVO CLUSTER HEPTANUCLEAR DE CO(II)

A. Forment-Aliaga, E. Coronado,  
J.-R Galán-Mascarós y C.-J. Gómez-García  
*Departamento de química Inorgánica, Universidad de Valencia,  
Dr. Moliner 50, Burjassot 46100, ESPAÑA*

## Resumen

En esta comunicación presentamos la síntesis, estructura y propiedades magnéticas de un nuevo polioxometalato de fórmula  $[\text{Co}-(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]^{16-}$  que contiene un cluster magnético central con siete iones Co(II).

*Palabras clave:* Polioxometalatos, Propiedades magnéticas, Magnetismo molecular, Clusters magnéticos, Cobalto(II)

## 1. Introducción

Los polioxometalatos son fragmentos discretos de óxidos metálicos de forma y tamaños bien definidos formados por poliedros de alta simetría ensamblados compartiendo vértices y/o aristas. Están constituidos por un átomo principal, generalmente wolframio, molibdeno o vanadio, pero además pueden incluir en su estructura diversos tipos de heteroátomos, incluyendo no metales y metales de transición. La estructura más habitual es la de Keggin,<sup>1</sup>  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$  (M

<sup>1</sup> M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.

= Mo, W), en la que doce octaedros  $\text{MO}_6$  están ensamblados compartiendo aristas dando lugar a cuatro triadas que se disponen compartiendo vértices alrededor de un hueco tetraédrico que puede ser ocupado por un gran número de heteroátomos X (Fig. 1a). Eliminando una de estas triadas se obtiene un anión trivacante heptadentado,  $[\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{m-}$  (Fig. 1b), que puede actuar como ligando coordinando iones metálicos.

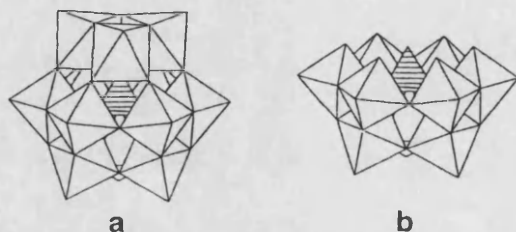


Figura 1. a) Estructura de Keggin; b) Keggin trivacante

Utilizando este anión, se han sintetizado clusters polinucleares de metales de transición ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ) de nuclearidades crecientes 3, 4, y hasta 9 en función de las condiciones de síntesis.<sup>2,3</sup> Desde el punto de vista magnético, estos polioxometalatos constituyen un modelo ideal para el estudio de las interacciones de canje en clusters de alta simetría de nuclearidades crecientes ya que el esqueleto diamagnético del polianión aísla perfectamente los clusters magnéticos entre sí.

Nuestro estudio de los equilibrios de formación de estos clusters en disolución acuosa nos ha permitido aislar un nuevo polioxometalato,  $[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]^{16-}$ , de estructura original que contiene un cluster magnético central de siete iones  $\text{Co}(\text{II})$  (Fig. 2)

## 2. Síntesis y estructura

Los clusters magnéticos de  $\text{Co}(\text{II})$  encapsulados en polioxometalatos conocidos hasta la fecha habían sido preparados a partir de una disolución de wolframato sódico, difosfato sódico y una sal de  $\text{Co}(\text{II})$  en el intervalo de pH entre 6 y 7. En nuestro caso hemos llevado a cabo un estudio sistemático sobre la formación de estos clusters a pH menores. De esta forma se consiguió aislar el cluster  $[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]^{16-}$  por adición de una disolución acuosa de  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a una disolución también acuosa de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (en proporción 10:3) acidificada con ácido acético hasta alcanzar un pH de 5.3. El producto fue obtenido como la sal mixta de sodio y potasio en forma de monocristales de color violeta oscuro. También se encontró una pequeña proporción de iones  $\text{Co}(\text{II})$  actuando como contraiones en el sólido.

<sup>2</sup> C.J. Gómez-García, E. Coronado, L. Ouahab, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 31 (1992) 649.

<sup>3</sup> J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García, *Inorg. Chem.*

La estructura cristalina de este compuesto fue analizada por difracción de rayos-X sobre monocristal, y consiste en un empaquetamiento pseudo-hexagonal del cluster  $[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]^{16-}$ , con los cationes colocados en los huecos. Este cluster está constituido por dos subunidades con la estructura de Keggin en las que una de las tríadas ha quedado sustituida por iones Co(II). Estas dos subunidades están unidas por un cluster con el que comparten vértices. Este cluster puente consta de un cobalto tetraédrico central y siete octaedros  $\text{WO}_6$  que comparten aristas entre sí, dando lugar a una estructura novedosa (Fig. 2a). De esta forma, el cluster magnético de nuclearidad siete está formado por seis iones Co(II) octaédricos dispuestos en dos tríadas triangulares compartiendo aristas, y por un ión Co(II) tetraédrico central que ensambla las dos tríadas a través de dos vértices compartidos con dos de los tres octaedros de cada tríada (Fig. 2b)

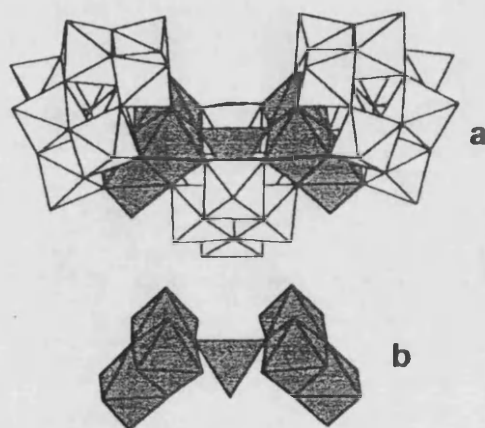


Figura 2. a) Estructura del cluster  $[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]^{16-}$ ; b) estructura del cluster magnético central

### 3. Propiedades magnéticas

El producto  $\chi_m T$ , proporcional al momento magnético, se mantiene prácticamente constante al bajar la temperatura en su valor al ambiente ( $\sim 22 \text{ emu K mol}^{-1}$ ) hasta que por debajo de 50 K presenta una fuerte subida, indicando la presencia de interacciones ferromagnéticas entre los iones Co(II), alcanzando un máximo en torno a 10 K. Después se observa una bajada pronunciada tendiendo a un valor no nulo a muy bajas temperaturas (Fig. 3). De acuerdo con la topología del cluster magnético central, en cada una de las dos tríadas, los octaedros  $\text{CoO}_6$  están compartiendo aristas, de forma que los ángulos Co-O-Co están en torno a  $90^\circ$ , lo que debe favorecer las interacciones ferromagnéticas entre los iones, como ya se ha observado en otros polioxometalatos de Co(II) de topología similar.<sup>4</sup> Sin embargo, estas dos tríadas están unidas al ión Co(II) tetraédrico

<sup>4</sup> C.J. Gómez-García, E. Coronado, P. Gómez-Romero, N. Casañ-Pastor, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 3378.

central compartiendo vértices, y por lo tanto en este caso los ángulos Co-O-Co están en torno a  $120^\circ$ , lo que debe favorecer interacciones antiferromagnéticas entre las tríadas y el Co(II) tetraédrico central. Estas interacciones antiferromagnéticas podrían ser las responsables del descenso del producto  $\chi_m T$  a bajas temperaturas, junto con la anisotropía local de los iones Co(II), descartando la posibilidad de pequeñas interacciones antiferromagnéticas entre clusters por el perfecto aislamiento de los clusters magnéticos entre sí gracias al esqueleto diamagnético del polianión.

Ya se conoce un cluster de nueve Co(II) encapsulado en un polioxometalato que presenta estos dos tipos de interacciones de canje, debido a la presencia de ambos tipos de topología.<sup>5</sup> El predominio de interacciones antiferromagnéticas en el cluster nonanuclear hace que el comportamiento del producto  $\chi_m T$  en función de la temperatura presente una bajada continuada. Sin embargo, en nuestro cluster heptanuclear se observa una importante subida inicial, lo que sugiere que las interacciones ferromagnéticas son las predominantes, como es de esperar debido al mayor número de vías de canje que favorecen este tipo de interacciones.

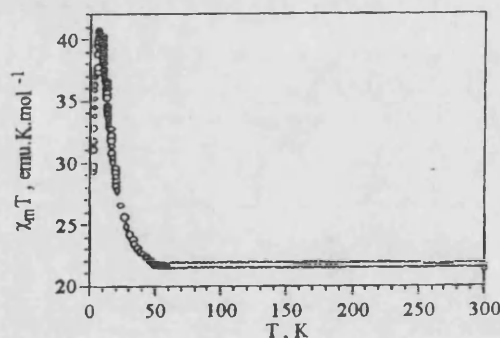


Figura 3. Variación del producto  $\chi_m T$  en función de la temperatura para la sal  $\text{Na}_{11}\text{K}_3\text{Co}\{\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_3\text{W}_{23}\text{O}_{94}\}$

Aunque la alta nuclearidad de este cluster y la alta anisotropía del ión Co(II) en entorno octaédrico impiden una aproximación teórica sencilla a este sistema, se está intentando abordar el estudio teórico con modelos adecuados que hagan posible reproducir el comportamiento magnético anteriormente descrito.

<sup>5</sup> J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García, J.I. Borrás-Almenar, E. Coronado, *Adv. Mater.* 6 (1994) 221.

2. J. M. Clemente-Juan, M. Clemente-León,  
E. Coronado, A. Forment, A. Gaita, C. J. Gómez-García,  
E. Martínez-Ferrero

“Polyoxometalates: from magnetic models to  
multifunctional materials”

*Polyoxometalate chemistry for nano-composite design*

Eds: T. Yamase, M. T. Pope, Kluwer Academic/Plenum  
Publishers, Amsterdam, **2002**, 157-167





## POLYOXOMETALATES: FROM MAGNETIC MODELS TO MULTIFUNCTIONAL MATERIALS

Juan M. Clemente-Juan, Miguel Clemente-León, Eugenio Coronado, Alicia Forment, Alejandro Gaita, Carlos J. Gómez-García, Eugenia Martínez-Ferrero

Instituto de Ciencia Molecular.Univ. of Valencia. Dr. Moliner 50, E-46100 Burjasot (Spain) E-mail: eugenio.coronado@uv.es

### INTRODUCTION

In the past few years polyoxometalate (POM) molecular science has grown vastly and major developments have occurred in chemistry, physics and applications. Thus, in chemistry a strong effort has been devoted to rationalize and control the formation of these high-nuclearity metal-oxygen cluster anions in terms of self-assembly processes, as well as to develop the supramolecular chemistry of these species. Efforts in this direction nucleated with the development of a coordination chemistry of POMs and with the synthesis of organic and organometallic derivatives. The understanding of the electronic structure of these compounds has also been an active focus of research in molecular physics. In this context, POMs have shown to be ideal chemical objects to study metal oxide conductivity, intramolecular and intermolecular electron transfer in mixed-valence systems, magnetic interactions in large clusters, and theory of multinuclear NMR chemical shifts and electron spin couplings. On the applications front, POMs have proven to be enormously valuable industrial catalysts (especially for "green" chemistry), potent antitumor and antiviral agents, and, more recently, useful inorganic components for novel molecular materials with magnetic, photophysical and electrical properties.<sup>1</sup>

During the past ten years our group has been involved in two aspects of this development namely the study of the magnetic properties of POMs, and the use of these molecular anions as inorganic building blocks for the construction of organic/inorganic molecular materials with magnetic or/and electrical properties. In molecular magnetism we have shown that these compounds provide ideal examples of magnetic and mixed-valence clusters of increasing nuclearity, wherein magnetic exchange interactions as well as electron transfer processes can be studied at the molecular level.<sup>2</sup> In connection with the molecular materials, we have shown that POMs can be combined with organic  $\pi$ -electron donors of the tetrathiafulvalene (TTF) type to form radical salts with unprecedented organic packings and coexistence of localized magnetic moments with itinerant electrons.<sup>3</sup> Furthermore, we

high-spin octahedral Co(II) ions, which splits into six Kramers doublets by spin-orbit coupling and the low symmetry-crystal field. At low temperature only the lowest Kramers doublet is populated and this can be described by an anisotropic  $S = 1/2$  spin state. On the contrary, the tetrahedral Co(II) ion has a  $^4A_2$  ground state which is described as a spin only  $S = 3/2$ .

The magnetic properties for the  $\text{Co}_5$  cluster are in full agreement with these expectations (Figure 3). Thus, the product  $\chi T$  shows a continuous decrease upon cooling which indicates the presence of dominant antiferromagnetic  $\text{Co}(\text{O}_h)$ - $\text{Co}(\text{T}_d)$  exchange interactions.

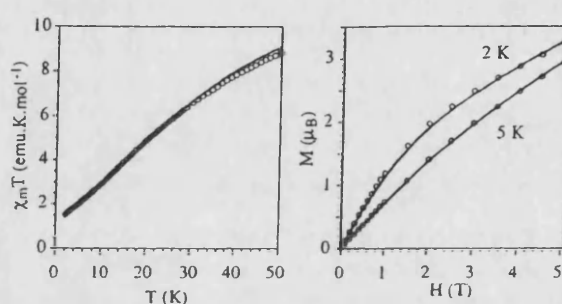


Figure 3.  $\chi_m T$  vs  $T$  at low temperature and magnetization curves for the  $\text{Co}_5$  cluster. Solid lines are the best fit to the model (see text).

However, the information provided by the magnetic data is insufficient for the determination of the magnetic parameters since this technique can only provide reliable information on the sign of the two types of exchange interactions, but is almost insensitive to the presence of an exchange anisotropy. To get more direct information on this point Inelastic Neutron Scattering (INS) spectroscopy has been used.<sup>10</sup> The INS spectra shows up to three cold peaks which correspond to magnetic transitions from the ground state to the first excited states (Figure 4).

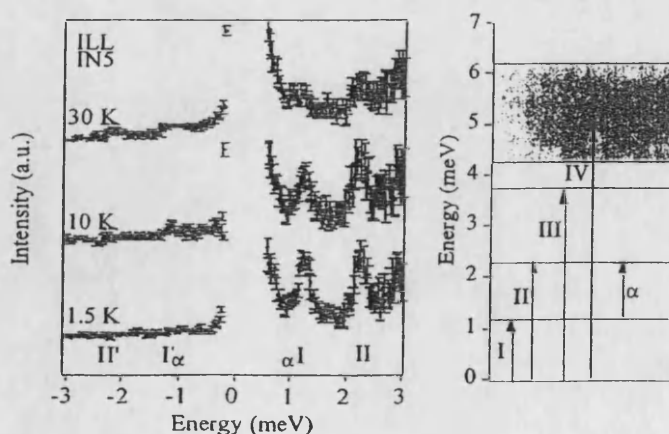


Figure 4. (a) INS spectra of the deuterated salt of the  $[\text{Co}_3\text{W}(\text{D}_2\text{O})_2(\text{CoW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$  polyanion measured on the IN5 spectrometer with an incident neutron scattering of  $4.1 \text{ \AA}$  at 1.5, 10 and 30 K. (b) Energy level diagram of the  $\text{Co}_5$  cluster derived from the INS experiments.

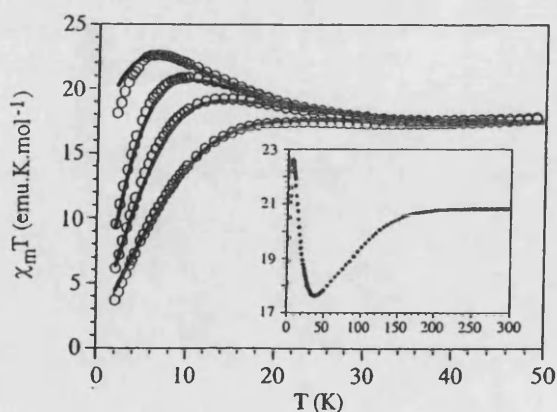
The energy of these peaks directly gives the energy splitting pattern due to the exchange interactions. It can be satisfactorily reproduced by assuming an anisotropic exchange Hamiltonian (1) and making use of the parameter information obtained from the more simple related clusters ( $\text{Co}_2$  and  $\text{Co}_4$ ).

$$H = -2 \sum_{i=x,y,z} J_{1i} (S_{1i}S_{2i} + S_{2i}S_{3i}) + J_{2i} (S_{1i}S_{4i} + S_{2i}S_{4i} + S_{2i}S_{5i} + S_{3i}S_{5i}) \quad (1)$$

The best fit gives the following set of parameters:  $J_{x1} = 5.60 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{y1} = 3.44 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{z1} = 12.08 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{x2} = -9.92 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{y2} = -4.24 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{z2} = -11.52 \text{ cm}^{-1}$ . This result demonstrates that the two kinds of exchange interactions have different sign and that they are anisotropic.

The magnetic properties of  $\text{Co}_7$  are shown in Figure 5. In this case the presence of a maximum in  $\chi T$  at low temperatures indicates that the ferromagnetic interactions are the dominant ones. As expected, the magnetic coupling within the two  $\text{Co}_3\text{O}_{13}$  units is ferromagnetic. As the exchange interaction between tetrahedral Co and octahedral Co is expected to be antiferromagnetic, the two ferromagnetic  $\text{Co}_3\text{O}_{13}$  units must have parallel magnetic moments. Accordingly with the exchange pathway topology of the cluster, the following Hamiltonian (2) has been proposed:

$$H = -2 \sum_{i=x,y,z} J_{1i} (S_{1i}S_{2i} + S_{1i}S_{3i} + S_{2i}S_{3i} + S_{4i}S_{5i} + S_{4i}S_{6i} + S_{5i}S_{6i}) + J_{2i} (S_{1i}S_{7i} + S_{2i}S_{7i} + S_{4i}S_{7i} + S_{5i}S_{7i}) \quad (2)$$



**Figure 5.**  $\chi_m T$  vs  $T$  at low temperature for the  $\text{Co}_7$  cluster at different magnetic field (0.1, 1.0, 2.0 and 4.0 T from top to bottom). Solid lines are the best fit to the model (see text). Inset: full range of temperature for the product  $\chi_m T$  at 0.1 T.

From a simultaneous fit of the magnetic susceptibility curves at different fields we have obtained the following set of parameters:  $J_{z1} = 9.54 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{z2} = -6.09 \text{ cm}^{-1}$ ,

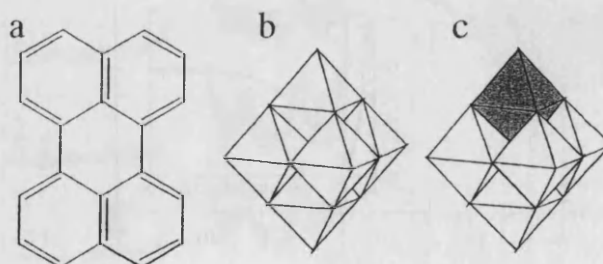
$J_{xyi}/J_{zi} = 0.67$ ,  $g(T_d) = 2.00$ ,  $g_{||} = 5.25$  and  $g_{\perp} = 4.69$ . These parameters are qualitatively in agreement with the parameters obtained for the other related clusters.

To conclude this part it is important to emphasize that this kind of study has been possible thanks to the great versatility of polyoxometalate chemistry in providing examples of largely insulated magnetic clusters of increasing nuclearities, definite topologies and high symmetries, which can be easily deuterated in big amounts to perform INS studies. The INS study of these clusters in combination with other magnetic techniques should provide a unique opportunity to progress in the understanding of the magnetic exchange interaction phenomenon in polynuclear metal complexes, as well as in its parametrization using effective Hamiltonians. Finally, the unique possibility provided by polyoxometalate chemistry to obtain magnetic clusters of various nuclearities having similar nearest neighbor geometries, has enabled to use the small magnetic clusters as fragments to understand the properties of higher nuclearity magnetic clusters.

### CONDUCTIVE MOLECULAR MATERIALS

In view of their unique molecular characteristics, polyoxometalate complexes have been extensively used to obtain organic/inorganic solids formed by stacks of partially oxidized  $\pi$ -electron organic donor molecules.<sup>3</sup> Owing to their specific shapes and large sizes and charges, these molecular metal-oxides have shown to stabilize many unprecedented structural packings in the organic component. In most of them the electrons are strongly localized and show semiconducting behaviors, but in a few cases large electronic conductivities and metallic behaviors are also observed.<sup>11</sup> So far however only the TTF-type donors have been used to construct these hybrid molecular materials. Here we show that polyoxometalates can also be combined with the perylene molecule (Figure 6) to afford conducting molecular solids.

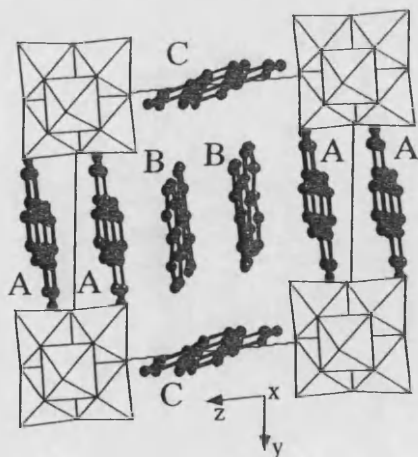
In fact, perylene has been used to produce many cation-radical salts with simple inorganic monoanions ( $\text{Br}^-$ ,<sup>12</sup>  $\text{I}_3^-$ ,<sup>13</sup>  $\text{ClO}_4^-$ ,<sup>14</sup> or  $\text{PF}_6^-$  and  $\text{AsF}_6^-$ ),<sup>15</sup> and charge-transfer salts with organic acceptors such as TCNQ<sup>16</sup> and per-fluoroanil.<sup>17</sup> Electrical conductivities at room temperature up to  $1400 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  have been measured in some cases. On the other hand, perylene salts with magnetic anions such as  $\text{FeX}_4^-$  ( $\text{X}^- = \text{Cl}, \text{Br}$ )<sup>18</sup> and  $\text{M}(\text{mnt})^-$  anions ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ;  $\text{mnt} = \text{maleonitriledithiolate}$ )<sup>19,20</sup> have also been reported. The last series constitutes a unique example of coexistence of conducting organic chains with magnetic inorganic chains.



**Figure 6.** (a) The perylene molecule, (b) the Lindqvist anions  $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}$  and  $\text{W}$ ) and (c)  $[\text{VW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$ .

A general feature of the perylene salts is its one-dimensional electronic character due to the absence of atoms on the perylene molecule that could allow in-plane interactions. Thus, the transport properties of the perylene-containing solids are mostly determined by the packing pattern of the organic molecules and their degree of partial oxidation. While the former depends on the geometry and volume of the anion, the charge distribution within the organic stacks varies with the number of charge-compensating anions and its charge. Taking advantage of this fact, we have combined polyanions with the same size and shape but with two different charges with the aim of studying the differences induced by the variation of this charge on the transport and magnetic properties of the perylene salt. Three polyoxometalates of the Lindquist type, namely  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ ,  $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ , and  $[\text{VW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$  (see Figure 6) have been used to obtain single crystals of the compounds  $\text{per}_5[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ ,  $\text{per}_5[\text{W}_6\text{O}_{19}]$ , and  $\text{per}_5[\text{VW}_5\text{O}_{19}]$ . The compounds are semiconductors with room temperature conductivities as high as  $45 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . These values represent the highest conductivities so far reported in radical-cation salts containing polyoxometalates.

The overall structure of these compounds consists of slightly interpenetrated layers of polyoxometalates and perylene molecules in the *ac* plane alternating in the *b* direction (Figure 7). The organic layer has 3 types of crystallographically independent perylene molecules, named A, B, and C. These layers are formed by chains of parallel A and B type molecules running along the *c* axis. These chains are separated by perpendicular C type molecules (Figure 7). In the chains the two kinds of dimers (AA and BB) are alternating and display a criss-cross type arrangement. As far as we know, this is a new organic packing mode. From the electronic point of view the different charge of the polyanions has shown to have important consequences on the electronic band filling of the perylene sublattice and hence on the transport and magnetic properties. Thus, for the salts containing the dianions  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$  and  $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ , the charge carriers responsible for conductivity have been found to be positive, while for that containing the trianion  $[\text{VW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$  they have been found to be negative. At the same time, the magnetic properties have changed from diamagnetic in the former salts to paramagnetic in the latter. Other polyoxometalates having larger nuclearities, higher charges and/or more interesting electronic properties can now be used to prepare novel hybrid salts based upon the perylene molecule.

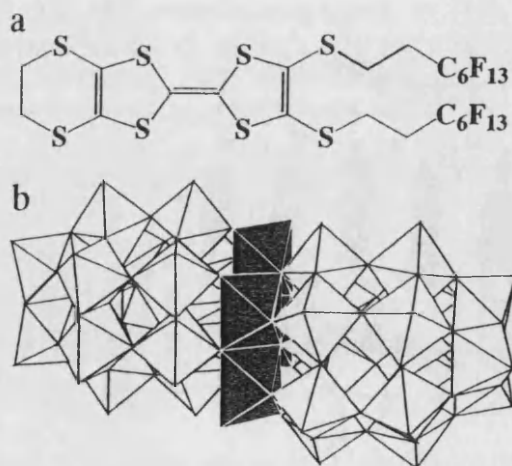


**Figure 7.** Structure of the radical salts  $(\text{per})_5[\text{M}_6\text{O}_{19}]$  ( $\text{M} = \text{Mo}$  and  $\text{W}$ ) and  $(\text{per})_5[\text{VW}_5\text{O}_{19}]$ , showing the perylene chains along the *c* axis.

## MULTIFUNCTIONAL MOLECULAR MATERIALS

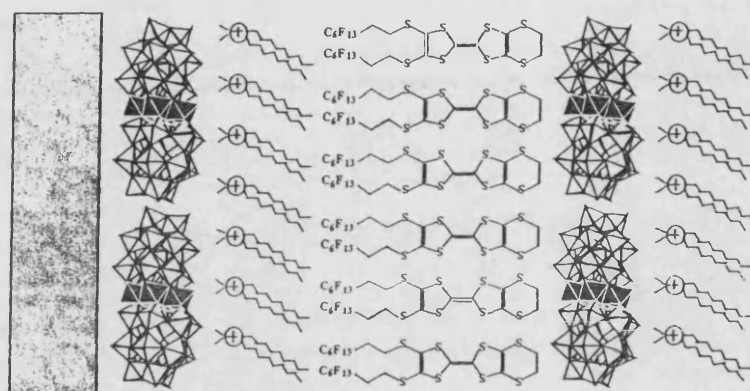
The search for bi-functionality in molecular materials constitutes a contemporary challenge in materials science. Using the two-network approach described in the previous section it has been possible to construct hybrid crystalline solids formed by a partially oxidized  $\pi$ -electron donor network that support electronic conductivity or even superconductivity, and transition metal complexes containing magnetic moments. Some relevant examples worth to mention are the paramagnetic conductors<sup>21</sup> and superconductors<sup>22</sup> obtained by combining the discrete paramagnetic anions  $[M(\text{ox})_3]^{3-}$  ( $M = \text{Fe}^{\text{III}}$  and  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ; ox = oxalate) and  $[\text{MX}_4]^{n-}$  ( $M = \text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  and  $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) with the organic donor bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF) or its selenium derivative bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene (BETS), and the ferromagnetic conductor formed by the polymeric magnetic anion  $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^-$  and BEDT-TTF,<sup>23</sup> which represents the first example wherein two useful solid-state properties (metal-conductivity and ferromagnetism) coexist in a single molecular crystal.

Since polyoxometalates are electron acceptors and can incorporate one or more paramagnetic centers at specific sites of the polyoxoanion structure, they have enabled the formation of materials with coexistence of delocalized electrons in both sublattices,<sup>24</sup> or with coexistence of localized magnetic moments and delocalized electrons.<sup>25</sup> Here we report a different approach to prepare hybrid materials formed by two functional molecular networks. The approach is based on the use of the Langmuir-Blodgett technique. In the past we have shown that this technique allows to obtain well-organized LB films wherein monolayers of POM's are alternating with bi-layers of the organic surfactant dimethyldioctadecyl-ammonium cation (DODA<sup>+</sup>). This method is general and has been used to insert in between the organic layers a variety of POMs of increasing nuclearities.<sup>26</sup> Thus, monolayers of magnetic POMs of the type  $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$  and  $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{62})_2]^{16-}$  that encapsulate a  $\text{Co}_4\text{O}_{16}$  ferromagnetic cluster,<sup>27</sup> (Figure 8), as well as the giant POM  $[\text{M}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{16-}$ , that encapsulates a nonanuclear  $\text{M}_9\text{O}_{36}$  magnetic cluster ( $M = \text{Co}$  and  $\text{Ni}$ ), have been constructed.



**Figure 8.** Molecules incorporated in the LB films: (a) The SF-EDT molecule and (b) the POM  $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{62})_2]^{16-}$  with the  $\text{Co}_4\text{O}_{16}$  cluster (in black).

So far however, the electronic properties incorporated to the film are those coming from the POMs, as the organic amphiphilic cation only plays a structural role. A step forward is to incorporate as organic component a TTF derivative which can introduce into the LB film an electron delocalization. With this aim, we have used the amphiphilic organic molecule SF-EDT (Figure 8), as it has already shown a good ability to form stable monolayers in the air-water interface that can be transferred to a solid substrate to produce well-defined lamellar structures. As POM we have used the polyanion  $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$  that contains the ferromagnetic cluster  $\text{Co}_4\text{O}_{16}$  (Figure 8). Using the LB technique, an alternating LB film has been constructed which is formed by successive monolayers of POM/DODA/SF-EDT (Figure 9).



**Figure 9.** The lamellar structure of the LB film prepared with SF-EDT and the  $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$  polyoxometalate.

The lamellar structure so obtained has been demonstrated by infrared (IR) linear dichroism and X-ray diffraction experiments. In order to introduce electron delocalization into the SF-EDT layers, the LB film has been oxidized with iodine vapors. A charge transfer band centered at  $2850\text{ cm}^{-1}$  has been observed in the IR spectrum of the oxidized film, which is a clear evidence of the presence of a mixed-valence state in the SF-EDT layer. This feature demonstrates the presence of an electron delocalization within the organic monolayer at the local level. On the other hand, EPR spectroscopy on films deposited on quartz substrates has shown the presence of the ferromagnetic  $\text{Co}_4$  cluster. This hybrid film represents the first example of organized LB films formed by alternating monolayers of polyoxometalate clusters that possess high magnetic moments, and SF-EDT  $\pi$ -electron donor molecules that support an electron delocalization. It demonstrates that the LB technique can be a useful approach to create multilayered structures comprising two different types of functional molecular units, which is the critical step towards the construction of multifunctional molecular materials exhibiting magnetic, electrical and optical properties.

## CONCLUSIONS

In this article we have presented some recent achievements of the polyoxometalates in the fields of molecular magnetism and functional molecular materials. In the context of the molecular magnetism we have shown that POMs provide ideal examples of magnetic

clusters with coexisting ferro and antiferromagnetic exchange interactions which can be investigated using a variety of magnetic techniques, including the Inelastic Neutron Scattering spectroscopy, to get a thorough characterization of the magnetic levels in these large clusters, and to test the validity of the spin hamiltonians commonly used in magnetism.

In the context of the molecular materials we have shown that these cluster anions can be combined with perylene organic donors to form crystalline radical salts with unprecedented organic packings and large electrical conductivities. On the other hand, we have shown that nanostructured hybrid films formed by monolayers of ferromagnetic polyoxometalates alternating with of mixed-valence TTF-type monolayers can be constructed by using the Langmuir-Blodgett technique. More and more complex systems are expected to be obtained in the future starting from molecular units. POMs have shown to be very useful building blocks in this context.

### Acknowledgments

Part of the results reported here has been developed in collaboration with C. Mingotaud, P. Delhaes and H. U. Güdel in the framework of the European COST action 518 (Project on Magnetic Properties of Molecular and Polymeric Materials) and with M. Almeida in the framework of the COST action D14 (Project on Inorganic Molecular Conductors). Financial supports from the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología (Grant MAT98-0880) and the European Union (Network Project on Molecules as Nanomagnets) are gratefully acknowledged.

### REFERENCES

1. For a review presenting the recent developments occurred in this field see for example the special issue devoted to polyoxometalates in *Chem. Rev.* 98 (1998).
2. J. M. Clemente-Juan and E. Coronado Magnetic Clusters from Polyoxometalate Complexes *Coord. Chem. Rev.* 193-195:361 (1999).
3. E. Coronado and C. J. Gómez-García Polyoxometalate-Based Molecular Materials *Chem. Rev.* 98:273 (1998).
4. E. Coronado and C. Mingotaud ybrid Organic/Inorganic Langmuir-Blodgett-Films - A Supramolecular Approach to Ultrathin Magnetic-Films *Adv. Mater.* 11:869 (1999).
5. A. Müller, F. Peters, M. T. Pope and D. Gatteschi Polyoxometalates - Very Large Clusters - Nanoscale Magnets *Chem. Rev.* 98:239 (1998).
6. C. M. Tourné, G. F. Tourné and F. Zonnevijlle Chiral Polytungstometalates  $[WM_3(H_2O)_2(XW_9O_{34})_2]^{12-}$  (X = M = Zn or Co<sup>II</sup>) and Their M-Substituted Derivatives - Syntheses, Chemical, Structural and Spectroscopic Study of Some D,L Sodium and Potassium-Salts *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 143 (1991).
7. (a) L. C. W. Baker and T. P. McCutcheon, Heteropoly Salts Containing Cobalt and Hexavalent Tungsten in the Anion, *J. Am. Chem. Soc.* 78:4503 (1956); (b) L. C. W. Baker, S. W. Baker, K. Eriks, M. T. Pope, M. Shibata, O. W. Rollins, J. H. Fang and L. L. Koh, A New General Structural Category of Heteropolyelectrolytes. Unusual Magnetic and Thermal Contraction Phenomena, *J. Am. Chem. Soc.* 88:2329 (1966).
8. (a) N. Casañ-Pastor, J. Bas, E. Coronado, G. Pourroy and L. C. W. Baker 1st Ferromagnetic Interaction in a Heteropoly Complex -  $[Co_4O_{14}(H_2O)_2(PW_9O_{27})_2]^{10-}$  - Experiment and Theory for Intramolecular Anisotropic Exchange Involving the 4 Co(II) Atoms *J. Am. Chem. Soc.* 114:10380 (1992); (b) C. J. Gómez-García, E. Coronado and J. J. Borrás-Almenar Magnetic Characterization of Tetranuclear Copper(II) and Cobalt(II) Exchange-Coupled Clusters Encapsulated in Heteropolyoxotungstate Complexes - Study of the Nature of the Ground-States *Inorg. Chem.* 31:1667 (1992); (c) H. Andres, J. M. Clemente-Juan, M. Aebbersold, H. U. Güdel, E. Coronado, H. Büttner, G. Kearly, J. Melero and R. Burriel Magnetic Excitations in Polyoxometalate Clusters Observed by Inelastic Neutron-Scattering - Evidence for Anisotropic Ferromagnetic Exchange Interactions in the Tetrameric Cobalt(II) Cluster  $[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$  - Comparison with the Magnetic and Specific- Heat Properties *J. Am. Chem. Soc.* 121:10028 (1999).



9. (a) T. J. R. Weakley, The Identification and X-Ray Structure of the Diphosphatotris(nonatungstophosphonato)nonacobaltate(II) Heteropolyanion, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1406 (1984); (b) C. J. Gómez-García, E. Coronado and J. R. Galán-Mascarós *Adv. Mater.* 6:221 (1994).
10. H. Andres, J. M. Clemente-Juan, R. Basler, M. Aebbersold, H. U. Güdel, J. J. Borrás-Almenar, A. Gaita, E. Coronado, H. Büttner and S. Janssen, Magnetic Polyoxometalates: Anisotropic Antiferro- and Ferromagnetic Exchange Interactions in the Pentameric Cobalt(II) Cluster  $[\text{Co}_3\text{W}(\text{D}_2\text{O})_2(\text{CoW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ . A Magnetic and Inelastic Neutron Scattering Study, *Inorg. Chem.* 40:1943 (2001).
11. (a) S. Triki, L. Ouahab, D. Grandjean, R. Canet, C. Garrigou-Lagrange and P. Delhaes New Conducting Radical-Cation Salt Based on BEDT-TTF and Substituted Polyoxometalate Anions - (BEDT-TTF)<sub>5</sub>(VW<sub>5</sub>O<sub>19</sub>) 6H<sub>2</sub>O *Synth. Met.* 55-57:2028 (1993); (b) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Gimenez-Saiz, C. J. Gómez-García and V. N. Laukhin The First Radical Salt of the Polyoxometalate Cluster (P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>)(6-Theta) with bis(Ethylenedithio)Tetrathiafulvalene (Et) - Et<sub>11</sub>(P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>)·3H<sub>2</sub>O *Adv. Mater.* 8:801 (1996).
12. H. Akamatu, H. Inokuchi and Y. Matsunaga, Organic Semiconductors with High Conductivity. I. Complexes between Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Halogens, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 29:213 (1956).
13. H. C. I. Kao, M. Jones and M. M. Labes, Metallic Conductivity in a Perilene-4I<sub>2</sub> Complex, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 329 (1979).
14. D. Schweitzer, I. Henning, K. Bender, H. Endres and H. J. Keller, Organic Metals from Simple Aromatic Hydrocarbons: Perylene Radical Salts, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 120:213 (1985).
15. (a) H. J. Keller, D. Nöthe, H. Pritzkov, D. Wehe, M. Werner, P. Koch and D. Schweitzer, Electrochemically Generated Peryleniumylhexafluorophosphate and Hexafluoroarsenate, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 62:181 (1980); (b) W. Brütting and W. Riess Peierls Instability and Charge-Density-Wave Transport in Fluoranthene and Perylene Radical-Cation Salts *Acta Phys. Pol. A* 87:785 (1995).
16. I. J. Tickle and C. K. Prout, Molecular Complexes. Part XVII. Crystal and Molecular Structure of Perylene-7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane Molecular Complex, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*:720 (1973).
17. H. Kokado, K. Hasewaga and W. G. Schneider, Photoconduction and Semiconduction in Monocrystals of the Charge-transfer Complex, Perilene-fluoranil, *Can. J. Chem.* 42:1084 (1964).
18. J. A. Ayllón, I. C. Santos, R. T. Henriques, M. Almeida, E. B. Lopes, J. Morgado, L. Alcácer, L. F. Veiros and M. T. Duarte Perylene Salts with Tetrahalogenoferrate(III) Anions - Synthesis, Crystal-Structure of  $[(\text{C}_{20}\text{H}_{12})_3](\text{FeCl}_4)$  and Characterization *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3543 (1995).
19. (a) V. Gama, M. Almeida, R. T. Henriques, I. C. Santos, A. Domingos, S. Ravy and J. P. Pouget Low-Dimensional Molecular Conductors (per)<sub>2</sub>M(MNT)<sub>2</sub>, M = Cu and Ni - Low-Conductivity and High-Conductivity Phases *J. Phys. Chem.* 95:4263 (1991); (b) V. Gama, R. T. Henriques, G. Bonfait, L. C. Pereira, J. C. Waerenborgh, I. C. Santos, M. T. Duarte, J. M. P. Cabral and M. Almeida Low-Dimensional Molecular-Metals (per)<sub>2</sub>M(MNT)<sub>2</sub> (M = Fe and Co) *Inorg. Chem.* 31:2598 (1992).
20. M. Almeida and R. T. Henriques in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, vol. 1, H. S. Nalwa (ed.), John Wiley, Chichester, p. 87 (1997).
21. P. Day, M. Kurmoo, T. Mallah, I. R. Marsden, R. H. Friend, F. L. Pratt, W. Hayes, D. Chasseau, J. Gaultier, G. Bravic and L. Ducasse Structure and Properties of Tris(bis(Ethylenedithio)Tetrathiafulvalenium)Tetrachlorocopper(II) Hydrate, (BEDT-TTF)<sub>3</sub>CuCl<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O - 1st Evidence for Coexistence of Localized and Conduction Electrons in a Metallic Charge-Transfer Salt *J. Am. Chem. Soc.* 114:10722 (1992).
22. (a) M. Kurmoo, A. W. Graham, P. Day, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, J. L. Caulfield, J. Singleton, F. L. Pratt, W. Hayes, L. Ducasse and P. Guionneau Superconducting and Semiconducting Magnetic Charge-Transfer Salts - (BEDT-TTF)<sub>4</sub>AFe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN (A=H<sub>2</sub>O, K, NH<sub>4</sub>) *J. Am. Chem. Soc.* 117:12209 (1995); (b) H. Kobayashi, H. Tomita, T. Naito, A. Kobayashi, F. Sakai, T. Watanabe and P. Cassoux New Bet Conductors with Magnetic Anions (Bets-Equivalent-to-bis(Ethylenedithio)Tetrathiafulvalene) *J. Am. Chem. Soc.* 118:368 (1996).
23. E. Coronado, J. R. Galán-mascarós, C. J. Gómez-García and V. N. Laukhin Coexistence of Ferromagnetism and Metallic Conductivity in a Molecule- Based Layered Compound *Nature* 408:447 (2000).
24. L. Ouahab, M. Bencharif, A. Mhanni, D. Pelloquin, J. F. Halet, O. Peña, J. Padiou, D. Grandjean, C. Garrigou-Lagrange, J. Amiel and P. Delhaes Preparations, X-Ray Crystal-Structures, Eh Band Calculations, and Physical-Properties of (TTF)<sub>6</sub>H(XM<sub>12</sub>O<sub>4n</sub>)(Et<sub>4</sub>N) (M = W, Mo X = P, Si) - Evidence of Electron-Transfer Between Organic Donors and Polyoxometalates *Chem. Mater.* 4:666 (1992).

25. (a) C. J. Gómez-García, C. Giménez-Saiz, S. Triki, E. Coronado, P. Le Magueres, L. Ouahab, L. Ducasse, C. Sourisseau and P. Delhaes Coexistence of Magnetic and Delocalized Electrons in Hybrid Molecular Materials - The Series of Organic-Inorganic Radical Salts  $(BEDT-TTF)_8(XW_{12}O_{40})(Solv)_n$  ( $X=2H^+$ ,  $B^{III}$ ,  $Si^{IV}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Fe^{III}$   $Solv=H_2O$ ,  $CH_3CN$ ) *Inorg. Chem.* 34:4139 (1995); (b) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García and S. Triki Hybrid Molecular Materials Based upon Magnetic Polyoxometalates and Organic  $\pi$ -Electron Donors - Syntheses, Structures, and Properties of bis(Ethylenedithio)Tetrathiafulvalene Radical Salts with Monosubstituted Keggin Polyoxoanions *J. Am. Chem. Soc.* 120:4671 (1998).
26. M. Clemente-León, C. Mingotaud, C. J. Gómez-García, E. Coronado and P. Delhaes Polyoxometalates in Langmuir-Blodgett-Films - Toward New Magnetic- Materials *Thin solid films* 327-329:439 (1998).
27. E. Coronado and C. J. Gómez-García, Polyoxometalates: from Magnetic Clusters to molecular Materials, *Comments Inorg. Chem.* 17:255 (1995).

**3. E. Coronado, Marta Feliz, A. Forment-Aliaga,  
C. J. Gómez-García, R. Llusar, F. M. Romero**

**“Towards multifunctional single molecule magnets:  
Characterization of dodecanuclear manganese complexes  
by electrospray ionization mass spectrometry”**

*Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6084-6085



## Toward Multifunctional Single-Molecule Magnets: Characterization of Dodecanuclear Manganese Complexes by Electrospray Ionization Mass Spectrometry

Eugenio Coronado,<sup>\*,1a</sup> Marta Feliz,<sup>1b</sup> Alicia Forment-Aliaga,<sup>1a</sup> Carlos J. Gómez-García,<sup>1a</sup> Rosa Llusar,<sup>1b</sup> and Francisco M. Romero<sup>\*,1a</sup>

Instituto de Ciencia Molecular, Universitat de València, 46100-Burjassot, Spain, and Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec, P.O. Box 224, Castelló, Spain

Received June 2, 2001

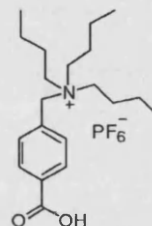
A lot of excitement surrounds the chemistry and physics of dodecanuclear manganese complexes ( $Mn_{12}$ ) of formula  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$ .<sup>2,3</sup> The interest stems from the fact that these compounds have large-spin ground states and a significant magnetic anisotropy. The anisotropy splits in zero-field the ( $2S + 1$ ) energy levels corresponding to different  $M_S$ , and, as  $S$  becomes large, this provides an energy barrier for the reorientation of the spins at low temperatures. As the magnetic field is cycled, the conversion between  $+M_S$  and  $-M_S$  sublevels is very slow and typical relaxation phenomena, like a frequency-dependent out-of-phase signal in the ac susceptibility, appear.<sup>4</sup> Magnetic hysteresis loops of purely molecular origin are also characteristic of these kinds of materials. A single molecule can thus be addressed with its spin "up" or "down", and this opens the way to information storage at the molecular level.<sup>5</sup> Besides its possible applications,  $Mn_{12}$  has attracted the attention of many physicists since it provides model systems for the study of macroscopic quantum tunneling of magnetization.<sup>6</sup>

The synthesis of the first  $Mn_{12}$ ,  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_3)_{16}(H_2O)_4] \cdot 2CH_3COOH \cdot 4H_2O$  (**1**), was reported by Lis in 1980.<sup>7</sup> Later, **1** was found to be a useful starting material for the synthesis of different  $Mn_{12}$  complexes via ligand-exchange reactions involving other carboxylate groups. Characterization of the expected  $Mn_{12}$  usually involves X-ray crystallography. NMR studies in solution have also been reported for some simple systems.<sup>8</sup>

As part of a project aimed toward the synthesis of cationic single-molecule magnets that can combine with electronically active anions, we have synthesized  $Mn_{12}$  bearing quaternary ammonium substituents in the periphery. This cationic  $Mn_{12}$  has been prepared by reaction between **1** and the carboxylic acid **ZH**(PF<sub>6</sub>)<sup>9</sup> (Chart 1). As the complexity of the incoming carboxylic acid increases, the techniques of characterization mentioned above are not very appropriate and there is a need for a simple method that can allow identification of isolated species and monitoring of the ligand exchange.

Electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) is a soft-ionization technique that provides an accurate determination of

Chart 1. Compound **ZH**(PF<sub>6</sub>)



the molecular mass of relatively large and fragile molecules.<sup>11</sup> It is well suited for the analysis of ionic compounds and has been applied in the characterization of simple cationic complexes<sup>12</sup> and in the study of metal-ion-induced self-assembly processes.<sup>13</sup> Clusters like the anionic metal carbonyls  $[M_6C(CO)_{16}]^{2-}$  ( $M = Ru, Os$ ) and oligonuclear metal complexes have also been studied.<sup>14</sup> Particularly interesting in our context is the identification of the trinuclear complexes  $[Cr_3O(RCOO)_6(L)_3]^+$ . Fragmentation of these carboxylate-bridged compounds can be induced by increasing the cone voltage ( $V_C$ ). Successive loss of terminal ligands can be detected, thus providing further structural information.<sup>15</sup>

$[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$  compounds are neutral, but they can easily undergo reduction processes to form multiply charged anionic species.<sup>8,16</sup> Since the ESI spectrometer acts as an

- (9) Preparation of (4-Carboxybenzyl)tributylammonium hexafluorophosphate, **ZH**(PF<sub>6</sub>). **ZHBr**<sup>10</sup> (8.7 g, 21.8 mmol) was dissolved in the minimum amount of hot water and filtered to remove an insoluble residue. The solution was slowly added over a stirred water solution of KPF<sub>6</sub> (8 g, 43.4 mmol). A white fine powder precipitated. The product was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic phase was dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated to obtain a white solid. Yield: 70%. Elem. anal. Found (calcd): C, 51.47 (51.61); H, 7.39 (7.36); N, 3.12 (3.01). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ 8.1 (d, 2H), 7.6 (d, 2H), 4.4 (s, 2H), 3.1 (t, 2H), 1.8 (q, 2H), 1.4 (m, 2H), 1 (t, 3H). Preparation of  $[Mn_{12}O_{12}(Z)_{16}(PF_6)_{16}] \cdot 2ZH(PF_6)$ . The complex was prepared by the well-known ligand-exchange method reported for the benzoate analogue by using **ZH**(PF<sub>6</sub>) instead of benzoic acid.<sup>2b</sup> Yield: 23%. Elem. anal. Found (calcd): C, 46.65 (46.57); H, 6.88 (6.56); N, 2.70 (2.72).
- (10) (4-Carboxybenzyl)tributylammonium bromide was prepared by a slight modification of the procedure previously reported for the triethylammonium analogue. Yield: 73%. Lu, M. Y.; Bao, R.; Liu, W.; Li, Y. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5341.
- (11) (a) Hofstadler, S. A.; Bakhtiar, R.; Smith, R. D. *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, A82. (b) Fenn, J. B. Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F.; Whitehouse, C. M. *Science* **1989**, *246*, 64. (c) Jardine, I. *Nature* **1990**, *345*, 747.
- (12) Katta, V.; Chowdbury, S. K.; Chait, B. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 319.
- (13) (a) Leize, E.; Van Dorsselaer, A.; Krämer, R.; Lehn, J.-M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 990. (b) Romero, F. M.; Ziessel, R.; Dupont-Gervais, A.; Van Dorsselaer, A. *Chem. Commun.* **1996**, 551.
- (14) Johnson, B. F. G.; McIndoe, J. S. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200–202, 901.
- (15) (a) van den Bergen, A.; Colton, R.; Percy, M.; West, B. O. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3408. (b) Pali, S. P.; Richardson, D. E.; Hansen, M. L.; Iversen, B. B.; Larsen, F. K.; Singerean, L.; Timco, G. A.; Gerbeleu, N. V.; Jennings, K. R.; Eyley, J. R. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *319*, 23.

- (1) (a) Universitat de València. (b) Universitat Jaume I.
- (2) (a) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barra, A. L.; Brunel, L. C.; Guillot, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5873. (b) Sessoli, R.; Tsai, H.-L.; Schake, A. R.; Wang, S.; Vincent, J. B.; Folling, K.; Gatteschi, D.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804.
- (3) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. *Nature* **1993**, *365*, 141.
- (4) Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Pardi, L.; Sessoli, R. *Science* **1994**, *265*, 1054.
- (5) Chudnovsky, E. M. *Science* **1996**, *274*, 938.
- (6) (a) Friedman, J.; Sarachik, M.; Tejada, J.; Ziolo, R. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3830. (b) Hernández, J.; Zhang, X.; Louis, F.; Bartolomé, J.; Tejada, J.; Ziolo, R. *Europhys. Lett.* **1996**, *35*, 301. (c) Thomas, L.; Lionti, F.; Ballou, R.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barbara, B. *Nature* **1996**, *383*, 145.
- (7) Lis, T. *Acta Crystallogr. B* **1980**, *36*, 2042.
- (8) Eppley, H. J.; Tsai, H.-L.; de Vries, N.; Folling, K.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 301.

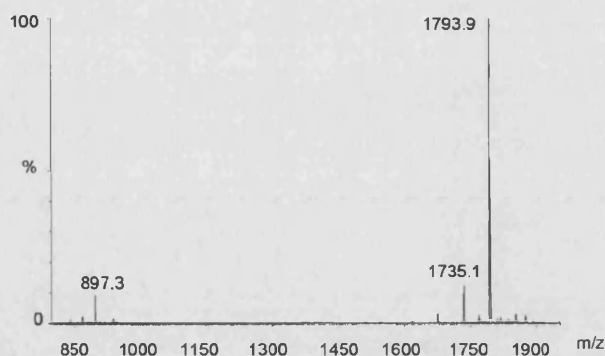


Figure 1. ESI-MS spectrum (negative mode) of a  $\text{CH}_3\text{CN}$  solution of **1**. The cone voltage is  $-25$  V.

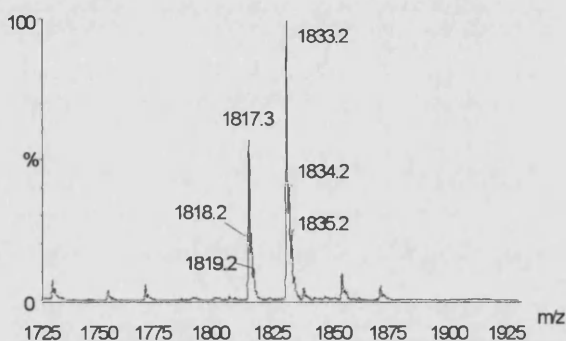


Figure 2. ESI-MS spectrum (positive mode) of a  $\text{CH}_3\text{CN}$  solution of **1**. The cone voltage is  $25$  V.

electrochemical cell, neutral  $\text{Mn}_{12}$  could, in principle, be reduced in situ and detected in the negative mode.

Figure 1 shows that this is indeed the case. The ESI-MS (negative mode) analysis<sup>17</sup> of a solution of **1** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  shows the presence at  $1794$  Da of the molecular peak corresponding to  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}]$ . Fragmentation of this entity by successive loss of acetate ligands is accompanied by one-electron reduction to give peaks at  $1735$  and  $1676$  Da. A signature for a doubly reduced species of the type  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}]^{2-}$  is present at  $897$  Da.

Characterization of **1** is also possible in the positive mode (Figure 2). Interestingly, the main peaks ( $1833.2$  and  $1817.3$  Da) correspond to species containing potassium and/or sodium ions, presumably from traces of these alkali metals in the solutions undergoing electrospray ionization. Assignments of other peaks observed in the spectrum are gathered in Table S2 (Supporting Information). The majority of the peaks arise from species in which the core,  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}]$ , has remained intact. Loss of acetate ligands accounts for the other minor peaks observed in the spectrum. These fragmentations are favored at high cone voltages.

ESI-MS is also a valuable method for monitoring the course of the ligand-exchange reaction. Treatment of **1** with an excess of  $\text{ZH}(\text{PF}_6)$  yields a distribution of species of the type  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16-n}(\text{Z})_n](\text{PF}_6)_n$  ( $n = 13-15$ ). These species

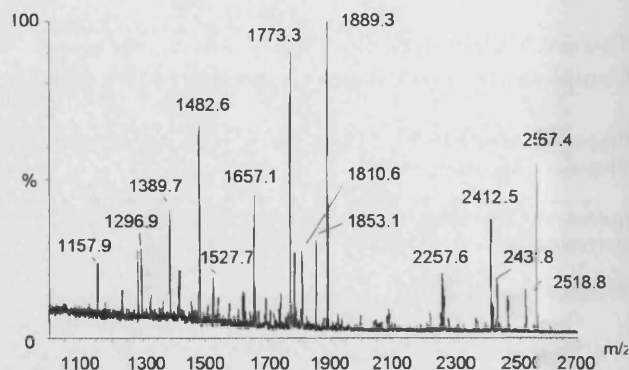


Figure 3. ESI-MS spectrum (positive mode) of a  $\text{CH}_3\text{CN}$  solution of  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{16}](\text{PF}_6)_{16}$ . The cone voltage is  $75$  V.

can be precipitated and retreated with an excess of  $\text{ZH}(\text{PF}_6)$  to afford a completely substituted compound. The spectrum of pure  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{16}](\text{PF}_6)_{16} \cdot 2\text{ZH}(\text{PF}_6)$  (Figure 3) is more complicated than that of the parent compound, **1**. At low cone voltages, formation of adducts with the free acid can be detected. Besides redox processes, multiple fragmentations due to loss of the zwitterionic ligand (**Z**) and/or hexafluorophosphate are also seen. The peak at higher  $m/z$  ratio ( $2567$  Da) corresponds to a reduced species of the type  $[[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{16}](\text{PF}_6)_{12}]^{3+}$ . Successive loss of  $\text{Z}(\text{PF}_6)$  anions gives peaks at  $2412$  and  $2258$  Da. The mass range between  $1600$  and  $1900$  Da is dominated by the presence of tetrapositive ions derived from a  $[[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{16}](\text{PF}_6)_{11}]^{4+}$  fragment. Loss of hexafluorophosphate yields another series of peaks that is visible in the  $1100-1500$  Da region of the spectrum. Significant values corresponding to the different pseudomolecular peaks are given as Supporting Information.

Preliminary measurements of the ac magnetic susceptibility of  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{16}](\text{PF}_6)_{16} \cdot 2\text{ZH}(\text{PF}_6)$  have been performed in the  $2-10$  K temperature range. The frequency-dependent out-of-phase signal observed around  $4$  K confirms the presence of the dodecanuclear complex. From the magnetic measurements at different frequencies, an activation barrier of  $53$  K has been estimated. This value is in good agreement with the previously reported systems. The field dependence of the magnetization at  $2$  K shows the presence of a hysteresis loop with a very small coercive field,  $H_C = 25$  G.

Finally, it is worth noting that these cationic  $\text{Mn}_{12}$  compounds can be useful precursors for the deposition of single-molecule magnets onto metal and metal oxide surfaces.

**Acknowledgment.** The authors acknowledge financial support from the European Union (TMR HPRN-CT-1999-00012) and the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCT) (Projects No. MAT98-0880 and 1FD1997-1765-C03-(2)). F.M.R. thanks the MCT for a research contract (Contrato de Reincorporación). A.F.-A. thanks the Universitat de València for a predoctoral fellowship. Thanks are also extended to the SCIC of the University Jaume I for ESI-MS facilities.

**Supporting Information Available:** Tables S1–S3 listing the values corresponding to the different peaks observed in the spectra. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

(16) Soler, M.; Chandra, S. K.; Ruiz, D.; Davidson, E. R.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Chem. Commun.* **2000**, 2417.

(17) ESI mass spectra were recorded on a Micromass Quattro LC instrument using nitrogen as drying and nebulizing gas.

4. M. Clemente-León, E. Coronado, A. Forment-Aliaga,

F. M. Romero

“Organized assemblies of magnetic clusters”

*Comptes Rendus CHIMIE*, **2003**, *6*, 683-688







Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Chimie 6 (2003) 683–688



Preliminary Communication/Communication

## Organized assemblies of magnetic clusters

Miguel Clemente-León, Eugenio Coronado \*, Alicia Forment-Aliaga,  
Francisco M. Romero

*Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain*

Received 23 January 2003; accepted 13 June 2003

### Abstract

In this work we have explored the possibilities to create layered organizations of the  $Mn_{12}$  single-molecule magnets using the Langmuir–Blodgett technique or attaching these clusters onto a metal surface by preparing self-assembled monolayers (SAMs). In the first part we discuss the use of the Langmuir–Blodgett (LB) technique in order to obtain organized magnetic films formed by monolayers of these clusters. Two strategies have been used with this aim. The first one consists of mixing  $Mn_{12}$  acetate or benzoate derivatives with an amphiphile, while the second procedure is based on the use of  $Mn_{12}$  derivatives specifically designed to form LB films. An alternative method is that of preparing self-assembled monolayers (SAMs). Some preliminary results obtained with this method are reported in the second part of the work. **To cite this article:** *M. Clemente-León et al., C. R. Chimie 6 (2003).*

© 2003 Académie des Sciences. Published by Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. All rights reserved.

### Résumé

Nous explorons dans ce travail les possibilités de fabrication de couches organisées d'aimants monomoléculaires du type  $Mn_{12}$  à l'aide de la technique de Langmuir–Blodgett (LB) ou par greffage de ces clusters sur une surface métallique (*self-assembled monolayers*, SAMs). La première partie de cet article aborde l'utilisation de la technique LB pour l'obtention de films magnétiques auto-organisés formés de monocouches de clusters. Deux stratégies de synthèse ont été utilisées à cette fin : (i) le mélange de dérivés du type  $Mn_{12}$  acetate or benzoate avec des molécules amphiphiles ; (ii) l'obtention d'un cluster  $Mn_{12}$  conçu spécifiquement pour former des films LB. Une méthode alternative consiste en la préparation de SAMs. Quelques résultats préliminaires obtenus par cette méthode sont décrits dans la deuxième partie de ce travail. **Pour citer cet article :** *M. Clemente-León et al., C. R. Chimie 6 (2003).*

© 2003 Académie des Sciences. Published by Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. All rights reserved.

**Keywords:** molecular magnetism; molecular materials;  $Mn_{12}$  clusters; magnetic films; Langmuir–Blodgett; self-assembled monolayers

**Mots clés :** magnétisme moléculaire ; matériaux moléculaires ; clusters de  $Mn_{12}$  ; films magnétiques ; Langmuir–Blodgett ; monocouches auto-assemblées

\* Corresponding author.

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

## 1. Introduction

Magnetic clusters are a class of functional molecules of current interest in molecular magnetism and in other related areas such as molecular electronics. The main reason for this interest is due to the capability of these systems to act as single molecule magnets exhibiting at low temperature magnetic bistability [1]. This feature opens the possibility to use these nanomagnets in molecular electronics as a means to create high-memory magnetic components. In order to reach this goal, organized assemblies of these molecules into one-, two- and three-dimensional arrangements need to be obtained. Here we show two possible ways to organize magnetic molecular clusters into two dimensions. In the first part, we discuss the use of the Langmuir–Blodgett (LB) technique in order to obtain organized magnetic films formed by monolayers of these clusters. Although the LB technique is a very attractive molecular assembling method, this technique suffers from certain inherent limitations that prevent its generalized use or its extension to large-scale applications. Development of other methods is therefore necessary. In this context, an alternative method is that of preparing self-assembled monolayers (SAMs). Some preliminary results obtained using this method are reported in the second part of the work.

## 2. Langmuir–Blodgett films

The Langmuir–Blodgett technique has recently been used to organize polyoxometalate clusters [2]. Extension of this technique to  $Mn_{12}$  appears very desirable to explore the fabrication of organized films of the aforementioned single-molecule magnets. Two strategies have been used with this aim. The first one consists of mixing  $Mn_{12}$  acetate ( $Mn_{12}Ac$ ) or benzoate ( $Mn_{12}Bz$ ) derivatives with a lipid molecule, while the second procedure is based on the use of  $Mn_{12}$  derivatives specifically designed to form LB films.

Using the first procedure, we have shown that an homogeneous Langmuir monolayer is obtained from mixtures of  $Mn_{12}Ac/BA$  or  $Mn_{12}Bz/BA$ , where  $BA$  = behenic acid ( $CH_3(CH_2)_{20}COOH$ ) [3]. On the contrary, when behenic alcohol is used as matrix, the Langmuir monolayer is not formed. Instead, crystallites of  $Mn_{12}$  are observed at the water–gas interface. One possible explanation of the different behaviour of

behenic alcohol and behenic acid is the effect of the polar heads of these amphiphilic molecules to stabilize the  $Mn_{12}$  cluster. Whereas the carboxylic function of behenic acid can interact strongly or even substitute the acetate or benzoate groups of the  $Mn_{12}$  clusters, the alcohol groups interact weakly. Probably the partial substitution of the acetate and benzoate groups by behenate stabilizes the  $Mn_{12}$  clusters at the water–gas interface and allows the formation of a well-defined monolayer.

The Langmuir films so formed are perfectly stable versus time if the ratio lipid:cluster is high enough (typically higher or equal to 5). Transfer of the monolayer onto a solid hydrophobic substrate is easily achieved at a surface pressure of  $30 \text{ mN m}^{-1}$ . A Y-type LB film is then obtained with a transfer ratio close to 0.90–0.95. The structures of these films, investigated through X-ray diffraction and IR measurements, show that lamellar structures with the clusters organized in well-defined monolayers are obtained (Fig. 1). As expected, these LB films show magnetic hysteresis at low temperatures with coercive fields of ca. 0.1 T (benzoate derivative) or 0.06 T (acetate derivative), which vanish as the temperature is increased to 5 K. We also observe that in the benzoate derivative the shape of the loop depends on the orientation of the film with respect to the applied magnetic field  $H$ . Thus, when  $H$  is parallel to the plane of the magnetic monolayer, the loop is softer than when  $H$  is perpendicular (Fig. 2). Such an anisotropy indicates a preferential orientation of these anisotropic clusters within the layers. This effect is not observed for the acetate film that seems to be less oriented within the layer.

The second procedure is based on the use of stearate  $Mn_{12}$  derivatives. The synthesis of alkyl chain derivatives of inorganic complexes is one of the most common strategies used to form Langmuir films. We have

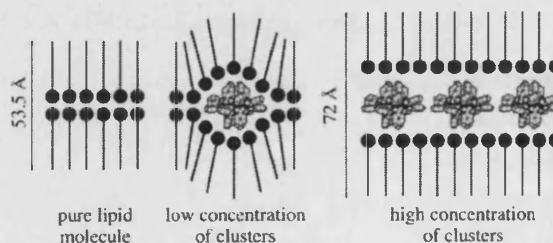


Fig. 1. Schemes of the Y-type Langmuir–Blodgett films formed when the lipid ratio is varied.

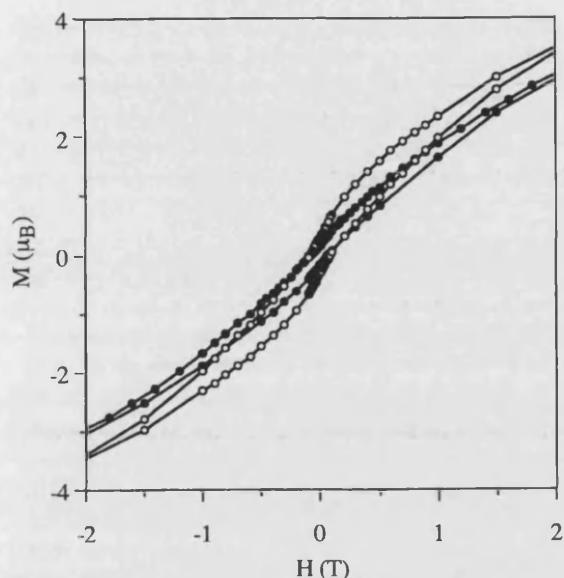


Fig. 2. Hysteresis loops at 2 K of the Langmuir–Blodgett film prepared with the  $Mn_{12}Bz$  cluster and behenic acid with a cluster/lipid ratio of 1:10. Magnetic field perpendicular (filled circles) or parallel (empty circles) to the film layer.

used such a procedure to avoid the use of an organic matrix. The ligand we have chosen is the stearate ligand ( $CH_3(CH_2)_{16}COO^-$ ) because it presents a carboxylic group to coordinate the  $Mn_{12}$  cluster and an organic chain long enough to form a Langmuir film at the water–gas interface. We have synthesized a derivative of formula  $[Mn_{12}O_{12}(O_2C(CH_2)_{16}CH_3)_{16}(H_2O)_4]$  as deduced from chemical analysis. Magnetic measurements of this brown powder show a magnetic behaviour characteristic of  $Mn_{12}$  clusters. It presents a hysteresis loop of magnetization with a coercive field of 1.15 T at 2 K (Fig. 3) and out-of-phase peaks in the AC susceptibility data between 2 and 10 K that shift towards higher temperatures at higher frequencies (Fig. 4). When a  $CHCl_3$  solution of this cluster is spread on pure water, the compression isotherm shows values of the area per molecule much smaller than the values we should expect for this cluster. This behaviour suggests the formation of multilayers rather than a monolayer. Brewster angle microscopy images confirm this hypothesis. Still, the reflectivity observed is too high for a monolayer. It should correspond to multilayers of the cluster that self-organize at the water–gas interface. In a second step, these multilayers have been transferred onto a solid substrate. X-ray

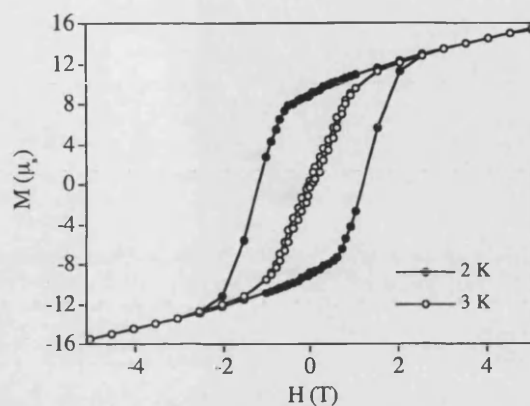


Fig. 3. Hysteresis loops of magnetization of the compound  $[Mn_{12}O_{12}(O_2C(CH_2)_{16}CH_3)_{16}(H_2O)_4]$  at different temperatures.

measurements show that the periodicity of these films corresponds to the periodicity of stearic acid. This indicates that the cluster decomposes partially, liberating stearate molecules after spreading at the water–gas interface. These stearate molecules constitute the periodic part observed by X-ray diffraction. The  $Mn_{12}$  cluster is present within the film, as it is shown by the intense brown colour of the film, but it is not well organized. Magnetic measurements of these films show a marked hysteresis loop of magnetization with a coercive field of 6000 G at 2 K (Fig. 5).

In order to stabilize the stearate  $Mn_{12}$  cluster at the water–gas surface, this cluster has been mixed with stearic acid in 1:5 and 1:10 cluster/lipid ratio and spread on pure water. The areas per molecule are much

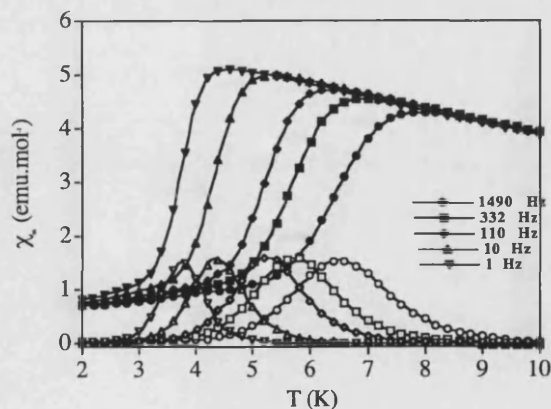


Fig. 4. AC susceptibility vs.  $T$  plot of the compound  $[Mn_{12}O_{12}(O_2C(CH_2)_{16}CH_3)_{16}(H_2O)_4]$  at different frequencies. Full and empty symbols correspond, respectively, to the in-phase and out-of-phase components of the AC magnetic susceptibility.

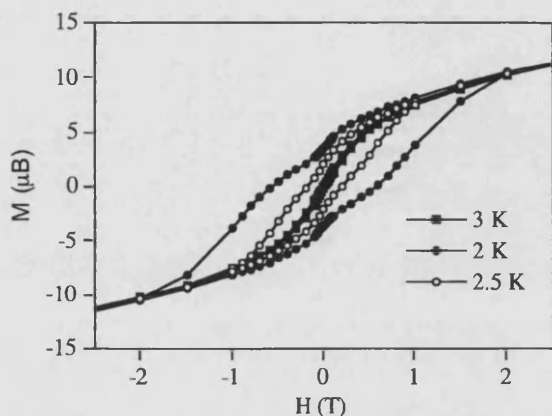


Fig. 5. Hysteresis loops of magnetization of the LB film of the compound  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  at different temperatures.

bigger than for the pure cluster and indicate the formation of a monolayer. Then, LB films of this mixture have been transferred onto a solid substrate. These films are magnetic and show a hysteresis loop with a coercive field of 1600 G at 2 K.

The behaviour of this cluster may serve to better understand the behaviour of the mixtures of the acetate and benzoate derivatives with behenic acid at the water–gas interface. From IR measurements, we have seen that there is partial substitution of the acetate and benzoate groups by the behenate molecules co-spread on the water–gas interface. This substitution cannot be complete, because in that case we should observe the formation of multilayers, as in the stearate derivative. Thus, it seems that the stabilization of the  $\text{Mn}_{12}$  clusters on the water–gas interface is due to a partial substitution of acetate or benzoate ligands by the lipid carboxylate.

### 3. Self-assembled monolayers

In 1946 Zisman prepared a monolayer by adsorption of an alkylamine molecule on a solid support of platinum [4]. The driving force of this spontaneous process is the strong interaction of the amino group of the adsorbate with the substrate (the metallic surface). This technique has been extensively used to create highly ordered self-assembled monolayers. There are several types of SAMs, e.g. alkyltrichlorosilanes on glass [5], fatty acids on metal oxide surfaces [6] and sulphur-containing adsorbates (thiols, disulfides and

sulphides) on gold [7]. The latter class of monolayers has widely been studied during the past 20 years. In general, they are stable due to the strong sulphur–gold bond, so they have found some useful applications [8]. Furthermore one can form these SAMs either by direct attachment of a thiolated molecule on the gold surface [9], or by secondary self-assembly of a molecular monolayer onto a thiolated SAM, which is directly attached to the gold surface (Fig. 6) [10]. In this last case, the two monolayers have opposite charges, so the driving force of this process is purely electrostatic.

In order to build SAMs from  $\text{Mn}_{12}$  magnetic clusters, both approaches have been used. In a first step, we tried to functionalise  $\text{Mn}_{12}$  with a carboxylic acid containing thiol groups. Thiocetic acid (1,2-dithiolane-3-pentanoic acid, **1**, see Fig. 7) was used as the cyclic disulfide functionality of this acid affords two anchoring points to the gold surface per chemisorbed molecule, a fact that has shown to produce more stable SAMs [11]. However, the magnetic cluster seemed to be unstable in the presence of this acid and decomposed when organic solutions containing  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$  and thiocetic acid as reactants were stored for a few days for crystallisation. Still if this mixture is immediately evaporated to dryness, a magnetic film, which is insoluble in all common sol-

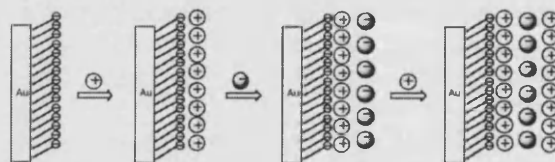


Fig. 6. Schematic illustration of the deposition of multilayers on a gold surface by electrostatic interactions.

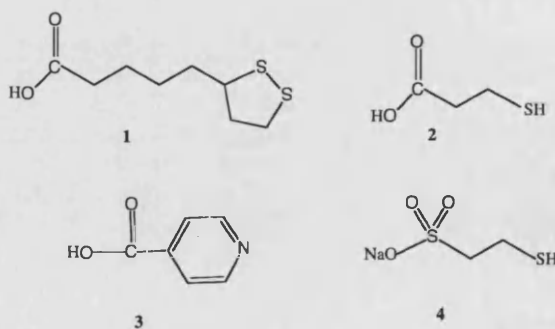


Fig. 7. 1,2-dithiolane-3-pentanoic acid, (thiocetic acid) (**1**), 3-mercaptopropionic acid (**2**), Isonicotinic acid (**3**), sodium 2-mercaptoethanesulfonate (**4**).

vents, was obtained (Fig. 8). In view of the magnetic properties, this film contains  $Mn_{12}$  clusters. Thus, an out-of-phase frequency-dependence magnetic susceptibility signal was observed in the 3–9-K range (Fig. 9). Interestingly, a magnetic hysteresis with a large coercive field of ca. 1 T was observed at 2 K (Fig. 10). We also tested other carboxylic acids that have shown some ability to be bound to gold surfaces such as 3-mercaptopropionic acid, **2** and isonicotinic acid, **3** (Fig. 7). These attempts were unsuccessful.

In the second approach the possibility to deposit a monolayer of a cationic derivative of  $Mn_{12}$  on an anion-coated gold surface was explored. The cationic cluster employed in this study was  $(Mn_{12}O_{12}(OOCCH_2CH_2N^+(tBu)_3)_{16}(H_2O)_4)(PF_6)_{16}$  ( $Mn_{12}Z$ ), which has a  $16^+$  charge [12]. Preliminary studies were performed on gold beads prepared by annealing the tip of a gold wire in a gas-oxygen flame. SAMs of thioctic acid, **1**, and sodium 2-mercaptoethanesulfonate, **4** [10b, 13], (Fig. 7) were prepared by immersing glass-sealed gold beads electrodes for 24 h in an ETOH solution of **1** and **4** (1 mM and 10 mM respectively). Deprotonation of the thioctic acid monolayers was obtained by immersing these covered gold electrodes in a pH 8 borate buffer aqueous solution [14].

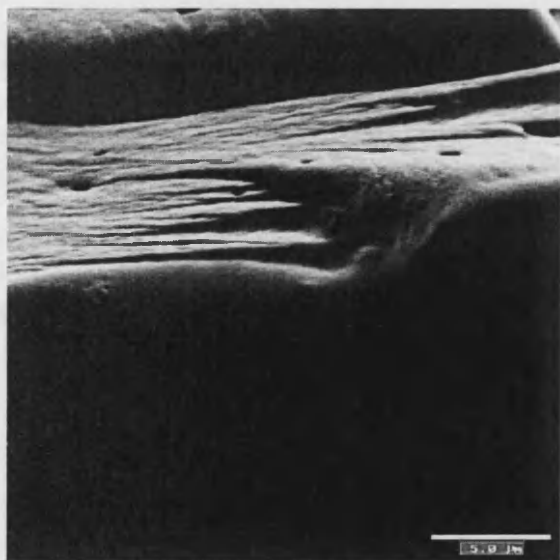


Fig. 8. Scanning electron microscopy image of the  $Mn_{12}$  film covered with gold and palladium (voltage = 3 kV). The picture shows the border of the homogeneous film.

In order to adsorb the cationic  $Mn_{12}Z$  derivative, these electrodes were then soaked in an organic solution containing variable concentrations of  $Mn_{12}Z$  and a little amount of criptand in order to remove the alkaline cation easily. The procedure to study the formation of the second monolayer involves cyclic voltammetric experiments. However, in the present case, this method has shown to be insensitive to the formation of the SMM monolayer, due to the poor cyclic voltammetric response of  $Mn_{12}Z$ . So, we should per-

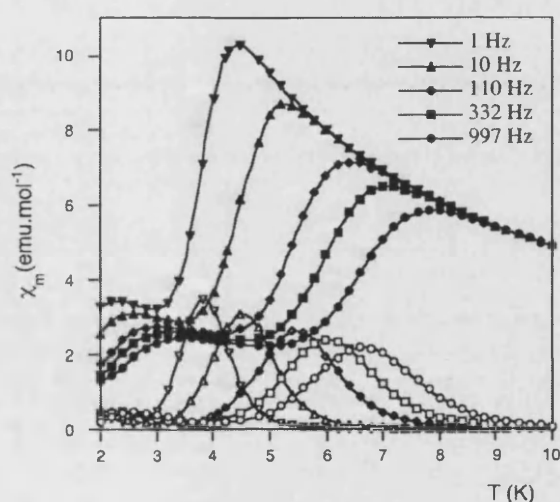


Fig. 9. AC susceptibility versus  $T$  plot of the  $Mn_{12}$  film at various frequencies. Full and empty symbols correspond, respectively, to the in-phase and out-of-phase components of the AC magnetic susceptibility. The temperatures of the maxima of the out-of-phase susceptibility peaks were fitted to the Arrhenius equation to obtain an energy barrier,  $U_{eff} = 63$  K, for the relaxation of the magnetization.

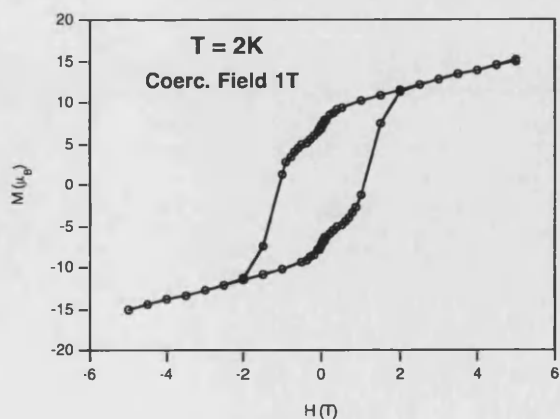


Fig. 10. Magnetization hysteresis loop for the  $Mn_{12}$  film at 2 K.

form other measurements such as AFM to conclude. This work is in progress.

#### 4. Conclusions

In this work, we have explored the possibilities to create layered organizations of inorganic magnetic clusters using the Langmuir–Blodgett technique or attaching the clusters on a metal surface. At present chemists are obtaining functional molecules that are being studied both in solution and in the solid state. More and more, there is a need to control the organization of these molecules in one-, two-, or three-dimensions in view of their potential applications. This step is just at the beginning. The two techniques reported in the present work are expected to play a very relevant role in this context in the near future.

#### Acknowledgements

This work has been supported by the European Union (network MOLNANOMAG), by the Spanish Ministry of Science and Technology (Grant MAT2001-3507) and by the Generalidad Valenciana (Grant GV01-312). M. C.-L and F. M. R. thank the Spanish Ministry of Science and Technology for a RyC contract. A. F.-A thanks the ‘Universidad de Valencia’ for a pre-doctoral fellowship.

#### References

- [1] (a) D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science* 265 (1994) 1054; (b) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak, *Nature* 365 (1993) 141; (c) H. J. Eppley, H. L. Tsai, N. de Vries, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 301; (d) J.R. Friedman, M.P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 3830; (e) L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* 383 (1996) 145; (f) B. Schwarzschild, *Phys. Today* (1997) 17.
- [2] (a) M. Clemente-León, B. Agricole, C. Mingotaud, C. J. Gómez-García, E. Coronado, P. Delhaés, *Langmuir* 13 (1997) 2340; (b) M. Clemente-León, C. Mingotaud, B. Agricole, C. J. Gómez-García, E. Coronado, P. Delhaés, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 1114; (c) M. Clemente-León, C. Mingotaud, C. J. Gómez-García, E. Coronado, P. Delhaés, *Thin Solid Films* 327–9 (1998) 439; (d) M. Clemente-León, E. Coronado, P. Delhaés, C. J. Gómez-García, C. Mingotaud, *Adv. Mater.* 13 (2001) 574.
- [3] M. Clemente-León, H. Soyer, E. Coronado, C. Mingotaud, C. J. Gómez-García, P. Delhaés, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 37 (1998) 2842.
- [4] (a) W. C. Bigelow, D. L. Pickett, W. A. Zisman, *J. Colloid Interface Sci.* 1 (1946) 513; (b) W. A. Zisman, *Adv. Chem. Ser.* 43 (1964) 1.
- [5] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 92.
- [6] D.L. Allara, R. G. Nuzzo, *Langmuir* 1 (1985) 45.
- [7] R.G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4481.
- [8] (a) J. Madoz, B.A. Kuznetsov, F.J. Medrano, J.L. Garcia, V.M. Fernandez, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 1043; (b) B. Colonna, L. Echegoyen, *Chem. Commun.* (2001) 1104; (c) K. Bandyopadhyay, L. Shu, H. Liu, L. Echegoyen, *Langmuir* 16 (2000) 2706; (d) P. D. Beer, J. D. Davis, D. A. Drillsma-Milgrom, F. Szemes, *Chem. Commun.* (2002) 1716.
- [9] (a) H. Liu, S. Liu, L. Echegoyen, *Chem. Commun.* (1999) 1493; (b) M. Fibbioli, K. Bandyopadhyay, S. Liu, L. Echegoyen, O. Enger, F. Diederich, P. Bühlmann, E. Pretsch, *Chem. Commun.* (2000) 339.
- [10] (a) L. Cheng, L. Niu, J. Gong, S. Dong, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1465; (b) T. Hatano, A. Ikeda, T. Akiyama, S. Yamada, M. Sano, Y. Kanekiyo, S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (2000) 909; (c) F. Arias, L. A. Godfnez, S. R. Wilson, A. E. Kaifer, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 6086.
- [11] A. Brajter-Toth, Q. Cheng, *Anal. Chem.* 64 (1992) 1998.
- [12] E. Coronado, M. Feliz, A. Forment-Aliaga, C.J. Gómez-García, R. Llusar, F.M. Romero, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 6084.
- [13] J.J. Calvente, Z. Kovakova, M.D. Sánchez, R. Andreu, W.R. Fawcett, *Langmuir* 12 (1996) 5696.
- [14] Y. Wang, A.E. Kaifer, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 9922.

5. M. Clemente-León, E. Coronado, A. Forment-Aliaga,  
J. M. Martínez-Agudo, P. Amorós  
“Mn<sub>12</sub> single molecule magnets incorporated into  
mesoporous MCM-41 silica”  
*Polyhedron*, **2003**, 22, 2395-2400







PERGAMON

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Polyhedron 22 (2003) 2395–2400



POLYHEDRON

[www.elsevier.com/locate/poly](http://www.elsevier.com/locate/poly)

# Mn<sub>12</sub> single-molecule magnets incorporated into mesoporous MCM-41 silica

M. Clemente-León<sup>a</sup>, E. Coronado<sup>a,\*</sup>, A. Forment-Aliaga<sup>a</sup>, J.M. Martínez-Agudo<sup>a</sup>, P. Amorós<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, Doctor Moliner, 50 E-46100 Burjassot, Spain

<sup>b</sup> Instituto de Ciencia de Materiales, Universidad de Valencia, E-46071 Valencia, Spain

Received 10 October 2002; accepted 28 December 2002

## Abstract

The incorporation of four Mn<sub>12</sub> derivatives, namely [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (R = CH<sub>3</sub> (1), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (2), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (3), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (4)), into the hexagonal channels of the MCM-41 mesoporous silica have been studied. Only the smallest clusters 1 and 2 that are those with compatible size with the pores of MCM-41 could be incorporated into the mesoporous silica. Powder X-ray diffraction (XRD) analysis and N<sub>2</sub> adsorption–desorption isotherm experiments show that the well-ordered hexagonal structure of MCM-41 is preserved and that the Mn<sub>12</sub> clusters are inside the pores. The magnetic properties of the MCM-41/1 nanocomposite material indicate that the structure of the cluster is maintained after incorporation into the MCM-41 walls, but some differences appear that may be attributed to partial substitution of carboxylate groups of 1 by silanol groups of the wall surface. In contrast with the pristine Mn<sub>12</sub> derivatives calcination of the composite samples gives rise to materials with similar properties to those observed before calcination.

© 2003 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Host–guest systems; MCM-41; Mesoporous materials; Single-molecule magnets; Magnetic properties; Mn clusters

## 1. Introduction

In 1992 Kresge et al. reported the synthesis of mesoporous silica MCM-41 that possesses ordered channels arranged in a hexagonal lattice with uniform pore sizes ranging from 20 to 100 Å in diameter [1,2]. This discovery allowed to incorporate large molecules into the cavities of these mesoporous materials. Semiconductor clusters, organic molecules and even molecular wires have been hosted by the mesoporous matrix wherein the structural confinement induced by the inorganic framework allows tailoring of the optical, electronic and magnetic properties of the nanocomposite [3].

The mixed-valence manganese clusters [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(carboxylato)<sub>16</sub>] (carboxylato = acetate, benzoate, ...), referred to as Mn<sub>12</sub> are motivating a current excitement

in molecular magnetism as they can act below 4 K as single-molecule nanomagnets [4,5]. Thus, at 2 K they show large magnetic hysteresis comparable to that observed in hard magnets opening the way to store information at the molecular level. On the other hand, these nanomagnets provide unique examples to observe the quantum tunneling of an electron spin through a potential barrier from one orientation to another [6–8].

In this paper, MCM-41 matrices have been used to host the Mn<sub>12</sub> molecular nanomagnets in order to obtain ordered arrays of these magnetic clusters within the hexagonal channels of this mesoporous silica. The magnetic properties and thermal stability of these clusters inside the MCM-41 channels are investigated.

Recently, the acetate and benzoate derivatives of Mn<sub>12</sub> have been incorporated within another mesoporous silica of the SBA-15 type [9]. This mesoporous silica is obtained by using nonionic amphiphilic triblock copolymers as organic structure-directed agent instead of the cationic alkyltrimethylammonium surfactants used for MCM-41. With this method it has been

\* Corresponding author. Fax: +34-96-386-4859.

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

possible to prepare well-ordered hexagonal mesoporous silica with a tunable pore size (up to 300 Å) much larger than that presented for MCM-41 [10,11]. The incorporation of Mn<sub>12</sub> clusters into the smaller pore MCM-41 mesoporous silica reported by us presents a different behavior that will be discussed.

## 2. Experimental

### 2.1. Synthesis

The four Mn<sub>12</sub> derivatives used in this work were synthesized following the methods described in literature for [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (R = CH<sub>3</sub> (1) [12], CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (2) [13], C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (3) [14], C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (4) [15]). The MCM-41 synthesis followed the method described by Kloetstra et al. with small modifications [16]. MCM-41 modified with chlorotrimethylsilane was obtained by a method described in literature [17]. The clusters were incorporated into the calcined MCM-41 by adding 100 mg of the calcined mesoporous silica to a concentrated solution of the cluster (20 mg of 1, 2 or 4 dissolved in 10 ml of CH<sub>3</sub>CN or 20 mg of 3 dissolved in 4 ml of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and refluxing the mixture for 2 h. The powder was filtered and the process was repeated another time. The powder was collected by filtration and washed thoroughly with the reaction solvent.

### 2.2. Analysis and measurements

Gravimetric analysis was performed on a Mettler Toledo TGA/SDTA/851° thermal analyzer. The samples were heated in flowing air at a rate of 5 °C min<sup>-1</sup>. Mn analysis was performed with an atomic absorption spectrophotometer UNICAM 939 equipped with a Mn lamp. Powder XRD patterns were recorded at room temperature on a Siemens D500 diffractometer equipped with a Cu Kα source. N<sub>2</sub> adsorption–desorption isotherms were collected on a Micromeritics 2010 Gas adsorption Analyzer after the samples were evacuated at 373 K and 10<sup>-6</sup> Torr for 10 h. Magnetic measurements were made on a Quantum Design MPMS-XL-5 susceptometer equipped with a SQUID detector from 2 to 300 K.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Synthesis

The incorporation of Mn<sub>12</sub> clusters into MCM-41 was carried out by refluxing a mixture formed by the mesoporous silica and a concentrated solution of the cluster. The reaction was carried out also at room temperature. The materials obtained by this last method

present similar XRD patterns and magnetic properties but the Mn content calculated from atomic absorption spectroscopy is smaller. In order to incorporate the maximum amount of Mn<sub>12</sub> we used the refluxing method. Four Mn<sub>12</sub> derivatives were used, namely [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (R = CH<sub>3</sub> (1) [12], CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (2) [13], C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (3) [14], C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (4) [15]). Acetonitrile was used as solvent for 1, 2 and 4 and dichloromethane for 3. The treatment of MCM-41 powders with concentrated solutions of Mn<sub>12</sub> seems to be effective only for 1 and 2. In these two cases a powder with an intense brown color was obtained while for 3 and 4 the MCM-41 powder acquired a very pale brown color. These results were confirmed by atomic absorption Mn analysis. The samples obtained after treatment with 1 and 2 showed, respectively, a Mn content of 7 and 3.5% in weight, while the Mn content for the samples treated with the two benzoate derivatives is much lower (1.2% for 3 and 0.4% for 4). The calculated pore diameter of the calcined MCM-41 used to incorporate the Mn<sub>12</sub> clusters was 25.8 Å (see below). The fact that the clusters with larger radius such as 3 or 4 cannot be incorporated within the mesoporous silica indicates that the clusters 1 and 2 are located inside the channels of the mesoporous silica and not adsorbed into the grain boundaries. Indeed, we see that the Mn content diminishes at increasing cluster radius. In order to prove this hypothesis we modified the MCM-41 surface with a silylation agent such as chlorotrimethylsilane (TMS) [17]. The effect of silylation was to narrow the pore radius in 4.5 Å [2]. Due to the decrease in the pore diameter (25.8–16.8 Å), the channels of the MCM-41 were not sufficiently large to allow neither 1, that is the smallest Mn<sub>12</sub> derivative (maximum 17 Å), nor the other Mn<sub>12</sub> derivatives to be incorporated into the modified MCM-41. This was confirmed by the experimental results that showed that none of the four Mn<sub>12</sub> derivatives used in this study can be immobilized in the modified MCM-41. The incorporation of 1 and 2 in a mesoporous silica of such small pore diameter contrasts with the results obtained by Coradin et al. [9]. These authors found that 1 could not be incorporated inside a SBA-15 mesoporous silica with a similar pore diameter (25 Å).

### 3.2. Thermogravimetric analysis

The thermal decomposition of 1 inside the channels of MCM-41 has been studied by thermogravimetric analysis (TGA). The TGA of the MCM-41/1 nanocomposite material in a stream of air differs significantly from that for the unmodified MCM-41. The weight loss in the temperature range from 298 to 513 K is substantially larger than that of the pure MCM-41. Whereas a weight loss of 13% is found for the MCM-41/1 nanocomposite material, pure MCM-41 presents a weight loss of 4% working in the same conditions. Above 513 K a constant

weight is achieved. At this temperature the decomposition of the carboxylate ligands is complete as confirmed by elemental chemical analysis that indicates the lack of C. Under the same experimental conditions the thermal decomposition of **1** shows a total weight loss of 53% occurring in three steps. This weight loss corresponds to the complete removal of the acetate ligands and the water molecules. Thus, the XRD pattern of the product obtained after calcination of **1** presents the characteristic peaks of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , a  $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$  mixed spinel. Interestingly, the XRD pattern of the calcined MCM-41/I does not show those peaks (see below). The MCM-41/I sample loses the organic ligands in the same temperature range but the process is much more gradual. Since we can deduce a 20% of **1** inside the MCM-41 from Mn analysis, we should expect a weight loss of 10.6%. This value is consistent with the experimental data from TGA.

### 3.3. Structural characterization

The MCM-41/I composite, together with the starting pure MCM-41 mesoporous silica and the MCM-41/I material calcined at 673 K, are characterized by XRD. The absence of diffraction peaks at  $2\theta > 7^\circ$  allows to exclude segregation of  $\text{Mn}_{12}$  clusters or Mn-oxide after impregnation and calcination, respectively. Moreover, this fact suggests that good cluster dispersion along the pore walls has been achieved. Fig. 1 presents a comparison of the low angle scattering regime ( $2\theta < 10^\circ$ ) that shows the preservation of the ordered hexagonal array of MCM-41 after  $\text{Mn}_{12}$ -functionalization as well as after calcination. Thus, all materials display XRD patterns with one strong diffraction peak in the low angle region, which usually is associated to the (1 0 0) reflection of the hexagonal cell. Apart from this

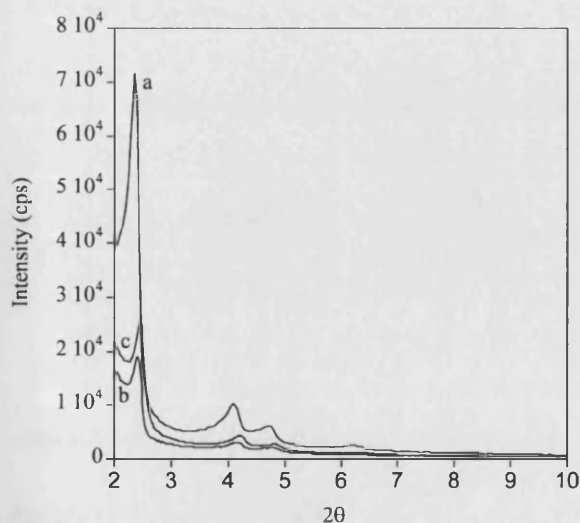


Fig. 1. XRD patterns of (a) MCM-41; (b) MCM-41/I and (c) MCM-41/I calcined at 400 °C.

intense peak, we can observe three other resolved weak reflections, that can be indexed to the (1 1 0), (2 0 0) and (2 1 0) reflections of the typical hexagonal cell. Their observation constitutes a clear probe of the existence of highly ordered hexagonal pore systems. Not only the symmetry is preserved, but also the  $a_0$  parameter remains practically unchanged ( $\approx 4.14$  nm). The only difference between the three patterns affects the peak intensities. Thus, the peaks in the XRD pattern of the MCM-41/I material are strongly reduced in intensity ( $\approx 70\%$ ) when compared to the starting MCM-41. This loss in intensity does not imply a decrease in the long-range order or a partial collapse of the pore system. It is due to the fact that the insertion of scattering material ( $\text{Mn}_{12}$  clusters) into the pores leads to an increased phase cancellation between scattering from the walls and the pore regions. This behavior has also been observed in other systems [18] and explained by theoretical models [19].

Mesoporosity of all samples is further illustrated by the  $\text{N}_2$  adsorption–desorption isotherms and the pore size distributions (Fig. 2). All samples show typical Type IV curves with one well-defined step at intermediate partial pressures ( $0.2 < P/P_0 < 0.5$ ), which is related to the capillary condensation of  $\text{N}_2$  inside the mesopores. The absence of hysteresis loops as well as their sharp curvature, confirm the existence of unimodal pore size distribution. In the case of the MCM-41/I the amount of physisorbed nitrogen decreases accompanied with a shift of the inflection point of the step to a smaller value of relative pressure. Both effects can be attributed to the inclusion of  $\text{Mn}_{12}$  clusters into the mesopores. The first effect is due to a smaller specific surface area (BET surface area decreases from 1087.7 to 729.7  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  after impregnation) and the second one is due to a significant reduction of the effective pore size (from 2.58 to  $\approx 2.22$  nm). Note that the incorporation of manganese itself leads to a decrease in the BET area. After impregnation, a significant broadening and asymmetry of the BJH pore size distribution occurs. These results clearly indicate coating of the pore walls and even partial filling. Finally, after calcination, the sharp isotherm

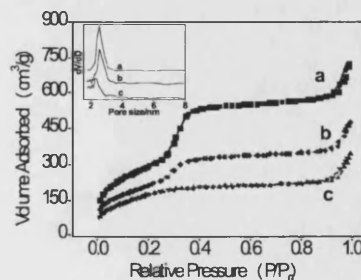


Fig. 2.  $\text{N}_2$  adsorption–desorption isotherms (at the same scale and shifted for clarity) of (a) MCM-41; (b) MCM-41/I calcined at 400 °C and (c) MCM-41/I. The inset shows the pore size distributions.

curvature characteristic of the MCM-41 materials is recovered. The pore volume and pore size increase as consequence of the removal of the acetate ligands (see Table 1).

### 3.4. Magnetic properties

Fig. 3(a) shows the out-of-phase ac-susceptibility of MCM-41/1 as a function of temperature. A clear peak is observed around 3 K which is shifted towards higher temperatures at increasing frequencies. The temperature of this peak is slightly smaller than that found for pure 1 [20]. This behavior is one of the main features of the single-molecule magnets. Analysis of the frequency dependence of the maximum of these peaks allows to calculate the anisotropy barrier and the relaxation time of the cluster ( $U_{\text{eff}} = 64.7$  K and  $\tau_0 = 1.39 \times 10^{-10}$  s). The values obtained are close to those of the parent crystalline compound 1. The magnetization data vs. the applied magnetic field performed at 2 K (see Fig. 3(b)) show a hysteresis loop with coercive field of approximately 500 Oe. The coercive field at 2 K is strongly reduced by an order of magnitude when comparing to samples of 1. This is surely related to the different spin dynamics of the  $\text{Mn}_{12}$  cluster in these two media, as it is submitted to different environments and packings. The magnetic susceptibility measurements of the MCM-41/1 sample differ from the behavior observed on microcrystalline samples. Thus, whereas the microcrystalline samples show upon cooling down an increase in  $\chi_m T$  with a maximum at 10–20 K followed by a decrease, the MCM-41/1 sample exhibits a gradual decrease of  $\chi_m T$  from 300 to 20 K and a sharp decrease below 20 K (see Fig. 4). The  $\chi_m T$  value per Mn was calculated by taking into account the results of Mn analysis. These values are close at high temperatures to the values obtained for pure samples of 1. A possible explanation for the differences observed is the possible partial substitution of acetate and water ligands of 1 by silanol groups from the walls of the MCM-41 channels.

Magnetic properties of calcined MCM-41/1 do not show great changes with respect to the non-calcined one. The out-of-phase ac-susceptibility peaks appear at very

Table 1  
Summary of the data obtained from  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms

	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	BJH pore size (nm) <sup>a</sup>	Volume ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
MCM-41	1087.7	2.58	1.17
MCM-41/1	729.7	2.22	0.51
Calcined MCM-41/1	728.1	2.53	0.8

<sup>a</sup> Pore diameters calculated by using the BJH model on the adsorption branch of the isotherms.

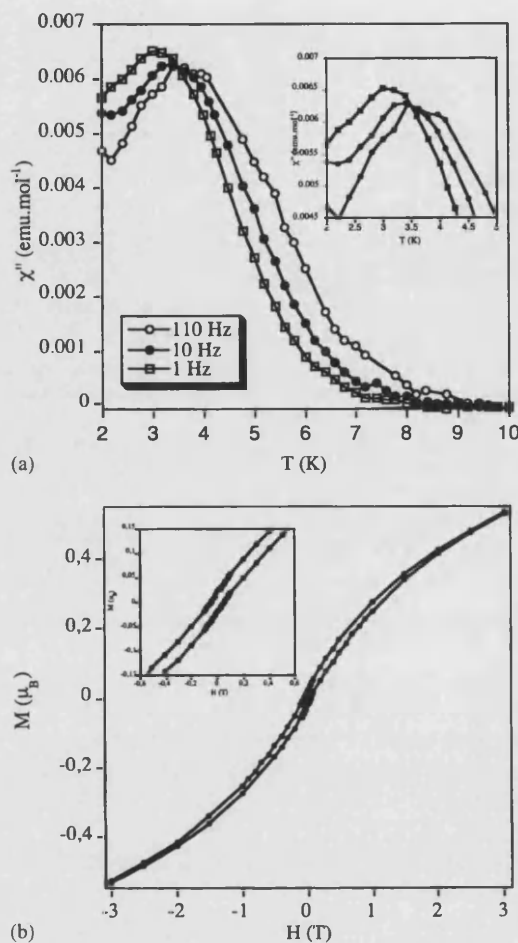


Fig. 3.  $T$ -dependence of the out-of-phase ac-susceptibility (a) and hysteresis loop of magnetization (b) of MCM-41/1 calculated per Mn atom.

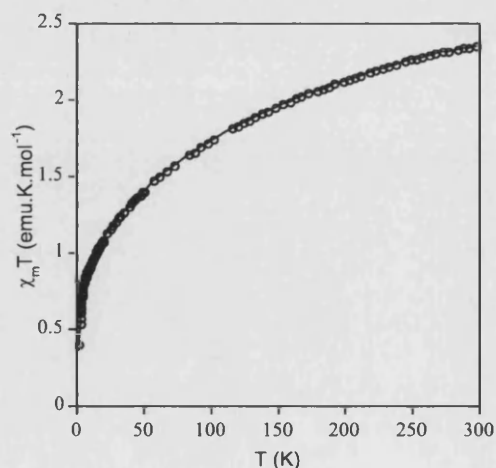


Fig. 4.  $T$ -dependence of  $\chi_m T$  of MCM-41/1 calculated per Mn atom.

similar temperatures but they are broader in the calcined sample (Fig. 5(a)). It presents a hysteresis loop of magnetization with a coercive field of 800 Oe that is

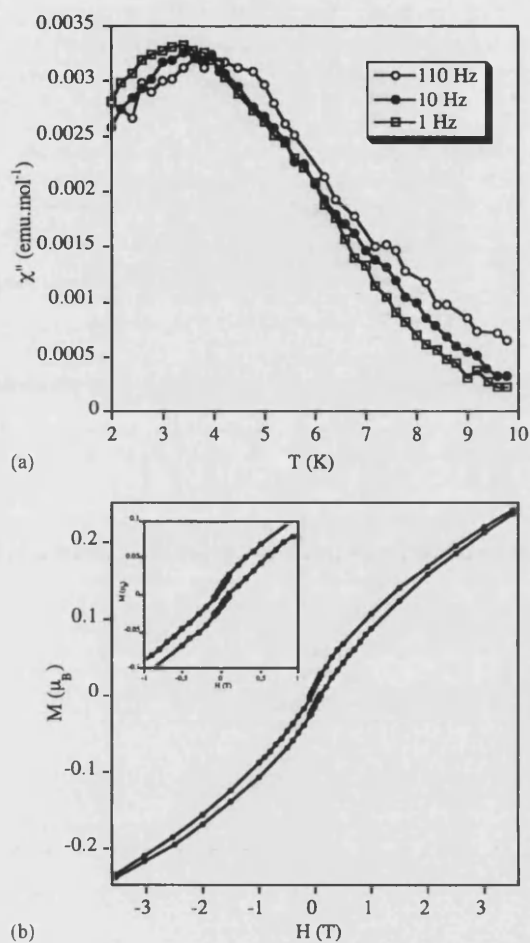


Fig. 5.  $T$ -dependence of the out-of-phase ac-susceptibility (a) and hysteresis loop of magnetization (b) of MCM-41/I calcined at 400 °C calculated per Mn atom.

slightly larger than that of the non-calcined samples (Fig. 5(b)). The plot of  $\chi_m T$  vs.  $T$  is also similar (see Fig. 6). These data indicate that despite the removal of all the

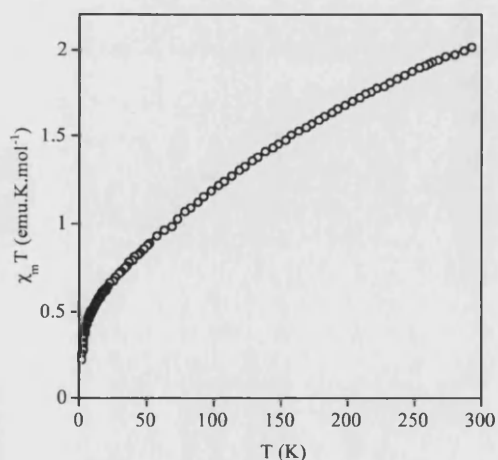


Fig. 6.  $T$ -dependence of  $\chi_m T$  of MCM-41/I calcined at 400 °C calculated per Mn atom.

organic ligands, the core structure of the magnetic cluster is maintained. This behavior is in sharp contrast with that observed for **1** that gives rise to  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  after calcination. This compound is a ferrimagnet with a critical temperature of 41 K. A possible explanation is that MCM-41 stabilizes the core of the cluster by coordination with the silanol groups of the silica walls even after removal of all the organic ligands. The presence of the cluster inside the silica channels thus prevents the decomposition of the inorganic cluster.

#### 4. Conclusions

In this work we have shown that it is possible to incorporate  $\text{Mn}_{12}$  clusters within the pores of a MCM-41 mesoporous silica. Structural characterization by XRD and  $\text{N}_2$  adsorption–desorption experiments show that the well-ordered hexagonal structure of MCM-41 is preserved and that the  $\text{Mn}_{12}$  clusters are inside the pores. The magnetic properties of the MCM-41/I nanocomposite material indicate that the structure of the cluster is maintained after incorporation into the MCM-41 walls but some differences appear that can be attributed to partial substitution of carboxylate groups by silanol groups from the wall surface. Calcination of the samples gave rise to a material with similar properties to those observed before calcination. Hence, we can conclude that new Mn-oxide clusters have been formed after the loss of the carboxylate ligands of  $\text{Mn}_{12}$  inside the MCM-41 pores. Further characterization of these materials by other techniques such as EPR, EXAFS and Si-NMR is in progress in order to understand the possible coordination of Si–O groups to the Mn clusters and the oxidation state of Mn.

#### Acknowledgements

This work was supported by the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCyT) (Grant MAT2001-3507-C02-01) and by the European Union (Network Molnanomag). M.C.-L. thanks the MCyT for a RyC contract. A.F.-A. thanks the Universidad de Valencia for a predoctoral fellowship.

#### References

- [1] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- [2] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [3] N.K. Raman, M.T. Anderson, C.J. Brinkler, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1682.

- [4] D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science* 265 (1994) 1054.
- [5] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak, *Nature* 365 (1993) 141.
- [6] J. Friedman, M.P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 3830.
- [7] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* 383 (1996) 145.
- [8] B. Schwarzschild, *Phys. Today* 50 (1997) 17.
- [9] T. Coradin, J. Larionova, A.A. Smith, G. Rogez, R. Clérac, C. Guérin, G. Blondin, R.E.P. Winpenny, C. Sanchez, T. Mallah, *Adv. Mater.* 14 (2002) 896.
- [10] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- [11] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- [12] T. Lis, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 2042.
- [13] H.J. Eppley, H.-L. Tsai, N. de Vries, K. Folting, G. Christou, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 301.
- [14] R. Sessoli, H.-L. Tsai, A.R. Shake, S. Wang, J.B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 1804.
- [15] T. Kuroda-Sowa, M. Lam, A.L. Rheingold, C. Frommen, W.M. Reiff, M. Nakano, J. Yoo, A.L. Maniero, L.-C. Brunel, G. Christou, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 6469.
- [16] K.R. Klotstra, M. van Laren, H. van Bekkum, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 1211.
- [17] A.K.-W. Cheng, W.-Y. Lin, S.-G. Li, C.-M. Che, W.-Q. Pang, *New J. Chem.* 23 (1999) 733.
- [18] F.J. Brieler, M. Fröba, L. Chen, P.J. Klar, W.F. Heimbrod, H.-A. Krug Von Nidda, A. Loidl, *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 185.
- [19] W. Hammond, E. Prouzet, S.D. Mahanti, T.J. Pinnavaia, *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (1999) 19.
- [20] M. Evangelisti, J. Bartelomé, F. Luis, *Solid State Commun.* 112 (1999) 687.

**6. E. Coronado, A. Forment-Aliaga, P. Gaviña,  
F. M. Romero**

**“Copper(I) pseudorotaxane monolayers assembled on  
gold electrodes”**

***Inorg. Chem.*, 2003, 42, 6959-6961**





## Copper(I) Pseudorotaxane Monolayers Assembled on Gold Electrodes

Eugenio Coronado, Alicia Forment-Aliaga, Pablo Gaviña,\* and Francisco M. Romero

Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, C/ Dr. Moliner, 50,  
46100-Burjassot (Valencia), Spain

Received July 10, 2003

Two new copper (I) pseudorotaxanes bearing a thioctic acid appended unit have been prepared and deposited onto a gold electrode surface, leading to surface-attached electroactive pseudorotaxanes.

Catenanes and rotaxanes, multicomponent molecules consisting of interlocked and threaded rings, are promising components of future molecular devices, since their mechanically bound units are able to undergo reversible motions without damaging the chemical structure of the molecule.<sup>1</sup> However, before such molecular systems can be employed in a practical way, they have to be interfaced with the macroscopic world, for example by ordering them in two- or three-dimensional arrays. An attractive approach for such two-dimensional ordering involves the formation of self-assembled monolayers (SAMs) over metal surfaces. These SAMs can be easily prepared by adsorbing organosulfur compounds on gold, taking advantage of the strong sulfur–gold interaction.<sup>2</sup> Recently, some interesting gold electrode-attached catenanes have been reported. These systems have been prepared either by attaching a threaded precursor with sulfur atoms at both ends of the linear thread<sup>3</sup> or by anchoring catenanes incorporating a disulfide bridge in their structures.<sup>4</sup> On the other hand, some examples of surface-confined threaded systems have been described, involving deposition over electrodes by chemisorption<sup>5</sup> or electropolymerization<sup>6</sup> or formation of Langmuir films at air/water interfaces.<sup>7</sup> Pseudorotaxanes mechanically trapped in a rigid matrix or tethered onto the surface of a silica film have also been

reported.<sup>8</sup> We would like to report herein the preparation and electrochemical studies of the first gold-attached metal-ion-containing pseudorotaxanes.

The target copper(I) pseudorotaxanes **1**<sup>+</sup> and **2**<sup>+</sup> are shown in Chart 1. Both threaded systems consist of a coordinating ring, containing a 1,10-phenanthroline moiety (phen) and a linear fragment (axle) incorporating a phen chelating unit in the middle and a thioctic acid derivative, to be used as anchoring fragment,<sup>9</sup> attached at one end. The main difference between both systems relies on the geometry of the acyclic fragment, being U-shaped in pseudorotaxane **1**<sup>+</sup> and quasilinear in **2**<sup>+</sup>. The synthetic strategy for the key threading step is based on the three-dimensional template effect of copper(I), introduced by Sauvage in his synthesis of catenanes almost two decades ago.<sup>10</sup> Copper (I) is used as gathering and templating metal center, forcing the axle to thread through the ring while generating a highly stable bis-chelate complex between the metal ion and the two phen moieties.

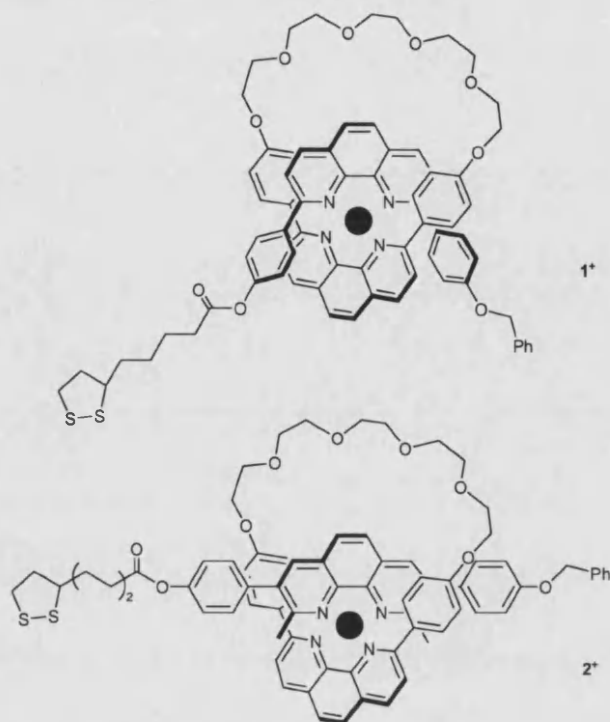
The syntheses of the different pseudorotaxanes are sketched in Scheme 1. The axle components are based on previously reported diphenol-1,10-phenanthroline units (**3** and **6**).<sup>11–13</sup>

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: pablo.gavina@uv.es. Fax: +34 96354 4859. Phone: +34 96354 4859.

- (1) Balzani, V.; Gómez-López, M.; Stoddart, J. F. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 405. Sauvage, J.-P. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 611. Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348. Special issue on molecular machines: *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34* (6).
- (2) Dubois, L. H.; Nuzzo, R. G. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437. Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533. Shipway, A. N.; Willner, I. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 421.
- (3) Lu, T.; Zhang, L.; Gokel, G. W.; Kaifer, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2542. Kern, J.-M.; Raehm, L.; Sauvage, J.-P. *C. R. Acad. Sci., Ser. IIc: Chim.* **1999**, 41.
- (4) Raehm, L.; Hamann, C.; Kern, J.-M.; Sauvage, J.-P. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1991. Raehm, L.; Kern, J.-M.; Sauvage, J.-P.; Hamann, C.; Palacin, S.; Bourgoin, J.-P. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2153.
- (5) Vance, A. L.; Willey, T. M.; van Buuren, T.; Nelson, A. J.; Bostedt, C.; Fox, G. A.; Terminello, L. *J. Nano Lett.* **2003**, *3*, 81. Sheeney-Haj-Idria, L.; Willner, I. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 13094. Kim, K.; Jeon, W. S.; Kang, J.-K.; Lee, J. W.; Jon, S. Y.; Kim, T.; Kim, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2293. Bryce, M. R.; Cooke, G.; Duclairioir, F. M. A.; John, P.; Perepichka, D. F.; Polwart, N.; Rotello, V. M.; Stoddart, J. F.; Tseng, H.-R. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2111.
- (6) Zhu, S. S.; Carroll, P. J.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8713. Vidal, P.-L.; Divisia-Blohorn, B.; Bidan, G.; Kern, J.-M.; Sauvage, J.-P.; Hazemann, J.-L. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4203. Sauvage, J.-P.; Kern, J.-M.; Bidan, G.; Divisia-Blohorn, B.; Vidal, P.-L. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1287.
- (7) Ahuja, R. C.; Caruso, P.-L.; Möbius, D.; Philp, D.; Perece, J. A.; Ringsdorf, H.; Stoddart, J. F.; Wildburg, G. *Thin Solid Films* **1996**, *671*. Asakawa, M.; Higuchi, M.; Matteredsteig, G.; Nakamura, T.; Pease, A. R.; Raymo, F. M.; Shimizu, T.; Stoddart, J. F. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1099. Brown, C. L.; Jonas, U.; Preece, J. A.; Ringsdorf, H.; Seitz, M.; Stoddart, J. F. *Langmuir* **2000**, *16*, 1924.
- (8) Chia, S.; Cao, J.; Stoddart, J. F.; Zink, J. I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2447.
- (9) Liu, H.; Liu, S.; Echegoyen, L. *Chem. Commun.* **1999**, 1493. Fibbioli, M.; Bandyopadhyay, K.; Liu, S.-G.; Echegoyen, L.; Enger, O.; Diederich, F.; Bühlmann, P.; Pretsch, E. *Chem. Commun.* **2000**, 339.
- (10) Dietrich-Buchecker, C.; Sauvage, J.-P.; Kern, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3043.
- (11) Dietrich-Buchecker, C.; Sauvage, J.-P. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 503.
- (12) Saitoh, Y.; Koizumi, T.; Osakada, K.; Yamamoto, T. *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 1336.

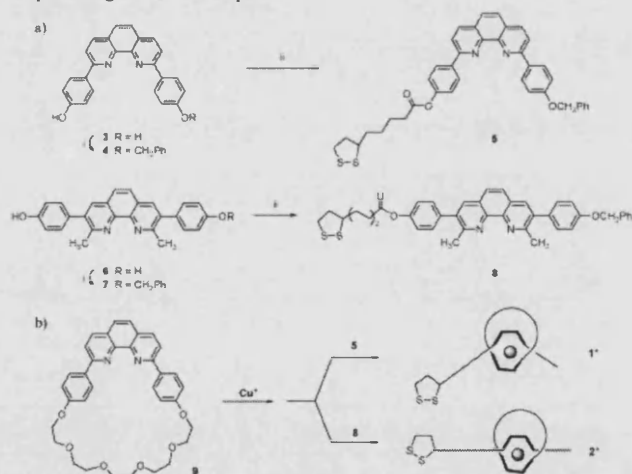
## COMMUNICATION

**Chart 1.** Pseudorotaxanes  $1^+$  and  $2^{2+}$ <sup>a</sup>



<sup>a</sup> Black circle represents Cu(I).

**Scheme 1.** (a) Synthetic Route for the Preparation of the Acyclic Fragments **5** and **8** and (b) Schematic Representation of the Threading Steps, Using Cu(I) as Template<sup>a</sup>



<sup>a</sup> (i) PhCH<sub>2</sub>Br, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF, 60 °C; (ii) thioctic acid, DCC, DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, rt.

Reaction of these precursors with benzyl bromide and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in DMF yielded phenols **4** and **7**. Subsequent condensation with thioctic acid in the presence of DCC and DMAP afforded the desired ligands **5** and **8** in 78% and 60% yields, respectively. The ring component is in both cases a well-known coordinating macrocycle (**9**).<sup>11</sup> Finally, the threaded compounds [**1**<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] and [**2**<sup>2+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] were obtained almost quantitatively by allowing a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution of the corresponding axle (**5** or **8**) to react with Cu(**9**)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub><sup>+</sup>,

prepared in situ from **9** and Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, under argon at room temperature. Both pseudorotaxanes were unambiguously characterized by <sup>1</sup>H NMR, UV-vis spectroscopy, and FAB-MS.<sup>14,15</sup>

Self-assembled monolayers<sup>16</sup> were obtained by dipping clean gold bead electrodes into acetonitrile solutions of [**1**<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] or [**2**<sup>2+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]. Since the complexes are electroactive, due to the presence of the copper center, the adsorption process could be monitored by cyclic voltammetry (CV).<sup>17</sup> Figure 1 shows typical CV curves for SAMs of [**1**<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] and [**2**<sup>2+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>].

Cyclic voltammograms of **1**<sup>+</sup> and **2**<sup>2+</sup> have also been performed in solution using platinum as working electrode. Under these conditions, where no deposition occurs, a reversible redox wave at around 0.60 V (vs SCE) is observed, characteristic of the oxidation/reduction process of a copper (I) ion coordinated to two 2,9-disubstituted-1,10-phenanthroline moieties.<sup>18</sup> Thus, the electrochemical response of the gold bead electrodes evidences the adsorption of complexes **1**<sup>+</sup> or **2**<sup>2+</sup> onto the gold surface. The voltammograms clearly show the cathodic and anodic waves corresponding to the Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup> couple. As shown in Figure 1, there is a slight anodic shift of the E<sub>1/2</sub> values as well as an increase in the

(14) [**1**<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz): δ 8.72 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.61 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.46 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.29 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 8.23 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.99 (s, 2H), 7.95 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.88 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.84 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.64 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.46–7.34 (m, 7H), 7.27 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 6.36 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.12 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 5.98 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 4.70 (s, 2H), 3.84 (s, 4H), 3.75–3.70 (m, 4H), 3.70–3.48 (m, 13H), 3.25–3.12 (m, 2H), 2.55–2.45 (m, 3H), 2.00–1.89 (m, 1H), and 1.81–1.50 (m, 6H). HRMS (FAB) *m/z* (% rel intensity): calcd for C<sub>73</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>O<sub>9</sub>S<sub>2</sub>Cu ([M - PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>) 1271.372 (peak maximum mass, 100) and 1273.371 (peak <sup>65</sup>Cu, 91); found 1271.376 (100) and 1273.377 (86). UV-vis (CH<sub>3</sub>CN) λ<sub>max</sub> = 437 nm (ε = 2050).

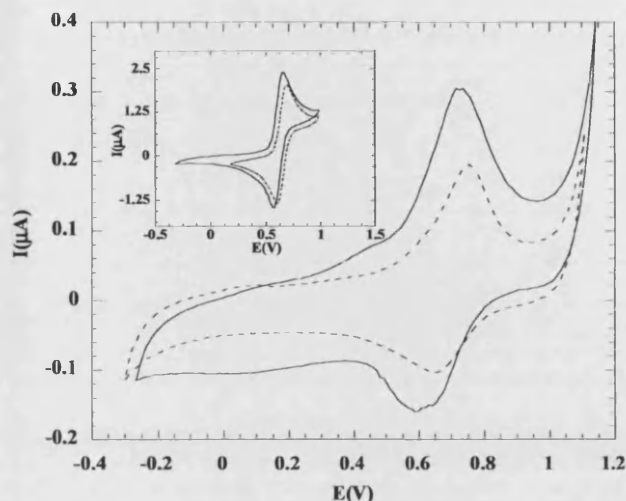
(15) [**2**<sup>2+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): δ 8.67 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.41 (s, 1H), 8.38 (s, 1H), 8.15 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.16–8.13 (m, 4H), 7.52–7.37 (m, 11H), 7.34 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.25 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.13 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.00 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 5.16 (s, 2H), 3.69 (s, 4H), 3.65–3.52 (m, 9H), 3.43–3.35 (m, 8H), 3.18–3.07 (m, 2H), 2.62 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.51–2.42 (m, 1H), 2.15 (s, 6H), 1.97–1.88 (m, 1H), and 1.83–1.52 (m, 6H). HRMS (FAB) *m/z* (% rel intensity): calcd for C<sub>75</sub>H<sub>72</sub>N<sub>4</sub>O<sub>9</sub>S<sub>2</sub>Cu ([M - PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>) 1299.404 (peak maximum mass, 100) and 1301.405 (peak <sup>65</sup>Cu, 93); found: 1299.398 (100) and 1301.402 (91). UV-vis (CH<sub>3</sub>CN) λ<sub>max</sub> = 444 nm (ε = 2970).

(16) The gold bead working electrodes were made by annealing the tip of a gold wire (99.999%, 0.5 mm diameter, Aldrich) in a gas-oxygen flame. Subsequently, the hot gold bead was cooled by dipping it in deionized water, and the wire was sealed with glass. The geometric areas of the gold electrodes were calculated from the slopes of the linear plots of anodic peak current versus the square root of the scan rate obtained for the reversible oxidation of ferrocene in acetonitrile (1 mM), taking 2.3 × 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s as the diffusion coefficient and knowing the exact concentration from the mass. Typical values for the geometric area of the electrodes varied from 0.04 to 0.06 cm<sup>2</sup>.

(17) In a typical experiment, a monolayer was grown by dipping a freshly prepared gold bead electrode into a 1 mM MeCN solution of the corresponding compound for at least 24 h, followed by rinsing with large amounts of MeCN and drying under argon. Cyclic voltammetry experiments were performed on an Autolab PGSTAT12 potentiostat/galvanostat instrument at room temperature, under argon, in a single-compartment electrochemical cell. A three-electrode configuration was used containing 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate as supporting electrolyte, (electrochemical grade) and MeCN as solvent. As reference, a nonaqueous Ag/Ag<sup>+</sup> electrode was used; the counter electrode was a platinum wire, and as working electrode, a platinum Ø 2 mm electrode or a SAM-modified spherical gold electrode was used.

(18) Armaroli, N.; Balzani, V.; Collin, J.-P.; Gaviña, P.; Sauvage, J.-P.; Ventura B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4397.

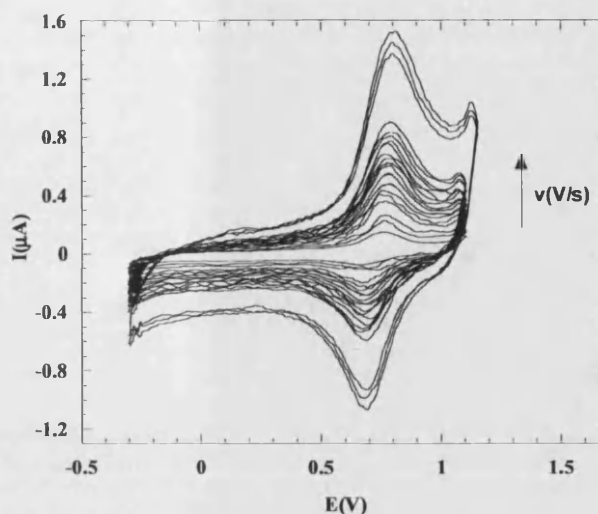
(13) Jimenez-Molero, M. C.; Dietrich-Buchecker, C.; Sauvage, J.-P. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1456.



**Figure 1.** Cyclic voltammograms of  $1^+$  (—) and  $2^+$  (---) deposited on gold beads.<sup>16</sup> Scan rate:  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . The inset shows the CV measurements of the same compounds in solution using a platinum  $\varnothing$  2 mm electrode as the working electrode.

difference in potential ( $\Delta E_p$ ) between the anodic and cathodic peaks with respect to the values in solution.

The intensity of the oxidative peak current increases linearly with the scan rate for both SAMs (Figure 2), indicative of a surface-confined behavior of the redox species.<sup>19</sup> Integration of the anodic peak current yielded a surface coverage of  $6.7 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$  and  $4.9 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$  for  $1^+$  and  $2^+$ , respectively. This coverage is 1 order of magnitude lower than for other SAMs of thioctic ester substituted complexes described before.<sup>8</sup> Among other factors, this could be attributed to (i) the large volume of the pseudorotaxane and (ii) the presence of positive charges on the complexes, leading to electrostatic repulsions which would separate the molecules.  $\text{PF}_6^-$  anions could also be incorporated between the cationic complexes. A small decrease in the current response after several potential scan cycles is observed (20–25% after 25 cycles of SAMs of  $1^+$  and 15% after 25 cycles of SAMs of  $2^+$ ). These results



**Figure 2.** Scan rate dependence of the CV response of  $2^+$ . The scan rate was varied from  $100$  to  $950 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  in  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  steps. The three more intense curves correspond to scan rates of  $1500$ ,  $1600$ , and  $1700 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Electrode surface area:  $0.04 \text{ cm}^2$ .

indicate a good stability of the adsorbed monolayers, taking into account that we are dealing with open species (pseudorotaxanes), which have the possibility of dethreading of the ring during the experiments. An obvious improvement would be the attachment of a bulky blocking group at the end of the strings.

To summarize, two new copper(I) pseudorotaxanes incorporating a thioctic ester derivative attached at one end of the string have been synthesized. These threaded molecules have successfully been attached onto a gold surface, through the disulfide bridge. The electrochemical response in the solid state, which has been studied by CV, evidences the surface-confined nature of both pseudorotaxane monolayers.

**Acknowledgment.** This work has been supported by the Spanish MCyT (MAT2001-5408-E). P.G. and F.M.R. thank the MCyT for research contracts (Programa “Ramón y Cajal”). A.F.-A. acknowledges the Generalitat Valenciana for a predoctoral grant.

IC034797H

(19) Bard, A. J.; Faulkner, R. L. *Electrochemical Methods*; Wiley: New York, 1980.



7. A. Forment-Aliaga, E. Coronado, M. Feliz,  
A. Gaita-Ariño, R. Llusar, F. M. Romero  
“Cationic Mn<sub>12</sub> single-molecule magnets and their  
polyoxometalate hybrid salts”  
*Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 8019-8027



Cationic Mn<sub>12</sub> Single-Molecule Magnets and Their Polyoxometalate Hybrid Salts

Alicia Forment-Aliaga, Eugenio Coronado,\* Marta Feliz,† Alejandro Gaita-Ariño, Rosa Llusar,† and Francisco M. Romero\*

Institut de Ciència Molecular, Universitat de València, 46100-Burjassot, Spain

Received April 17, 2003

A carboxy-substituted alkylammonium salt, namely, (4-carboxybenzyl)tributylammonium hexafluorophosphate, ZHPF<sub>6</sub>, was prepared and used as incoming carboxylate ligand in a ligand-exchange reaction with [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (1) to afford a new Mn<sub>12</sub> single-molecule magnet (SMM), [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(Z)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>16</sub> (2), bearing 16 cationic units appended in the periphery. This compound behaves as a single-molecule magnet, exhibiting an out-of-phase ac magnetic susceptibility  $\chi''_M$  signal that shows a single maximum in the 3.1–5.4 K temperature range. The frequency dependence of the maximum follows an Arrhenius law, with an effective energy barrier for reorientation of the spins  $U_{\text{eff}} = 53$  K. The reduced magnetization versus  $H/T$  data at different temperatures were fitted by using a Hamiltonian containing Zeeman, axial, and quartic zero-field splitting terms. The expected spin ground state  $S = 10$  was found, and the least-squares fit afforded the following zero-field-splitting parameters:  $D = -0.44$  cm<sup>-1</sup>;  $B_4^0 = 0.12 \times 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>. Magnetization hysteresis loops were observed for 2, with a coercive field  $H_c = 0.34$  T. Complex 2 has been used as counteranion in the preparation of a family of hybrid salts containing different polyoxometalate anions, [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(Z)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sub>8</sub> (3), [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(Z)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>16/3</sub> (4), [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(Z)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]-[(H<sub>3</sub>O)PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Ni]<sub>4</sub> (5), and [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(Z)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][(H<sub>3</sub>O)PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Co]<sub>4</sub> (6). 3–6 exhibit typical magnetic hysteresis loops with higher coercive fields for the complexes containing diamagnetic polyanions:  $H_c = 0.075$  T (3), 0.046 T (4), 0.016 T (5), and 0.0075 T (6). However, the dynamics of the magnetic behavior below the blocking temperature is similar in all compounds. Broad frequency-dependent out-of-phase ac susceptibility signals are observed, presumably due to mixtures of different Jahn–Teller isomers. Their temperature dependence is also typical of an activated-energy process, with effective energy barriers in the 50 K range, irrespective of the nature of the polyoxoanion (diamagnetic, as in 3 and 4, or paramagnetic, as in 5 and 6). These findings seem to discard any influence of the polyoxometalate in the magnetic properties of the SMM.

## Introduction

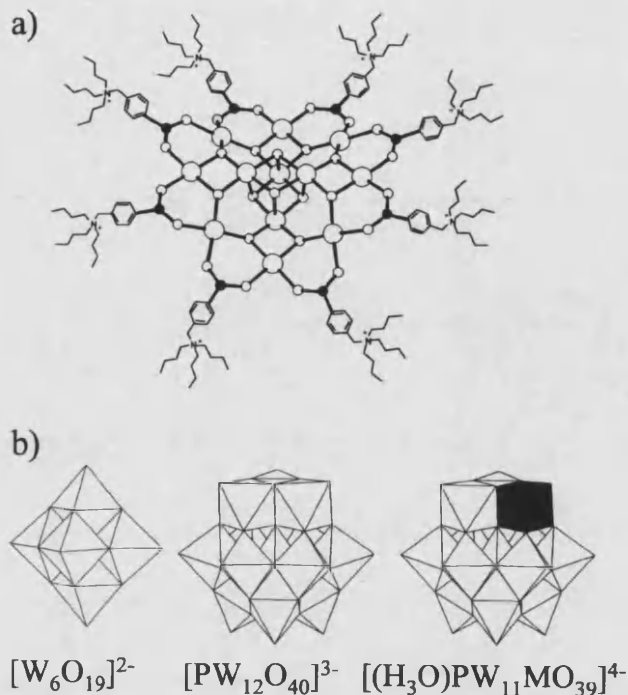
There is a growing interest in the chemistry and physics of dodecanuclear manganese complexes (Mn<sub>12</sub>) of formula [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].<sup>1,2</sup> These mixed-valence magnetic clusters contain four Mn(IV) centers ( $S = 3/2$  spin) in a central Mn<sub>4</sub>O<sub>4</sub> cubane unit and eight Mn(III) centers ( $S = 2$

spin) that are exchange-coupled (Figure 1) to give a spin ground state ( $S = 10$ ). The presence of the axially distorted Mn<sup>3+</sup> ions (Jahn–Teller effect) provides also a source for magnetic anisotropy in the system. A large spin ground state and a significant magnetic anisotropy are the basic ingredients of a single-molecule magnet (SMM). The anisotropy splits in zero field the 21 energy levels corresponding to different  $M_S$  ( $-10 \leq M_S \leq 10$ ), and the energy of each level is given by the expression  $E = M_S^2 D$ , where  $D$  is the axial zero-field-splitting parameter. If  $D$  is negative, a potential-energy barrier for reorientation of the spins appears (Figure 2). Below a given temperature (named the blocking temperature), the energy of the barrier is higher than the thermal energy ( $kT$ ) and the spin of a single molecule can be permanently magnetized in the direction of the applied field.<sup>3</sup> Switching off the field leads to a very slow relaxation of

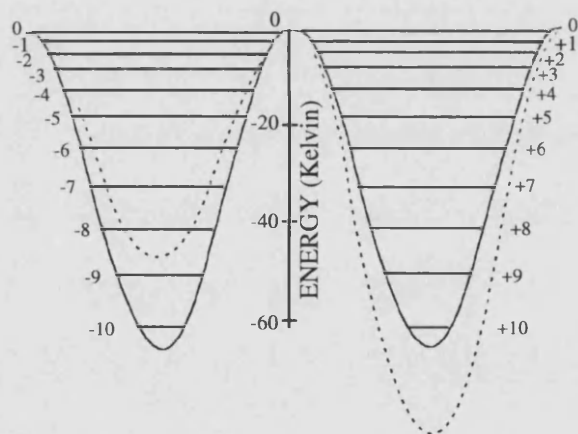
\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: fmrn@uv.es (F.M.R.). Phone/fax: +34 963864859.

† Present address: Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec, P. O. Box 224, Castelló, Spain.

- (1) (a) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barra, A. L.; Brunel, L. C.; Guillot, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5873. (b) Sessoli, R.; Tsai, H.-L.; Schake, A. R.; Wang, S.; Vincent, J. B.; Foltling, K.; Gatteschi, D.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804. (c) Christou, G.; Gatteschi, D.; Hendrickson, D. N.; Sessoli, R. *Mater. Res. Bull.* **2000**, *66*.  
(2) Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Pardi, L.; Sessoli, R. *Science* **1994**, *265*, 1054.



**Figure 1.** (a) General structural scheme of the Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub> core showing the equatorial ammonium-substituted carboxylate ligands. (b) Polyhedral representation of the different polyoxometalates used in this work.



**Figure 2.** Potential energy diagram for an  $S = 10$  spin state with axial symmetry and zero-field splitting. The dotted line shows the double-well potential for the same state in a magnetic field applied along the easy axis.

the magnetization, giving rise to pronounced hysteresis. This observation correlates with the onset of an out-of-phase signal that is frequency-dependent, indicating an energy-activated process. The spin reorientation can also take place by quantum tunneling through the barrier, a phenomenon that has raised a lot of excitement in the physics community as an example of macroscopic quantum tunneling.<sup>4</sup> Also, the magnetic hysteresis of these SMM can be optically monitored

(3) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. *Nature* **1993**, *365*, 141.

(4) (a) Friedman, J.; Sarachik, M.; Tejada, J.; Ziolo, R. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3830. (b) Hernández, J.; Zhang, X.; Louis, F.; Bartolomé, J.; Tejada, J.; Ziolo, R. *Europhys. Lett.* **1996**, *35*, 301. (c) Thomas, L.; Lionti, F.; Ballou, R.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barbara, B. *Nature* **1996**, *383*, 145.

by magnetic circular dichroism spectroscopy, providing a rapid method of reading the spin polarization of molecular magnets.<sup>5</sup>

Mn<sub>12</sub> are neutral but can easily undergo one-electron reduction to the corresponding [Mn<sub>12</sub>]<sup>-</sup> anion.<sup>6,7</sup> It is then possible to combine this anion with functional cationic moieties, like the nitronyl nitroxide radical<sup>8</sup> [*m*-MepyNN]<sup>+</sup> or metallocenium cations,<sup>9</sup> and study the influence of the presence of these units in the magnetic behavior of the system. Another strategy for the synthesis of ionic Mn<sub>12</sub> compounds is based on carboxylate anion-exchange reactions between the acetate precursor, [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (1), and an incoming carboxylate that bears a cation in an appended unit. In this context, we have recently shown that it is possible to synthesize and characterize Mn<sub>12</sub> bearing quaternary ammonium substituents in the periphery.<sup>10</sup> Functionalization of Mn<sub>12</sub> magnetic clusters as polycations can favor their self-organization in soft media (LB films) or their deposition as self-assembled monolayers onto polar substrates, like metal oxides or chemically modified metal surfaces. These complexes can be also useful precursors for the preparation of a palette of SMM by simple metathesis reactions. SMM containing magnetic or other functional anions can be envisaged. We are currently interested in the preparation of ionic Mn<sub>12</sub> that could be combined in hybrid salts with magnetically active ions. Herein we report on the synthesis and magnetic properties of salts containing cationic Mn<sub>12</sub> and different polyoxoanions.

## Experimental Section

**Synthesis.** All chemicals and solvents were used as received. [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (1),<sup>11</sup> [N<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>],<sup>12a</sup> [N<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>]<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>],<sup>12b</sup> [N<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>]<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)PW<sub>11</sub>MO<sub>39</sub>Ni], and [N<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>]<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Co] were prepared by previously described procedures.<sup>13</sup>

**(4-Carboxybenzyl)tributylammonium Bromide, ZHBr.** This salt was prepared by a slight modification of the procedure previously reported for the triethylammonium analogue.<sup>14</sup> Yield: 73%. Anal. Found (calcd): C, 59.99 (59.99); H, 9.33 (8.56); N, 3.47 (3.50). <sup>1</sup>H NMR (D<sub>2</sub>O): δ 8.03 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz), 7.54 (d,

(5) (a) Cheesman, M. R.; Oganessian, V. S.; Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Thomson, A. J. *Chem. Commun.* **1997**, 1677. (b) McInnes, E. J. L.; Pidcock, E.; Oganessian, V. S.; Cheesman, M. R.; Powell, A. K.; Thomson, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9219.

(6) (a) Schake, A. R.; Tsai, H.-L.; de Vries, N.; Webb, R. J.; Foltung, K.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 181. (b) Eppley, H. J.; Tsai, H.-L.; de Vries, N.; Foltung, K.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 301. (c) Aubin, S. M. J.; Sun, Z.; Pardi, L.; Krzystek, J.; Foltung, K.; Brunel, L.-C.; Rheingold, A. L.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5329.

(7) Soler, M.; Chandra, S. K.; Ruiz, D.; Davidson, E. R.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Chem. Commun.* **2000**, 2417.

(8) Takeda, K.; Awaga, K. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 14560.

(9) Kuroda-Sowa, T.; Lam, M.; Rheingold, A. L.; Frommen, C.; Reiff, W. M.; Nakano, M.; Yoo, J.; Maniero, A. L.; Brunel, L. C.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6469.

(10) Coronado, E.; Feliz, M.; Forment-Aliaga, A.; Gómez-García, C. J.; Llusar, R.; Romero, F. M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6084.

(11) Lis, T. *Acta Crystallogr. B* **1980**, *36*, 2042.

(12) (a) Fournier, M. *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 80. (b) Bailar, J. C. *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 132.

(13) Galán-Mascarós, J. R.; Giménez-Saiz, C.; Triki, S.; Gómez-García, C. J.; Coronado, E.; Ouahab, L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1460.

(14) Lu, M. Y.; Bao, R.; Liu, W.; Li, Y. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5341.



## Cationic Mn<sub>12</sub> Single-Molecule Magnets

2H,  $J = 8.3$  Hz), 4.46 (s, 2H), 3.09 (m, 6H), 1.73 (m, 6H), 1.29 (m, 6H,  $J = 7.4$  Hz), 0.88 (t, 9H,  $J = 7.4$  Hz). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2965 (s), 2876 (s), 2578 (w), 1716 (s), 1471 (m), 1375 (m), 1221 (s), 1183 (s), 1112 (m), 874 (m), 830 (m), 737 (m), 641 (m), 587 (w), 513 (w), 465 (w).

**(4-Carboxybenzyl)tributylammonium Hexafluorophosphate, ZHPF<sub>6</sub>, ZHBr** (8.7 g, 21.8 mmol) was dissolved in the minimum amount of hot water, and the mixture was filtered to remove an insoluble residue. The solution was slowly added over a stirred water solution of KPF<sub>6</sub> (8 g, 43.4 mmol). A white fine powder precipitated. The product was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, the organic phase was dried over MgSO<sub>4</sub>, and the solvent was evaporated to obtain a white solid. Yield: 70%. Anal. Found (calcd): C, 51.47 (51.61); H, 7.39 (7.36); N, 3.12 (3.01). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  8.10 (d, 2H,  $J = 8.3$  Hz), 7.55 (d, 2H,  $J = 8.3$  Hz), 4.40 (s, 2H), 3.04 (m, 6H), 1.75 (m, 6H), 1.36 (m, 6H,  $J = 7.4$  Hz), 0.99 (t, 9H,  $J = 7.35$  Hz). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2967 (s), 2880 (m), 2675 (w), 2552 (w), 1699 (s), 1478 (m), 1428 (m), 1294 (m), 1189 (m), 1127 (m), 842 (s), 737 (m), 558 (s).

**[Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(Z)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>16</sub> (2).** ZHPF<sub>6</sub> (1.9 g, 4 mmol) was added to a suspension of **1** (0.25 g, 0.125 mmol) in 25 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The mixture was stirred overnight, and then it was filtered and the solvent was evaporated under reduced pressure. After addition of toluene, the solution was evaporated to dryness to remove the acetic acid as the toluene azeotrope. This treatment was repeated two times. The product was then taken up in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 mL) and treated again with an excess of ZHPF<sub>6</sub> acid. The entire process was repeated. Finally the product was dissolved in 25 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and absolute EtOH (50 mL) was added. The mixture was kept for a few days at room temperature to obtain a precipitate that was filtered out and washed with absolute EtOH and ether. Yield: 79%. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2967 (s), 2879 (m), 1617 (m), 1560 (w), 1420 (s), 838 (s), 663 (w), 616 (w), 558 (s). Anal. Found (calcd): C, 46.59 (46.01); H, 6.56 (6.47); N, 2.70 (2.68).

**[Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(Z)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sub>8</sub> (3).** [N<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>] (142 mg, 75  $\mu$ mol) was dissolved in CH<sub>3</sub>CN (10 mL). A solution of **2** (60 mg, 7.2  $\mu$ mol) in CH<sub>3</sub>CN (6 mL) was added dropwise to the above solution, and a brown product precipitated. The mixture was stirred for 10 min, and the solid was separated by centrifugation, thoroughly washed with CH<sub>3</sub>CN, and dried under vacuum. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2964 (m), 2875 (w), 1715 (w), 1556 (m), 1416 (s), 1186 (w), 977 (s), 873 (w), 814 (s), 664 (w), 586 (m), 446 (s). Anal. Found (calcd): C, 22.90 (22.23); H, 3.30 (3.12); N, 1.39 (1.30).

**[Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(Z)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>16</sub> (4).** A similar method used for the synthesis of **3** was employed, starting from [N<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>]<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] (207 mg, 57  $\mu$ mol). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2961 (m), 2873 (w), 1597 (m), 1475 (w), 1419 (m), 1079 (s), 977 (s), 896 (s), 815 (s), 520 (m). Anal. Found (calcd): C, 18.54 (17.98); H, 3.03 (2.53); N, 1.32 (1.05).

**[Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(Z)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][(H<sub>3</sub>O)PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Ni]<sub>4</sub> (5).** The method used for the synthesis of **3** was employed, starting from [N<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>]<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Ni] (170 mg, 45  $\mu$ mol). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2961 (m), 2873 (w), 1596 (m), 1477 (w), 1419 (m), 1063 (s), 957 (s), 888 (s), 815 (s), 513 (w). Anal. Found (calcd): C, 23.06 (22.54); H, 3.83 (3.24); N, 1.71 (1.31).

**[Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(Z)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][(H<sub>3</sub>O)PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Co]<sub>4</sub> (6).** A similar method used for the synthesis of **3** was employed, starting from [N<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>]<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Co] (170 mg, 45  $\mu$ mol). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2961 (m), 2873 (w), 1596 (m), 1556 (w), 1477 (w), 1392 (m), 1061 (s), 958 (s), 885 (s), 809 (s), 515 (w). Anal. Found (calcd): C, 22.99 (22.53); H, 3.59 (3.24); N, 1.58 (1.31).

Compounds **2–6** have been obtained and characterized as powders. Following the suggestions of the reviewers, we have

compiled the different attempts to grow single crystals (see Supporting Information).

**Physical Measurements.** Solid-state magic-angle-spinning (MAS) <sup>31</sup>P NMR spectra were recorded on a Bruker AV 400 spectrometer (161.9 MHz) using a Doty XC4 double-resonance probe. The spinning frequency was varied in the range 9–11.5 KHz. A decoupling frequency of 376.3 MHz was used for the <sup>31</sup>P{<sup>19</sup>F} experiments. All spectra were recorded as ground powders at 25 °C. Chemical shifts are reported relative to the <sup>31</sup>P resonance in aqueous H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> as an external standard.

ESI mass spectra were recorded on either a Micromass Quattro LC instrument or a Waters ZQ mass spectrometer using nitrogen as drying and nebulizing gas. The latter equipment was calibrated with appropriate standard samples.

All the magnetic measurements were done on powder samples with a magnetometer (Quantum Design MPMS-XL-5) equipped with a squid sensor. Variable-temperature susceptibility measurements were carried out in the temperature range 2–300 K in a magnetic field of 0.1 T. The susceptibility data were corrected from the diamagnetic contributions of the salts as deduced by using a Pascal constants table. The ac measurements were performed in the temperature range 2–10 K at different frequencies with an oscillating magnetic field of 0.395 mT. The magnetization data were collected in the  $H = 0–5$  T field range at different temperatures between 2 and 5 K. The hysteresis studies were performed between 5 and –5 T, at 2 K, cooling the samples at zero field.

IR transmission measurements of pressed KBr pellets were recorded at room temperature with a Nicolet Avatar 320 FT-IR spectrophotometer in the range 4000–400 cm<sup>-1</sup>.

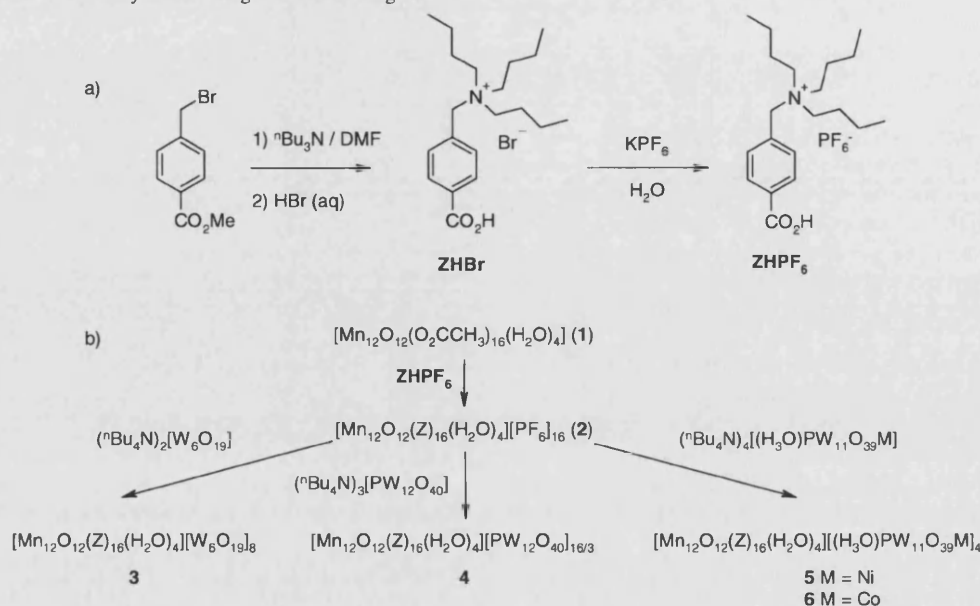
CHN elemental analysis was carried out in a CE instruments EA 1110 CHNS analyzer.

## Results and Discussion

**Synthesis and Characterization.** A carboxy-substituted tributylammonium compound was prepared as a bromide salt (ZHBr) by alkylation of tributylamine with methyl (4-bromomethyl)benzoate and subsequent hydrolysis of the ester intermediate (Scheme 1a).<sup>14</sup> ZHBr is not soluble in common organic solvents but can be converted to the hexafluorophosphate salt (ZHPF<sub>6</sub>) by simple metathesis. The latter was used as incoming acid in the ligand-exchange reaction with the acetate precursor **1** to afford the hexafluorophosphate salt of the polycationic dodecanuclear manganese complex **2**. The final hybrid polyoxometalate-based Mn<sub>12</sub> compounds (**3–6**) precipitated by treatment of **2** with the corresponding tetrabutylammonium polyoxometalate in acetonitrile (Scheme 1b).

Compounds **2–6** were characterized in the solid state by <sup>31</sup>P MAS NMR spectroscopy. The <sup>31</sup>P MAS NMR spectrum of **2** exhibits (Figure 3a) a resonance multiplet centered at –144 ppm. The multiplet is characteristic of hexafluorophosphate anions and consists of seven equally spaced resonance lines due to spin–spin coupling with the <sup>19</sup>F ( $S = 1/2$ ) nuclei. Other multiplets are observed at equally spaced intervals of 11 500 Hz, the spinning frequency of the experiment. These are assigned to spinning sidebands. Under <sup>19</sup>F decoupling, the multiplets disappear and a sharp signal remains at –144 ppm. Compound **4** exhibits a main resonance line at –15 ppm, with spinning sidebands shifted 9000 Hz at higher and lower field values (Figure 3b). These

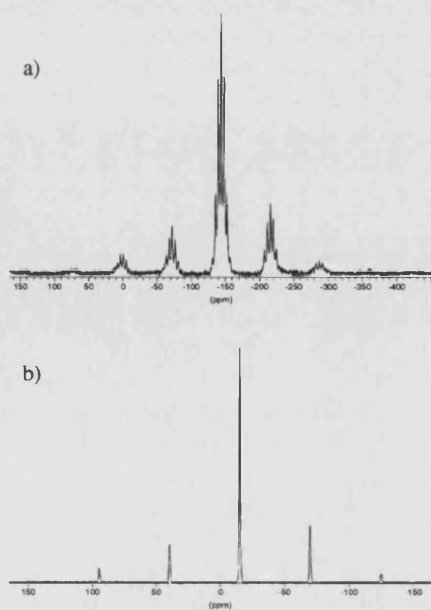
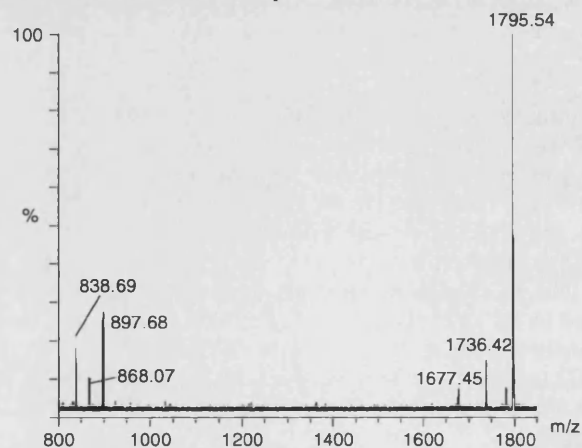
Scheme 1. Synthesis of the Polycationic Single-Molecule Magnets

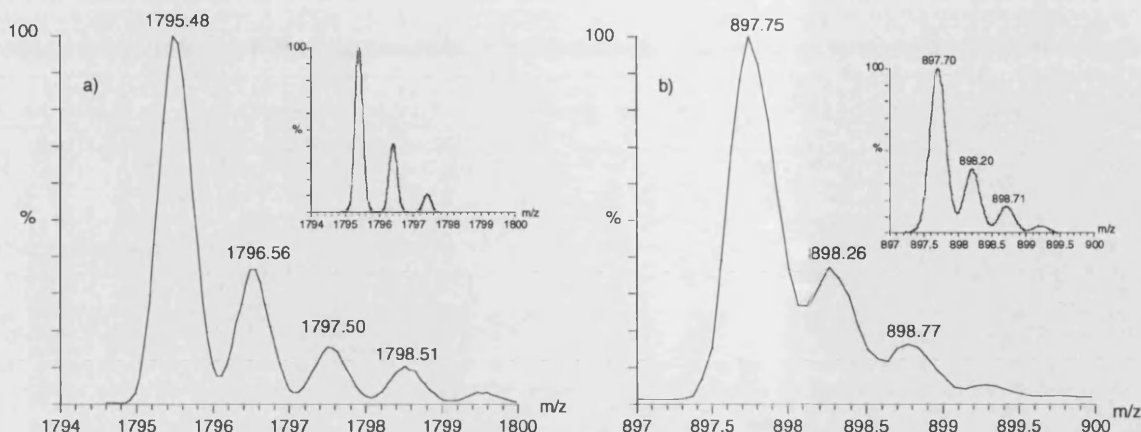


lines do not change under  $^{19}\text{F}$  decoupling, and they can be attributed to the Keggin  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  anion. Interestingly, the spectra of **2** and **4** do not show a significant broadening due to the strong paramagnetism of the  $\text{Mn}_{12}$  polycation. On the contrary, the nickel(II)-containing compound **5** exhibits a broad band centered at  $-833$  ppm. In this case, the paramagnetic center is located at a distance shorter enough to induce an increase of the  $^{31}\text{P}$  nuclear spin relaxation. As expected, **6** (with a cobalt(II) center inducing even a higher rate of relaxation) and **3** (without any source of phosphorus) are silent samples.

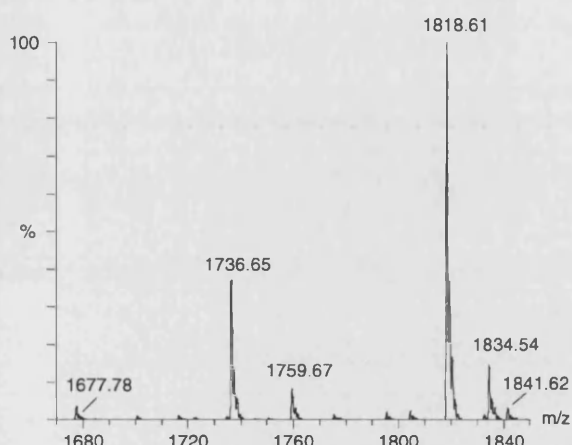
The soluble precursors **1** and **2** were characterized in solution by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS). ESI-MS is a soft-ionization technique that is well suited for the analysis of ionic compounds and provides an accurate determination of the molecular mass of relatively large and

fragile molecules.<sup>15</sup> Along with the very important applications in proteomics,<sup>16</sup> the technique has also entered the field of inorganic chemistry and offers a good characterization of metallic clusters and polynuclear metal complexes.<sup>17</sup>  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  compounds are neutral, but they can easily undergo reduction processes to form multiply charged anionic species. Electron transfer processes are likely to occur in the ESI source, in such a way that neutral  $\text{Mn}_{12}$  species can be reduced in situ and detected as anions in the negative mode. Figure 4 shows the ESI-MS (negative mode) analysis of a solution of **1** in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . The most intense peak appears at 1795 Da and corresponds to the reduced species  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}]^-$ . Fragmentation of this entity by successive loss of acetate ligands is accompanied by one-electron reduction to give peaks at 1736 and 1677 Da. A signature for a doubly reduced species of the type  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}]^{2-}$  is present at 897 Da. The charge of each species present in the spectrum has been unambiguously characterized by single ion recording (SIR) at the highest resolution of the spectrometer. Figure 5 shows the experimental and calculated isotopic distributions of the one- and

Figure 3.  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectra of **2** (a) and **4** (b).Figure 4. ES-MS (negative mode) spectrum of **1** in acetonitrile. Cone voltage:  $-25$  V.



**Figure 5.** Single-ion recording (SIR) of the one-electron- (a) and two-electron-reduced (b)  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_3)_{16}]^{n-}$  species. Solvent:  $CH_3CN$ . Cone voltage:  $-25$  V (a);  $-15$  V (b).



**Figure 6.** ES-MS (positive mode) spectrum of **1** in acetonitrile. Cone voltage:  $50$  V.

two-electron-reduced products. As expected for the species that bears a  $-2$  negative charge, the isotopic pattern reveals peaks that are separated by  $0.5$  Da, whereas the separation between peaks in the isotopic pattern of the most intense peak is  $1$  Da.

Characterization of **1** is also possible in the positive mode (Figure 6). Interestingly, the main peaks correspond to species in which the neutral core,  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_3)_{16}]$ , has remained intact. These are charged and detected in the positive mode by combination with potassium and/or sodium ions, presumably present as traces in the solutions undergoing electrospray ionization. Again, the nature of the signals has been confirmed by comparing the measured isotopic pattern to that obtained by modeling. Loss of acetate ligands accounts for the presence of other minor peaks. These fragmentations are favored at high cone voltages. Assignments of the different peaks observed in the spectra are gathered in Tables S1 and S2 (see Supporting Information).

The polycationic  $Mn_{12}$  molecule **2** has also been characterized by ESI-MS in the positive mode. The compound ionizes

readily by successive loss of hexafluorophosphate anions and subsequent one-electron reduction. This results in a series of signals corresponding to cations of the type  $[[Mn_{12}O_{12}(Z)_{16}](PF_6)_{16-q}]^{(q-1)+}$  (with charges  $q - 1 = 3-6$ ). The separation  $\Delta$  between two peaks,  $P_{q-1}$  and  $P_q$ , of charges  $q - 1$  and  $q$ , respectively, matches exactly the one obtained with the formula  $\Delta = (P_q + M_{PF_6})/(q - 1)$ ,  $M_{PF_6}$  being the molecular mass of the hexafluorophosphate anion. This provides an unambiguous determination of the mass and charge that corresponds to each signal, even if the resolution of the different isotopic patterns was not possible with our quadrupole spectrometer. Each  $[[Mn_{12}O_{12}(Z)_{16}](PF_6)_{16-q}]^{(q-1)+}$  species can be fragmented by loss of carboxylate  $ZPF_6$  anions and one-electron reduction to give a series of peaks with the same charge  $[[Mn_{12}O_{12}(Z)_n](PF_6)_{n-q}]^{(q-1)+}$  that are separated by an amount  $\delta = MZ_{PF_6}/(q - 1)$ . The resulting spectrum is shown in Figure 7. The peak at higher  $m/z$  ratio ( $2567$  Da) corresponds to  $[[Mn_{12}O_{12}(Z)_{16}](PF_6)_{12}]^{3+}$ . Successive loss of  $ZPF_6$  anions gives peaks at  $2412$  and  $2257$  Da. The mass range between  $1600$  and  $1900$  Da (Figure 7b) is dominated by the presence of tetrapositive ions derived from a  $[[Mn_{12}O_{12}(Z)_{16}](PF_6)_{10}]^{4+}$  fragment, while the  $1100-1500$  Da region of the spectrum corresponds to penta- and hexapositive ions. Significant values corresponding to the different pseudomolecular peaks are given in Table 1. Interestingly, in some cases, formation of adducts with the free acid can also be detected.

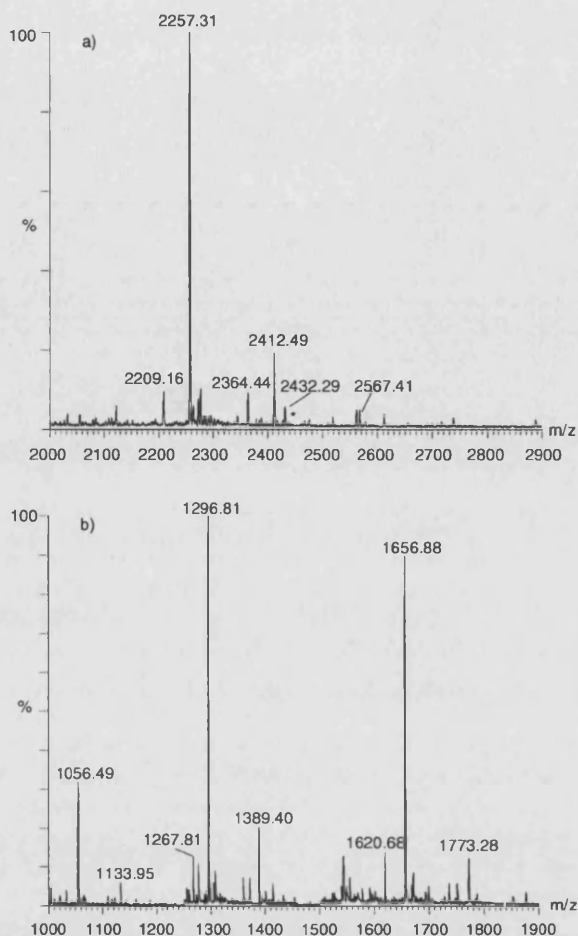
ESI-MS is also a valuable method for monitoring the course of the ligand-exchange reaction. Treatment of **1** with an excess of  $ZHPF_6$  yields a distribution of products of the type  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_3)_{16-n}(Z)_n](PF_6)_n$  ( $n = 13-15$ ) (Table S3; see Supporting Information). The mixture can be precipitated and retreated with  $ZHPF_6$  to afford a completely substituted compound containing a small amount of the  $n = 15$  derivative (peaks marked with an asterisk in Figure 7).

**Direct Current Magnetization Studies.** Variable-temperature dc magnetic susceptibility data (Figure 8) were measured on complexes **2-6** in the  $2-300$  K range with a  $1$  kG applied field. For compounds **2-4**, the temperature

(15) (a) Hofstadler, S. A.; Bakhtiar, R.; Smith, R. D. *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, A82. (b) Fenn, J. B.; Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F.; Whitehouse, C. M. *Science* **1989**, *246*, 64. (c) Jardine, I. *Nature* **1990**, *345*, 747.

(16) Yates, J. R., III. *J. Mass. Spectrom.* **1998**, *33*, 19.

(17) Johnson, B. F. G.; McIndoe, J. S. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 901.



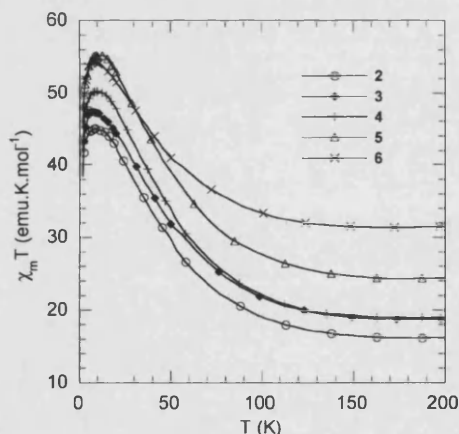
**Figure 7.** ES-MS (positive mode) spectrum of  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{16}](\text{PF}_6)_{16}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Cone voltage: 20 V. High-mass (a) and low-mass (b) regions are plotted separately for the sake of clarity.

dependence of the  $\chi T$  product is similar to that previously observed in other  $\text{Mn}_{12}$  derivatives with  $S = 10$  ground state, showing a nearly constant value of 17–22  $\text{emu K mol}^{-1}$  at 300 K with a slight decrease on cooling in the 300–150 K temperature range. On further cooling,  $\chi T$  increases rapidly to reach a maximum of 45–50  $\text{emu K mol}^{-1}$ , indicating the presence of a large-spin ground state. The temperature of the maximum (10 K) is the same for the three compounds. The steep decrease observed at lower temperatures is basically due to zero-field-splitting (ZFS) effects. The thermal variation of the  $\chi T$  product of **5** shows similar temperature dependence with values that are higher than in the preceding series due to the contribution of the four paramagnetic Ni(II) centers ( $S = 1$ ). It decreases smoothly from 25.8  $\text{emu K mol}^{-1}$  at 300 K to 24.3  $\text{emu K mol}^{-1}$  at 172 K, then increases to reach a maximum at 14 K, where  $\chi T = 55 \text{ emu K mol}^{-1}$ , and falls down at lower temperatures. The cobalt-containing heteropolyanion (**6**) exhibits also similar magnetic properties. The  $\chi T$  product equals 33  $\text{emu K mol}^{-1}$  at 300 K. With subtraction of the signal observed for the Keggin derivative **4**, a contribution of 3.1  $\text{emu K mol}^{-1}/\text{anion}$  is found, which is a reasonable value for an isolated  $\text{Co(II)}$  center. After a small decrease on cooling to a value of 31.4  $\text{emu K mol}^{-1}$  at 172 K,  $\chi T$  increases until a maximum value of 54  $\text{emu K mol}^{-1}$  is observed at 9 K. This corresponds to a contribution

**Table 1.** Pseudomolecular Peaks in the ESI-MS Spectrum of  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{16}](\text{PF}_6)_{16}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}^a$

charge (z)	fragment	calcd (m/z)	found (m/z)
+6	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{16}(\text{PF}_6)_8 (+2e^-)$	1186.50	1186.79
+6	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{PF}_6)_8 (+1e^-)$	1143.12	1143.71
+6	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{PF}_6)_8 (+2e^-)$	1133.28	1133.95
+6	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{PF}_6)_7 (+3e^-)$	1109.12	1109.77
+6	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{PF}_6)_7 (+2e^-)$	1065.75	1066.12
+6	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{PF}_6)_7 (+3e^-)$	1055.91	1056.49
+6	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{PF}_6)_6 (+4e^-)$	1031.75	1032.11
+5	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{PF}_6)_9 (+1e^-)$	1400.73	1401.19
+5	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{PF}_6)_9 (+2e^-)$	1388.93	1389.40
+5	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{PF}_6)_8 (+3e^-)$	1359.94	1360.53
+5	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{PF}_6)_8 (+2e^-)$	1307.89	1308.28
+5	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{PF}_6)_8 (+3e^-)$	1296.08	1296.81
+5	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{PF}_6)_7 (+4e^-)$	1267.09	1267.81
+4	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{16}(\text{PF}_6)_{10} (+2e^-)$	1852.21	1852.65
+4	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{PF}_6)_{10} (+1e^-)$	1787.15	1787.04
+4	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{PF}_6)_{10} (+2e^-)$	1772.40	1773.28
+4	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{PF}_6)_9 (+3e^-)$	1736.16	1737.02
+4	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{PF}_6)_9 (+2e^-)$	1671.10	1671.66
+4	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{PF}_6)_9 (+3e^-)$	1656.35	1656.88
+4	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{PF}_6)_8 (+4e^-)$	1620.11	1620.68
+3	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{16}(\text{PF}_6)_{12} (+1e^-)$	2566.26	2567.41
+3	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{16}(\text{PF}_6)_{11} (+2e^-)$	2517.94	2518.65
+3	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{PF}_6)_{11} (+1e^-)$	2431.19	2432.29
+3	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{PF}_6)_{11} (+2e^-)$	2411.52	2412.49
+3	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{15}(\text{PF}_6)_{10} (+3e^-)$	2363.20	2364.44
+3	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{PF}_6)_{10} (+2e^-)$	2276.46	2277.49
+3	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{PF}_6)_{10} (+3e^-)$	2256.78	2257.31
+3	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Z})_{14}(\text{PF}_6)_9 (+4e^-)$	2208.46	2209.16

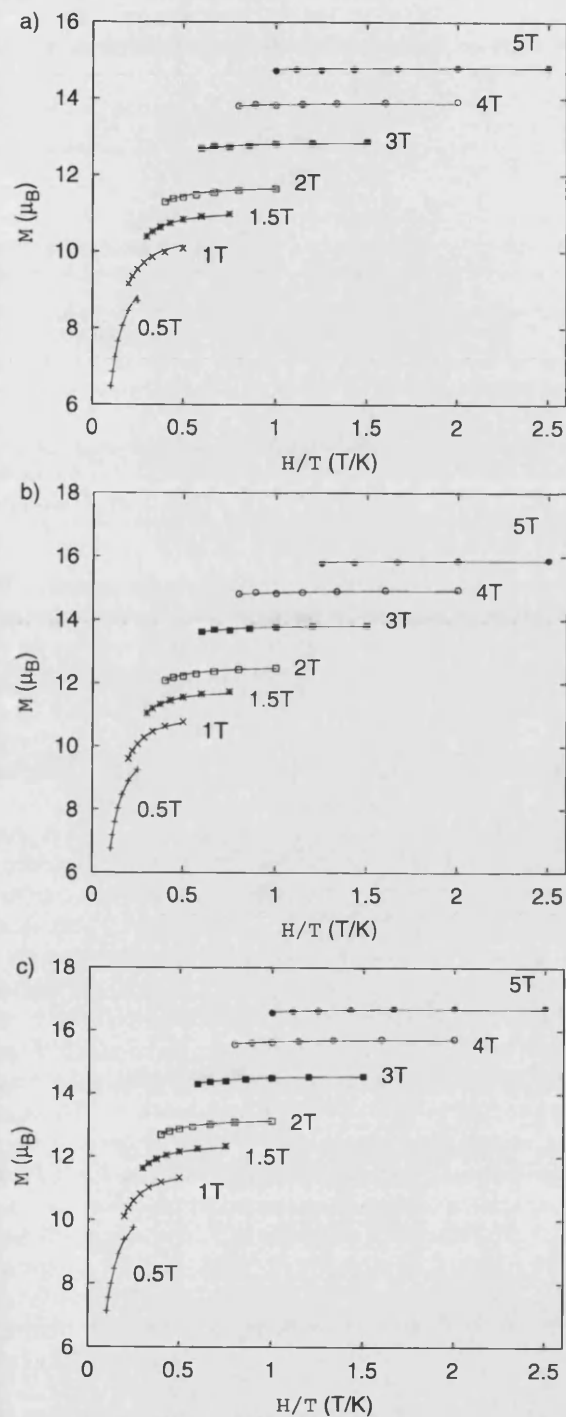
<sup>a</sup> Cone voltage: 20 V, positive mode.



**Figure 8.** Temperature dependence of the  $\chi T$  product for compounds **2–6**.

of 1  $\text{emu K mol}^{-1}/\text{anion}$ , indicating that the  $\text{Co}^{2+}$  cations are in their Kramers doublet ground state at low temperatures.

For an understanding of the magnetism of the  $\text{Mn}_{12}$  polycation in the different salts, it is necessary to determine the main features of the spin Hamiltonian that governs the system, like the value of the spin in the ground state and the magnitude of the different magnetic parameters. With this purpose in mind, magnetization data were collected for **2–4** in the  $H = 0.5–5 \text{ T}$  field range at different temperatures between  $T = 2$  and 5 K. Compounds **5** and **6** were not included in this study, as they bear an additional magnetic contribution of the counteranions that cannot be easily subtracted with enough accuracy to yield quantitative results. Figure 9 shows the dependence of the reduced magnetization ( $M/N\mu_B$ ) of **2–4** on the ratio  $H/T$ , where  $N$  is the Avogadro



**Figure 9.** Plots of reduced magnetization versus  $H/T$  for **2** (a), **3** (b), and **4** (c) at the indicated applied fields. The isofield lines are least-squares fits to the data according to eqs 2 and 3. See Table 2 for the fit parameters.

number and  $\mu_B$  is the Bohr magneton. Assuming that the ground state is the only populated state in the range of temperatures studied, the magnetization curve should follow a Brillouin law and the various isofield lines should be superimposed with a saturation value equal to  $gS$ . This is clearly not the case in these compounds. The absence of a univocal correspondence between the reduced magnetization and the  $H/T$  ratio indicates that the ground state is split by an axial ZFS, as has been pointed out in the study of other

**Table 2.** Magnetic Parameters for **2–6**

compd	$g$	$D$ ( $cm^{-1}$ )	$B_4^0$ ( $cm^{-1}$ )	$H_c$ (T)	$U_{eff}$ (K)	$E$ (K)	$\tau_0$ (s)
<b>2</b>	1.92	-0.44	$0.12 \times 10^{-4}$	0.340	53	63	$7.4 \times 10^{-9}$
<b>3</b>	1.96	-0.40	$0.24 \times 10^{-4}$	0.075	51	58	$5.7 \times 10^{-9}$
<b>4</b>	2.06	-0.40	$0.24 \times 10^{-4}$	0.046	51	58	$6.0 \times 10^{-9}$
<b>5</b>				0.016	52		$3.8 \times 10^{-9}$
<b>6</b>				0.0075	53		$1.7 \times 10^{-9}$

$Mn_{12}$  derivatives. The postulated spin Hamiltonian can be expressed in its simplest form by

$$\hat{H} = -g\mu_B H \hat{S} + D \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] \quad (1)$$

where  $g$  is the effective Landé factor and  $D$  is the axial zero-field-splitting parameter. This Hamiltonian generally accounts for the thermodynamic properties of  $Mn_{12}$  derivatives. It has been shown, however, that the HF-EPR spectra of these complexes are best described considering the existence of higher order terms in the spin Hamiltonian,<sup>18</sup> like the quartic zero-field interaction term  $B_4^0 \hat{O}_4^0$ .<sup>19</sup> The complete spin Hamiltonian is then given by the following expression:

$$\hat{H} = -g\mu_B H \hat{S} + D \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + B_4^0 \hat{O}_4^0 \quad (2)$$

Here  $\hat{O}_4^0 = 35\hat{S}_z^4 - 30S(S+1)\hat{S}_z^2 + 25\hat{S}_z^2 - 6S(S+1)$ . For an arbitrary set of ground-state spin  $S$  and magnetic parameters, the energy matrixes corresponding to eqs 1 and 2 can be diagonalized and the eigenvalues  $E_i$  can be used in eq 3 for the calculation of the magnetization of the different compounds.

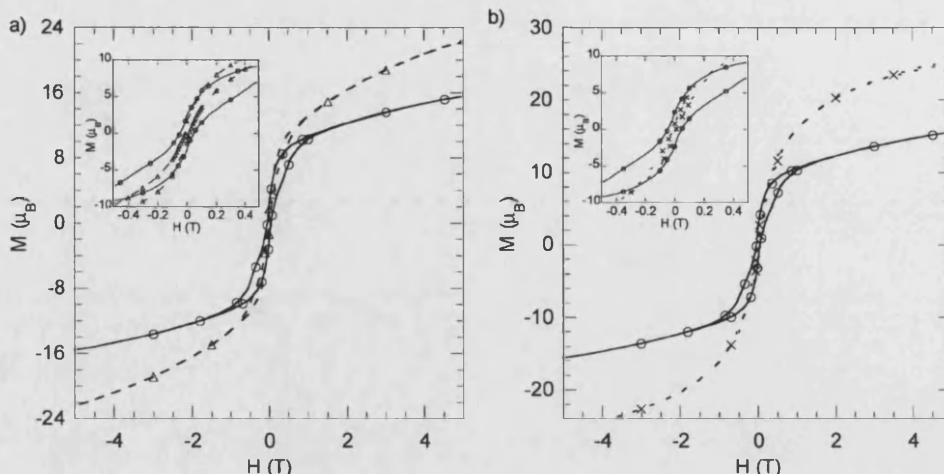
$$M = N \sum_{i=1}^P \left( \frac{-\partial E_i}{\partial H} \right) \exp(-E_i/kT) / \sum_{i=1}^P \exp(-E_i/kT) \quad (3)$$

The solid lines in Figure 9 represent least-squares fits of the seven isofield magnetization data sets recorded for **2–4**. The best-fit parameters of the different complexes are gathered in Table 2.

Magnetization hysteresis loops have been measured at 2 K for randomly oriented powder samples of the different salts **2–6**. A common feature in the magnetization curves is the fact that saturation is not reached in a 5 T field. This is in contrast with the situation found in most of the experiments that have been performed on single crystals or oriented microcrystalline samples and reflects the fact that the particles are not perfectly oriented with respect to the applied field. Table 2 lists the values of coercive field  $H_c$  for the different compounds. It is worth mentioning (Figure 10) that, in the Keggin series, the diamagnetic compound **4** has a higher coercive field than the paramagnetic Ni- and Co-containing

(18) (a) Barra, A.-L.; Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 8192. (b) Barra, A.-L.; Brunel, L.-C.; Gatteschi, D.; Pardi, L.; Sessoli, R. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 460. (c) Artus, P.; Boskovic, C.; Yoo, J.; Streib, W. E.; Brunel, L.-C.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4199.

(19) We have also performed a series of fittings with consideration of rhombic ZFS and quartic zero-field interactions term. However, the quality of the fit is not sensitive to the values of the corresponding  $E$  and  $B_4^0$  parameters.



**Figure 10.** Magnetization hysteresis loops at 2 K of the  $\text{Mn}_{12}$  Keggin salt **4** (solid line) compared to the nickel(II)- (a) and the cobalt(II)-containing (b) polyoxometalate salts (dotted lines). The insets show the low-field regions of each plot.

(**5** and **6**) analogues. It is tempting to attribute this difference of behavior to an enhancement of the relaxation of the magnetization mediated by the presence of the paramagnetic anions, as has been claimed in a  $\text{Mn}_{12}$ -containing a cationic nitroxide free radical.<sup>8</sup> However, the shape of the hysteresis loop is always sensitive to the morphology of the sample and/or the presence of solvates and care should be taken with this kind of comparison when working with powdered samples. Further, in a recent report the effect of ferrocenium cations on the magnetic properties of salts of reduced  $[\text{Mn}_{12}]^-$  derivatives has been considered to be negligibly small.<sup>9</sup>

#### Alternating Current Magnetic Susceptibility Studies.

The observation of a frequency-dependent out-of-phase signal in the ac magnetic susceptibility measurements at zero dc field is indicative of SMM behavior and gives evidence on the dynamics of the relaxation of its magnetization. Below the blocking temperature, the magnetization is frozen in one of the potential wells of Figure 2, so that it cannot stay in phase with the oscillating applied magnetic field. A maximum in the out-of-phase ( $\chi''_M$ ) signal will take place when the frequency of the ac field matches the rate at which a molecule can interconvert between the two ground states of the potential energy curve. From magnetic measurements at different frequencies, it is possible to obtain the effective energy barrier for relaxation of the magnetization and an estimate of the zero-field-splitting parameter. Also, it is now established that two relaxation processes can be observed in the ac susceptibility study of  $\text{Mn}_{12}$  complexes: a high-temperature (HT) process that occurs in the 4–7 K range and a low-temperature (LT) process taking place in the 2–3 K range. This difference in the relaxation rates has been ascribed to the respective alignment of the Jahn–Teller axes of  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ions in the system (Jahn–Teller isomerism).<sup>20</sup>

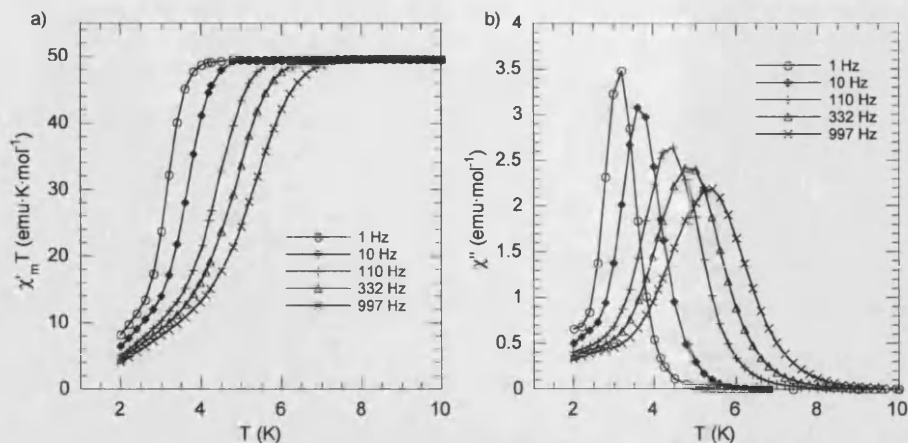
Ac magnetic susceptibility data were collected on powdered samples of **2–6** in the 2–10 K range under an applied

oscillating field of 3.95 G at different frequencies. The external dc magnetic field was set to zero. Frequency-dependent out-of-phase signals were observed for all the compounds studied herein, indicating that the cationic  $\text{Mn}_{12}$  fragment retain its SMM character upon formation of the different salts. Figure 11 shows plots of  $\chi'_M T$  and  $\chi''_M$  versus temperature for complex **2**. Note that only one well-defined peak is observed for each frequency in the 3–5.5 K temperature range, indicating that the LT relaxation phase is not present in this sample. For salts **3–6**, the presence of a shoulder in the out-of-phase signal can be due to a significant amount of a “Jahn–Teller isomer” that shows LT relaxation. The shoulder is observed in all polyoxometalate salts irrespective of the nature of the anion (diamagnetic in **3** and **4**; paramagnetic in **5** and **6**). However, the intensity of this second signal is higher for samples **5** and **6** (Figure 12). Also, the Co-containing compound shows a stronger LT signal than the analogous nickel derivative. These two facts point to an enhancement of the relaxation mediated by the presence of the paramagnetic counteranions. In the absence of a structural characterization, however, it is difficult to discard the influence of the existence of several isomers and/or the morphology of the powder samples in the magnetic properties. In all cases, the HT out-of-phase signal can be extracted by fitting procedures assuming a Lorentzian shape. From the frequency dependence of the maximum of this signal, it is then possible to evaluate the effective energy barrier  $U_{\text{eff}}$  for magnetization reversal with the following equation:

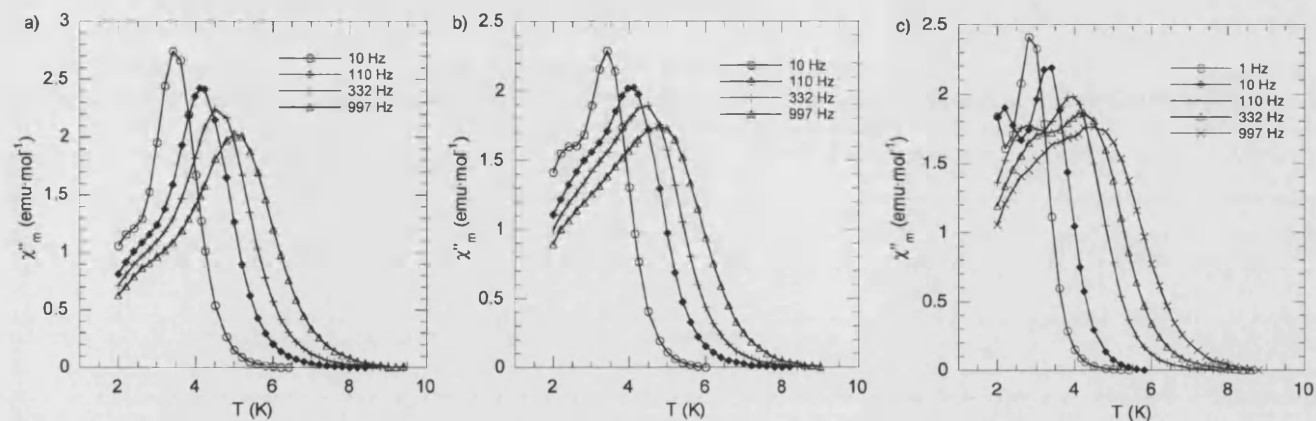
$$\tau = \tau_0 \exp(+U_{\text{eff}}/kT) \quad (4)$$

Here  $\tau = 1/2\pi\nu$  is the relaxation time,  $\nu$  is the operating frequency,  $k$  is the Boltzmann constant, and  $\tau_0$  is the preexponential factor, which is estimated along with  $U_{\text{eff}}$  by plotting the natural logarithm of the relaxation time versus the inverse of the temperature at the maximum. Table 2 lists values of  $\tau_0$  and  $U_{\text{eff}}$  parameters for **2–6**, together with the calculated values obtained from the expression  $E = M_S^2 D$ , using  $M_S = \pm 10$  and the  $D$  values obtained from the magnetization curves. Clearly, all  $U_{\text{eff}}$  values are similar and

(20) (a) Sun, Z.; Ruiz, D.; Dilley, N. R.; Soler, M.; Ribas, J.; Folting, K.; Maple, M. B.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Chem. Commun.* **1999**, 1973. (b) Aubin, S. M. J.; Sun, Z.; Eppley, H. J.; Rumberger, E. M.; Guzei, I. A.; Folting, K.; Gantzel, P. K.; Rheingold, A. L.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2127.



**Figure 11.** (a) Thermal variation of the product of the in-phase component of the ac molar magnetic susceptibility of **2** with temperature, at different frequencies. (b) Temperature dependence of the corresponding out-of-phase components.



**Figure 12.** Temperature dependence of the out-of-phase components of **4** (a), **5** (b), and **6** (c) at different frequencies.

compare well with those reported for other  $Mn_{12}$  derivatives. Note, however, that the preexponential factors  $\tau_0$  for the samples containing paramagnetic polyoxoanions are significantly lower than their diamagnetic counterparts. This explains the difference in relaxation rates of compounds having similar activation energies. In general, the effective energy barrier is smaller than that calculated for a pure thermally activated process ( $U_{\text{eff}} < E$ ) as a consequence of the quantum tunneling of the magnetization.

## Conclusion

The reaction of neutral  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_3)_{16}(H_2O)_4]$  (**1**) with a carboxy-substituted tetraalkylammonium salt affords the polycationic single-molecule magnet **2**. This large molecule, with a molecular mass of 8355 Da and an estimated mean diameter of 35 Å, has been readily characterized by ES-MS. Mass spectrometry has then been added to the list of the different techniques used in the study of these interesting molecules. It has been shown that **2** forms stable salts with different diamagnetic and paramagnetic polyoxometalates. The resulting compounds retain their SMM character and constitute valuable models for the deposition of the polycationic  $Mn_{12}$  cluster onto metal oxide surfaces. Interestingly, the salts containing a paramagnetic polyoxometalate appear to exhibit higher relaxation rates than their diamagnetic counterparts. It remains an open question

if this enhancement of the relaxation rate is due to the presence of the paramagnetic anions or the presence of different isomers in the systems. Also, the cationic SMM can be a useful precursor for the organization of the magnetic clusters in two dimensions by using the Langmuir–Blodgett technique. Studies to elucidate these points are in progress.

**Acknowledgment.** The authors are grateful for financial support from the European Union (TMR HPRN-CT-1999-00012) and the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCyT) (Project No. MAT2001-5408-E). F.M.R. thanks the MCyT for a research contract (Programa Ramón y Cajal). A.F.-A. thanks the Universitat de València for a predoctoral fellowship. Thanks are also extended to the SCIC of the University Jaume I for ESI-MS facilities and to Dr. Teresa Blasco (ITQ, UPV) for the MAS <sup>31</sup>P NMR measurements.

**Supporting Information Available:** Tables S1 and S2, listing peak assignments for the mass spectra shown in Figures 4–6, Figures S1 and S2, showing respectively the high-mass and low-mass regions of the ES-MS spectrum of the mixture obtained after the first treatment of **1** with an excess of ZHPF<sub>6</sub>, Table S3, listing the corresponding peak values and assignments, and a summary of the different attempts to grow single crystals of compounds **2**–**6**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

IC034407R





8. M. Clemente-León, E. Coronado, A. Forment-Aliaga,  
P. Amorós, J. Ramírez-Castellanos, J. M.  
González-Calbet  
“Incorporation of Mn<sub>12</sub> single molecule magnets into  
mesoporous silica”  
*J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 3089-3095



# Incorporation of Mn<sub>12</sub> single molecule magnets into mesoporous silica

Miguel Clemente-León,<sup>a</sup> Eugenio Coronado,<sup>\*a</sup> Alicia Forment-Aliaga,<sup>a</sup>  
Pedro Amorós,<sup>b</sup> Julio Ramírez-Castellanos<sup>c</sup> and José M. González-Calbet<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, Dr. Moliner 50, E-46100 Burjassot, Spain. E-mail: eugenio.coronado@uv.es; Fax: 34 963544859; Tel: 34 963544859

<sup>b</sup>Instituto de Ciencia de Materiales, Universidad de Valencia, E-46071 Valencia, Spain

<sup>c</sup>Dpto. Química Inorgánica I, Fac. Químicas, Universidad Complutense, E-28040 Madrid, Spain

Received 28th August 2003, Accepted 13th October 2003

First published as an Advance Article on the web 29th October 2003

The incorporation of four Mn<sub>12</sub> derivatives, namely [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (R = CH<sub>3</sub> (1), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (2), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (3), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (4)), into the hexagonal channels of the MCM-41 mesoporous silica has been studied. Only the smallest clusters 1 and 2, *i.e.* those with compatible size with the pores of MCM-41, could enter into the mesoporous silica. Powder X-ray diffraction analysis, HRTEM images and N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm experiments show that the well-ordered hexagonal structure of MCM-41 is preserved and that the Mn<sub>12</sub> clusters are inside the pores. The magnetic properties of the MCM-41/2b nanocomposite material obtained in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> indicate that the structure of the cluster is maintained after incorporation on the MCM-41 walls, but some differences appear in the case of the MCM-41/1 and MCM-41/2a nanocomposite materials obtained in CH<sub>3</sub>CN. Calcination of the composite samples leads to materials with magnetic properties that are very different from those obtained after calcination of pristine 1 and 2. The incorporation of the Mn<sub>12</sub> clusters inside the MCM-41 pores may induce the formation of new Mn-oxide nanoparticles after the loss of the carboxylate ligands. The incorporation of Mn<sub>12</sub> derivatives into UVM-7, a mesoporous silica with a hierarchical pore system at two different length scales, gives rise to similar results.

## Introduction

Bulky molecules have limited access to the internal pores of microporous materials such as zeolites. With the discovery in 1992 by Kresge *et al.* of MCM-41 that possesses ordered channels arranged in a hexagonal lattice with uniform pore sizes ranging from 20 to 100 Å in diameter,<sup>1,2</sup> a new route was opened to overcome these constraints. Semiconductor clusters, organic molecules and even molecular wires have been hosted by this mesoporous matrix wherein the structural confinement induced by the inorganic framework allows tailoring of the optical, electronic and magnetic properties of the nanocomposite.<sup>3</sup>

The mixed-valence manganese clusters [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (R = CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *etc.*), referred to as Mn<sub>12</sub>, are motivating a current interest in molecular magnetism as they can act below 4 K as single-molecule nanomagnets.<sup>4,5</sup> They show large magnetic hysteresis and out-of-phase ac magnetic susceptibility signals opening the way to store information at the molecular level. These properties result from the combination of a large spin ground state and negative magnetic anisotropy. On the other hand, these nanomagnets provide unique examples to observe the quantum tunneling of an electron spin through a potential barrier from one orientation to another.<sup>6-8</sup>

The organization of these molecules in one- two- and three- dimensions is an important step in the search for applications. With this idea in mind several groups have deposited Mn<sub>12</sub> derivatives on different substrates leading to different kinds of materials such as Langmuir-Blodgett films,<sup>9</sup> polymeric thin films<sup>10</sup> and monolayers deposited on a gold substrate.<sup>11</sup> Another interesting possibility is the use of MCM-41 matrices to host the Mn<sub>12</sub> molecular nanomagnets in order to obtain 1D ordered arrays of these magnetic clusters within the hexagonal channels of the mesoporous silica.

Recently, the acetate and benzoate derivatives of Mn<sub>12</sub> have been incorporated within another mesoporous silica of the SBA-15 type.<sup>12,13</sup> This mesoporous silica is obtained by using a nonionic amphiphilic triblock copolymers as organic structure-directing agents instead of the cationic alkyltrimethylammonium surfactants used for MCM-41. With this method it has been possible to prepare well-ordered hexagonal mesoporous silica with a tunable pore size (up to 300 Å) much larger than that presented for MCM-41.<sup>14</sup> More recently, in a preliminary report, we have communicated the incorporation of Mn<sub>12</sub> clusters into the smaller pore MCM-41 mesoporous silica.<sup>15</sup>

In this article we present the optimized synthesis and the structural characterization of the nanocomposite materials obtained by the insertion of different Mn<sub>12</sub> derivatives into the pores of MCM-41 by powder X-ray diffraction analysis, high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm experiments. We also present structural characterization of the materials obtained after calcination. Magnetic properties of these materials will be discussed. We also report the insertion of these clusters into UVM-7, a mesoporous silica with a hierarchical pore system at two different length scales.<sup>16</sup> This could allow to adsorb selectively the Mn<sub>12</sub> clusters into the smaller or larger pores depending on their size.

## Experimental

### Syntheses

The four Mn<sub>12</sub> derivatives used in this work were synthesized following the methods described in literature for [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (R = CH<sub>3</sub> (1),<sup>17</sup> CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (2),<sup>18</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (3),<sup>19</sup> C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (4)<sup>20</sup>). The MCM-41 synthesis followed the method described by Kloetstra *et al.* with small modifications.<sup>21</sup> In

order to open the respective pore systems the surfactant molecules were removed by two different methods: (a) calcination under air at 540 °C during 12 h, and (b) chemical extraction with ethanol-HCl mixtures. This latter extraction method gave rise to a silanol-rich MCM-41. In this method, 1 g of non-calcined MCM-41 is refluxed overnight at 60 °C in a solution containing 90 mL of ethanol and 10 mL of concentrated HCl, and then filtered. MCM-41 modified with chlorotrimethylsilane was obtained by a method described in the literature.<sup>22</sup> UVM-7 silica was prepared following the atrane method by using silatrane complexes as Si source in the presence of surfactants, as described elsewhere.<sup>16</sup> The clusters were incorporated into MCM-41 or UVM-7 by adding 100 mg of mesoporous silica to a concentrated solution of the cluster (20 mg of **1**, **2** or **4** dissolved in 10 mL of CH<sub>3</sub>CN or 20 mg of **2** or **3** dissolved in 4 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and refluxing the mixture for 2 h. The powder was filtered off and the process was repeated. The powder was collected by filtration and washed thoroughly with the reaction solvent. The calcined samples of these MCM-41/Mn<sub>12</sub> nanocomposite materials were obtained by calcination at 400 °C for 10 h in air. Longer calcination times gave rise to materials with similar magnetic properties.

### Instrumentation and measurements

Gravimetric analysis was performed on a Mettler Toledo TGA/SDTA/851<sup>c</sup> thermal analyzer using air as carrier gas. The samples were heated in flowing air at a rate of 5 °C min<sup>-1</sup>. Mn analysis was performed with an atomic absorption spectrophotometer UNICAM 939 equipped with a Mn lamp. Electron probe microanalysis (EPMA) was performed in a Philips SEM-515. Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded at room temperature on a Siemens D500 diffractometer equipped with a Cu-K $\alpha$  source. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms were collected on a Micromeritics 2010 Gas Adsorption Analyzer after the samples were evacuated at 373 K and 10<sup>-6</sup> Torr for 10 h. The specimens for high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) analysis were prepared from powders of samples by conventional crushing in an agate mortar and dispersing the resulting small crystallites in CCl<sub>4</sub>, and placed on holey carbon microgrids. The observations were done using a HITACHI H-1500 electron microscope operated at 800 kV. The Gatan Digital-Micrograph 2.5 software package was used for HRTEM image filtering and Fourier Transform simulations. Magnetic measurements were made from 2 to 300 K on a Quantum Design MPMS-XL-5 magnetometer equipped with a SQUID detector.

## Results and discussion

### MCM-41 nanocomposite materials

**Synthesis.** In order to optimize the Mn<sub>12</sub> cluster incorporation into the mesoporous silica host we have explored the effect of several parameters relative to the clusters (derivatives with different organic groups leading to variable cluster size), the mesoporous silica (pore size and hydrophilicity of the pore surface) and the reaction media (solvent and temperature).

The incorporation of Mn<sub>12</sub> clusters into MCM-41 was carried out by refluxing a mixture of the mesoporous silica and a concentrated solution of the cluster. The same reaction at room temperature gave rise to materials that present similar XRD patterns and magnetic properties but a smaller Mn content. To quantify the amount of Mn<sub>12</sub> incorporated into the mesoporous silica, atomic absorption Mn analysis and electron probe microanalysis (EPMA) were used. EPMA analysis allowed us to calculate the Si/Mn ratio. Values obtained with this technique were always consistent with the Mn content calculated by atomic absorption.

Four Mn<sub>12</sub> derivatives of different sizes were used, namely

[Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (R = CH<sub>3</sub> (**1**),<sup>17</sup> CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (**2**),<sup>18</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**3**),<sup>19</sup> C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (**4**)<sup>20</sup>). CH<sub>3</sub>CN was used as solvent for **1** and **4** and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> for **3**. For **1** it was only possible to carry out the synthesis in acetonitrile due to the low solubility of this derivative in other solvents. As **2** is soluble in CH<sub>3</sub>CN and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> we carried out syntheses in both solvents. The treatment of MCM-41 powders with concentrated solutions of Mn<sub>12</sub> seems to be effective only for **1** and **2**, *i.e.* with smaller cluster size. In these two cases, a powder with an intense brown color was obtained, while for **3** and **4** the MCM-41 powder acquired only a very pale brown color. The samples obtained after treatment of MCM-41 with **1** and **2** in CH<sub>3</sub>CN showed a Mn content of 7 and 3.5 wt%, respectively, while the Mn content for the samples treated with the two benzoate derivatives is much lower (1.2 wt% for **3** and 0.3 wt% for **4**, see Table 1). The calculated pore diameter of the calcined MCM-41 used to incorporate the Mn<sub>12</sub> clusters was 25.8 Å (see below). The fact that the clusters with the larger radii cannot be incorporated within the pores of mesoporous silica strongly suggests that clusters **1** and **2** are located inside the channels of the mesoporous silica. The incorporation of **1** and **2** in a mesoporous silica of such small pore diameter contrasts with the results obtained by Coradin *et al.*<sup>12</sup> These authors found that **1** is not incorporated inside a SBA-15 mesoporous silica with a similar pore diameter (25 Å).

To verify that the clusters are effectively adsorbed within the pores we modified the MCM-41 surface with the silylation agent chlorotrimethylsilane (TMSCl).<sup>22</sup> The effect of silylation is to decrease the pore radius by 4.5 Å.<sup>22</sup> As the pore diameter is reduced, the channels of the MCM-41 are not sufficiently large to allow the adsorption of any of the Mn<sub>12</sub> derivatives into the pores of the modified MCM-41. In this case, analysis of the samples has shown that none of the Mn<sub>12</sub> derivatives are incorporated into the mesoporous material. This result indicates that in all these nanocomposite materials Mn<sub>12</sub> clusters are not adsorbed into the grain boundaries of the mesoporous silica.

The use of **2**, which is soluble in dichloromethane and acetonitrile, allowed us to study the effect of the solvent. Mn analysis indicated that the Mn content is almost two times higher in the nanocomposite material obtained in dichloromethane than in that obtained in acetonitrile (6.5 compared to 3 wt%). In this case the polarity of the solvent may play an important role. The hydrophobic surface of the pores seems to prefer the less polar solvent, dichloromethane. The use of this solvent leads to a higher amount of incorporated cluster than the more polar solvent, acetonitrile.

The hydrophilicity of the pores was changed by preparing a silanol-rich MCM-41 mesoporous silica. In this case, removal of the organic surfactant is done by a chemical treatment with an acid instead of calcination. This leads to a MCM-41 material with a higher concentration of silanol groups in the pore surface and therefore with a higher hydrophilicity. The pore size of this silanol-rich MCM-41 is larger than that of the calcined MCM-41 because calcination leads to condensation of the silanol groups that narrows the pores. This silanol-rich

**Table 1** Summary of the diameter of the Mn<sub>12</sub> derivatives used in this work and the Mn content calculated from atomic absorption spectroscopy

	Size/Å	Mn (wt%)
<b>1</b>	17	7 <sup>a</sup>
<b>2</b>	18.5	3.5 <sup>a</sup> (6.5 <sup>b</sup> )
<b>3</b>	22	1.2 <sup>b</sup>
<b>4</b>	23.5	0.3 <sup>a</sup>
MCM-41	25.8 <sup>c</sup>	

<sup>a</sup>Synthesis in CH<sub>3</sub>CN. <sup>b</sup>Synthesis in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>c</sup>Calculated from N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms.

MCM-41 was treated with a dichloromethane solution of **2**. The higher hydrophilicity of this modified MCM-41 resulted in the adsorption of a smaller amount of  $Mn_{12}$  clusters (2.7 compared to 6.5 wt% in the calcined sample). The magnetic properties of this nanocomposite material are very similar to those of the material obtained with calcined MCM-41 but with weaker responses. This indicates that the effect of a higher concentration of silanol groups in the walls of the MCM-41 pores is simply to decrease the number of  $Mn_{12}$  clusters adsorbed within the mesopores. The stability of the clusters is not altered by the presence of these silanol groups. In conclusion, the combination of a more hydrophobic mesoporous silica such as the calcined one and a non-polar solvent gives the best conditions for the adsorption of  $Mn_{12}$ , as the solution containing the  $Mn_{12}$  cluster in a non-polar solvent better wets the hydrophobic pore walls of the mesoporous silica.

**Thermal decomposition.** Thermogravimetric analysis (TGA) of the MCM-41/1 and MCM-41/2a (in  $CH_3CN$ ) and MCM-41/2b (in  $CH_2Cl_2$ ) nanocomposite materials in a stream of air differs significantly from that of the pristine MCM-41. In the temperature range from 25 to 400 °C a weight loss of 13, 22 and 29 wt% is found for MCM-41/1, MCM-41/2 and MCM-41/2b nanocomposite materials, respectively, which is substantially larger than that found in the pure MCM-41 (9%). Above 400 °C a constant weight is achieved. At this temperature the decomposition of the carboxylate ligands is complete as confirmed by elemental chemical analysis that indicates the absence of carbon. Under the same experimental conditions the thermal decomposition of the pure materials **1** and **2** shows a total weight loss of 53 and 56%, respectively, occurring in three steps. This weight loss corresponds to the complete removal of the carboxylate ligands and water molecules. The three nanocomposite materials lose the organic ligands in the same temperature range but the process is much more gradual than in the pure materials. XRD patterns of the samples obtained after TGA of **1** and **2** shows the peaks of the haussmanite phase  $Mn_3O_4$ . However, calcination of **1** and **2** at 400 °C for 1 h gives rise to a product that presents the characteristic peaks of  $\alpha$ - $Mn_2O_3$ . This compound is formed by decomposition of the nitrate, carbonate or oxalate of  $Mn(II)$  in air in the range 600–800 °C.<sup>23</sup> It seems that the initial product that is formed after heating at 400 °C is  $Mn_3O_4$ . If this temperature is maintained for 1 h or more  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  is also formed. XRD patterns of the calcined MCM-41/1, MCM-41/2a and MCM-41/2b do not show peaks of  $Mn_3O_4$  and  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  (see below).

**Structural characterization.** The MCM-41/ $Mn_{12}$  composites, together with the starting MCM-41 and the MCM-41/ $Mn_{12}$  material calcined at 400 °C for 10 h, have been characterized by powder X-ray diffraction. The absence of diffraction peaks at  $2\theta > 7^\circ$  excludes the possibility of segregation of  $Mn_{12}$  clusters or Mn-oxide after impregnation and calcination, respectively. Moreover, this fact suggests that good cluster dispersion along the pore walls has been achieved. Fig. 1 shows a comparison of the low angle scattering regime ( $2\theta < 10^\circ$ ) of MCM-41 and MCM-41/2b before and after calcination. We observe the preservation of the ordered hexagonal array of MCM-41 after  $Mn_{12}$ -functionalization as well as after calcination. Thus, all materials display XRD patterns with one strong diffraction peak in the low angle region, which usually is associated to the (100) reflection of the hexagonal cell. Apart from this intense peak, we can observe three other resolved weak reflections, that can be indexed to the (110), (200) and (210) reflections of the typical hexagonal cell. Their observation constitutes a clear probe of the existence of highly ordered hexagonal pore systems. Not only the symmetry is preserved, but also the  $a_0$  parameter remains practically unchanged (ca. 4.14 nm). The only difference between the three patterns is in terms of the peak intensities. Thus, the peaks in the XRD pattern of the

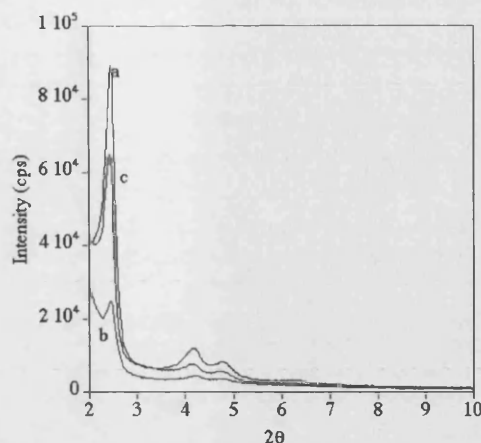


Fig. 1 X-Ray diffraction patterns of (a) MCM-41, (b) MCM-41/2b and (c) MCM-41/2b calcined at 400 °C.

MCM-41/2b material are strongly reduced in intensity (ca. 70%) when compared to the starting MCM-41. This loss in intensity does not imply a decrease in the long-range order or a partial collapse of the pore system. It is more probably due to the fact that the insertion of scattering material ( $Mn_{12}$  clusters) into the pores leads to an increased phase cancellation between scattering from the walls and the pore regions. This behavior has also been observed in other systems<sup>24</sup> and explained by theoretical models.<sup>25</sup> The intensity of the XRD pattern of the calcined sample is intermediate between that of the non-calcined sample and that of the starting MCM-41. Removal of the organic ligands after calcination reduces the amount of scattering material inserted into the pores and this explains the partial recovery of the intensity after calcination. MCM-41/1 and MCM-41/2a present a similar behavior.<sup>15</sup>

Mesoporosity of all samples is further illustrated by the  $N_2$  adsorption-desorption isotherms and the pore size distributions as shown on Fig. 2. All samples show typical Type IV curves with one well-defined step at intermediate partial pressures ( $0.2 < P/P_0 < 0.5$ ), which is related to the capillary condensation of  $N_2$  inside the mesopores. The absence of hysteresis loops as well as their sharp curvature, confirm the existence of a unimodal pore size distribution. In the case of MCM-41/2b, the amount of physisorbed nitrogen decreases, accompanied with a shift of the inflection point of the step to a smaller value of relative pressure. Both effects can be attributed to the inclusion of  $Mn_{12}$  clusters into the mesopores. The first effect is due to a smaller specific surface area (BET surface area decreases from 1020.2 to 617.1  $m^2 g^{-1}$  after impregnation) and the second effect is due to a significant reduction of the effective

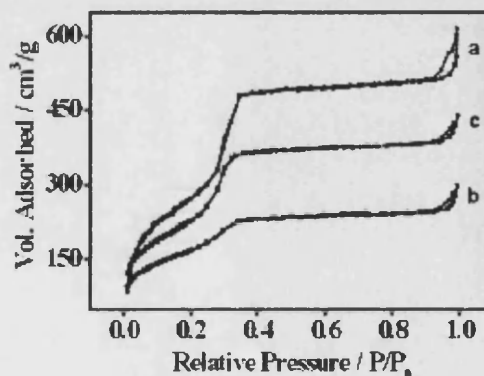


Fig. 2  $N_2$  adsorption-desorption isotherms (at the same scale and shifted for clarity) of (a) MCM-41, (b) MCM-41/2b and (c) MCM-41/2b calcined at 400 °C.

**Table 2** Summary of the data obtained from N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms

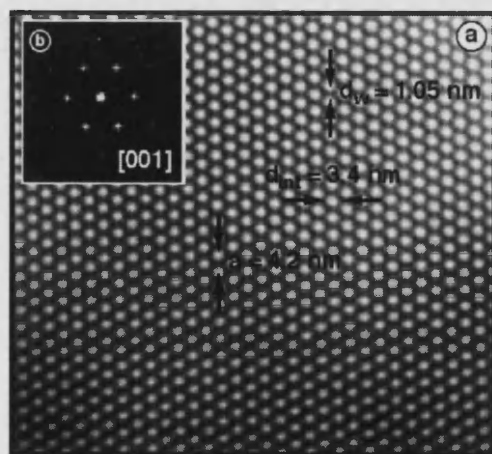
	$S_{\text{BET}}/ \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	BJH pore size <sup>a</sup> / nm	Volume/ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
MCM-41	1020.2	2.75	0.92
MCM-41/2b	617.1	2.62	0.52
Calcined MCM-41/2b	838.3	2.70	0.72

<sup>a</sup>Pore diameters calculated by using the BJH model on the adsorption branch of the isotherms.

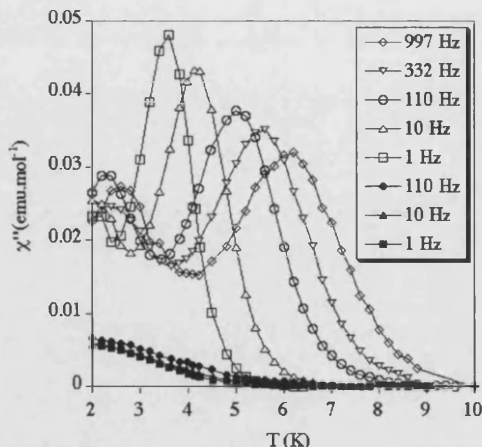
pore size (from 2.75 to *ca.* 2.62 nm). Note that the incorporation of manganese itself leads to a decrease in the BET area. After impregnation, a significant broadening and asymmetry of the BJH pore size distribution occurs. These results clearly indicate coating of the pore walls and even partial filling. Finally, after calcination, the sharp isotherm curvature characteristic of the MCM-41 materials is recovered. The pore volume and pore size increase as a consequence of the removal of the propionate ligands (see Table 2). MCM-41/1 presents a similar behavior.<sup>15</sup>

HRTEM images of the nanocomposite materials obtained after impregnation with 1 and 2 and after calcination show that the hexagonal arrangement of the MCM-41 pores is intact over a long range. Moreover, no particles lying on the outer surface of any of the nanocomposite materials can be detected. This supports the conclusions extracted from powder X-ray diffraction and N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms that indicate Mn<sub>12</sub> clusters are located inside the mesopores. Fig. 3(a) shows an HRTEM image of the calcined MCM-41/2b sample. A regular hexagonal array of bright dots is observed, corresponding to the uniform straight channels and having a well-ordered structure. The average values calculated from this image of the pore diameter is uniformly about  $d_{\text{int}} = 3.4$  nm and the wall thickness is around  $d_w = 1.05$  nm, which are in good agreement with those experimentally obtained. It is significant to note that this material is very stable under the electron beam irradiation. The corresponding Fourier diffractogram pattern in the inset (Fig. 3(b)) shows that the incident beam is along the [001] direction, confirming the *P6mm* symmetry. The obtained  $d_{h00}$ -values ( $a = 4.2$  nm) correspond well to the data from X-ray powder diffraction measurements.

As seen from HRTEM images, calcination does not have any major effect on the degree of structural ordering and the pore hexagonal shape, which is very important in some applications of MCM-41 as a model adsorbent.<sup>26</sup> This hexagonal shape is energetically most favorable, since this is the only way to maintain a constant wall thickness.<sup>27,28</sup>



**Fig. 3** HRTEM image of MCM-41/2b calcined at 400 °C (a) and Fourier diffraction pattern along the [001] direction (b).



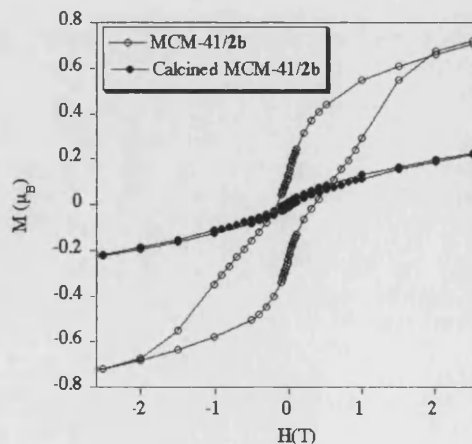
**Fig. 4** Thermal dependence of the out-of-phase ac-susceptibility of MCM-41/2b (empty symbols) and MCM-41/2b calcined at 400 °C (filled symbols) calculated per mol of Mn.

### Magnetic properties

The magnetization dynamics of MCM-41/2b, studied by variable-frequency ac susceptibility measurements, exhibits the characteristic features of Mn<sub>12</sub> derivatives. A peak in the out-of-phase susceptibility signal is observed at temperatures between 3.6 and 6.2 K which is frequency dependent (see Fig. 4). A less intense peak is also observed at lower temperatures (2.3 and 2.6 K) for higher frequencies (110, 332 and 997 Hz). This secondary peak, also observed in the parent crystalline compound 2<sup>18</sup> and in other Mn<sub>12</sub> derivatives, has been assigned to the presence of two ‘‘Jahn–Teller’’ isomers of Mn<sup>III</sup>.<sup>29</sup> The temperatures of the maxima of the ac peaks are similar to those of the parent crystalline compound. Analysis of the frequency dependence of the maximum of these peaks allows calculation of the anisotropy barrier and the relaxation time of the cluster ( $U_{\text{eff}} = 58.4$  K and  $\tau_0 = 1.3 \times 10^{-8}$  s). The energy barrier is close to that found for other Mn<sub>12</sub> derivatives. This confirms that the Mn<sub>12</sub> cluster remains intact after MCM-41 impregnation.

The magnetization data vs. the applied magnetic field performed at 2 K show hysteresis loops with a coercive field of *ca.* 1500 Oe (Fig. 5). The magnetic data are given per mol of Mn by using the amount of Mn calculated from atomic absorption Mn analysis. These values of magnetization are very close to those of the pristine Mn<sub>12</sub> compound.

Fig. 6 shows the  $\chi_m T$  vs.  $T$  curve of MCM-41/2b. Upon



**Fig. 5** Hysteresis loop of magnetization of MCM-41/2b (○) and MCM-41/2b calcined at 400 °C (●) calculated per mol of Mn.

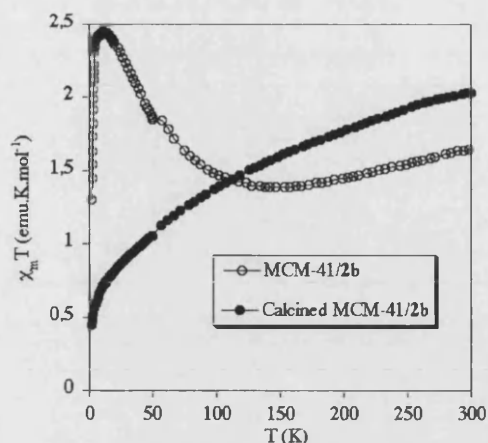


Fig. 6 Thermal dependence of  $\chi_m T$  of MCM-41/2b (○) and MCM-41/2b calcined at 400 °C (●) calculated per mol of Mn.

cooling,  $\chi_m T$  decreases showing a minimum at 140 K, and finally increases and shows a maximum at 12 K. This behavior resembles that of the parent compound with similar values of  $\chi_m T$  at room temperature.

The magnetic measurements show an evolution with time. The out-of-phase susceptibility signal measured two days after the preparation of the sample decreases in intensity by an order of magnitude and presents broader peaks at lower temperatures. The hysteresis of magnetization disappears and the  $\chi_m T$  vs.  $T$  curve presents a continuous decrease upon cooling. Probably the adsorption of  $H_2O$  from the air inside the pores of MCM-41 causes decomposition of the clusters as these are not stable in  $H_2O$ . To preserve the magnetic properties of these nanocomposite materials it is necessary to keep them in a dry atmosphere.

More pronounced differences are observed in the nanocomposite materials MCM-41/1 and MCM-41/2a synthesized in acetonitrile. The ac peaks are shifted to lower temperatures and are much broader than those of the parent crystalline compounds (see Fig. 7). Furthermore, and in contrast with the  $Mn_{12}$  precursors, these signals are almost frequency independent. MCM-41/1 and MCM-41/2a present a hysteresis loop of magnetization with coercive fields of 500 (see Fig. 8) and 120 Oe, respectively, and they exhibit a continuous decrease of  $\chi_m T$  upon cooling. The effect of acetonitrile on the properties of 1 or 2 may be that of inducing structural changes

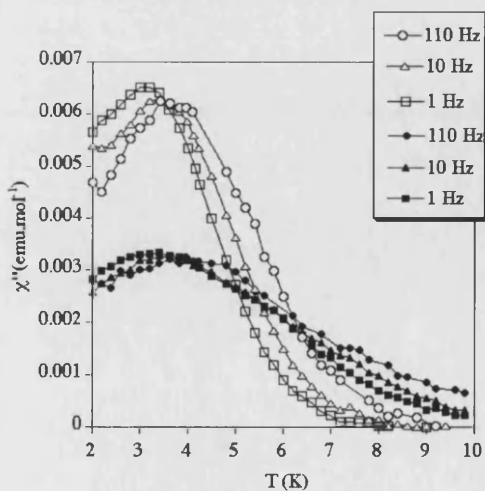


Fig. 7 Thermal dependence of the out-of-phase ac-susceptibility of MCM-41/1 (empty symbols) and MCM-41/1 calcined at 400 °C (filled symbols) calculated per mol of Mn.

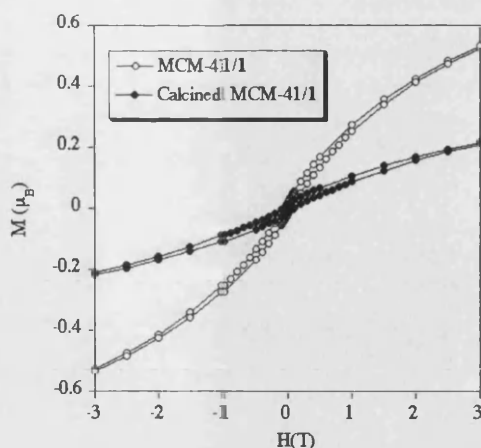


Fig. 8 Hysteresis loop of magnetization of MCM-41/1 (○) and MCM-41/1 calcined at 400 °C (●) calculated per mol of Mn.

in the magnetic clusters which are not observed if the synthesis is carried out in dichloromethane. These magnetic properties are very similar to those of MCM-41/2b measured several days after its preparation. It seems that the gradual decomposition of  $Mn_{12}$  clusters inside the pores of MCM-41 observed when the synthesis is carried out in dichloromethane occurs immediately if the synthesis is carried out in acetonitrile. A possible explanation is the high water content in acetonitrile.

**Magnetic properties of the calcined materials.** As we have seen, the insertion of  $Mn_{12}$  clusters within the MCM-41 channels affects significantly the thermal decomposition of the nanocomposite materials. Thus, XRD patterns and HRTEM images show that there is no Mn-oxide segregation after calcination. This may indicate that the thermal decomposition of the  $Mn_{12}$  clusters inside the pores leads to Mn-oxide nanoparticles dispersed along the walls of the mesoporous silica. In order to check this point we have carried out a magnetic characterization of the calcined samples. The nanocomposite material obtained after calcination of MCM-41/2b presents a very broad out-of-phase ac-susceptibility signal below 6 K with no maximum above 2 K (see Fig. 4). As it is shown in Fig. 5, it presents a hysteresis loop of magnetization with a coercive field of 45 Oe which is smaller than that of the non-calcined samples. Fig. 6 shows the  $\chi_m T$  vs.  $T$  curve that presents a continuous decrease on cooling.

MCM-41/1 calcined in air at 400 °C for 10 h presents a magnetic behavior similar to that of the non-calcined sample.<sup>15</sup> It shows out-of-phase ac-susceptibility peaks that appear at very similar temperatures to those of the non-calcined sample (see Fig. 7). These peaks are broader and are slightly shifted toward higher temperatures at increasing frequencies. Calcined MCM-41/1 presents a hysteresis loop of magnetization with a coercive field of 800 Oe (see Fig. 8). Fig. 9 shows the  $\chi_m T$  vs.  $T$  curve that presents a continuous decrease after cooling down.

It is to be noted that all the calcined samples exhibit similar magnetic behaviors as can be seen for MCM-41/1 and MCM-41/2b (see Figs. 4–9). Thus, broad and weak out-of-phase ac-susceptibility peaks are observed at low temperatures with maxima at 2–4 K which are only slightly frequency-dependent. On the other hand, the magnetization values at 2 K are significantly smaller than those observed in the starting MCM-41/ $Mn_{12}$  nanocomposites. Finally, although the calcined samples present at high temperatures  $\chi T$  values that are of the same order of magnitude as those observed in the pristine  $Mn_{12}$  precursors, the low-temperature behavior is different, showing a continuous decrease upon cooling. All these data indicate that the nanoparticles of the manganese oxides formed after calcination exhibit dominant antiferromagnetic

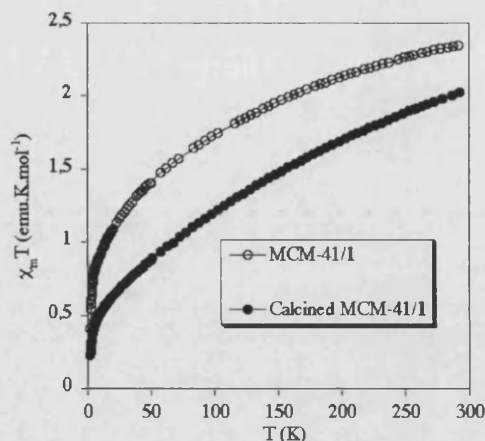


Fig. 9 Thermal dependence of  $\chi_m T$  product of MCM-41/1 (○) and MCM-41/1 calcined at 400 °C (●) calculated per mol of Mn.

interactions. Still, however, the presence of non-compensated magnetic moments is observed at low temperatures. It is noted that the magnetic behavior of these nanoparticles is completely different to that of the Mn-oxides obtained after calcination of pristine  $Mn_{12}$  clusters. Thus, XRD patterns of the products obtained after calcination of **1** and **2** in air at 400 °C for 10 h show the characteristic peaks of  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  and  $Mn_3O_4$ .  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  presents an antiferromagnetic behavior with a Néel temperature of 79 K.<sup>30</sup> Larionova *et al.* have found that heating at 873 K of **1** in Ar atmosphere stabilizes the hausmanite phase  $Mn_3O_4$ .<sup>31</sup>  $Mn_3O_4$  is a ferrimagnet with a critical temperature of 43 K. No trace of these phases has been observed in the calcined samples of the MCM-41/ $Mn_{12}$  nanocomposite materials obtained in this work.

#### UVM-7 nanocomposite materials

**Synthesis.** The incorporation of  $Mn_{12}$  derivatives in UVM-7, a porous silica with pore sizes at two length scales (meso/macroporous), has been studied. UVM-7 is formed by soldered small mesoporous nanoparticles that generates a non-ordered system of large pores.<sup>16</sup> The nanoparticles present a uniform disordered hexagonal mesoporous structure with pore sizes of 29 Å. The nanoparticle size is 12–17 nm. The presence of the macropores could allow the incorporation of those  $Mn_{12}$  clusters that, due to their large size, cannot be incorporated within the nanopores. Calcined UVM-7 was treated with **1** in acetonitrile and with **2** and **3** in dichloromethane following the same method used for MCM-41. UVM-7/1 and UVM-7/2 present an intense brown color and a Mn content of 7.5 and 7.3 wt%, respectively, whereas treatment with **3** give rise to a very pale brown product with a Mn content of 0.6 wt%. The amount of **1** and **2** incorporated is higher than in the MCM-41 nanocomposite compounds, due probably to the smaller lengths of the channels of the mesopores, favouring a high pore accessibility and avoiding undesirable pore blocking phenomena. This allows a better impregnation of the silica walls by the solution. A possible explanation for the behavior of the benzoate derivative **3** is that the benzoate  $Mn_{12}$  clusters are incorporated within the macropores and they may be removed on the washing process.

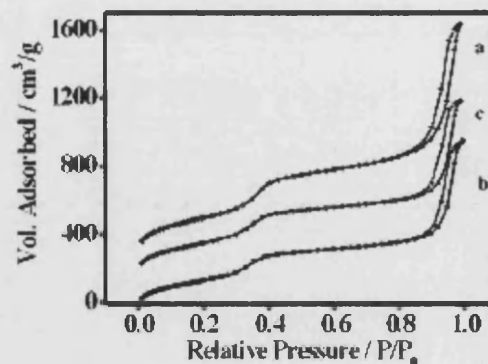


Fig. 10  $N_2$  adsorption-desorption isotherms (at the same scale and shifted for clarity) of (a) UVM-7, (b) UVM-7/2 and (c) UVM-7/2 calcined at 400 °C.

**Structural characterization.** The XRD patterns of UVM-7/1 and UVM-7/2 are similar to that of the pure UVM-7. The only difference between the three patterns relates to the peak intensities, as observed for MCM-41-based nanocomposite materials. The presence of bimodal pore systems is further illustrated by the  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of UVM-7/2 (Fig. 10). In all cases the curves show two well-defined adsorption steps. The first, at an intermediate relative pressure, is related to capillary condensation of  $N_2$  inside the nanoparticle mesopores. The second step, at a high relative pressure, corresponds to the filling of the large macropores.<sup>16</sup>

In the case of UVM-7/2, the amount of physisorbed nitrogen, and consequently the pore volume, decreases for the two pore systems, especially for the mesopores, and is accompanied by a shift in the inflection point of the step to a smaller value of relative pressure. Both effects can be attributed to the inclusion of  $Mn_{12}$  clusters. These results indicate that the  $Mn_{12}$  clusters are adsorbed either in the nanopores of the nanoparticles or in the large macropores formed between the soldered nanoparticles. However, most of the  $Mn_{12}$  clusters are incorporated into the mesopores as these clusters adsorbed into the macropores can be easily removed on the washing process. After calcination, the pore volumes and pore sizes increase as consequence of the removal of the propionate ligands (see Table 3).

**Magnetic properties.** The magnetic properties of the nanocomposite materials obtained after treatment of UVM-7 with an acetonitrile solution of **1** (UVM-7/1) and with a dichloromethane solution of **2** (UVM-7/2) are very similar to those obtained with MCM-41. Thus, UVM-7/2 presents a well-defined peak of the out-of-phase ac-susceptibility at temperatures between 3.5 and 4.8 K at frequencies ranging from 1 to 110 Hz shifted towards higher temperatures at increasing frequencies. The temperatures of the maxima of the ac peaks are very close to those of MCM-41/2b. Analysis of the frequency dependence of the maximum of these peaks allowed calculation of the anisotropy barrier and the relaxation time of the cluster ( $U_{eff} = 60.6$  K and  $\tau_0 = 5.2 \times 10^{-9}$  s). The magnetization data vs. the applied magnetic field performed at 2 K shows a hysteresis loop with a coercive field of ca. 200 Oe. UVM-7/1 shows a magnetic behavior very similar to the

Table 3 Summary of the data obtained from  $N_2$  absorption-desorption isotherms

	$S_{BET}/m^2 g^{-1}$	Mesopore size <sup>a</sup> /nm	Mesopore volume/cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Macropore size <sup>a</sup> /nm	Macropore volume/cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
UVM-7	1156.3	2.92	1.05	35.2	1.35
UVM-7/2	812.4	2.80	0.78	32.5	0.89
Calcined UVM-7/2	916.5	2.85	0.83	32.4	1.05

<sup>a</sup>Pore diameters calculated by using the BJH model on the adsorption branch of the isotherms.



MCM-41 nanocomposite materials, MCM-41/1 and MCM-41/2a, prepared in acetonitrile. It presents broad out-of-phase susceptibility peaks at temperatures between 2 and 3 K at frequencies between 1 and 110 Hz. These peaks appear at lower temperatures than those of MCM-41/1. UVM-7/1 presents a hysteresis loop of the magnetization with a coercive field of ca. 100 Oe. Calcination of UVM-7/1 and UVM-7/2 in air for 10 h gives rise to similar nanocomposite materials with similar properties to those observed for calcined MCM-41/1 and MCM-41/2b. As most of the Mn<sub>12</sub> clusters are inserted into the mesopores of UVM-7, the environment is similar to that found in MCM-41 and explains why the magnetic properties of UVM-7-based and MCM-41-based nanocomposite materials are quite similar.

## Conclusion

In this work we have shown that it is possible to incorporate Mn<sub>12</sub> clusters within the pores of unimodal (MCM-41) or bimodal (UVM-7) mesoporous silicas. Structural characterization by X-ray diffraction, HRTEM and N<sub>2</sub> adsorption-desorption experiments show that the well-ordered hexagonal structure of MCM-41 and the special morphology of the UVM-7, constructed from nanosized mesoporous particles, are preserved and that the Mn<sub>12</sub> clusters are inside the pores. Taking into account that the interaction between the Mn<sub>12</sub> clusters and the silica walls occurs through weak van der Waals forces, a good silica surface soaking of the cluster solution constitutes, together with the obvious size compatibility, the key factor to achieve a high level of cluster incorporation. This last point can be controlled well from the organic solvent used, or from modulation of the hydrophobic/hydrophilic character of the silica surface. The magnetic properties of the MCM-41/2b and UVM-7/2 nanocomposite materials obtained in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> indicate that the structure of the cluster is maintained after incorporation on the mesoporous silica walls but some differences appear in the MCM-41/1 and MCM-41/2a and UVM-7/1 nanocomposite materials obtained in CH<sub>3</sub>CN that could indicate the occurrence of some chemical and structural changes induced by water molecules dissolved in this solvent. The materials obtained after calcination of MCM-41/1, MCM-41/2a, MCM-41/2b, UVM-7/1 and UVM-7/2 present magnetic properties that are very different from those obtained after calcination of pristine 1 and 2. Hence, we conclude that the incorporation of the Mn<sub>12</sub> clusters inside the MCM-41 or UVM-7 pores may induce the formation of new Mn-oxide nanoparticles after the loss of the carboxylate ligands.

In short, we consider that the proposed route for producing magnetic cluster-incorporating mesoporous solids can be extended to the preparation of a diversity of materials with other clusters and mesoporous silicas.

## Acknowledgements

This work was supported by the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCyT) (Grant MAT2001-3507-C02-01) and by the European Union (Network Molnanomag). M. C.-L. thanks the MCyT for a RyC contract. A. F.-A. thanks the Universidad de Valencia for a predoctoral fellowship. J. R.-C. is grateful to Dr Y. Matsui (Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science, Tsukuba, Japan) for technical assistance and his helpful advice.

## References

- 1 C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, 1992, **359**, 710–712.

- 2 J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10834–10843.
- 3 N. K. Raman, M. T. Anderson and C. J. Brinkler, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 1682–1701.
- 4 D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi and R. Sessoli, *Science*, 1994, **265**, 1054–1058.
- 5 R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi and M. A. Novak, *Nature*, 1993, **365**, 141–143.
- 6 J. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada and R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**, 3830–3833.
- 7 L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli and B. Barbara, *Nature*, 1996, **383**, 145–147.
- 8 B. Schwarzschild, *Phys. Today*, 1997, 17–19.
- 9 M. Clemente-León, H. Soyer, E. Coronado, C. Mingotaud, C. J. Gómez-García and P. Delhaes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 2842–2845.
- 10 D. Ruiz-Molina, M. Mas-Torrent, J. Tejada, M. T. Martínez, C. Rovira and J. Veciana, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 42–45.
- 11 A. Cornia, A. C. Fabretti, M. Pacchioni, L. Zobbi, D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Biagi, U. Del Pennino, V. De Renzi, L. Gurevich and H. S. J. Van der Zant, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 1645–1648.
- 12 T. Coradin, J. Larionova, A. A. Smith, G. Rogez, R. Clérac, C. Guérin, G. Blondin, R. E. P. Winpenny, C. Sanchez and T. Mallah, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 896–898.
- 13 S. Willemin, G. Arrachart, L. Lecren, J. Larionova, T. Coradin, R. Clérac, T. Mallah, C. Guérin and C. Sanchez, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 1533–1539.
- 14 D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6024–6036.
- 15 M. Clemente-León, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, J. M. Martínez-Agudo and P. Amorós, *Polyhedron*, 2003, **22**, 2395–2400.
- 16 J. El Haskouri, D. Ortiz de Zárate, C. Guillem, J. Latorre, M. Caldés, A. Beltrán, D. Beltrán, A. B. Descalzo, G. Rodríguez-López, R. Martínez-Máñez, M. D. Marcos and P. Amorós, *Chem. Commun.*, 2002, 330–331.
- 17 T. Lis, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1980, **36**, 2042–2046.
- 18 H. J. Eppley, H.-L. Tsai, N. de Vries, K. Folting, G. Christou and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 301–317.
- 19 R. Sessoli, H.-L. Tsai, A. R. Shake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou and D. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 1804–1816.
- 20 T. Kuroda-Sowa, M. Lam, A. L. Rheingold, C. Frommen, W. M. Reiff, M. Nakano, J. Yoo, A. L. Maniero, L.-C. Brunel, G. Christou and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 6469–6480.
- 21 K. R. Kloetstra, M. van Laren and H. van Bekkum, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, **93**, 1211–1220.
- 22 A. K.-W. Cheng, W.-Y. Lin, S.-G. Li, C.-M. Che and W.-Q. Pang, *New J. Chem.*, 1999, **23**, 733–737.
- 23 Comprehensive Inorganic Chemistry, ed. J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, Pergamon Press, Oxford, 1973.
- 24 F. J. Brieler, M. Fröba, L. Chen, P. J. Klar, W. F. Heimbrot, H.-A. Krug Von Nidda and A. Loidl, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 185–194.
- 25 W. Hammond, E. Prouzet, S. D. Mahanti and T. J. Pinnavaia, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **27**, 19–25.
- 26 M. Jaroniec, M. Kruk, H. J. Shin, R. Ryoo, Y. Sakamoto and O. Terasaki, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, **48**, 127–134.
- 27 A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke and B. F. Chmelka, *Science*, 1993, **261**, 1299–1303.
- 28 V. Alfreðsson, M. Keung, A. Monnier, G. D. Stucky, K. K. Unger and F. Schuth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 921–922.
- 29 Z. Sun, D. Ruiz, N. R. Dilley, M. Soler, J. Ribas, K. Folting, M. B. Maple, G. Christou and D. N. Hendrickson, *Chem. Commun.*, 1999, 1973–1974.
- 30 B. W. Grant, S. Geller, J. A. Cape and G. P. Espinosa, *Phys. Rev.*, 1968, **115**, 686–695.
- 31 J. Larionova, R. Clérac, B. Boury, J. Le Bideau, L. Lecren and S. Willemin, *J. Mater. Chem.*, 2003, **12**, 795–799.



**9. E. Coronado, A. Forment-Aliaga,  
C. J. Gómez -García, C. Giménez-Saiz,  
J. R. Galán-Mascarós**

**“A new heptanuclear cobalt cluster encapsulated in a  
novel heteropolyoxometalate topology: Synthesis,  
structure and magnetic properties of  
 $(\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94})^{-16}$ ”  
*Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2689-2694**



# A New Heptanuclear Cobalt(II) Cluster Encapsulated in a Novel Heteropolyoxometalate Topology: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of $[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]^{16-}$

Juan M. Clemente-Juan, Eugenio Coronado,\* Alicia Forment-Aliaga, José R. Galán-Mascarós, Carlos Giménez-Saiz, and Carlos J. Gómez-García

Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, C/Doctor Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain

Received December 26, 2003

The synthesis and the structural and magnetic characterization of a novel heptanuclear cobalt cluster encapsulated in a heteropolyoxotungstate is reported. This complex shows how it is possible to control the nuclearity of the Co clusters formed in a tungstate solution by slightly changing the synthetic conditions, and the relevance of pH in this regard. This heptanuclear complex  $[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]^{16-}$  ( $\text{Co}_7$ ) crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  ( $a = 12.3403(6)$  Å,  $b = 22.5966(11)$  Å,  $c = 23.2645(12)$  Å,  $\alpha = 68.7830(11)^\circ$ ,  $\beta = 83.7981(12)^\circ$ ,  $\gamma = 78.5423(13)^\circ$ ,  $V = 5922.4(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ) and is formed by six  $\text{CoO}_6$  octahedra from two  $\text{Co}_3$  trimers sustained by Keggin trivacant fragments held together by the bridge  $[\text{CoW}_7\text{O}_{26}(\text{OH})_2]$ , which contains one tetrahedral  $\text{CoO}_4$  unit. The magnetic properties of the complex are discussed on the basis of the coexistence of ferro- and antiferromagnetic interactions and fitted according to an anisotropic exchange model in the low-temperature regime.

## Introduction

The current interest of polyoxometalates in molecular magnetism is related to the ability of this class of inorganic compounds to provide excellent examples of magnetic clusters. These metal-oxide clusters have shown to be especially valuable for the study of magnetic interactions in discrete systems because many of their diamagnetic structures permit the inclusion of well-isolated magnetic clusters with various nuclearities and definite topologies and geometries.<sup>1</sup> Thanks to the rigidity imposed by the heteropoly ligands, this family of complexes constitutes a unique example in coordination chemistry wherein the sign, intensity, and nature of the exchange interaction can be tuned with ease. They are between the small molecular systems and the bulk state and can serve as model systems for in-depth understanding of the magnetic exchange interactions.<sup>2</sup>

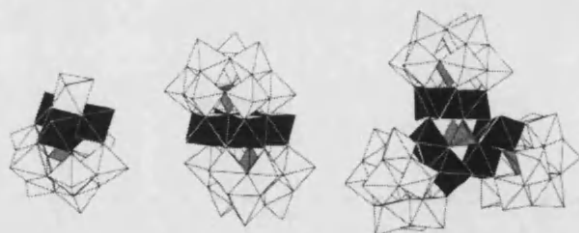
A good example of this ability is provided by the complexes obtained from the lacunary trivacant Keggin

ligands  $[\text{XW}_9\text{O}_{34}]^{n-}$  or Wells–Dawson ligands  $[\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{n-}$  and divalent or trivalent paramagnetic transition-metal ions. In these, magnetic clusters with nuclearities comprised between 3 and 9 can be created.<sup>3–7,11,12</sup> Most of them show ferromagnetic interactions, or a coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic interactions, together with large

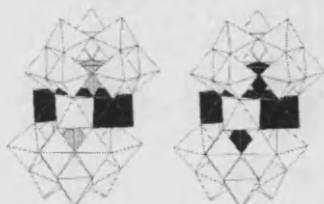
\* Author to whom correspondence should be addressed. E-mail: eugenio.coronado@uv.es.

- (1) (a) Müller, A.; Peters, F.; Pope, M. T.; Gatteschi, D. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 239–271. (b) Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193–195*, 361–394.
- (2) (a) Gatteschi, D. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 635–645. (b) *Magnetic Molecular Materials*; Gatteschi, D., Kahn, O., Miller, J. S., Palacio, F., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1991.

- (3) Gómez-García, C. J.; Coronado, E.; Ouahab, L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 649–651.
- (4) Clemente-Juan, J. M.; Andres, H.; Borrás-Almenar, J. J.; Coronado, E.; Güdel, H. U.; Aebersold, M.; Kearly, G.; Büttner, H.; Zolliker, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10021–10027.
- (5) Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 55–63.
- (6) (a) Finke, R. G.; Droegge, M. W.; Domaille, P. J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3886–3896. (b) Andres, H.; Clemente-Juan, J. M.; Aebersold, M.; Güdel, H. U.; Coronado, E.; Büttner, H.; Kearly, G.; Melero, J.; Burriel, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10028–10034.
- (7) (a) Weakley, T. J. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1406–1407. (b) Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Borrás-Almenar, J. J.; Coronado, E. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 221–223.
- (8) (a) Baker, L. C. W.; McCutcheon, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4503–4510. (b) Andres, H.; Aebersold, M.; Güdel, H. U.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Büttner, H.; Kearly, D.; Zolliker, M. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *289*, 224–230.
- (9) Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gaita-Ariño, A.; Giménez-Saiz, C.; Chaboussant, G.; Güdel, H. U.; Burriel, R.; Mutka, H. *Chem.—Eur. J.* **2002**, *8*, 5701–5708.
- (10) Tourné, C. M.; Tourné, G. F.; Zonneville, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 143–155.
- (11) Andres, H.; Clemente-Juan, J. M.; Basler, R.; Aebersold, M.; Güdel, H. U.; Borrás-Almenar, J. J.; Gaita-Ariño, A.; Coronado, E.; Büttner, H.; Janssen, S. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1943–1950.



**Figure 1.** (From left to right) Structure of the polyoxometalate anions:  $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PW}_{10}\text{O}_{39})\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  ( $\text{Ni}_3$ ),  $[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$  ( $\text{Ni}_4$ ), and  $[\text{Ni}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{16-}$  ( $\text{Ni}_9$ ), highlighting the  $\text{NiO}_6$  (black) and  $\text{PO}_4$  (gray) polyhedra.



**Figure 2.** Structure of the polyoxometalate anions  $[\text{Co}_3\text{W}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$  ( $\text{Co}_3\text{W}$ ) and  $[\text{Co}_3\text{W}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CoW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$  ( $\text{Co}_5$ ), highlighting the  $\text{CoO}_9$  (black) and  $\text{ZnO}_4$  (gray) polyhedra.

magnetic anisotropies. Thus, by reaction of the trivalent Keggin ligand  $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{n-}$  with Ni(II), a complete family of magnetic clusters with nuclearities 3, 4, and 9 were obtained:  $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PW}_{10}\text{O}_{39})\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  ( $\text{Ni}_3$ ),<sup>3</sup>  $[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$  ( $\text{Ni}_4$ ),<sup>4</sup> and  $[\text{Ni}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{16-}$  ( $\text{Ni}_9$ ).<sup>5</sup> These molecular complexes are formed by 1, 2, or 3  $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{n-}$  ligands (Figure 1). The Co(II) analogues with nuclearities 4 ( $\text{Co}_4$ )<sup>6</sup> and 9 ( $\text{Co}_9$ )<sup>7</sup> are also known. With this interesting magnetic ion other related magnetic clusters with nuclearities 2 ( $\text{Co}_2$ ),<sup>8</sup> 3 ( $\text{Co}_3\text{W}$ ),<sup>10,9</sup> and 5 ( $\text{Co}_5$ )<sup>11</sup> have also been reported. The former ( $\text{Co}_2$ ) comes from the substitution in the Keggin structure of one of the tungstens by octahedral Co(II) and of the central heteroatom by tetrahedral Co(II), while  $\text{Co}_3\text{W}$  and  $\text{Co}_5$  exhibit the typical  $\text{M}_4$  structure ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{and Zn}$ )<sup>12</sup> in which one of the M positions is occupied by W and the tetrahedral site of the  $[\text{XW}_9\text{O}_{34}]^{n-}$  ligand is occupied by Zn(II) or Co(II) (Figure 2). Still, the Co(II) analogue of the  $\text{Ni}_3$  has not been synthesized yet. In an attempt to prepare this compound, we have obtained crystals of a novel structural type of polyoxometalate that contains an unprecedented magnetic cluster with seven exchange-coupled cobalt(II) ions. Here, we describe the synthesis, structure, and magnetic properties of this new magnetic compound.

## Experimental Section

**Synthesis:**  $\text{K}_7\text{Na}_7[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Co}_7$ ). A solution of 1.29 g (5.18 mmol) of  $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 35 mL of water was added to 60 mL of an aqueous solution containing 5.4 g (16.37 mmol) of  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and 0.22 g (1.55

**Table 1.** Crystal and Structure Refinement Data for  $\text{K}_7\text{Na}_7[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Co}_7$ )

empirical formula	$\text{H}_{40}\text{Co}_8\text{K}_7\text{Na}_7\text{O}_{115}\text{P}_2\text{W}_{25}$
$M_w$	7444.58
$T$ (K)	293(2)
$\lambda$ (Å)	0.71069
space group	$P\bar{1}$
$a$ (Å)	12.3403(6)
$b$ (Å)	22–5966(11)
$c$ (Å)	23.2645(12)
$\alpha$ (deg)	68.7830(11)
$\beta$ (deg)	83.7981(12)
$\gamma$ (deg)	78.5423(13)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	5922.4(5)
$Z$	2
$\rho_{\text{calc}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	4.125
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	25.659
$F(000)$	6532
$2\theta$ range (deg)	3.16–61.14
reflections/unique	71658/35662
$R_{\text{int}}$	0.1983
reflections [ $I > 2\sigma(I)$ ]	12282
parameters	910
final $R$ indices	$R1^a = 0.0615$ ,
for $I > 2\sigma(I)$	$wR2^b = 0.1156$

<sup>a</sup>  $R1 = \sum(F_o - F_c)/\sum(F_o)$ . <sup>b</sup>  $wR2 = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ ;  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0161)^2]$  where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ .

mmol) of  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  with pH adjusted to 5.4 with acetic acid. The resulting dark purple solution (pH = 5.5) was refluxed for 2 h and hot-filtered, and then 2.24 g of  $\text{K}(\text{OOCCH}_3)$  was added to the filtrate while hot. After several days a mixture of red purple cubic-shaped crystals of  $\text{Co}_4$  ( $\approx 12\%$  yield) and violet platelike crystals of  $\text{Co}_7$  ( $\approx 18\%$  yield) were collected by filtration and separated by hand.

**X-ray Data Collection and Structure Refinement.** A violet, platelike single crystal with dimensions  $0.29 \times 0.05 \times 0.02$  mm<sup>3</sup> was mounted on a glass fiber for indexing and intensity data collection at room temperature on a Siemens SMART CCD diffractometer equipped using graphite monochromated Mo  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71069$  Å) with a nominal distance of 4.0 cm. Of the 71658 reflections collected ( $2\theta = 61.14^\circ$ ), 35662 unique reflections ( $R_{\text{int}} = 0.198$ ) were considered observed ( $I > 2\sigma(I)$ ). An empirical absorption correction was applied by using the SADABS program<sup>13</sup> based on the Laue symmetry of the reciprocal space. Direct methods were used to solve the structure and to locate the heavy atoms (SIR97).<sup>14</sup> Then, the remaining atoms were found from successive difference maps and refined against  $F^2$  with a full-matrix least-squares algorithm using SHELXL-97<sup>15</sup> and the WinGX (1.64) software package.<sup>16</sup> The final cycle of refinement, including the atomic coordinates, anisotropic thermal parameters (all metal atoms and phosphorus), and isotropic thermal parameters (all oxygen atoms), converged at  $R1 = 0.0615$  and  $wR2 = 0.1156$  [ $I > 2\sigma(I)$ ]. In the final difference map the deepest hole was  $-3.226$  e Å<sup>-3</sup> and the highest peak  $5.215$  e Å<sup>-3</sup>. Crystallographic data are summarized in Table 1. Further details of the crystal structure investigation may be obtained from the Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (Fax: (+49) 7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) on quoting the depository number CSD-413578.

(12) (a) Weakley, T. J. R.; Evans, H. T.; Showell, J. S.; Tourné, G. F.; Tourné, C. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 139–140. (b) Evans, H. T.; Tourné, C. M.; Tourné, G. F.; Weakley, T. J. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2699–2705. (c) Weakley, T. J. R.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1235–1241. (d) Gómez-García, C. J.; Borrás-Almenar, J. J.; Coronado, E.; Ouahab, L. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4016–4022.

(13) Sheldrick, G. M. *SADABS*; Siemens Analytical X-Ray Instrument Division: Madison, WI, 1995.

(14) Altomare, A.; Burla, M. C.; Camali, M.; Casciarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *SIR97. J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.

(15) Sheldrick, G. M. *SHELXL-97*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.

(16) Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.

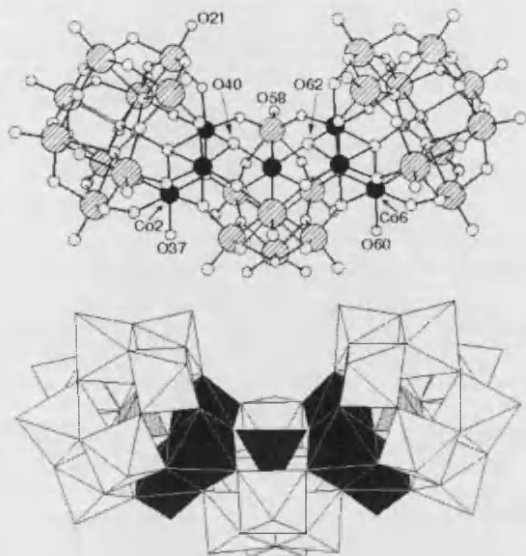


Figure 3. Structure of the  $[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]^{16-}$  polyanion ( $\text{Co}_7$ ).

**Magnetic Properties.** Variable temperature susceptibility measurements were carried out in the temperature range 2–300 K at a magnetic field of 0.1 T on a polycrystalline sample with a magnetometer (Quantum Design MPMS-XL-5) equipped with a SQUID sensor. The susceptibility data were corrected from the diamagnetic contributions as deduced by using Pascal's constant tables.

## Results and Discussion

**Synthesis and Structure.** The use of the Keggin trivacant fragment  $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$  as a ligand has shown to provide a variety of well-insulated magnetic clusters of different topologies and nuclearities but with predictable magnetic properties. The key parameter in these syntheses has been the pH, while the relative amount of reagents determines the yields more than the species formed. Thus, crystals of  $\text{Ni}_3$ ,  $\text{Ni}_4$ , and  $\text{Ni}_9$  have been respectively isolated at pHs of 6.5, 6.9, and 7.5 from an aqueous mixture containing  $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$  and  $\text{Ni}(\text{II})$ .<sup>5</sup> The trend seems to be that at lower pH the equilibria are displaced toward the lower nuclearities. This trend is maintained in  $\text{Co}(\text{II})$  where  $\text{Co}_4$  and  $\text{Co}_9$  are obtained at pHs of 6.5 and 7.1. However, the trinuclear  $\text{Co}(\text{II})$  analogue to  $\text{Ni}_3$  has not been obtained so far. In this work we have carefully studied the influence of the pH in the reaction between  $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$  and  $\text{Co}(\text{II})$ . We observed that at  $\text{pH} < 5$  the monosubstituted species is obtained  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$  ( $\text{Co}_1$ ), while at  $\text{pH} > 6$   $\text{Co}_4$  is the predominant species. When the pH was adjusted to 5.4, a mixture of crystals of the  $\text{Co}_4$  salt and of a new phase were collected. The novel phase appeared as violet plate-shaped crystals clearly distinguishable from the purple cubic-shaped crystals of the  $\text{Co}_4$  salt and can be easily separated by hand ( $\text{Co}_7/\text{Co}_4$  ratio 3/2).

According to the X-ray diffraction analysis, this phase can be formulated as  $\text{K}_7\text{Na}_7[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Co}_7$ ). This salt crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  (Table 1). The structure exhibits the presence of an unprecedented magnetic polyoxometalate (Figure 3) formed

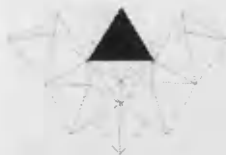


Figure 4. Structure of the bridging fragment  $[\text{CoW}_7\text{O}_{26}(\text{OH})_2]$  in the  $[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]^{16-}$  polyanion ( $\text{Co}_7$ ).

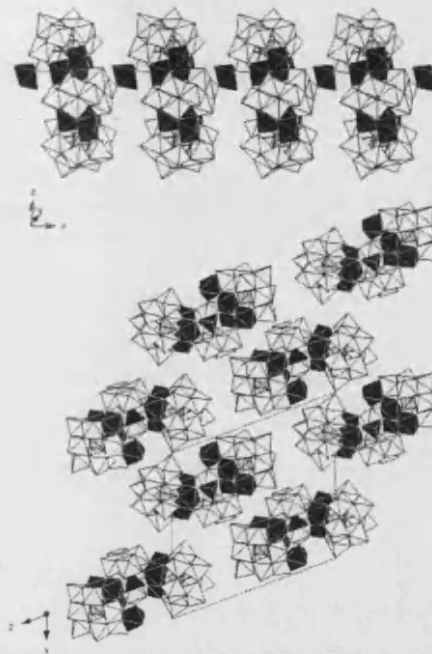
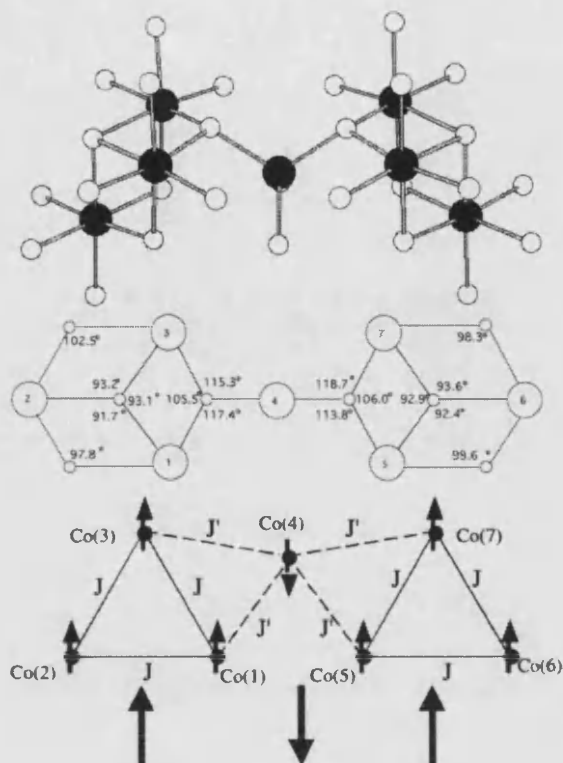


Figure 5. View of the  $\{[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$  chains (top) in the salt  $\text{K}_7\text{Na}_7[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Co}_7$ ) and their packing on the  $bc$  plane (bottom).

by the condensation of two Keggin structures,  $\text{B-}\alpha\text{-}[\text{Co}_3\text{-PW}_9\text{O}_{40}]$  and a novel bridging cluster  $[\text{CoW}_7\text{O}_{26}(\text{OH})_2]$  (Figure 4). The Keggin subunits are formed by the trivacant  $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$  phosphotungstate ligand and three edge-sharing  $\text{CoO}_6$  octahedra. The coordination around the cobalt ions is completed by two hydroxo bridges, which are shared with the central bridging unit, and two terminal water molecules. The central cluster contains a  $\text{CoO}_4$  tetrahedron and seven edge-sharing  $\text{WO}_6$  octahedra. This tetrahedron is formed by two bridging oxygens from the central structure  $[\text{W}_7\text{O}_{26}]$  and by two OH bridging groups from the two  $\text{Co}_3\text{O}_{13}$  triads (Figure 3). Focusing on the heptameric magnetic cluster  $[\text{Co}_7\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$ , we observe that it is constituted by two triangular  $\text{Co}_3\text{O}_{12}$  units, connected to each other by sharing corners with a central  $\text{CoO}_4$  tetrahedron (Figure 6).

The crystal packing reveals that the polyoxometalates are not discrete but form chains running parallel to the direction of the  $a$  axis (Figure 5). Every polyanion is linked to the two nearest polyanions via an octahedral  $\text{CoO}_6$  unit acting as a bridge. This cobalt is coordinated to four water molecules, a bridging oxygen from a Keggin unit, and a bridging oxygen from the tetrahedral  $\text{CoW}_7$  unit. Still, from the magnetic point of view the heptameric cluster core  $\text{Co}_7\text{O}_{28}$  is expected to be insulated since the diamagnetic tungstate framework keeps this cluster well-separated from the peripheral  $\text{CoO}_6$  linker. In fact, these superexchange

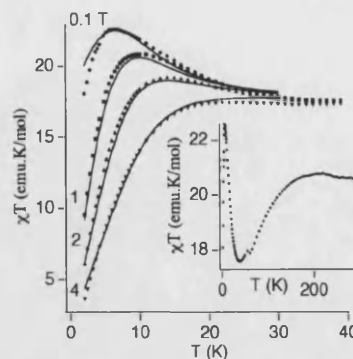


**Figure 6.** Structure magnetic cluster [Co<sub>7</sub>O<sub>28</sub>] in the [Co<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>W<sub>25</sub>O<sub>94</sub>]<sup>16-</sup> polyanion (top), connectivity diagram (center), and exchange scheme (bottom). Distances (Å):  $d(1-2) = 3.223$ ;  $d(1-3) = 3.297$ ;  $d(2-3) = 3.218$ ;  $d(5-7) = 3.313$ ;  $d(5-6) = 3.242$ ;  $d(6-7) = 3.226$ ;  $d(4-1) = 3.467$ ;  $d(4-3) = 3.432$ ;  $d(4-7) = 3.468$ ;  $d(4-5) = 3.431$ .

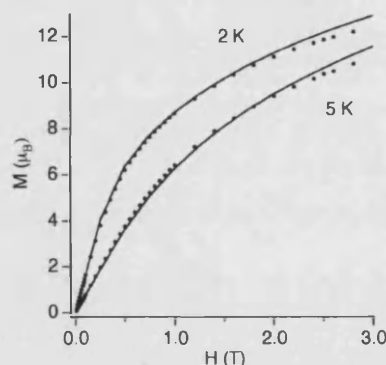
pathways involve at least O–W–O bridges and rather long cobalt-to-cobalt distances (minimum distance of 5.64 Å, Co3–Co8, with the rest over 6.5 Å), so they are expected to be negligible compared to the superexchange promoted by the oxo Co–O–Co bridges inside the Co<sub>7</sub> clusters.

Bond-valence sum calculations have been made to confirm the protonated oxygens in the structure. There are only two terminal oxygen ligands, O37 and O60, which are bonded to Co (Co2 and Co6); these terminal ligands are water molecules as indicated by these calculations (the bond valences for oxygens O37 and O60 are 0.33 and 0.29, respectively, indicating diprotonation). Using the same method allows the identification of the  $\mu_3$ -bridging oxygens between the tetrahedral Co and the triads as OH groups; the bond valences for these O40 and O62 are 1.17 both. The eighth Co which connects one cluster to another has four terminal oxygens, O99, O100, O101, and O102, which correspond to four water molecules, as indicated by the bond-valence sum calculations (0.31, 0.29, 0.26, and 0.20, respectively).

A similar structural motif has been recently reported in the series of clusters of general formula [(M<sub>3</sub>XW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(H<sub>2</sub>O))<sub>2</sub>(XW<sub>6</sub>O<sub>26</sub>)]<sup>17-</sup> (M = Mn(II), Co(II), Ni(II); X = P(V), As(V)),<sup>17,18</sup> including a mix-metal tungstophosphate con-



**Figure 7.** Thermal behavior of  $\chi_m T$  for the salt K<sub>7</sub>Na<sub>7</sub>[Co<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>W<sub>25</sub>O<sub>94</sub>]Co(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>·13H<sub>2</sub>O (Co<sub>7</sub>) at different fields: 0.1, 1, 2, and 4 T. The solid lines represent the best fitting with the anisotropic model used.



**Figure 8.** Magnetization vs field for the salt K<sub>7</sub>Na<sub>7</sub>[Co<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>W<sub>25</sub>O<sub>94</sub>]Co(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>·13H<sub>2</sub>O (Co<sub>7</sub>) at 2 and 5 K. The solid lines represent the best fitting with the anisotropic model used.

taining Ni(II) and Mn(II), [(Ni<sub>2</sub>MnPW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(H<sub>2</sub>O))<sub>2</sub>(PW<sub>6</sub>O<sub>26</sub>)]<sup>17-</sup>. In these cases the tetrahedral positions are occupied by diamagnetic As(V) or P(V), instead of paramagnetic centers. Structurally, the bridging cluster [CoW<sub>7</sub>O<sub>26</sub>(OH)<sub>2</sub>] in our polyoxometalate has one extra tungsten atom compared to the [XW<sub>6</sub>O<sub>26</sub>] frameworks. Moreover, these derivatives contain isolated clusters while the Co<sub>7</sub> compound can be described as polyoxometalate infinite chains linked by external Co(II) ions.

**Magnetic Properties.** The magnetic behavior of Co<sub>7</sub> is displayed in Figure 7 as a plot of the product  $\chi_m T$  vs  $T$  and in Figure 8 as a plot of the isothermal magnetization vs  $H$  measured from 0 to 5 T at 2 and 5 K. At room temperature  $\chi_m T$  has a value of 20.5 emu K mol<sup>-1</sup> and it slightly decreases upon cooling and reaches a minimum of 17.6 emu K mol<sup>-1</sup> at ca. 35 K. Below this temperature,  $\chi_m T$  shows an increase and reaches a maximum of 22.6 emu K mol<sup>-1</sup> at 6 K followed by a sharp decrease at lower temperatures. The exchange network of this cobalt(II) cluster involves two kinds of exchange pathways, namely, *J* and *J'*. *J* accounts for the interactions between the octahedral Co's located inside each Co<sub>3</sub> triangle and *J'* for the interactions occurring between octahedral and tetrahedral cobalt ions (Figure 6). The former kind of interaction is well-documented in polyoxometalate chemistry and has shown to be ferromagnetic as it involves edge-sharing CoO<sub>6</sub> octahedra leading to angles Co–O–Co close to 90°, which favors the orthogonality of the magnetic orbitals (Figure 6). In contrast, the second kind of interaction

(17) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nierlich, M.; Kortz, U.; Berthet, P.; Nadjó, L. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5143–5152.

(18) Ritorto, M. D.; Anderson, T. M.; Neiwert, W. A.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 44–49.



## New Heptanuclear Cobalt(II) Cluster

occurs between octahedral and tetrahedral Co ions sharing a common OH ligand. As the bridging angle Co–O–Co is around 120°, the antiferromagnetic exchange pathways are dominant and  $J'$  is expected to be antiferromagnetic (Figure 6). In a qualitative way this simple picture allows one to describe  $\text{Co}_7$  as a ferrimagnetic cluster in which the magnetic moments of the two ferromagnetic  $\text{Co}_3$  clusters are oriented in parallel due to the antiferromagnetic coupling with the spin  $S = 3/2$  of the central cobalt.

Let us now analyze the experimental results using a quantitative approach. High-spin octahedral Co(II) is an orbitally degenerate ion with a  $^4\text{T}_1$  ground electronic term. Because of spin–orbit coupling and the low-symmetry crystal field, this term splits into six Kramers doublets. At low temperature (below 30–40 K) only the lowest Kramers doublet is significantly populated so that the exchange interaction between two octahedral Co(II) ions can be conveniently described by assuming a coupling between these fully anisotropic Kramers doublets with fictitious spins  $1/2$ . The tetrahedral Co(II) ion has a  $^4\text{A}_2$  ground state, which can be described as a spin-only  $S = 3/2$ .<sup>19</sup> Expressing the spin anisotropy of octahedral Co(II) in terms of an exchange anisotropy, the Hamiltonian that describes the exchange interaction within the  $\text{Co}_7$  cluster can be written as

$$H = -2 \sum_{\alpha=x,y,z} \{J_{\alpha}[\hat{S}_1^{\alpha}\hat{S}_2^{\alpha} + \hat{S}_1^{\alpha}\hat{S}_3^{\alpha} + \hat{S}_2^{\alpha}\hat{S}_3^{\alpha} + \hat{S}_5^{\alpha}\hat{S}_6^{\alpha} + \hat{S}_5^{\alpha}\hat{S}_7^{\alpha} + \hat{S}_6^{\alpha}\hat{S}_7^{\alpha}] + J'_{\alpha}[\hat{S}_1^{\alpha}\hat{S}_4^{\alpha} + \hat{S}_3^{\alpha}\hat{S}_4^{\alpha} + \hat{S}_4^{\alpha}\hat{S}_5^{\alpha} + \hat{S}_4^{\alpha}\hat{S}_7^{\alpha}]\} \quad (1)$$

where  $S_1 = S_2 = S_3 = S_5 = S_6 = S_7 = 1/2$ ,  $S_4 = 3/2$ ,  $J_{\alpha}$  are the exchange components between the octahedral oxo-coordinated Co(II) ions, and  $J'_{\alpha}$  are the exchange components between the octahedral and tetrahedral oxo-coordinated Co(II) ions.

In this model we are neglecting a possible zero-field splitting of the  $^4\text{A}_2$  in the slightly distorted tetrahedral site. Furthermore, the encapsulated  $\text{Co}_7\text{O}_{28}$  magnetic unit is shielded from its surrounding and we can thus neglect any intercluster exchange interaction (see above). The presence of the eighth external octahedral Co(II) contribution has been taken into account by adding the Curie constant of a distorted octahedral Co(II) with  $S = 1/2$  and a typical  $g$  value of 4.33. In eq 1 the subscripts 1, 2, 3, 4, 5, 6, and 7 refer to the Co(II) ions in Figure 6. To evaluate the magnetic properties, the exchange Hamiltonian in eq 1 has been expressed in terms of irreducible tensor operators (ITOs) and solved by means of a general numerical formalism which is valid for any spin cluster. These calculations have been supported by an efficient computing program that allows to treat spin clusters formed by an arbitrary number of magnetic sites,  $N$ , with spins  $S_1, S_2, \dots, S_N$  where each local spin  $S_i$  can have a different value.<sup>20</sup> In this model we have considered an isotropic tetrahedral Co(II) with an isotropic  $g_{T_d}$  value, which has been fixed to 2. On the other hand, an axial anisotropy

**Table 2.** Magnetic Parameters for  $\text{Co}_7$

parameters	estimated value	comments
$J_z$	9.0 $\text{cm}^{-1}$	F exchange
$J'_z$	−4.7 $\text{cm}^{-1}$	AF exchange
$J_{xy}/J_z = J'_{xy}/J'_z$	0.52	
$g_z$	5.2	Co(II) ions: 1,2,3,5,6,7
$g_{xy}$	4.7	Co(II) ions: 1,2,3,5,6,7
$g_{T_d}$	2	Co(II) ions: 4

has been assumed for the effective spin of octahedral Co(II) leading to axial  $J$  and  $g$  parameters. Finally, the exchange anisotropy has been assumed to be equal for  $J$  and  $J'$ . With these assumptions the number of parameters used in the fitting procedure has been reduced to 5. We have fitted only the low-temperature region, wherein the population of higher Kramers doublets of octahedral Co(II) ion is negligible. The set of parameters that provides the best fit is reported in Table 2.

This model reproduces the low-temperature magnetic behavior of the polyoxometalate compound (see Figure 7). The validity of the anisotropic exchange model developed here is further confirmed by the low-temperature behavior of the magnetization as a function of the external magnetic field (Figure 8). The parameters deduced from susceptibility analysis provide a good description of this experiment. Although the large number of parameters and the limited information provided by the magnetic measurements prevent one from obtaining accurate values of the exchange parameters, it is remarkable to observe that this model leads to the expected trends for the magnetic interactions. Thus, the exchange interaction between octahedral Co(II) ions is positive and therefore ferromagnetic, while that describing the interaction between octahedral and tetrahedral Co(II) ions is negative and therefore antiferromagnetic. Furthermore, magnetic measurements have also shown to be sensitive to the presence of anisotropy. In fact, a fully isotropic exchange model is completely unable to reproduce the experiments.

Finally, the nature and magnitude of the exchange parameters of the title compound are similar to those previously reported for the analogous cobalt clusters encapsulated by polyoxometalates (Table 3). Thus, the ferromagnetic coupling,  $J = 9.0 \text{ cm}^{-1}$ , is in the range of values reported for the edge-sharing  $O_h-O_h$  interaction in the other POM complexes (from 8.4 to 12.9  $\text{cm}^{-1}$ ), in full agreement with the rigidity imposed by the polyoxotungstate framework (the  $\text{Co}(O_h)-\text{Co}(O_h)$  distances and  $\text{Co}(O_h)-\text{O}-\text{Co}(O_h)$  angles are very close in all these compounds). On the other hand, the exchange interaction between octahedral and tetrahedral oxo-coordinated Co(II) ions ( $O_h-T_d$  interaction) has been found to be antiferromagnetic and anisotropic, as in the other related compounds  $\text{Co}_2$  and  $\text{Co}_5$ . Still, this exchange interaction is weaker in  $\text{Co}_7$  (−4.7  $\text{cm}^{-1}$ , compared to −17.9  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{Co}_2$  and −10  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{Co}_5$ ). Such a difference has a structural origin. In fact, in  $\text{Co}_7$  the number of octahedral Co ions that are connected to the central Co ( $T_d$ ) is larger than in the other two cases (four compared to one in  $\text{Co}_2$  and three in  $\text{Co}_5$ ). Further, the angles  $\text{Co}(O_h)-\text{O}-\text{Co}(T_d)$  are smaller in  $\text{Co}_7$  and closer to the orthogonality value (ca. 114°, compared to 125° in  $\text{Co}_2$  and 123° in  $\text{Co}_5$ ).

(19) Carlin, R. L. *Magnetochemistry*; Springer: Berlin, 1986.

(20) (a) Borrás-Almenar, J. J.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Tsukerblat, B. S. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6081–6088. (b) Borrás-Almenar, J. J.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Tsukerblat, B. S. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 985–991.

**Table 3.** Magnetic Characterization of Magnetic Clusters Containing Co(II) Coordinated by Polyoxotungstate Ligands<sup>a</sup>

polyoxometalate (magnetic cluster)	$S_i$	parameters (cm <sup>-1</sup> )	comments	connectivity <sup>c</sup>
[Co(H <sub>2</sub> O)CoW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>8-</sup> (Co <sub>2</sub> O <sub>9</sub> )	$3/2$ and $1/2$ <sup>b</sup>	$J_z = -17.9$ , $J_{xy}/J_z = 0.33$	AF anisotropic exchange	$O_h-T_d$
[WC <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (ZnW <sub>9</sub> O <sub>34</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>10-</sup> (Co <sub>3</sub> O <sub>14</sub> )	$1/2$	$J_z = 10$ , $J_y = 10.5$ , $J_x = 1.7$	F anisotropic exchange	$O_h-O_h$
[Co <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (PW <sub>9</sub> O <sub>34</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>10-</sup> (Co <sub>4</sub> O <sub>16</sub> )	$1/2$	$J_z = 12$ , $J'_z = 19$ , $J_{xy}/J_z = 0.60$	F anisotropic exchange	$O_h-O_h$
[WC <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (CoW <sub>9</sub> O <sub>34</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>12-</sup> (Co <sub>5</sub> O <sub>18</sub> )	$3/2$ and $1/2$	$J_z = 12.9$ , $J'_z = -10$ , $J_{xy}/J_z = 0.43$ , $J'_x/J'_z = 0.33$	coexistence of F and AF anisotropic exchange	$O_h-O_h$ , $O_h-T_d$
[(Co <sub>7</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> W <sub>25</sub> O <sub>94</sub> )] <sup>16-</sup> (Co <sub>7</sub> O <sub>28</sub> )	$3/2$ and $1/2$	$J_z = 9$ , $J'_z = -4.7$ , $J_{xy}/J_z = 0.52$	coexistence of F and AF anisotropic exchange	$O_h-O_h$ , $O_h-T_d$
[Co <sub>9</sub> (OH) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PW <sub>9</sub> O <sub>34</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>16-</sup> (Co <sub>9</sub> O <sub>36</sub> )	$1/2$	$J_z = 8.4$ , $J'_z = -12$ , $J_{xy}/J_z = 0$ , $J'_x/J'_z = 0$	coexistence of F and AF anisotropic exchange, Ising	$O_h-O_h$

<sup>a</sup>  $S_i$  are the local spin values of the interacting metal centers. (F = ferromagnetic; AF = antiferromagnetic). <sup>b</sup> Effective spin for octahedral Co(II). <sup>c</sup> All  $O_h-T_d$  polyhedra are sharing vertexes and all  $O_h-O_h$  polyhedra are sharing edges, except in the Co<sub>9</sub> cluster where octahedra are sharing both vertexes and edges.

## Conclusion

In this work we have reported a novel heteropolyanion which encapsulates an heptanuclear magnetic cluster of Co(II). The molecular complex, Co<sub>7</sub>, represents a new member in the series of cobalt(II) clusters based on the well-known [PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup> trivacant ligand. Two main points deserve to be emphasized: (i) From the structural point of view a novel magnetic polyoxometalate formed by two reconstituted PW<sub>9</sub>Co<sub>3</sub> Keggin fragments united through a bridging polyoxotungstate framework [CoW<sub>7</sub>O<sub>26</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>10-</sup> has been reported. This is the first time that this central unit has been found to work as a building block in magnetic heteropolyoxotungstates. Interestingly, in the solid state these molecular polyanions are linked together through a common Co(II) ion to form a chain structure. (ii) From the magnetic point of view Co<sub>7</sub> exhibits an unprecedented magnetic topology leading to a ferrimagnetic cluster. In this system two ferromagnetic Co<sub>3</sub> clusters have their magnetic moments

ferromagnetically oriented thanks to the antiferromagnetic coupling established between these clusters and the central spin  $S = 3/2$  coming from the tetrahedral Co(II). This example is one of the very few cases of polyoxometalate-based magnetic clusters with coexistence of ferro- and antiferromagnetic interactions and exchange anisotropy.

**Acknowledgment.** This work was supported by the European Union (TMR Molnanomag) and the Ministerio de Ciencia y Tecnología (Projects MAT2001-3507 and BQU-2002-01091). J.M.C.-J., J.R.G.-M., and C.G.-S. thank the MCyT for a Ramón y Cajal contract. A.F.-A. thanks the Universitat de València for a predoctoral fellowship.

**Supporting Information Available:** X-ray crystallographic data in CIF format. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

IC0354872

**10. E. Coronado, A. Forment-Aliaga, A. Gaita-Ariño,  
C. Giménez-Saiz, F. M. Romero, W. Wernsdorfer**  
**“Polycationic Mn<sub>12</sub> single-molecule magnets as electron  
reservoirs with  $S > 10$ ”**

*Enviado*



# **Polycationic Mn<sub>12</sub> Single-Molecule Magnets as Electron Reservoirs with S > 10 Ground States\*\***

Eugenio Coronado\*, Alicia Forment-Aliaga, Alejandro Gaita-Ariño, Carlos Giménez-Saiz,  
Francisco M. Romero\* and Wolfgang Wernsdorfer

[\*] A. Forment-Aliaga, Prof. E. Coronado, A. Gaita-Ariño, Dr. C. Giménez-Saiz, Dr. F. M. Romero

Institut de Ciència Molecular

Universitat de València

Dr. Moliner, 50. E-46100 Burjassot (Spain)

Fax: Int. Code + 963 544 859

e-mail: [fmrm@uv.es](mailto:fmrm@uv.es)

Dr. Wolfgang Wernsdorfer

Laboratoire Louis Néel-CNRS

25, Avenue des Martyrs BP 166

38042 - Grenoble Cedex 9, FRANCE

Fax.: Int. Code + 476881191

e-mail : [wernsdor@grenoble.cnrs.fr](mailto:wernsdor@grenoble.cnrs.fr)

[\*\*] This work was supported from the European Union (TMR HPRN-CT-1999-00012) and the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCyT) (Project No. MAT2001-5408-E). FMR and CGS thank the MCT for research contracts (Programa Ramón y Cajal). AFA and AGA thank, respectively, the Universitat de València and the Generalitat Valenciana for a predoctoral fellowship.

Magnetic clusters with a large-spin ground state and a significant magnetic anisotropy may develop a potential-energy barrier for reversal of the direction of the magnetization. At low temperatures, the spin of a single cluster can be permanently magnetized in the direction of the applied field.<sup>[11]</sup> Switching off the field leads to typical magnetic relaxation phenomena and hysteresis loops are observed. Magnetic clusters of this kind are called single-molecule magnets (SMM). These systems provide a remarkable example of macroscopic quantum tunneling,<sup>[12]</sup> but their interest lies also in their possible application as nanomagnetic devices.

A well-known type of SMM is the family of dodecanuclear manganese complexes ( $Mn_{12}$ ) of formula  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$ .<sup>[3,4]</sup> These mixed-valence compounds contain four Mn(IV) centers and eight Mn(III) centers that are exchange-coupled to give a large-spin ground state ( $S = 10$ ). The axially distorted  $Mn^{3+}$  ions provide the source for magnetic anisotropy and are also involved in the redox activity of the system. They can easily undergo reduction to  $Mn^{2+}$ , so that the neutral  $Mn_{12}$  species can be transformed into the corresponding SMM  $[Mn_{12}]^-$  and  $[Mn_{12}]^{2-}$  anions with spin ground states  $S = 19/2$ ,  $21/2$  and  $S = 10$ , respectively.<sup>[5,6]</sup> Upon combination of these anions with appropriate cations (paramagnetic and/or redox-active), a modification of the magnetic behavior of the system can be observed.<sup>[7,8]</sup> In this context, we have recently developed a strategy to synthesize and characterize polycationic  $Mn_{12}$  SMM bearing sixteen quaternary ammonium substituents in the periphery<sup>[9]</sup> by a carboxylate-exchange reaction between the acetate precursor,  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_3)_{16}(H_2O)_4]$  ( $Mn_{12}Ac$ ), and tributylammonium salt ZHPF<sub>6</sub> (Chart 1).

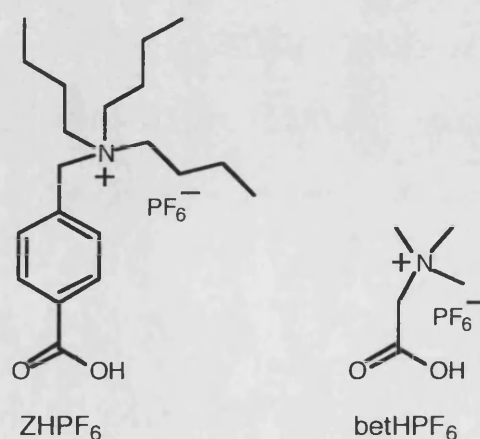


Chart 1

The redox behavior of  $Mn_{12}$  derivatives is strongly correlated to the electron-withdrawing ability of the carboxylate ligands located in the periphery.<sup>[5b]</sup> A shorter separation between the cations and the  $Mn_{12}O_{12}$  core should result in more stable reduced forms owing to the strong inductive effect impelled by the cationic shell. We thus turned our attention to betaine hexafluorophosphate salt (betHPF<sub>6</sub>) as incoming carboxylic acid in the synthesis of  $[Mn_{12}O_{12}(bet)_{16}(EtOH)_4](PF_6)_{14} \cdot 4 CH_3CN \cdot H_2O$  (**1**), a two-electron reduced polycationic single-molecule magnet.

Complex **1** crystallizes in the centrosymmetric  $P2/c$  space group.<sup>[10]</sup> The structure of the  $Mn_{12}O_{12}$  core (Figure 1) is similar to that found in all  $Mn_{12}$  derivatives and comprises a central  $[Mn_4O_4]$  cubane core surrounded by a nonplanar  $[Mn_8O_8]$  ring held together with  $\mu_3$ -oxo bridges. Peripheral bridging is ensured by sixteen  $\eta^2$ - $\mu$ -carboxylate anions which provide a positive charge  $z = +16$  per cluster. The high charge is partially compensated by the presence of fourteen hexafluorophosphate anions in the crystal lattice. Electroneutrality can thus be achieved if the  $Mn_{12}$  molecules are considered as two-electron reduced species. Bond valence sum calculations<sup>[11]</sup> (see Supporting Information) were performed to confirm this hypothesis. The structures of the central cubane units compare well with previous results and are characteristic of  $Mn^{IV}$  centres. Half of the manganese ions (Mn3 and Mn5) located in the  $Mn_8$  rings is clearly  $Mn^{III}$  and exhibit Jahn-Teller distortion with the anisotropy axes lying almost perpendicular to the mean plane of the cluster.<sup>[12]</sup> The four remaining coordination sites (Mn4, Mn6 and their symmetry equivalents) do not show axial distortion and exhibit longer Mn–O bond lengths, indicating partial reduction to  $Mn^{II}$ . From the BVS analysis, these four Mn atoms are in a +2.5 oxidation state. Interestingly, one of these Mn atoms (Mn6) is coordinated to two ethanol molecules located in axial positions. Owing to the local symmetry of the cluster ( $C_2$ ), this yields four ethanol molecules per  $Mn_{12}$  distributed in a “trans” (0:2:0:2) arrangement. The polycations exhibit a propeller-like arrangement of the equatorial betaine ligands around the  $Mn_8$  ring. All the magnetic clusters have the same orientation in the crystal lattice, with their symmetry axis situated parallel to the  $y$  crystallographic direction. Hexafluorophosphate anions and solvent molecules fill the intercluster space.

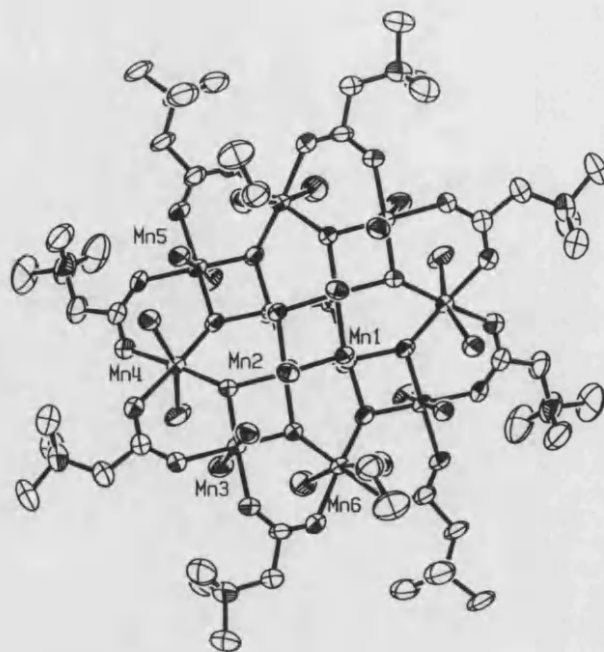


Figure 1. View along the  $b$  axis (ORTEP, ellipsoids are set at the 50% probability level) of the polycationic  $Mn_{12}$  showing the propeller-like arrangement of the equatorial ligands (axial betaines and disordered EtOH molecules are omitted for clarity reasons).

AC magnetic susceptibility measurements of **1** were collected at different frequencies on some crystals dried under vacuum and dispersed in grease. Figure 2a shows the temperature dependence of the  $\chi'T$  product, where  $\chi'$  is the real part of the AC molar magnetic susceptibility. The plateau observed at in the 6-10 K range ( $68\text{-}69 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) lies considerably above the typical values ( $45\text{-}50 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) found for other  $Mn_{12}$  compounds and is close to the expected value for an  $S = 11$  ground state ( $66 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Frequency-dependent out-of-phase signals with very broad maxima in the 2-4 K range were observed, indicating partial desolvation of the sample. Measurements on wet samples (Figure 2b) afforded better results and the presence of well-defined maxima in the 2-3 K range was confirmed. From the frequency dependence of these maxima, an effective energy barrier for reversal of the magnetization  $U_{eff} = 34 \text{ K}$  was evaluated. The out-of-phase AC results are similar to those obtained for  $(PPh_4)_2[Mn_{12}O_{12}(O_2CCHCl_2)_{16}(H_2O)_4]$  (**2**), the only two-electron reduced  $Mn_{12}$  species reported to date,<sup>[6b]</sup> and clearly support a reduced state for **1**. Upon reduction,



some of the anisotropic  $\text{Mn}^{3+}$  ions become  $\text{Mn}^{2+}$ , and the intrinsic energy barrier for reversal of the spins is lowered as compared to neutral  $\text{Mn}_{12}$ . The  $\chi''(T)$  maxima are then shifted to lower temperatures. A novel aspect of this work is that, whereas **2** seems to have the same  $S = 10$  ground state that its neutral analogue, two-electron reduction results now in a higher spin ground state  $S = 11$ . This result is consistent with the usual spin topology of the cluster (spins of the  $\text{Mn}_4$  cubane core oriented antiparallel to the spins of the  $\text{Mn}_8$  ring) determined by the strong Mn(IV)-Mn(III) antiferromagnetic coupling mediated by the di- $\mu$ -oxo bridge.

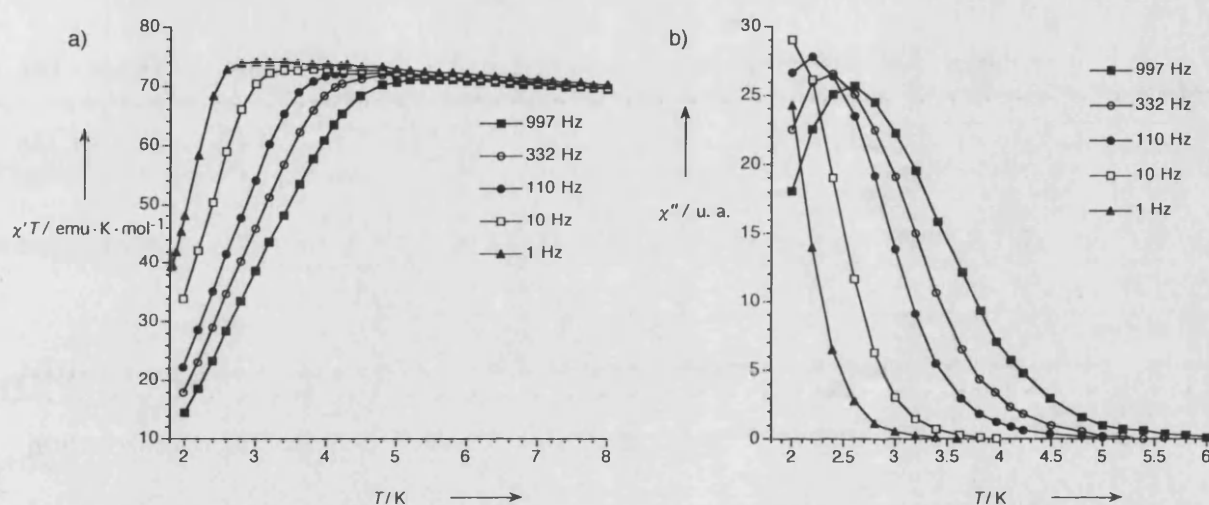


Figure 2. (a) Thermal variation of the product of the ac molar magnetic susceptibility of **1** with temperature (in-phase component), at different frequencies. (b) Temperature dependence of the corresponding out-of-phase components.

In order to verify this hypothesis, DC magnetization data were collected in the  $H = 0.1\text{--}5$  T field range at different temperatures between  $T = 2$  K and 5 K (Figure 3). A spin Hamiltonian including a Zeeman term, axial and quartic zero-field splitting was used to fit the isofield data. The value of the zero-field splitting parameter ( $D = -0.22 \text{ cm}^{-1}$ ) obtained by assuming an  $S = 11$  ground state with  $g = 2.05$  compares well with the existing data for doubly-reduced species.<sup>[13]</sup> This gives an activation energy  $E = M_S^2 \cdot D = 38$  K, which is higher than the effective energy barrier obtained from the AC data ( $U_{\text{eff}} = 34$  K). This difference points to the presence of quantum tunneling through the barrier.