

Sobre el magnetisme de molècules d'alt espín i materials nanoporosos

Neus Domingo Marimon

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



Facultat de Física
Dept. de Física Fonamental

Programa: Tècniques Instrumentals de la Física i la Ciència de Materials
Bien: 2000 – 2002

Tutor: Javier Tejada Palacios

Sobre el magnetisme de molècules d'alt espín i materials nanoporosos

Memòria presentada per

NEUS DOMINGO MARIMON

Per optar al títol de Doctor en Ciències Físiques

AVÍS IMPORTANT



Aquesta tesi doctoral es troba acollida a la Llicència Creative Commons "Reconeixement-NoComercial – Compartir igual" (by-nc-sa)

"No es permet un ús comercial de l'obra original ni de les possibles obres derivades, la distribució de les quals s'ha de fer amb una llicència igual a la que regula l'obra original"

Índex

Índex	3
Agraïments	7
I. Magnetisme en molècules d'alt espín	11
Mn ₁₂ acetat	19
I. A. Obtenció de molècules d'alt espín amb barreres d'anisotropia negatives	23
I.A.1 Derivats del Mn₁₂	26
I.A.1.1 Caracterització magnètica del Mn ₁₂ pivaloat (complex 2).	27
I.A.1.2 Caracterització magnètica del Mn ₁₂ radicals lliures (complex 3)	31
I.A.2 Article: Synthesis and Characterization of a [Mn ₁₂ O ₁₂ (O ₂ CR) ₁₆ (H ₂ O) ₄] Complex Bearing Paramagnetic Carboxylate Ligands. Use of a Modified Acid Replacement Synthetic Approach <i>Monatshefte für Chemie</i> , 134 (2003) 265	33
I.B. Manipulació de les molècules d'alt espín per aplicacions tecnològiques: films polimèrics d'imants moleculars.	47
I.B.1 Aplicacions tecnològiques d'alt nivell de molècules d'alt espín amb anisotropia d'Ising negativa.	47
I.B.2 Manipulació de molècules de Mn ₁₂ en superfícies	50
I.B.3 Capes fines polimèriques de Mn ₁₂ p-fenil-benzoat	54
I.B.3.1 Caracterització del Mn ₁₂ p-fenil-benzoat (complex 4)	55
I.B.3.2 Caracterització de les pel·lícules polimèriques de Mn ₁₂ p-fenil-benzoat	57
I.B.4 Article: Isolated Single-Molecule Magnets on the surface of a polymeric thin	

film <i>Advanced Materials</i> , 15 (2003) 42	61
I.C Funcionalització de molècules d'alt espín: imants moleculars quirals.	67
I.C.1 Magnetoquiralitat	67
I.C.2 Caracterització de molècules de Mn ₁₂ amb grups funcionals quirals	73
I.C.2.1 Caracterització del Mn ₁₂ 2-cloro-propionat (complex 5)	73
a. Caracterització magnètica	73
b. Caracterització òptica	76
I.C.2.2 Caracterització de l'enantiomer (S) del Mn ₁₂ (S)-2-(6-metoxi-2-naftil) propionat (complex 6)	77
a. Caracterització magnètica	77
b. Caracterització òptica	78
I.C.2.3 Caracterització de l'enantiomer (S) del Mn ₁₂ (S)-2-fenilbutanat (complex 7)	79
a. Caracterització magnètica	79
b. Caracterització òptica	80
I.C.3 Mesures de magnetoquiralitat en molècules de Mn ₁₂ amb grups funcionals Quirals	81
I.C.4 Article: Synthesis and characterization of a new chiral nanomagnet <i>Polyhedron</i> 22 (2003) 2355	83
I.C.5 Article: Chiral, single-molecule nanomagnets: synthesis, magnetic characterization and natural and magnetic circular dichroism. <i>Journal of Materials Chemistry</i> 14 (2004) 2455	89
I.D Nous mètodes de caracterització magnetoòptica de molècules d'alt espín	97
I.D.1 Dicroïsmes circulars magnètics	98
I.D.2 Caracterització de les molècules de Mn ₁₂ en dissolució	101
I.D.2.1 Caracterització magnètica del Mn ₁₂ acetat (complex 1) en dissolució de CH ₂ Cl ₂ :Toluè 1:1	102
I.D.2.2 Caracterització magnètica del Mn ₁₂ benzoat (complex 8) en dissolució de CH ₂ Cl ₂ :Toluè 1:1	105
I.D.3 Mesures de MCD en molècules de Mn ₁₂	110
I.D.3.1 Caracterització magnetoòptica del Mn ₁₂ acetat (complex 1)	111
a. Dissolució en CH ₂ Cl ₂ :Toluè	111

b. Dissolució en MeCH:dmf	114
I.D.3.2 Caracterització magnetoòptica del Mn ₁₂ benzoat (complex 8)	116
a. Dissolució en CH ₂ Cl ₂ :Toluè	116
b. Dissolució en MeCH:dmf	118
I.D.3.3 Caracterització magnetoòptica de les pel·lícules de Mn ₁₂ p-fenil-benzoat (complex 4)	120
I.D.4 Mesures de MCD en molècules de Mn ₁₂ quirals	122
I.D.4.1 Caracterització magnetoòptica dels enantiòmers del complex Mn ₁₂ 2-cloropropionat (complex 5)	123
I.D.5 Mesures d'efecte túnel mitjançant MCD	124
I.D.6 Article: Magnetism of isolated single-molecule magnets detected by magnetic circular dichroism: Observation of spin tunneling with a magneto-optical technique. <i>Physical Review B</i> 69 (2004) 052405	127
Referències bloc I	133
II. Materials nanoporosos magnètics	139
Materials moleculars porosos orgànics	142
Materials porosos metal·lòrgànics	143
Materials porosos magnètics	144
El radical trifenilmetílic policlorat	145
II.A Materials nanoporosos magnètics purament orgànics	147
II.A.1 Enllaços supramoleculars entre els radicals trifenilmetílics policlorats amb grups Carboxílics	150
II.A.2 POROF-1	154
II.A.2.1 Descripció del compost supramolecular POROF-1	154
II.A.2.2 Caracterització magnètica del POROF-1	156
II.A.3 Article: A robust nanocontainer based on a pure organic free radical <i>JACS</i> 126 (2004) 731	157
II.A.4 POROF-2	165
II.A.4.1 Descripció del compost supramolecular POROF-2	165
II.A.4.2 Caracterització magnètica del POROF-2	166
II.A.5 Article 1: A robust purely organic nanoporous magnet	169

II.A.6	Fases β i γ del PTMDC i PTMTC	179
II.A.6.1	Descripció del compost supramolecular β -PTMDC	179
II.A.6.2	Caracterització magnètica de la fase cristal·lina β -PTMDC	179
II.A.6.3	Descripció del compost supramolecular β -PTMTC	180
II.A.6.4	Caracterització magnètica de la fase cristal·lina β -PTMTC	181
II.A.6.5	Descripció del compost supramolecular γ -PTMTC	182
II.A.6.6	Caracterització magnètica de la fase cristal·lina γ -PTMTC	182
II.B	Materials nanoporosos magnètics metal-orgànics	183
II.B.1	Monòmers de PTMMC i metalls de transició	185
II.B.1.1	Descripció dels complexos de PTMMC	185
II.B.1.2	Caracterització magnètica dels complexos de PTMMC	188
II.B.1.2.1	Model de dímer magnètic. Complex de Zn(II)	189
II.B.1.2.2	Model de trímer magnètic	191
Propietats magnètiques del complex de Cu(II)		192
Propietats magnètiques del complex de Ni(II)		194
Propietats magnètiques del complex de Co(II)		196
II.B.2	Sistemes metal·lorgànics nanoporosos de PTMTC i metalls de transició	198
II.B.2.1	L'esponja magnètica: MOROF-1	199
II.B.2.1.1	Descripció de l'estructura del MOROF-1	199
II.B.2.1.2	Cracterització magnètica del complex MOROF-1	202
II.B.2.2	Article: A nanoporous molecular magnet with reversible solvent-induced mechanical and magnetic properties <i>Nature Materials</i> 2 (2003) 190	209
II.B.2.3	Nous fenòmens de relaxació lenta en magnetisme: el MOROF-3	217
II.B.2.3.1	Descripció de l'estructura del MOROF-3	217
II.B.2.3.2	Cracterització magnètica del complex MOROF-3	220
II.B.2.4	Article 1: A Nanochannel-like (6,3)-Helical Network Exhibiting Ferromagnetism based on a Tricarboxylic Perchlorotriphenylmethyl Radical (<i>enviat al Angewandte</i>)	233
Referències bloc II		257
III. Conclusions generals		261

Agraïments

Quan una arriba en aquest moment de la vida en que ha d'escriure l'apartat d'agraïments d'una tesi doctoral, costa saber per on començar. Perquè abans d'arribar a aquest punt, s'han d'haver superat molts estadis previs que potser no sembla el moment de recordar però que són els fonaments sense els quals no hauria arribat mai al despatx del Javier un matí de setembre d'ara fa gairebé cinc anys. Així que Javier, coneixent la teva gran dimensió humana sé que em deixaràs fer un petit repàs dels camins que m'han portat a fer recerca abans d'entrar a agrair a les persones que m'han ajudat a dur a terme aquest treball el seu immens suport .

Potser és perquè m'agrada mirar les coses amb perspectiva, reconeixent d'on vénen i cap a on van, i per què són com són que em vaig decidir a estudiar física. Perquè definitivament, això meu tampoc és que fos vocació. Vocació de treball sí, això sí, perquè segur que més d'un pensa que per dedicar-se al que fem nosaltres, els becaris de recerca i a més de física fonamental, s'ha de ser una mica especial. Els meus pares es troben entre aquestes persones que em consideren algú ben especial, la seva filla Neus, i per això sempre m'han donat un suport incondicional, m'han ajudat a meditar les decisions importants i no tant importants que al llarg de la vida he hagut prendre i que m'han portat fins aquí, i han estat sempre al meu costat, educant-me en els valors i formant-me com a persona, sense la qual cosa no podria aspirar mai a ser una bona científica. No hi ha prou gràcies per agrair-ho.

Però el gust per la recerca he de reconèixer que em va arribar fins i tot abans que els coneixements de física (que humilment he de dir que encara són ínfims), quan durant

la llicenciatura vaig tenir la oportunitat de treballar en laboratoris de recerca a Anglaterra i Alemanya durant els mesos d'estiu. Crec que és just doncs atorgar el mèrit que els correspon a les persones que treballen per fer possible que els estudiants facin pràctiques i concretament al Dr. Jaszczuk i al Dr. Levedev que tot i ser una "estudiantilla" de segona em van dedicar part del seu temps i fe. I als professors que amb la seva paciència em van ajudar a aconseguir la nota per poder obtenir una beca (què voleu?, no tothom és Einstein ni Gates!). En la recta final de la llicenciatura, he de destacar les oportunitats que em va oferir el Prof. M.Varela del Departament de Física Aplicada que em va deixar passar tot l'últim any de carrera potinejant pel seu laboratori de capes fines, de la mà del Florencio Sánchez. A tots dos gràcies pels cafès i per la paciència.

La primera cara amiga que recordo de la primera vegada que vaig trepitjar la tercera planta (que ja forma part del passat) és el Toni Garcia. La vida està plena de petits moments clau en que sense saber-ho se'ns pot canviar el destí i estic segura que ell forma part d'un d'aquests moments; potser si no m'hagués recollit el CV que jo repartia amb l'atenció que ho va fer, ara no estaria aquí. Li vull agrair doncs, la seva sensibilitat i bon criteri que ha demostrat moltes vegades. Però el Toni només és el principi del Grup. I ho escric amb majúscules perquè crec que si per alguna cosa ens caracteritzem és pel teixit que formem tots els que treballem i han treballat sota la direcció del Javier, i sense els quals el treball del dia a dia no seria igual. Encara recordo el bon ambient de treball que hi havia quan vaig entrar, amb el Francesc Torres, l'Enrique Del Barco, el Marc Duràn, el Roger Amigó i el Joan Manel Hernández, preparant els primers experiments de coherència quàntica i microones. És curiós comprovar com tothom té el seu paper quan treballa en equip. Vull agrair l'acollida que em van fer als que ja han volat del niu; a l'Enrique que m'estimulés a superar-me; al Marc que em transmetés la seva capacitat de concentració en els petits detalls; al Francesc la seva paciència per explicar-me coses mil vegades, per ajudar-me sempre en tots els dubtes que tenia i que al principi eren immensos, per perdre algun que altre autobús cap a casa per culpa d'una mostra mal centrada i per transmetrem aquesta estima tant gran que tenia pel nostre amic "SQUIDti": que sàpigues que sempre he intentat cuidar-lo amb la delicadesa que tu em vas ensenyar. Però hi ha moltes persones més en aquest grup amb les que encara tinc l'honor de treballar cada dia, i el gust de compartir els dinars, cafès i una bona amistat. Vull començar per agrair a l'Anna Julià la paciència que té per conviure amb aquesta col·lecció de físics i preparar-nos

eficientment els materials que li demanem. Sense el seu suport ens faltaria quelcom important en el grup. Al Roger Amigó, el meu actual company de despatx, li vull agrair el suport tècnic o del que convingui que sempre està disposat a oferir-nos i el caliu del seu tarannà, que tot i que a vegades sembla una mica despreocupat, és de tota confiança. Als nous, a l'Alberto, a la Marta, a l'Antonio i al Jesús, els vull agrair l'estímul que representa veure que de les noves fornades surten persones tan intel·ligents que són el futur de la recerca; estic convençuda que durant aquest temps, he après més jo de vosaltres que a l'inrevés. I als més nous encara, com el Ferràn, les bones perspectives de treball que ens ofereixen. En últim lloc he deixat els agraïments al company del qual crec que més he après, el Metxa. Per molts, el Joan Manel és el nostre germà gran; sap de tot i fa de tot, s'hi pot parlar de tot i està al cas de tot, i particularment, per allà on passa ho desendreja tot. És un honor molt gran haver pogut compartir discussions amb ell i aprendre de les seves virtuts i li vull agrair molt especialment el saber-lo com a científic i amic.

Però més enllà del Grup també hi ha vida (i recerca excel·lent!). Aquest treball no hauria existit sense la gent del Laboratori de Materials Orgànics del ICMAB, sense els "nois de Bellaterra", vaja. He de començar sens dubte per agrair al Daniel Maspoch primer, que hagi sintetitzat els materials nanoporosos la caracterització dels quals es presenta en aquesta tesi, i després que me'ls hagi transmès amb l'entusiasme i passió amb que ho ha sabut fer. El Daniel s'ha convertit en un gran company de fatigues, i ha estat un gran plaer treballar amb ell colze a colze amb la dedicació i generositat que el caracteritza. Tot i que ara està a Les Amèriques, li he d'agrair la seva preocupació i interès per tot el fem per aquí, amb el convenciment que encara formem un bon equip i ens queden moltes coses per fer junts. Al Jordi Gómez, li he d'agrair la seva dedicació a l'hora de preparar les molècules de Mn_{12} i els films, i al David Amabilino la seva paciència per corregir algun dels treballs. Però tot i així, res no hauria estat possible sense l'encertada direcció i tutela del Jaume Veciana i el Daniel Ruiz. Els he d'agrair profundament que m'hagin obert les portes del seu grup i del seu treball amb la confiança que m'han mostrat i que hagin estat per mi un referent molt important en tota la feina que he fet.

No m'oblidaré tampoc d'agrair al Bryce E. Williamson l'atenció que em va oferir quan vaig realitzar una estada al seu laboratori de Nova Zelanda. Durant un més i mig de feina intensiva va ser el meu cap i la meva família a les antípodes de casa.

En últim lloc, i no per últim el menys important ans al contrari, he d'agrair profundament al Prof. Javier Tejada que m'hagi permès realitzar aquesta tesi sota la seva direcció i tutela. I no només per la confiança o la fe que ha mostrat en mi, ni per la dedicació o recursos que ha posat a la meva disposició, ni pels consells que m'ha donat i he tingut el plaer de seguir, sinó per l'oportunitat única d'estar al costat i d'aprendre d'un home de ciència com és ell, tant en la seva vessant humana com en la seva vessant científica, que són molt properes l'una de l'altre.

Finalment, hi ha el meu estimat Pep, amb qui vam decidir compartir aquesta aventura ja fa molt de temps, des del principi. A ell sens dubte li dedico aquesta tesi, perquè ens ha costat molt esforç i dedicació fer-la realitat, com tants d'altres projectes i il·lusions que tenim entre mans i que ens esperen en el futur. I evidentment a l'Arnau, perquè ell sí que és el projecte de la nostra vida...

BLOC I

Magnetisme en molècules d'alt espín

Introducció al Bloc I

El ràpid creixement d'ordinadors de gran velocitat i la miniaturització de la tecnologia magnètica ha aportat una bona dosis d'interès en el camp dels materials magnètics de la mida del nanòmetre. En la última dècada, la densitat d'enregistrament magnètica s'ha anat incrementant a un ritme fenomenal: s'ha doblat cada 18 mesos i des del 1997 s'ha doblat cada any. Per tal de mantenir aquest ritme de miniaturització, s'ha incrementat enormement el desenvolupament de noves tecnologies basades en litografia i en microscòpies de proximitat¹ (que inclou la microscòpia d'efecte túnel i la microscòpia de forces atòmiques), es a dir, l'anomenada aproximació de “dalt-baix”. De totes maneres, la demanda creixent de medis d'enregistrament magnètic d'alta densitat espacial ha de trobar límits tan tecnològics com econòmics en un futur pròxim.² Per altra banda, la continua miniaturització de materials magnètics ha obert paral·lelament un gran camp científic per la observació de nous fenòmens de física fonamental com és ara el superparamagnetisme o altres efectes quàntics.

La utilització de mètodes de síntesis en el que s'anomenaria aproximació molecular o de “baix-dalt”, ofereix una alternativa potencial per tal d'obtenir materials magnètics d'escala nanoscòpica, monodispersos i amb una mida ben definida. Dintre d'aquests, són d'especial interès les agregacions de ions metàl·lics, que presenten unes propietats magnètiques molt interessants. Es tracta de partícules que degut a la seva petita mida, inferior a les longituds característiques de les parets de domini de sistemes magnètics, actuen com un sol domini magnètic, és a dir, són partícules monodomini.³ Les seves propietats més interessants però, les origina l'anisotropia magnètica que presenten: aquesta anisotropia genera una barrera d'energia en la partícula que alenteix la relaxació de la magnetització, i per barreres prou grans, es pot arribar a temps

característics de relaxació de l'ordre d'uns quants anys, que segueixen un comportament definit per la llei d'Arrhenius

$$\tau = \tau_0 \exp(U/k_B T) \quad (\text{I.1})$$

on τ és el temps de relaxació, U és la barrera d'energia originada per l'anisotropia magnètica, k_B és la constant de Boltzman i T és la temperatura del sistema. En els sistemes que estudiarem en aquest bloc, aquest fet es tradueix en l'aparició de senyals fora de fase en la susceptibilitat acⁱ (susceptibilitat mesurada amb un camp magnètic oscil·lant) i cicles d'histèresi de la magnetització. Així mateix, podem definir el concepte de temperatura de bloqueig de forma convencional com aquella per sota la qual comença a aparèixer la histèresi i els fenòmens de relaxació lenta. En mesures de la magnetització en funció de la temperatura amb refredament amb camp zero, altrament dites mesures ZFC de l'anglès *zero-field cooled*, trobem la temperatura de bloqueig com aquella per la qual la magnetització mostra un màxim, que delimita una zona d'altres temperatures on les partícules mostren un comportament superparamagnètic amb una dependència amb la temperatura del tipus T^{-1} , regit per la llei de Curie-Weiss.

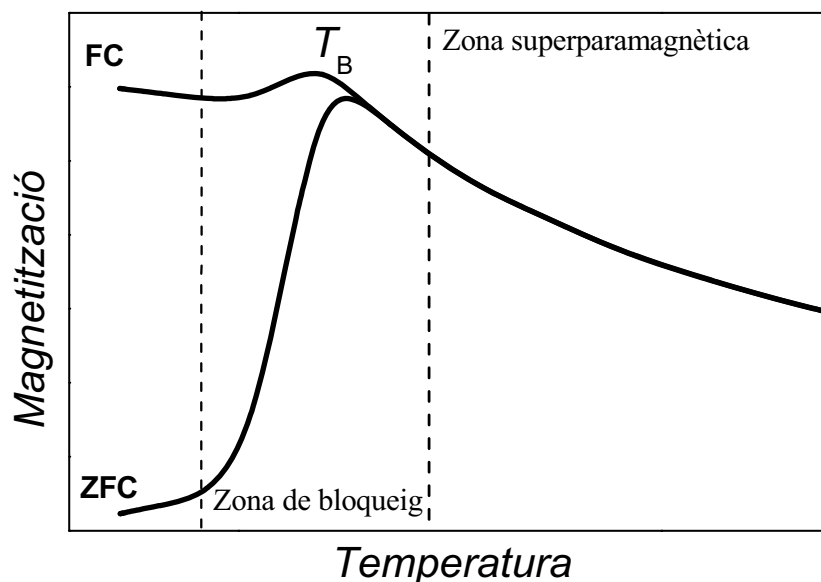


Figura I.1 Esquema de les mesures de ZFCFC d'un sistema de partícules magnètiques petites monodomini. El pic senyala la temperatura de bloqueig T_B .

ⁱ L'adjectiu ac prové de l'anglès *alternating current*.

Per sota de la temperatura de bloqueig, tal com indica el seu nom les partícules es troben bloquejades per la barrera d'energia que separa les dues orientacions possibles de la magnetització. Això fa que el refredament amb camp magnètic aplicat (FC de l'anglès *field cooled*) afavoreixi una de les dues orientacions i ens porti a un estat inicial del sistema bloquejat diferent tal com es pot observar en la gràfica. D'altra banda, com més gran sigui la barrera d'energia més alta serà la temperatura de bloqueig.

En sistemes d'aquestes característiques, la magnetització es pot relaxar seguint dos règims diferents, el clàssic i el quàntic.⁴ Clàssicament, l'únic camí per tal de relaxar la magnetització d'una orientació determinada a la seva oposada, separada per la barrera d'energia originada per l'anisotropia magnètica de la molècula, és superar aquesta barrera per activació tèrmica, és a dir, passar-la per sobre amb l'ajut de l'energia tèrmica. Quànticament però, hi ha una altre possibilitat donada per la probabilitat d'efecte túnel: la magnetització es pot relaxar passant a través d'aquesta barrera d'energia. En la dècada passada ja es va observar que la magnetització del sistema pot transitar per efecte túnel de forma coherent entre les seves dues orientacions possibles, corresponents als dos estats amb el mateix nivell d'energia del doble pou degenerat que crea la barrera d'anisotropia del sistema.⁵

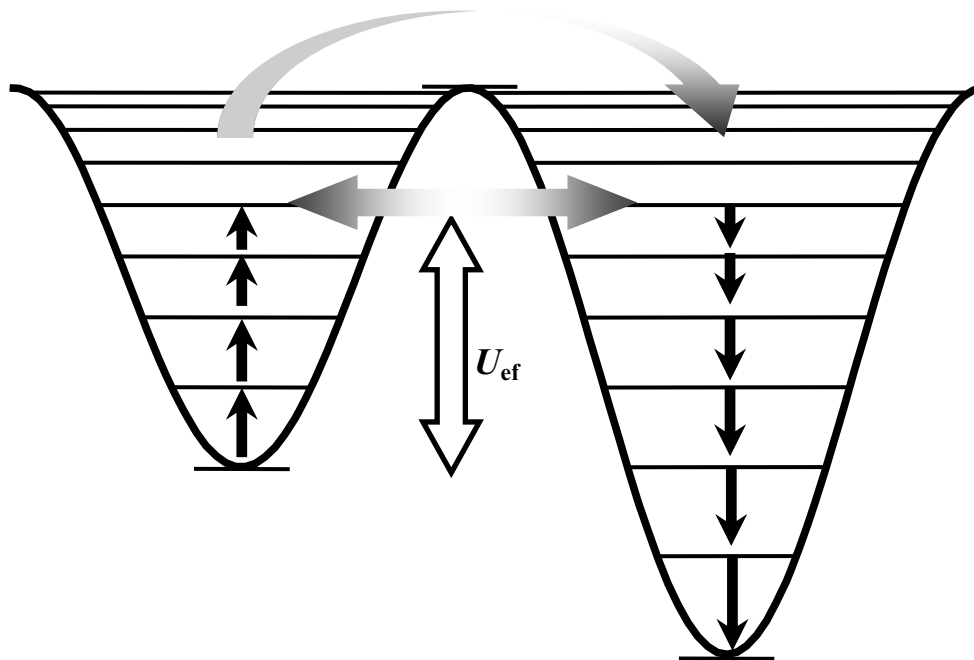


Figura 1.2 Esquema dels nivells energètics d'un sistema de doble pou degenerat. En les molècules amb anisotropia d'Ising negativa, la barrera d'energia U_{ef} que origina l'anisotropia magnètica separa els nivells degenerats corresponents a les dues orientacions possibles del moment magnètic. La relaxació de la magnetització entre aquests pous es pot donar clàssicament per activació tèrmica superant la barrera o quànticament per efecte túnel a través d'ella. El camp magnètic aplicat afecta l'estructura energètica deformant els pous.

Així doncs, els agregats moleculars formats per un gran nombre de ions metàl·lics interactuants han anat creixent en interès científic com a models de partícules magnètiques monodomini de la mida del nanòmetre, amb un nivell fonamental d'alt espín. Comparats amb altres nanomagnets convencionals obtinguts amb altres tècniques com la polvorització catòdica o en anglès *sputtering*, mètodes químics de síntesis basats en la precipitació o a partir de materials magnètics voluminosos molts,⁶ aquests sistemes moleculars ofereixen l'avantatge d'estar compostos per partícules idèntiques, l'estructura de les quals es pot determinar perfectament mitjançant experiments de difracció. A més a més, es poden preparar fàcilment sistemes on aquests agregats estiguin diluïts i la interacció entre ells sigui molt feble. De fet, mostres compostes per agregats dèbilment interactuants es revelen com a sistemes molt prometedors per tal d'observar fenòmens quàntics mesoscòpics, com és ara la coherència quàntica.⁷ Així mateix, aquests materials també han obert noves perspectives per tal d'obtenir dispositius últims d'alta densitat per l'emmagatzematge d'informació,⁸ on cada bit es guardaria com la orientació de la magnetització de cada molècula, així com per aplicacions en computació quàntica, per la qual cosa s'utilitzaria la superposició quàntica d'estats que es dona per efecte túnel quàntic de la magnetització.⁹

Al 1993 es va descobrir per primera vegada que el complex de Mn₁₂ acetat¹⁰ actuava com un nanomagnet, per la qual cosa es va encunyar el terme *imant molecular*, que prové de l'anglès *Single Molecule Magnet* o SMM. Des d'aleshores, s'han obtingut unes quantes famílies més de complexes que actuen com a imants moleculars. Entre elles hi ha altres complexes dodecanuclears de manganès on en general s'ha mantingut el nucli de Mn₁₂ i s'ha substituït l'embolcall orgànic,¹¹ molècules en forma de cub de Mn₄ de valència mixta,¹² altres molècules tetranuclears de Ni₄,¹³ complexes de Vanadi(III) tetranuclear amb estructura en forma de papallona¹⁴ i complexes basats en Fe.¹⁵

Tot i que s'hagin sintetitzat diferents famílies d'imants moleculars, la major part d'elles mostren temperatures de bloqueig baixes, per sobre de les quals les molècules es comporten com a superparamagnets. De fet, la temperatura de bloqueig més alta que s'ha obtingut fins al moment encara correspon a la família del Mn₁₂, tot i que es poden comptar desenes de grups d'investigació que estan treballant per tal d'obtenir imants moleculars amb temperatures de bloqueig superiors a les del Mn₁₂. Actualment però, les expectatives d'arribar a la temperatura ambient són encara molt llunyanes. Per tal

d'augmentar la barrera d'energia i amb ella la temperatura de bloqueig hi ha dos línies de treball possibles; una és augmentant el valor de l'espín de l'estat fonamental¹⁶ i l'altre és augmentant l'energia d'anisotropia magnètica del sistema,¹⁷ ja sigui mitjançant geometries més asimètriques o treballant amb ions metàl·lics amb més alt grau d'anisotropia intrínseca com és ara el Co(II).

Per altre banda, la possibilitat d'utilitzar aquestes molècules ja sigui com a unitats últimes d'emmagatzematge o com a qubits quàntics, requereix l'habilitat de manipular-les individualment i de poder-les tenir en un suport adequat. En aquesta línia d'investigació també trobem molts grups que hi estan abocant esforços, treballant tant en la incorporació de les molècules en films polimèrics com en la fabricació de capes mitjançant diverses tècniques químiques per aconseguir el dipòsit dels imants moleculars.¹⁸

Tot i que els fenòmens magnètics a aquesta escala que presenten aquests materials poden tenir un impacte tecnològic significant com a elements de memòria nanoscòpics i com a qubits per la computació quàntica, paral·lelament els imants moleculars tenen un interès intrínsec fins i tot major en l'àmbit de la física fonamental degut al comportament mecanicoquàntic tan fascinant que mostren. Així, recentment també hi ha hagut un gran creixement de l'interès en fenòmens magnètics a escala nanoscòpica ja que l'important progrés en la nanofabricació, control i estudi d'aquests sistemes ha desembocat en avenços significatius en la nostra habilitat per comprovar experimentalment conceptes teòrics fonamentals de mecànica quàntica i del magnetisme.

En aquesta última dècada hi ha hagut importants descobriments tant en el Mn₁₂ com en altres imants moleculars, com són el Fe₈¹⁵ o el Mn₄.¹² Entre ells trobem el descobriment dels salts regulars en els cicles de histèresi associats a processos de relaxació per efecte túnel quàntic del moment magnètic,⁵ efectes d'interferència quàntica en la relaxació magnètica del Fe₈ (Berry's Phase),¹⁹ allaus quàntiques en el Mn₁₂,²⁰ oscil·lacions quàntiques coherents dels espins entre els nivells degenerats de l'estat fonamental,²¹ efecte de camps transversals i defectes cristal·lins en la probabilitat de transitar per efecte túnel,²² efectes magnetocalòrics²³ o de magnetoresistència gegant,²⁴ aplicació en cicles de refrigeració magnètica,²⁵ confirmació de l'efecte de paritat consistent en la supressió de l'efecte túnel a camp zero per partícules d'espín

semienter en el Mn_4 ($S = 9/2$),²⁶ efecte túnel entre estats degenerats de dímers d'imants moleculars acoblats per interaccions de bescanvi,²⁷ efecte túnel assistit per fotons²⁸ i molt recentment proves del que s'anomena *superradiance*²⁹ o emissió coherent de microones per part de molècules de Mn_{12} en el procés de desexcitació dels espins des d'estats excitats al nivell fonamental, per anomenar-ne alguns.

Es tracta doncs de laboratoris únics per la recerca ja que al trobar-se en el límit entre el món clàssic i el quàntic permeten una subtil coexistència entre fenòmens de gran i petita escala, gràcies també a l'amplificació dels efectes que representa poder tenir un nombre d'Avogadro de molècules amb un comportament idèntic.

En aquest primer bloc del treball presentat per tal d'optar al títol de Doctor que teniu entre les mans, no es pretén descobrir els anomenats *imants moleculars* que en aquest treball també anomenarem *molècules d'alt espín amb anisotropia d'Ising negativa*, que tot i ser una expressió una mica extensa, descriu el tipus de partícules que estudiarem i que presenten aquest comportament característic. A través dels temes en els quals s'emmarquen 5 treballs publicat en revistes científiques, s'aprofita l'ocasió per repassar diferents àmbits de recerca actius i molt actuals en els que es troben involucrades aquestes molècules, i que van des de les tècniques de síntesis de nous imants moleculars per tal d'aconseguir barreres d'energia (degudes a l'anisotropia magnètica) més grans, fins a la seva utilització en aplicacions tecnològiques, passant per la possibilitat d'estudiar en elles nous fenòmens físics fonamentals.

La major part d'aquestes molècules han estat sintetitzades en el Laboratori de Nanotecnologia i Materials Orgànics de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) dirigit pel Prof. Jaume Veciana. La caracterització magnètica s'ha dut a terme en el nostre laboratori de Magnetisme de Baixes Temperatures dirigit pel Prof. Javier Tejada, director del treball d'aquesta tesi, mitjançant magnetòmetres SQUID. En el rang dels 1.8 K als 350 K, s'ha utilitzat un magnetòmetre SQUID comercial MPMS2 de la casa Quantum Design, equipat amb unes bobines superconductores que poden aplicar camps magnètics de fins a $5 \cdot 10^4$ Oe. Per tal de realitzar mesures en el rang del milikelvin, s'ha utilitzat un magnetòmetre SQUID manufacturat, dins d'un criòstat de dilució d' $He^3 - He^4$, amb unes bobines capaces de generar camps magnètics de fins a 10^4 Oe.

Mn₁₂ acetat

Tal com hem mencionat abans, el Mn₁₂ acetat és la primera molècula que es descobreix que actua com un magnet molecular. A més a més, de tots els magnets que s'han descobert fins ara, continua sent el que presenta una barrera d'energia més gran. En aquest bloc, caracteritzarem bàsicament fins a huit compostos diferents que presenten el mateix nucli magnètic format per 12 ions de manganès, en els quals s'ha substituït l'embolcall orgànic d'acetat per altres lligands. És per això que degut a les múltiples referències que farem a aquest compost durant la presentació d'aquest treball, sembla adequat dedicar-li una mica d'atenció i tot i que en la literatura es poden trobar una multitud de textos,³⁰ farem una breu introducció al Mn₁₂ acetat (complex **1**).

El Mn₁₂ acetat va ser sintetitzat per primera vegada per Lis al 1980. Forma un cristall molecular de simetria tetragonal, amb paràmetres de xarxa $a = 1.732$ nm i $b = 1.239$ nm. Cada cel·la unitat conté dos molècules de Mn₁₂O₁₂ envoltades per quatre molècules d'aigua i dos d'àcid acètic. L'estructura de la molècula de Mn₁₂, tal com es mostra en la figura I.3, està composta per un nucli tetraèdric amb quatre ions de Mn⁺⁴ amb espín $S = 3/2$, envoltat per un anell format per 8 ions de Mn⁺³ amb espín $S = 2$. Els espins d'aquests ions estan acoblats per ponts d'hidrogen, i són la base del comportament magnètic de la molècula, ja que el moment angular orbital està totalment frustrat pel camp cristal·lí. La caracterització magnètica d'aquest compost ens mostra que posseeix un espín total $S = 10$, que s'obté de considerar la interacció ferromagnètica entre els ions de la mateixa valència situats al nucli i a l'anell exterior respectivament, i una interacció antiferromagnètica entre ells: $S = (8 \times 2) - (4 \times 3/2) = 10$. Com que aquestes interaccions sobreviuen fins a temperatures superiors a 50 K, podem considerar que per sota d'aquest sostre, el complex pot ser tractat com una entitat rígida amb espín sencer $S = 10$.

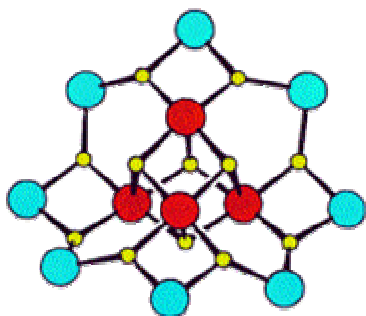


Figura I.3. Esquema representatiu de la molècula de Mn₁₂ acetat tenint en compte els ions de manganès. Els quatre ions del nucli tenen espín $S = 3/2$ mentre que els vuit de l'embolcall tenen un espín $S = 2$, la combinació total dels quals dona un espín $S = 10$ per la molècula.

La simetria de la molècula fa que aquesta presenti una forta anisotropia uniaxial en la direcció de l'eix c . Podem descriure el hamiltonià que regirà el comportament del seu espín de la següent manera:

$$H = -DS_z^2 - E(S_x^2 - S_y^2) - O(4) - H' - g\mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} \quad (I.2)$$

on D és el paràmetre d'anisotropia uniaxial degut al desdoblament a camp nul, \mathbf{S} és el vector d'espín i \mathbf{H} és el vector del camp magnètic, z coincideix amb la direcció paral·lela a l'eix c del compost, E és el paràmetre d'anisotropia transversal que inclou termes de no commuten amb el terme S_z , $O(4)$ inclou termes de quart ordre degut a desordre i a interaccions d'intercanvi moleculars o dipolars, H' inclou termes degut a camps hiperfins, i l'últim és l'efecte Zeeman. El fet de presentar una anisotropia uniaxial negativa amb $D < 0$ és l'origen de la barrera d'energia que separa els estats degenerats corresponents a les dues orientacions possibles de la projecció del moment magnètic respecte l'eix z de fàcil imantació, i dona al sistema l'estructura energètica del doble pou. Així, en absència de camp magnètic aplicat, la barrera d'anisotropia és $U = D \cdot S^2$, que en el cas del Mn_{12} acetat és d'uns 60 K. Els termes transversals, són els que aporten la superposició dels estats degenerats de cada cantó de la barrera, permetent així que el moment magnètic de la molècula pugui transitar d'un a l'altre per efecte túnel sense superar la barrera per activació tèrmica. Parlem d'efecte túnel pur quan aquest es dona entre els nivells fonamentals $M_S = 10$ i $M_S = -10$, mentre que tenim efecte túnel assistit tèrmicament quan aquest es dona entre estats excitats. L'espín $S = 10$ del compost, discretitza l'estructura energètica en $2S+1 = 21$ nivells diferents.

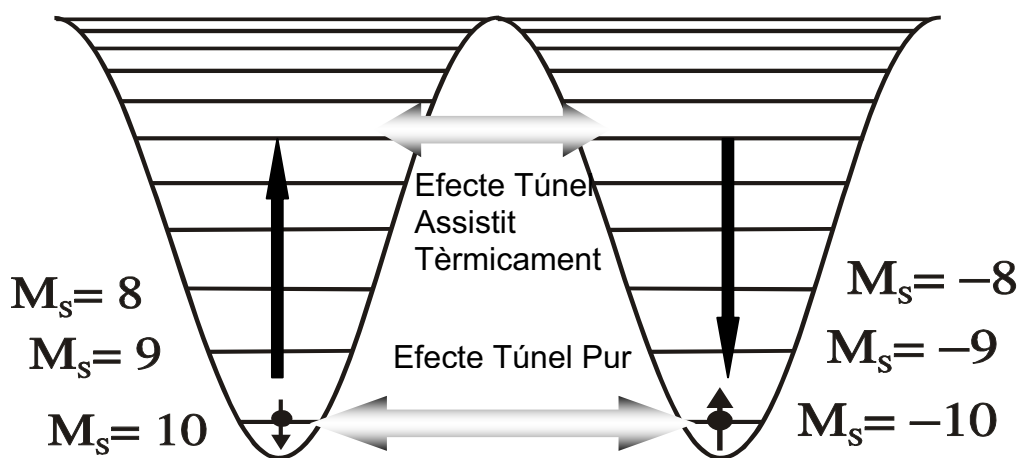


Figura I.3. Esquema dels 21 nivells del moment magnètic del Mn_{12} acetat sense camp magnètic aplicat \mathbf{H} , corresponents a les seves diferents projeccions respecte l'eix z , amb la representació de l'efecte túnel pur i l'efecte túnel assistit tèrmicament.

La presència d'un camp magnètic extern en la direcció de fàcil imantació afavoreix una de les dues orientacions de la magnetització, deformant el sistema del doble pou. A mesura que augmenta el camp magnètic, trenquem la degeneració entre els nivells amb la mateixa projecció en l'eix z fins que per certs valors del camp aplicat que anomenarem camps ressonants, trobem que els nivells de cada pou tornen a coincidir amb uns de valor de la projecció diferents:

$$\mathbf{H}_r = n \frac{D}{g\mu_B} \quad (\text{I.3})$$

Així, per cada n tenim que cada nivell M_S coincidirà amb el $-M_S - n$, fins a un total de nou vegades. Aquestes ressonàncies permeten que hi torni a haver superposició d'estats degenerats i per tant una probabilitat de transició per efecte túnel entre aquests estats diferent de zero. Aquest fet es tradueix en salts periòdics en les corbes dels cicles d'histèresi d'aquest complex per cada camp de ressonància, que prenen valors múltiples 4.6 kOe. El canvi en la magnetització produït per aquests salts dependrà del ritme de canvi de camp amb que es mesurin aquests cicles d'histèresi. Com més lentament es canviï el camp, més estona es mantindran els estats superposats en cada ressonància i per tant més possibilitats tindrà el moment magnètic de relaxar-se per efecte túnel. De fet, podem estudiar la relaxació de la magnetització a partir de l'equació:

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{M - M_{eq}}{\tau} \quad (\text{I.4})$$

on τ és el temps de relaxació que segueix la llei d'Arrhenius en funció de la barrera de l'equació I.1 i M_{eq} representa la magnetització d'equilibri:

$$M_{eq} = M_{sat} \cdot \operatorname{tgh} \left\{ \frac{g\mu_B |HS|}{k_B T} \right\} \quad (\text{I.5})$$

D'altra banda, la barrera energètica presenta una dependència amb el camp magnètic aplicat del tipus:

$$U = DS^2 \left(1 - H/(2SH_r)\right) \cdot \left\{1 - \left| \sin \frac{\pi H}{H_r} \right| \right\}^2 \quad (\text{I.6})$$

Substituint totes aquestes funcions a l'expressió I.4 i aïllant, podem obtenir finalment la següent equació, que ens permet simular perfectament el cicle d'histèresi del Mn_{12} :

$$\frac{dM}{dH} = -\frac{M - M_{sat} \cdot \operatorname{tgh} \left\{ \frac{g\mu_B HS}{k_b T} \right\}}{\tau_0 \exp(-U/k_b T)} \frac{1}{\alpha} \quad (\text{I.7})$$

I.A. Obtenció de molècules d'alt espín amb barreres d'anisotropia negatives

Els nanomagnets moleculars són en general sistemes formats per l'acoblament de ions paramagnètics mitjançant interaccions de bescanvi; les propietats d'aquests sistemes es troben en la línia entre el comportament clàssic i el comportament quàntic. El millor compost que s'ha estudiat fins ara com ja hem comentat és el del Mn_{12} acetat. Per camps petits i baixes temperatures, el seu estat fonamental es pot descriure mitjançant un sol espín amb valor $S = 10$ la dinàmica del qual es regeix per temps de relaxació macroscòpics a temperatures baixes com ara 2 K. Un examen més detallat del seu comportament magnètic va portar al descobriment de l'efecte túnel de la magnetització d'aquestes molècules a través de la barrera d'energia originada per l'anisotropia magnètica del sistema,⁵ cosa que va fer que es disparés el seu interès i el seu estudi tant des del punt de vista fonamental com per moltes altres aplicacions com ara la computació quàntica,⁹ la qual, com ja hem mencionat anteriorment, aprofita la superposició coherent entre diferents estats degenerats del sistema, o el seu ús potencial com a unitat última d'emmagatzematge d'informació.⁸

A diferència del magnets normals, les propietats dels quals són fruit de la interacció de bescanvi entre un nombre d'Avogadro d'espins individuals que junt amb l'anisotropia magnètica del sistema dona lloc als dominis magnètics en els materials cristal·lins combinada amb algun tipus d'anisotropia, el comportament d'un imant molecular ve definit per les propietats d'anisotropia intrínseques de molècules individuals, de manera que no requereix interaccions intermoleculares. Per aquest motiu, parlem d'*imants moleculars* (de l'anglès *Single Molecule Magnet*) al referir-nos a partícules que també són magnetitzables: en presència d'un camp magnètic extern, els

seus moments es poden orientar ja sigui amunt o avall, i quan es retira el camp magnètic, per temperatures suficientment baixes, la magnetització només desapareix de forma molt lenta. Diem doncs que un *imant molecular* és magnetitzable perquè hi ha una barrera d'energia potencial prou gran entre els dos estats degenerats amb orientacions de la magnetització oposades com per alentir de forma significativa la relaxació. Quan aquesta barrera d'energia potencial s'origina en una anisotropia magnètica d'Ising negativa, procedent del desdoblament a camp nul de l'estat fonamental descrit pel hamiltonià $H = DS_z^2$ amb el paràmetre de desdoblament axial a camp nul D necessàriament negatiu ($D < 0$), el valor de la barrera es calcula com $S^2|D|$ per espins sencers i com $(S^2 - 1/4)|D|$ per espins semienters. Intentar augmentar la magnitud d'aquesta barrera implica treballar per millorar algun dels següents factors:

- (i) el valor de l'estat fonamental de l'espín
- (ii) la magnitud de l'anisotropia magnètica d'Ising d'eix de fàcil imantació i negativa, que ve mesurada pel paràmetre de desdoblament axial a camp nul $D < 0$.

Així doncs, un dels mecanismes per tal d'incrementar la barrera d'energia i obtenir així temperatures de bloqueig molt més altes és intentar augmentar el valor de l'espín de l'estat fonamental. Durant els darrers 8 anys hi ha hagut molts esforços per part de la comunitat química internacional per tal de sintetitzar molècules amb valors de l'espín de l'estat fonamental ben alts i que alhora mantinguessin l'anisotropia. Els agregats de Mn són candidats força atractius ja que presenten freqüentment estats fonamentals d'espín força elevat, així com alts valors del paràmetre de desdoblament de l'estat fonamental degut a la presència de distorsions de Jahn-Teller en els ions de Mn. Així, en la literatura podem trobar exemples d'agregats de ions de Mn que van des de dímers,³⁶ o estructures cúbiques amb 4 ions de Mn¹² a agregats de 84 ions de Mn.³⁷ Tot i que en alguns casos s'han arribat a obtenir estats fonamentals amb espins més alts que el del Mn₁₂ com és ara el cas d'un agregat de Mn₂₅ amb $S = 51/2$ que és el més alt trobat fins ara,¹⁶ seguit d'un complex³⁸ de Fe₁₄ amb espín $S = 23$ o el d'un complex³⁹ de 18 ions de Mn amb un estat fonamental amb espín $S = 13$, les barreres efectives continuen sent baixes, de l'ordre de pocs kelvins, ja que els sistemes moleculars tot i tenir més ions i estats fonamentals d'alt espín, presenten menys anisotropia magnètica. Una altre línia de treball és intentar augmentar l'anisotropia del sistema. En algun cas, com és el d'un complex de Mn₉,¹⁷ s'ha aconseguit obtenir un desdoblament a camp zero D més

gran que el del Mn_{12} acetat, però el valor de l'espín de l'estat fonamental de $S = 17/2$ inferior al del Mn_{12} acetat impedeix que la barrera sigui superior a la d'aquest últim.

A part de la família del Mn, hi ha altres mostres d'imants moleculars obtinguts a partir d'altres metalls com és ara el Fe_4 , Fe_8 , Fe_{10} , Fe_{19} ¹⁵ o bé V_4 ,¹⁴ Co_4 ,⁴⁰ Ni_4 ,¹³ Ni_{12} , i Ni_{21} .⁴¹ Recentment, fins i tot s'ha publicat la síntesis d'un compost mixt format per ions de Mn combinats amb lantànids⁴² que també ha donat senyals de comportament d'imant molecular, però com en tots els casos anteriors la barrera efectiva resulta bastant baixa.

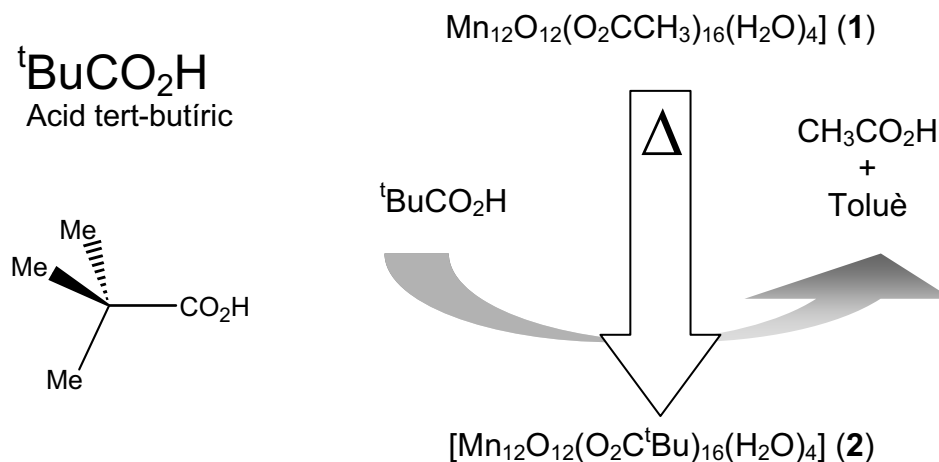
Ja que la família del Mn_{12} és fins ara la que ha aportat imants moleculars amb la barrera d'energia més gran, una tercera possibilitat és continuar treballant amb aquest compost per tal d'obtenir-ne altres derivats diferents de l'acetat.¹¹ Si ens concentrem només en els ions magnètics, el Mn_{12} acetat està compost per un anell extern format per vuit ions de Mn^{+3} amb espín $S = 2$, que envolta un tetràedre format per quatre ions de Mn^{+4} amb espín $S = 3/2$. Aquests espins estan acoblats mitjançant interaccions de bescanvi ferromagnètiques en l'anell i el tetràedre i antiferromagnètiques entre ells, donant lloc a un arranjament ferrimagnètic per l'estat fonamental amb espín total $S = 10$. Una manera d'augmentar la barrera d'energia seria que l'embolcall orgànic afectés la interacció entre l'anell format per ions de Mn^{+3} i el tetràedre central de Mn^{+4} , transformant-la a ferromagnètica, fent que l'estat fonamental passes a ser un amb espín total $S = 22$. Una altra possibilitat seria que l'embolcall augmentés l'anisotropia del sistema i fes augmentar així la barrera.

Mitjançant reaccions de substitució del lligand, s'han obtingut fins ara nombrosos derivats amb el mateix nucli de Mn_{12} i diferents embolcalls orgànics, però en cap cas s'ha aconseguit canviar l'estat fonamental d'espín ni incrementar de forma significativa la barrera. És més, en molts casos ha aparegut un segon pic en la susceptibilitat fora de fase situat a menor temperatura, que indica la presència d'un mecanisme de relaxació més ràpid del sistema. L'origen d'aquest segon pic a menor temperatura es troba en l'existència de dos isòmers de la mateixa molècula de Mn_{12} ,⁴² una distorsió d'una de les elongacions de Jahn-Teller d'un dels ions de MnIII del nucli fa que aquesta es situï ortogonalment a la resta d'elongacions dels altres ions que es mantenen paral·leles, provocant així una disminució de la simetria de la molècula de Mn_{12} que fa incrementar les interaccions transversals a camp zero. Amb elles també augmenta la superposició dels estats degenerats augmentant la probabilitat d'efecte túnel per un dels isòmers. L'efecte final és que tot i tenir el mateix valor de D i d'espín

de l'estat fonamental, la relaxació de la magnetització és més ràpida. En la majoria dels derivats del Mn_{12} els dos isòmers apareixen en diferents proporcions en el mateix cristall, essent difícil de controlar tant la seva aparició com la proporció en què ho fan.

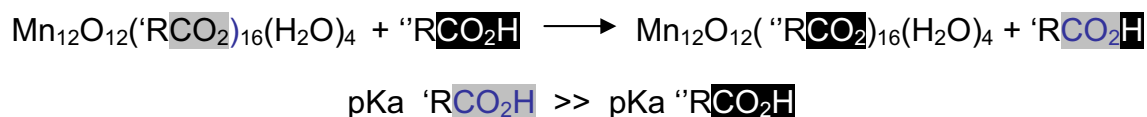
I.A.1 Derivats del Mn_{12}

El grup del Laboratori de Nanotecnologia i Materials Orgànics de L'ICMAB-CSIC dirigit pel Prof. Jaume Veciana, que porta molt de temps treballant en el camp del imants moleculars, especialment en la família del Mn_{12} , ha desenvolupat una nova tècnica per la substitució de lligands en la molècula de Mn_{12} mantenint el nucli magnètic.⁴⁴ Aquesta tècnica es basa en la modificació de la ruta de síntesis dels complexos. A partir del Mn_{12} acetat (complex **1**) $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_3)_{16}(H_2O)_4]$ es sintetitza el Mn_{12} pivaloat (complex **2**) $[Mn_{12}O_{12}(O_2C^tBu)_{16}(H_2O)_4]$ per destil·lació azeotròpica de la barreja àcid acètic i toluè.



Esquema I.A.1 Reacció de substitució per destil·lació azeotròpica de l'àcid acètic del Mn_{12} acetat (complex **1**) per l'àcid *tert*-butíric (tBuCO_2H) que dona lloc al Mn_{12} pivaloat (complex **2**). A l'esquerra de la reacció hi ha tant la fórmula d'aquest àcid com la seva estructura.

Aquest segon complex, s'utilitza com a precursor i en presència d'àcids més forts dona lloc a reaccions de substitució de lligands. Aquesta nova ruta sintètica que pren el Mn_{12} pivaloat com a punt d'inici de la reacció de substitució, afavoreix la formació de nous i exòtics Mn_{12} que d'altra banda serien impossibles d'obtenir per substitució directa de l'acetat en el Mn_{12} acetat.



Esquema I.A.2 Reacció de substitució general per obtenir un Mn_{12} amb un embolcall orgànic diferent.

Concretament un dels nous Mn_{12} obtinguts mitjançant aquesta ruta sintètica és el Mn_{12} Radicals Lliures (complex **3**) $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{O})\text{tBu})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ que es caracteritza per la presència d'un radical àcid en el lligand perifèric. L'interès en aquest complex rau precisament en el caràcter de capa electrònica oberta dels 16 lligands *radicals carboxilats* que envolten la molècula, que en cas d'interaccionar amb el nucli de Mn_{12} poden aportar un notable increment del valor de l'espín de l'estat fonamental, amb el conseqüent increment de la barrera d'energia.

En el nostre laboratori he realitzat una caracterització complerta dels dos compostos presentats anteriorment, el Mn_{12} pivaloat (**2**), i el Mn_{12} amb radicals lliures o complex (**3**), per tal d'estudiar l'efecte dels diferents embolcalls en les propietats magnètiques del nucli de Mn_{12} . Els resultats d'aquest estudi estan publicats en l'article que es presenta en l'apartat I.A.2 d'aquest capítol.

I.A.1.1 Caracterització magnètica del Mn_{12} pivaloat (complex **2**).

Per tal de mesurar les propietats magnètiques en un magnetòmetre SQUID descrit anteriorment, s'ha va agafat una part de mostra policristal·lina del complex (**2**) i s'ha orientat en una matriu d'abaltida, situant-la durant tota una nit en presència d'un camp magnètic de 50 kOe a 300 K, mentre aquesta s'enduria. Aquest mètode és el que s'utilitza habitualment per orientar mostres policristal·lines d'aquests complexos, i per tant en la resta d'aquest text es considerarà l'utilitzat en tots els casos en que parlem de mostres orientades.

La caracterització de la barrera s'ha dut a terme mitjançant mesures de susceptibilitat magnètica amb un camp ac de 1 Oe, a 6 freqüències diferents que cobreixen tres dècades en el rang de 3 Hz a 1000 Hz, des de 1.8 K fins a 10 K. El resultat es mostra en la Figura I.A.1.

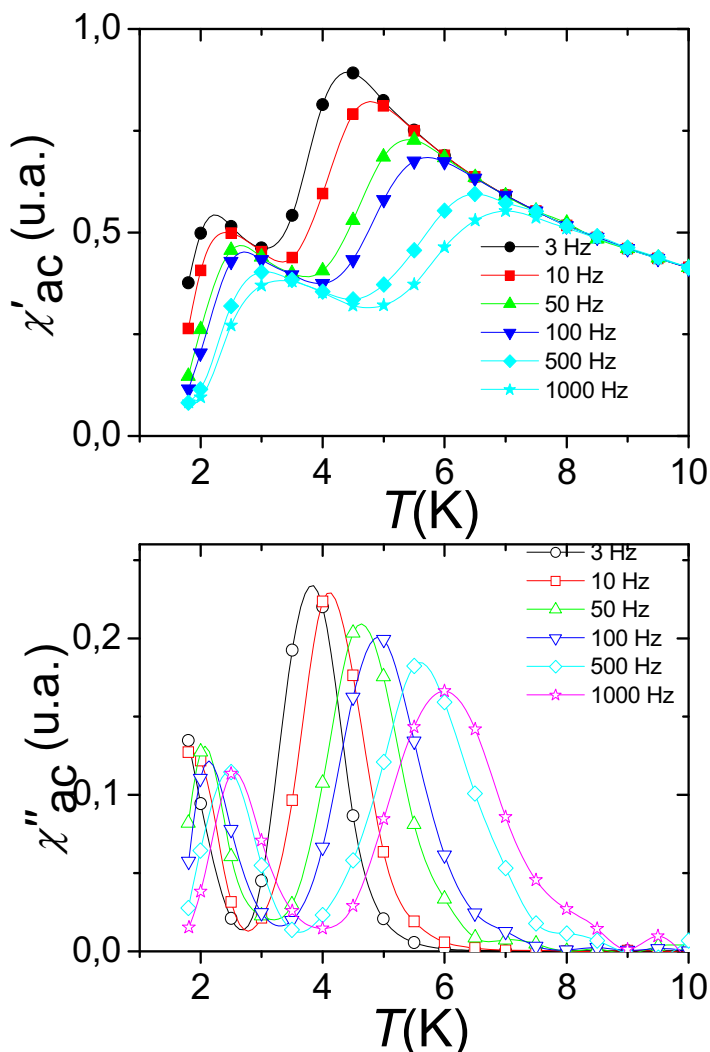


Figura I.A.1 Susceptibilitat magnètica ac d'una mostra policristal·lina del complex (2) a 6 freqüències diferents entre 1.8 K i 10 K.

Tal com es pot observar, apareixen dos pics dependents de la freqüència tant en la component en fase com en la component fora de fase, un a baixa temperatura en el rang de 2 K a 4 K i l'altre a alta temperatura, en el rang de 4 K a 6 K. Aquest últim coincident amb el pic característic del Mn_{12} acetat corresponent a una barrera efectiva d'uns 60 K. L'aparició de dos pics corresponents a dos fenòmens de relaxació és típica en molts complexos de la família del Mn_{12} , i s'atribueix a una distorsió en la elongació de Jahn-Teller d'alguns dels ions de MnIII del nucli del complex que dona lloc a l'aparició de dos isòmers.

Podem calcular la proporció en que apareixen els dos isòmers ajustant el comportament de la component en fase de la susceptibilitat $\chi'_{ac}(T)$ per sobre de cada pic a una llei de Curie, i fent el quocient entre les dos constants de Curie obtingudes. En aquest cas, tal com mostren les dades de la taula I.A.1, la proporció del isòmer amb una

relaxació més ràpida, caracteritzat per una barrera efectiva de l'energia més petita és en aquest cas bastant elevada, i representa fins a una tercera part del total de molècules.

La dependència temporal del fenomen de relaxació pot estudiar-se ajustant les dades a la funció d'Arrhenius:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \exp(-U_{\text{ef}} / k_B T)$$

on U_{ef} és la barrera efectiva de l'energia d'anisotropia, k_B és la constant de Boltzman i T és la temperatura a la qual hi ha el màxim. Hi ha diversos mètodes per tal de determinar els temps de relaxació de la magnetització τ ,⁴⁵ sent un dels més utilitzats la relació $\omega\tau = 1$ que s'estableix en el màxim de la component de la susceptibilitat fora de fase $\chi''(T)$; a la temperatura per la qual la susceptibilitat fora de fase presenta un màxim podem dir que la freqüència de relaxació de la magnetització correspon a la freqüència d'oscil·lació del camp ac. D'aquesta manera, agafem aquesta temperatura com la temperatura de bloqueig i l'introduïm a l'equació. De l'ajust obtenim els següents valors per les constants del sistema:

Complex 2	τ_0	U_{ef}	Proporció isòmers
Pic baixa temperatura	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$ s	(23.8 ± 1.4) K	33%
Pic alta temperatura	$(7.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-8}$ s	(58.1 ± 2.2) K	66%

Taula I.A.1 Paràmetres característics de la relaxació obtinguts pels ajustos de la llei d'Arrhenius a les dades ac del complex (2) en cada un dels pics.

Si ara estudiem la dependència de la magnetització amb el camp aplicat trobem els cicles histèresi de la figura I.A.2. Clarament la influència del isòmer amb barrera efectiva d'energia inferior degut a la seva major superposició dels estats degenerats en condicions de ressonància, determina el gran salt que es pot observar a camp zero. En aquest camp trobem la primera situació de ressonància entre estats degenerats, i les molècules corresponents a l'isòmer de barrera efectiva d'energia inferior transiten totes per efecte túnel relaxant la magnetització molt més ràpidament. D'altra banda, degut a la dificultat d'orientar correctament la mostra policristal·lina, resulta difícil apreciar els salts en el cicle de histèresi de la magnetització pels camps ressonants, tot i que si que

es poden situar perfectament en la derivada de la corba de primera imantació que també es mostra en la figura I.A.2 b).

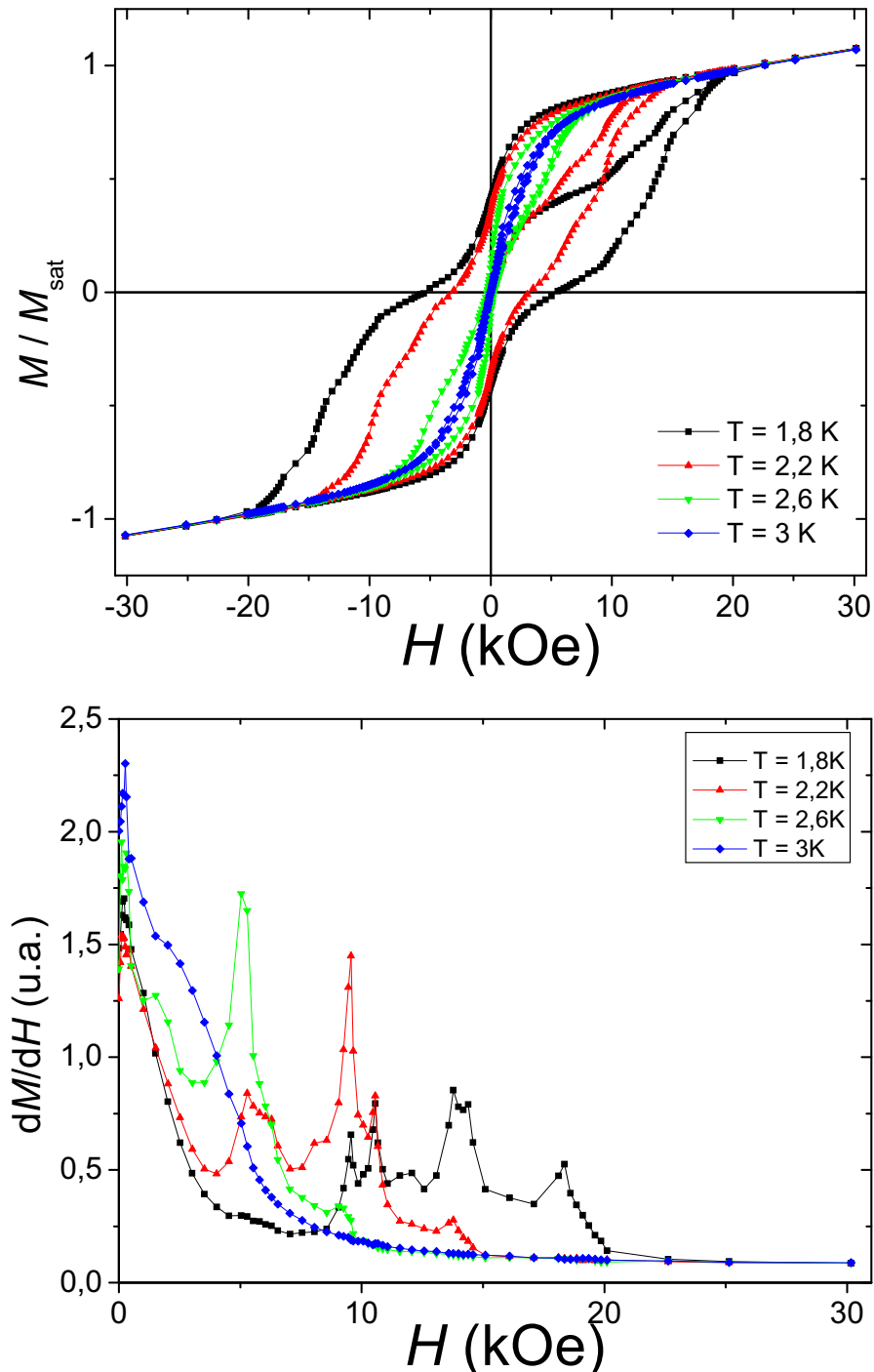


Figura I.A.2 a) Cicles d'histèresi pel complex (2) a quatre temperatures diferents entre 1.8 K i 3 K. b) Derivada de la corba de primera imantació dels cicles d' histèresi a les mateixes quatre temperatures .

I.A.1.2 Caracterització magnètica del Mn_{12} radicals lliures (complex 3)

La caracterització magnètica del complex (3) s'ha dut a terme en un rang més ampli de temperatures que compren des de 300 mK a 20 K. Per tal de mesurar a tan baixes temperatures ha sigut necessari utilitzar un criòstat de dilució d' $He^3 - He^4$ equipat amb unes bobines superconductores capaces d'aplicar camps magnètics de fins a 10 kOe. La magnetització s'ha mesurat amb un SQUID dc situat en el suport de la mostra.

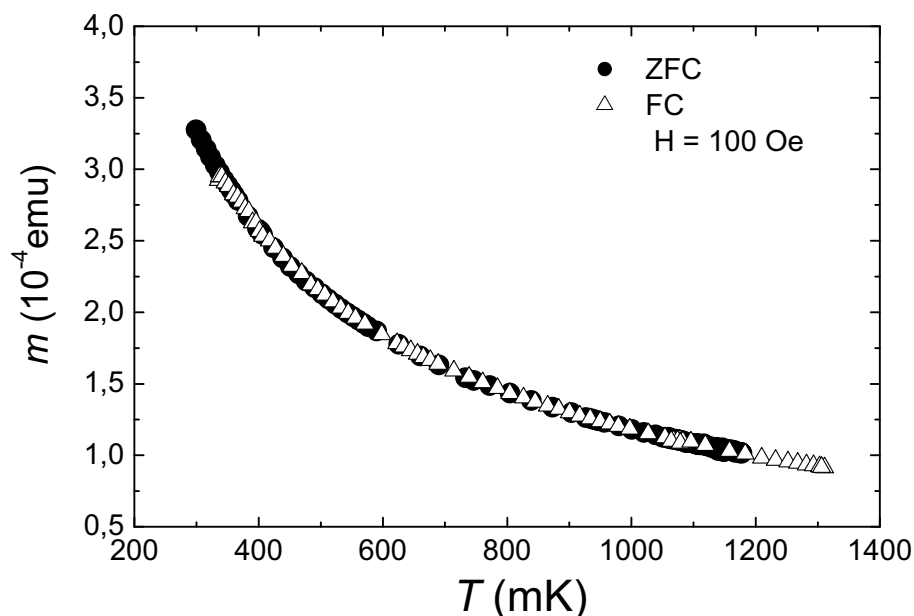


Figura I.A.3 Corbes de la magnetització en funció de la temperatura per refredament amb i sense la presència d'un camp magnètic dc aplicat (mètode ZFCFC), mesurades amb un camp aplicat de 100 Oe.

En les mesures de magnetització realitzades amb el mètode de *zero-field cooled-field cooled* (ZFC-FC) que es mostren en la figura I.A.3 això és, mesures realitzades primer amb refredament sense camp extern aplicat i després amb camp extern aplicat, es pot observar que no hi ha diferència en les corbes, cosa que indica l'absència de fenòmens de relaxació lenta en el sistema, almenys fins a 300 mK.

Per altra banda, de l'ajust d'una funció de Brillouin a les corbes de magnetització en funció de la temperatura, obtenim un estat fonamental pel compost amb valor d'espín aproximadament $S = 2$. Aquest estat es podria correspondre a una

situació d'acoblament antiferromagnètic dels espins $S = 1/2$ dels 16 radicals lliures de l'embolcall ($S_{\text{emb}} = 16 \cdot 1/2 = 8$) amb el nucli de Mn12 ($S_{\text{nucli}} = 10$)

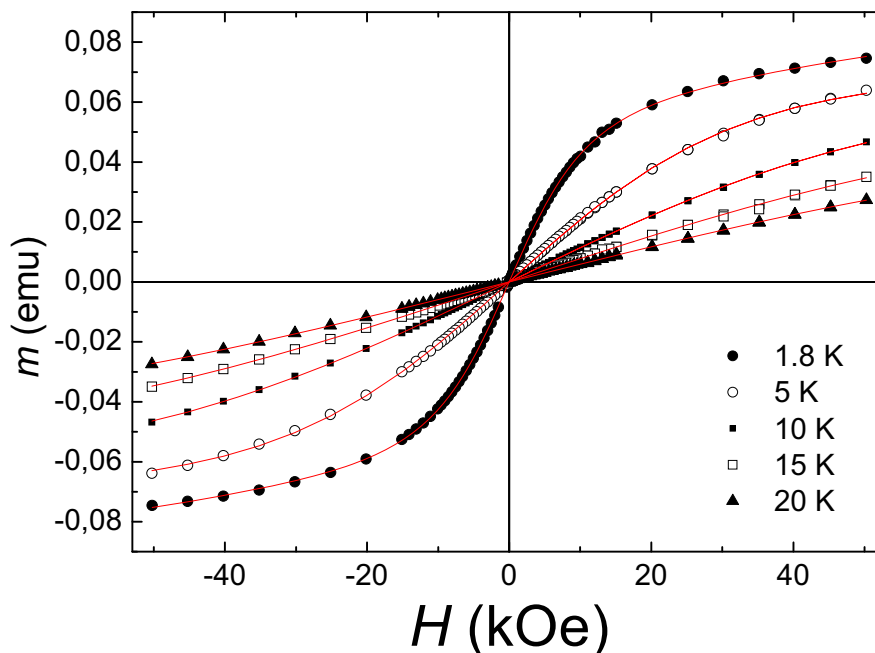


Figura I.A.4 Corbes de magnetització pel complex (3) a 5 temperatures diferents. La línia contínua correspon a l'ajust d'una funció de Brillouin amb espín $S = 2$ per cada una de les temperatures.

Desafortunadament doncs, la possibilitat d'augmentar la barrera d'energia característica del Mn12 acetat en aquest complex queda frustrada per l'acoblament antiferromagnètic dels espins de l'embolcall amb els del nucli de Mn12, enlloc de l'acoblament ferromagnètic que ens hauria agradat haver observat i que hauria pogut disparar el valor de la temperatura de bloqueig respecte la dels magnets coneguts fins aquest moment.

I.A.2 Article:
Synthesis and Characterization of a $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$
Complex Bearing Paramagnetic Carboxylate Ligands. Use of a
Modified Acid Replacement Synthetic Approach

Monatshefte für Chemie, 134 (2003) 265

Synthesis and Characterization of a $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ Complex Bearing Paramagnetic Carboxylate Ligands. Use of a Modified Acid Replacement Synthetic Approach

Philippe Gerbier¹, Daniel Ruiz-Molina¹, Neus Domingo²,
David B. Amabilino¹, José Vidal-Gancedo¹, Javier Tejada²,
David N. Hendrickson³, and Jaume Veciana^{1,*}

¹ Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus UAB, E-08193,
Cerdanyola, Spain

² Facultat de Física, Universitat de Barcelona, E-08028 Barcelona, Spain

³ Department of Chemistry and Biochemistry-0358, University of California at San Diego,
La Jolla, California 92093-0358, USA

Received March 27, 2002; accepted May 2, 2002

Published online September 2, 2002 © Springer-Verlag 2002

Summary. A new modified approach for the synthesis of Mn_{12} clusters, based on the use of complex $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**2**) as starting material to promote the acidic ligand replacement, is presented here. This new synthetic approach allowed us to obtain complex $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{O}^\bullet)^t\text{Bu})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**3**), whose preparation remained elusive by direct replacement of the acetate groups of Mn_{12}Ac (**1**). Complex **3** bearing open-shell radical units, was prepared to increase the total spin number of its ground state, and consequently, to increase T_B , with the expectation that the radical ligands may couple ferromagnetically with the Mn_{12} core. Unfortunately, magnetic measurements of complex **3** revealed that the sixteen radical carboxylate ligands interact antiferromagnetically with the Mn_{12} core to yield a $S = 2$ magnetic ground state.

Keywords. Single-Molecule Magnet; Synthesis; Paramagnetic ligand; Pivalic acid.

Introduction

The rapid growth of high-speed computers and the miniaturization of magnetic technology have led to much interest in the field of nanoscale magnetic materials [1–3]. In the past decade, the data density for magnetic hard disk drives has

* Corresponding author. E-mail: vecianaj@icmab.es

increased at a phenomenal pace: doubling every 18 months and, since 1997, doubling every year, which is much faster than the *Moore's Law* for integrated circuits. To maintain such miniaturization rates constantly, the development of new technologies based on lithographic and scanning probe microscopies, the so-called *top-down* approach, have been greatly enhanced. However, the ever-increasing demand of higher areal density magnetic storage media may find technological and economical limitations in a near future. Moreover, the continuous miniaturization of magnetic materials may lead to the observation of new phenomenologies such as superparamagnetic effects or quantum behavior.

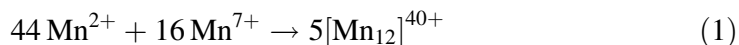
The use of synthetic methodologies, the so-called *bottom-up* approach, offers a potential alternative to obtain monodispersed nanoscale magnetic materials of a sharply defined size. The discovery of large metal cluster complexes with interesting magnetic properties characteristic of nanoscale magnetic particles, such as out-of-phase ac magnetic susceptibility signals and stepwise magnetization hysteresis loops, represented an exciting breakthrough to access ultimate high-density information storage devices and quantum computing applications.

In 1993 it was discovered for the first time that $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (**1**), functions as a nanoscale molecular magnet and for this reason the term of Single-Molecule Magnet (SMM) was coined [4, 5]. Since then, a few more families of complexes that function as SMM's have been obtained including several other structurally related neutral or negatively charged dodecanuclear manganese complexes, $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{(16-X)}\text{L}_X(\text{H}_2\text{O})_4]$, commonly known as Mn_{12} , where R can be a saturated or an unsaturated organic group and L a diphenylphosphinate ligand or a nitrate anion [6–11], Mn_4 mixed-valence cubane molecules [12, 13], tetranuclear vanadium(III) complexes with a butterfly structure [14, 15] and iron(III) complexes such as $[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]^{8+}$ [16, 17] and $[\text{Fe}_4(\text{OMe})_6(\text{dpm})_6]$ [18] where *tacn* and *dpm* stand for 1,4,7-triazacyclononane and dipivaloylmethane respectively.

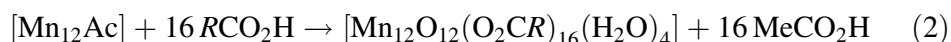
Even though different families of SMMs have been synthesized (*vide supra*), all of them show low blocking temperatures (T_B) above which they behave as superparamagnets. The highest T_B (*ca.* 6 K) so far reported corresponds to the Mn_{12} family. Mn_{12} complexes can be described as a $[\text{Mn}_{12}(\mu_3\text{-O})_{12}]$ core comprising a central $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_4]^{8+}$ cubane unit held within a nonplanar ring of eight Mn^{III} ions by eight $\mu_3\text{-O}^{2-}$ ions. Peripheral ligation is provided by sixteen carboxylate groups and three or four H_2O ligands. As a consequence, Mn_{12} complexes have a high-spin ground state $S = 10$, which can be understood assuming that the Mn^{IV} ($S = 3/2$) of the central $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_4]^{8+}$ cubane are aligned with all the spins down that interact antiferromagnetically with all the Mn^{III} ($S = 2$) of the external ring with all spin aligned up. Moreover, the strong uniaxial magnetic anisotropy of the molecule originated by the single-ion zero field splitting experienced by the Mn^{III} ions splits the $S = 10$ ground state into the different $m_s = \pm 10, \pm 9, \pm 8, \pm 7, \dots, 0$ levels. In zero field, the $m_s = 10$ levels are the lowest in energy followed by 9, 8, 7, ... at higher energies and $m_s = 0$ is the highest energy. Then, an energy barrier for the interconversion from the *spin up* to the *spin down* state of the complex appears and slow magnetization relaxation processes are observed. Such barrier is the responsible of the SMM behavior of the Mn_{12} family.

There are basically two different synthetic procedures available for making new $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ complexes [19]. The first involves the

comproportionation between a Mn^{II} source and Mn^{VII} from MnO_4^- in the presence of the desired carboxylic acid (RCOOH). This was the original method used by *Lis* [20] to synthesize complex **1**.



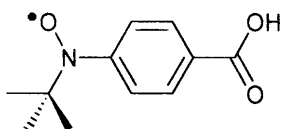
In the second synthetic approach, a variety of derivatives have been prepared by ligand substitution reactions, which are driven by the greater acidity of the added carboxylic acids RCO_2H and/or the removal by distillation of an azeotrope of acetic acid and toluene (see Eq. 2).



It has to be emphasized that several treatments with the new carboxylic acid are sometimes needed to replace all acetate groups. The advantage is that reaction yields are generally larger than those obtained in the first approach.

More recently, a new functionalization of Mn_{12} SMM with ligands other than carboxylate or site-specific modifications to yield mixed-carboxylate $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_8(\text{O}_2\text{CR}')_8(\text{H}_2\text{O})_4]$ complexes, have been achieved [8, 9]. The interest for the development of these new synthetic methodologies lies in the variety of reactivity studies and applications that can be achieved with an intrinsic SMM behavior.

In this work, we present a modification of the synthetic route shown in Eq. 2 for the convenient synthesis of a large variety of already known and new manganese complexes. Such modification, which is based on the use of complex $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**2**), as starting material for the substitution reaction, may possess several advantages: *i*) the presence of *tert*-butyl groups instead of methyl groups at the periphery of the Mn_{12} core should increase significantly its solubility in organic solvents, *ii*) the steric compression afforded by the presence of the bulky *tert*-butyl groups should help the substitution by less bulky acids, and *iii*) when compared with other carboxylic acids, the dissociation constant of the pivalic acid also should favor the displacement of the substitution equilibrium to completion [21]. In short, this approximation is expected to favor the formation of new and exotic Mn_{12} SMMs otherwise unrealizable by direct replacement of the acetate groups of Mn_{12}Ac (**1**). As an experimental example for the convenience of this new synthetic route we report here the synthesis and characterization of the new Mn_{12} complex $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{O}^\bullet)^t\text{Bu})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**3**), which has the 1-[*N-tert*-butyl-*N*-(oxyl)amino]-4-benzoic acid radical (**4**) in the peripheral ligation. All the attempts to synthesize complex **3** by direct replacement of the acetate groups of Mn_{12}Ac (**1**) invariably afforded ill-defined products whose preliminary analyses showed large amounts of Mn^{2+} ions. The interest to obtain such complex is clear; the open-shell character of the radical carboxylate ligands was expected to increase the high-spin ground state value in the most favorable case of a ferromagnetic interaction between the ligands and the Mn_{12} core, and consequently, to increase the blocking temperature T_B of the SMM.



4

Results and Discussion

Synthesis

Complex **2** was synthesized according to the conventional synthetic approach shown in Eq. 2 and fully characterized by elemental analysis, LDI/MALDI-TOF mass spectroscopy, FT-IR and UV-Vis spectroscopy, and SQUID measurements. To a slurry of complex **1** was added an excess of pivalic acid ($\text{HO}_2\text{C}^t\text{Bu}$) and the resulting solution was allowed to stir overnight. Then, the mixture was concentrated under vacuum to remove the acetic acid. To fully substitute the acetate ligands, this procedure was repeated once more, yielding a microcrystalline material that was satisfactorily characterized as complex **2**. In contrast to **1**, which is poorly soluble, complex **2** is quite soluble in non polar organic solvents such as hexane, although it may be recrystallized from polar solvents such as acetonitrile. However, in spite of repeated efforts, no crystals suitable for X-ray structural determination were obtained.

^1H NMR spectroscopy was used to follow the formation of complex **2**. The ^1H NMR spectrum of a solution of complex **1** in deuterated acetonitrile, displays resonances at $\delta = 48.2$, 41.8 and 13.9 ppm with a 1:2:1 relative intensity. These signals have been ascribed to axial methyl groups linked to two Mn^{III} , equatorial methyl groups linked to one Mn^{III} and axial methyl groups linked to one Mn^{IV} , respectively. In the same solution, an excess of pivalic acid (1:40) was added and its evolution with time was monitored. According to the spectrum recorded after 20 min of reaction, an extensive ligand exchange reaction took place. The ligand exchange reaction was continued for 10 additional hours although no further changes were noticed in the corresponding ^1H NMR spectra, indicating that the exchange equilibrium has been reached at an early stage of the reaction.

The spectrum of a solution of complex **2** is shown in Fig. 1. The *tert*-butyl groups are split into three sets of resonances centered at $\delta = 11.6$, 5.0, and -2.0 ppm in a relative ratio of 1:1:2, the latter being further split into a triplet. The additional resonance at $\delta = 15.3$ ppm was ascribed to the coordinated water molecules.

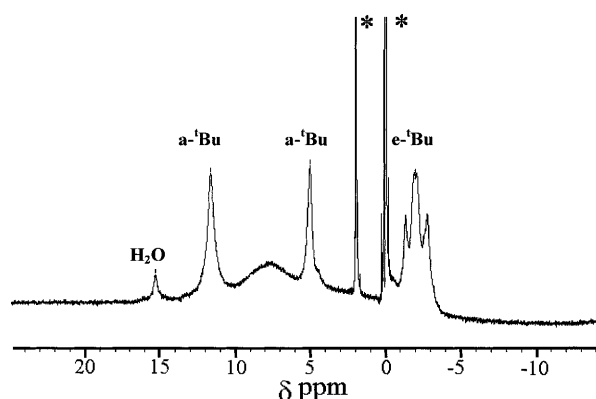


Fig. 1. ^1H NMR spectrum of a CD_3CN solution of complex $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ **2**. Signals associated to solvent and TMS, when present, are marked with an asterisk; a = axial, e = equatorial

As described recently this spectrum is consistent with an effective D_{2d} molecular symmetry in solution [9]. This makes the eight equatorial $t\text{BuCO}_2$ groups virtually equivalent, but the axial groups are of two types. Therefore, the singlets at $\delta = 11.6$ and 5.0 ppm are assigned to axial *tert*-butyl groups whereas the triplet at $\delta = -2.0$ ppm is ascribed to equatorial ones. The multiplicity of the latter peak should arise from the fact that the equatorial groups of Mn_{12} complexes are diastereoscopic [9] giving a 1:2:1 distribution for a *tert*-butyl group. From these experiments, one can firstly assess that the ligand exchange reaction should start with the replacement of the more labile axial carboxylates. Moreover, if we consider both the relative intensity of the peaks at $\delta = 9.6$ and 5.1 ppm (axial $t\text{Bu}$) observed after 20 min of reaction, and the structures of the mixed ligand $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{NO}_3)_4(\text{O}_2\text{CCH}_2t\text{Bu})_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$ and $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$ complexes [9], one can secondly assess that the resonance at ca. 10 ppm, which is the more prominent, should be ascribed to the axial pivalate ligands linked to two Mn^{III} . Finally, if we consider that these four axial positions are fully occupied by pivalate ligands, this gives for the pivalate ligands an occupancy of 0.25 for the four remaining axial positions (linked to one Mn^{III} and one Mn^{IV}) and an occupancy of 0.50 for the eight equatorial positions at the exchange equilibrium.

As previously mentioned, direct reaction of the acidic radical **4** with the Mn_{12}Ac complex yielded different ill-defined Mn(II)-based products, most probably due to a thermal/acidic-promoted side reaction. So, once complex **2** was obtained and fully characterized, the next step was the reaction of complex **2** with radical **4**. However, prior to the reaction and to fully assess the stability of radical **4** in front complex **2**, a methylene chloride solution of radical **4** and complex **2** (1:1) was prepared and its evolution with time was followed by cyclic voltammetry. After 1 min, the cyclic voltammogram displays three electrochemical processes: two quasi-reversible processes at 350 mV and 860 mV and one strongly irreversible process at 1140 mV. As previously described [5], the first two electrochemical processes are attributed to the redox couples $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}]/[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}]^-$ and $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}]^+ / [\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}]$, respectively. The last electrochemical process has been assigned to the irreversible oxidation of the nitroxide radical to an unstable oxoammonium ion [22] appearing at similar potential to that found for a free solution of radical **4**. After 9 min there is a displacement of ca. 30 mV of the anodic peaks corresponding to the oxidation process of **4**. No further evolution or changes on the voltammograms were observed. Therefore, this result shows the chemical stability of the $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$ core under the reaction conditions.

To give more insight into the origin of the anodic peak displacement, a methylene chloride solution of radical **4** and complex **2** (1:1) was prepared and its evolution with time was followed by X-band EPR spectroscopy. Initially, the EPR spectrum shows the same pattern and hyperfine coupling constants than those observed for free radical **4**. After four days, the EPR spectrum of the mixture remains very similar with the only variation of a decrease of the hyperfine coupling constants associated to the nitrogen nuclei (Table 1). This fact indicates that there is a delocalization effect of the spin density onto the aromatic ring [23, 24] probably due to the enhancement of the electron-withdrawing capacity of the carboxylic group when passing from the protonated form of the free acid to the anionic carboxylate once linked to the Mn_{12} complex. The same arguments can

Table 1. EPR hyperfine coupling constants

Compd.	a_N	a_{Hortho}	a_{Hmeta}
4	11.57	2.13	0.92
3	11.70	2.09	0.84

be used to explain the displacement towards higher potentials of the redox process associated to the oxidation process of **4**.

From these results, it can be inferred that radical **4** quickly exchanges the pivalate ligand for the radical carboxylate and, secondly, its stability towards any side redox reaction. Therefore, Mn_{12} complex **3** was prepared by layering a dichloromethane solution of an excess (200%) of the acidic radical **4** and complex **2** with hexane. Complex **3** was collected as a microcrystalline brown-orange powder and fully characterized by elemental analysis, LDI/MALDI-TOF mass spectroscopy, FT-IR and UV-Vis spectroscopy, and SQUID measurements. It has to be emphasized that despite the use of recurrent crystallization experiments the obtaining of single crystals suitable for X-ray studies remained elusive. Elemental analysis, IR spectroscopy and the total absence of any signal in the 1H NMR spectrum, which is due to the fully paramagnetic nature of the complex, are consistent with a total replacement of the pivalate ligands by the carboxylate radicals.

Magnetochemical characterization

$[Mn_{12}O_{12}(O_2C^tBu)_{16}(H_2O)_4]$ (**2**). Complex **2** exhibits the characteristic single-molecule magnetism behavior of Mn_{12} complexes. Ac magnetic susceptibility data were obtained for a polycrystalline sample of complex **2** in the 1.8–10 K range with a 1 Oe ac field oscillating in the frequency range of 1–1000 Hz (see Fig. 2) and with an external magnetic field held at zero. Frequency-dependent signals in

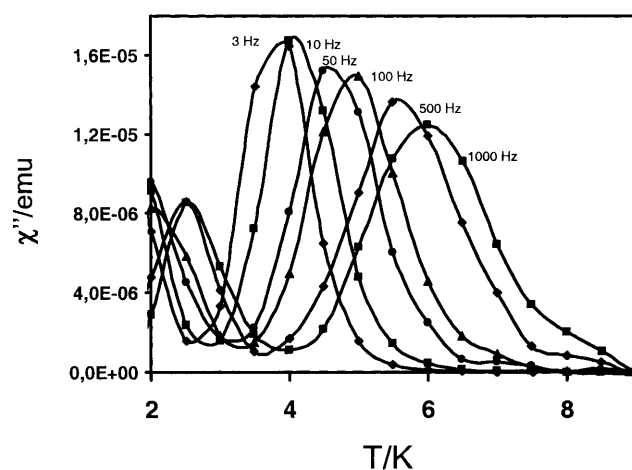


Fig. 2. Ac out-of-phase signals (χ'') of complex $[Mn_{12}O_{12}(O_2C^tBu)_{16}(H_2O)_4]$ **2**. The lines are visual guides

the out-of-phase ac magnetic susceptibility are seen, which indicates that complex **2** retains the single-molecule magnetic behavior. Remarkable is the observation of two frequency dependent peaks in the temperature range of 2–4 K and 4–6 K, as previously observed for other Mn_{12} complexes, which may be attributed to the presence of at least two different magnetization relaxation processes.

Magnetization relaxation times (τ) are obtained from the relationship $\omega\tau = 1$ at the maxima of the χ_M'' vs. temperature curves [25], which can be determined by fitting the χ_M'' vs. temperature data to a *Lorentzian* function. Indeed, the ac susceptibility data for complex **2** were least-squares fit to the *Arrhenius* law (Eq. 3):

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \exp(-U_{\text{eff}}/kT) \quad (3)$$

where U_{eff} is the effective anisotropy energy barrier, k is the *Boltzmann* constant and T is the temperature at which the maximum occurs. The least-squares fit of the ac susceptibility data for the low-temperature and high-temperature out-of-phase signals gave an energy barrier of 23.8 K and 58.1 K, with an attempt frequency of $1.0 \cdot 10^{-7}$ s and $8 \cdot 10^{-8}$ s, respectively.

Magnetization hysteresis data were obtained for a polycrystalline sample of complex **2** at three different temperatures between 1.8 and 2.5 K employing a SQUID magnetometer (see Fig. 3).

The sample is first magnetically saturated in a +2.0 T field, and then the field is swept down to -2.0 T, and cycled back to +2.0 T. As the field is decreased from +2.0 T, the first pronounced step appears at zero field consistently with the observation of two out-of-phase frequency dependent peaks in the ac magnetic susceptibility data. The lower effective barrier, corresponding to the low temperature peak, is still not active at the temperature of measure, and contributes with a superparamagnetic behavior at this temperature, that dominates the magnetic

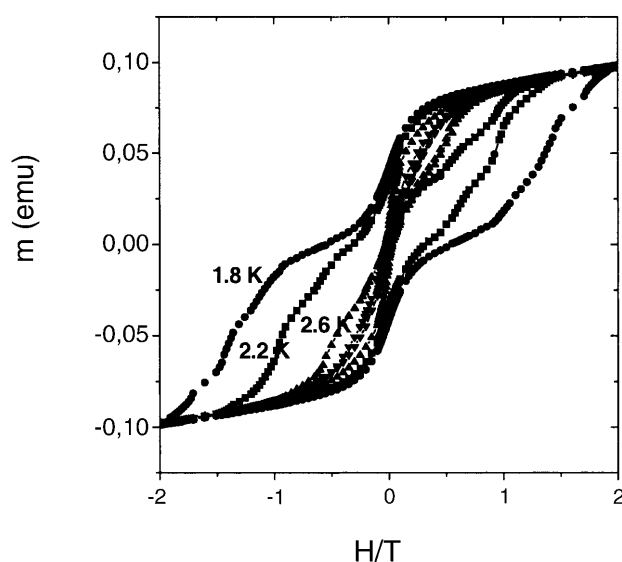


Fig. 3. Magnetization hysteresis loops measured at 1.8 K (●), 2.2 K (■), 2.6 K (▲) and 3.0 K (▼). The sample was aligned by external magnetic field and fixed with eicosane

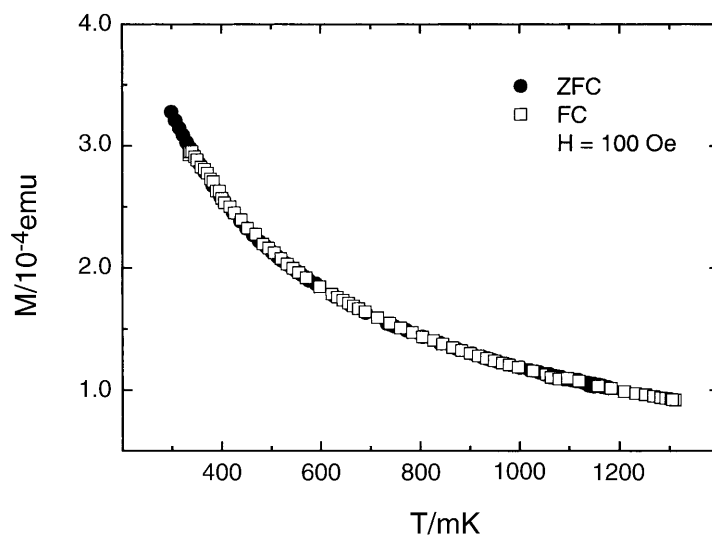


Fig. 4. ZFC-field cooled FC magnetization experiments at 100 Oe down to 300 mK for $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{tBu})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ complex **1c**

relaxation at zero field. In addition, there are successive steps observed at a field interval of approximately 4.5 kOe, which can be explained in terms of resonant spin tunneling relaxation.

$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{tBu})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**3**). Magnetic measurements were performed in the temperature range of 0.3 K to 20 K. The zero field cooled (ZFC)-field cooled (FC) magnetization experiments at 100 Oe down to 300 mK are shown in Fig. 4. As it can be observed, there is good matching between the experimental data of both, ZFC and FC magnetization, indicating that complex **3** exhibits a superparamagnetic behavior in all the temperature range studied.

Figure 5 shows the field dependence of the magnetization at five different temperatures ranging from 1.8 to 20 K where no hysteresis loop is observed even at the lowest temperature of 1.8 K. Fitting of the experimental data to the *Brillouin* function indicates that the ground state of the complex is $S = 2$.

To explain the resulting low effective magnetic moment, first it is convenient to revise the magnetic core of Mn_{12} clusters. Mn_{12} complex possesses a $[\text{Mn}_{12}(\mu_3\text{-O})_{12}]$ core comprising a central $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_4]^{8+}$ cubane held within a non-planar ring of eight Mn^{III} ions. Assuming the presence of diamagnetic carboxylate ligands, Mn_{12} complexes must have a $S = 10$ state, which can be loosely described setting all the Mn^{III} spins up ($S = 8 \cdot 2 = 16$) and all the Mn^{IV} spins down ($S = 4 \cdot -3/2 = -6$). If we now include additional 16 free radicals ($S = 1/2$) from the peripheral ligation interacting antiferromagnetically with the Mn_{12} core ($S = 10$), a $S = 2$ magnetic ground state should result, as in fact it was experimentally observed. Assuming that complex **3** maintains constant the magnetic anisotropy arising from the single-ion zero-field splitting of Mn^{III} , the low $S = 2$ value may explain why no blocking temperature is observed. However, we cannot preclude that an hypothetical SMM behavior may remain hidden by the enhancement of the magnetic relaxation afforded by the paramagnetic ligands, as previously

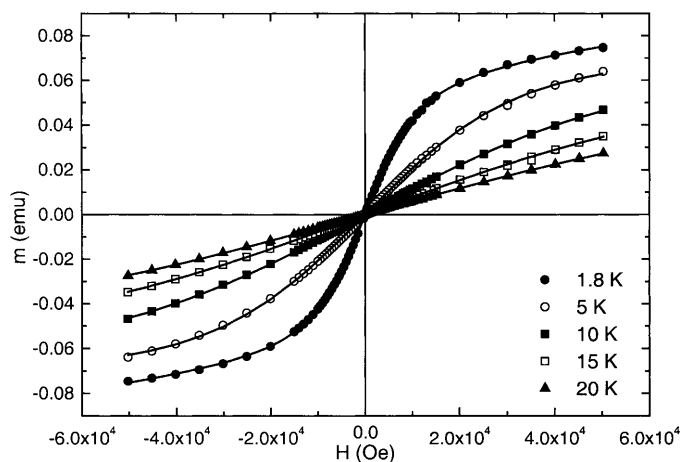



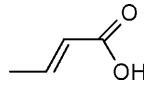
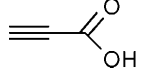
Fig. 5. Field strength dependence of the magnetization in the temperature range of 1.8–20 K showing the superparamagnetic behavior of a microcrystalline sample of complex **1c**. Solid lines represent the fit of experimental data to a *Brillouin* function assuming an $S = 2$ magnetic ground state

observed with the organic radical cation of a Mn_{12}^- complex [11]. Indeed, the presence of additional paramagnetic species may promote a fast magnetic relaxation process in spite the presence of an energy barrier for the interconversion from the *spin up* to the *spin down* state, which is expected to promote slow magnetization relaxation processes. Further high-field ESR experiments are currently underway to fully discard such possibility.

Conclusion

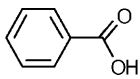
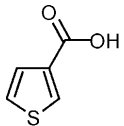
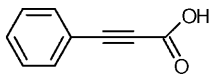
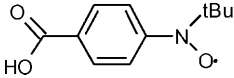
We have presented a new modified synthetic approach, based on the use of complex $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**2**) as starting material, for the convenient synthesis of the new manganese complex $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{O}^\bullet)^t\text{Bu})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**3**).

Table 2. Series of Mn_{12} complexes prepared following the modified synthetic approach based on the use of complex **2** as starting material

Ligand formula	Yield (%)	Complex formula
	96	$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
	90	$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$
	86	$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}\equiv\text{CH})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

(continued)

Table 2 (continued)

Ligand formula	Yield (%)	Complex formula
	97	$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$
	91	$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{S})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$
	98	$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	78	$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{tBu})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$

The preparation of complex **3** remained elusive with the conventional synthetic procedure shown in Eq. 2. Complex **3** bearing open-shell radical units was prepared to increase the total spin number of its ground state, and consequently to increase T_B , with the expectation that radical ligands may be coupled ferromagnetically with the Mn_{12} core. Unfortunately, magnetic measurements of complex **3** revealed that the sixteen radical carboxylate ligands interact antiferromagnetically with the Mn_{12} core to yield a $S=2$ magnetic ground state, which proved to be negative to achieve a SMM behavior. Finally, it is important to emphasize that this new synthetic approach not only allowed the preparation of complex **3** but other Mn_{12} complexes (shown in Table 2), otherwise unrealizable by direct replacement of the acetate groups of Mn_{12}Ac (**1**). Further work to fully characterize all the Mn_{12} complexes shown in Table 2 is currently in progress.

Experimental

Solvents were distilled prior to use. THF was distilled over sodium/benzophenone under Argon atmosphere whereas CH_2Cl_2 was distilled over P_2O_5 under nitrogen atmosphere. All the reagents were used as received. Microanalyses were performed by the Servei d'Anàlisi of the Universitat de Barcelona. Manipulations involving organometallic reagents were done using the standard *Schlenck* techniques. $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (**1**) was prepared using the method originally described by *Lis* [20]. Radical 1-[*N*-*tert*-butyl-*N*-(oxy)amino]-4-benzoic radical (**4**) was prepared as previously described [26].

Physical measurements

DC magnetic measurements were collected on oriented powder samples restrained in eicosane to prevent torquing on a Quantum Design MPMS2 SQUID (rf) magnetometer equipped with a 5 T (50 kOe) magnet and capable of achieving temperatures from 1.8 to 350 K. Sample alignment in eicosane was performed while keeping the samples in a 5 T field at a temperature above the melting

point (312 K) of eicosane for 15 min, and then decreasing the temperature gradually to constrain the sample. Measurements below 1.8 K were performed in a SQUID (dc) magnetometer placed in a $^3\text{He} + ^4\text{He}$ dilution cryostat, which can achieve temperatures from 100 to 1500 mK. Cyclic voltammetry was carried out on a EG&G Instrument potentiostat/galvanostat, model 263A. Commercial tetrabutylammonium hexafluorophosphate was used as supporting electrolyte (0.1 M). A platinum spiral was used as the working electrode a platinum thread as the counter electrode and Ag/AgCl electrode as the reference electrode. EPR spectra were recorded on degassed solutions using a Bruker ESP-300E spectrometer operating in the X-band (9.3 GHz). Liquid state ^1H NMR spectra were recorded at room temperature on a Bruker Advance DPX 200 spectrometer operating at 200.13 MHz. IR spectra were taken on a Perkin Elmer 1600 FT by using the standard KBr dispersion method. Matrix Assisted LASER Desorption Ionization-Time of Flight (MALDI-TOF) mass spectra were recorded using a KRATOS ANALYTICAL KOMPACT MALDI-2 K-PROBE instrument, equipped with a nitrogen laser ($\lambda = 337$ nm) for the characterization of Mn_{12} complexes [27].

[Mn₁₂O₁₂(O₂C^tBu)₁₆(H₂O)₄] (2; C₈₀H₁₅₂O₄₈Mn₁₂)

To a slurry of complex **1** (1.0 g, 0.49 mmol) in 50 ml of toluene was added HO₂C^tBu (2.0 g, 19.6 mmol). The solution was allowed to stir overnight. Then, the mixture was concentrated under vacuum to remove the acetic acid. The resulting mixture were dissolved in toluene (50 ml), and then concentrated under vacuum. To fully substitute the acetate ligands, this procedure was repeated once more. The resulting brown semi-solid was recrystallized in acetonitrile. The resulting black crystals of **2** (1.0 g, 80%) were collected on a frit and washed with cold acetonitrile. ^1H NMR δ (CD₃CN, ppm): 15.3 (8H, H₂O), 11.6 (36H, axial ^tBu), 5.0 (36H, axial ^tBu), -2.0 (72H, equatorial ^tBu). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3436 (broad, OH str); 2963 (medium, C-H str); 1587, 1558, 1529, 1426 (strong, CO₂⁻ str); 1484 (strong, ^tBu bend); 720 (medium, Mn₁₂O₁₂ str). LDI-TOF MS (negative-ion mode): $m/z = 2266$ [Mn₁₂O₁₂(O₂C^tBu)₁₄]⁻ (20%). Elemental analysis calcd for C₈₀H₁₅₂O₄₈Mn₁₂: C 37.80, H 5.98. Found: C 37.87, H 5.79.

[Mn₁₂O₁₂(O₂CC₆H₄N(O^{})^tBu)₁₆(H₂O)₄] (3; C₁₇₆H₂₁₆N₁₆O₆₄Mn₁₂)*

To a solution of **2** (0.100 g, 0.04 mmol) in dichloromethane (5 ml) was added the desired carboxylic acid (1.6 mmol, 40 eq) and the resulting solution was stirred for few minutes. Recrystallization was achieved by slow diffusion of hexane (5 ml) into this solution. The resulting crystals or solids were collected, washed with hexane and dried on the frit orange-brown microcrystals (78%). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3422 (broad, OH str); 2976 (medium, C-H str); 1594, 1545, 1404 (strong, CO₂⁻ str); 1430 (weak, ^tBu bend); 603 (medium, Mn₁₂O₁₂ bend). LDI-TOF MS (negative-ion mode): $m/z = 3558$ [Mn₁₂O₁₂(O₂CC₆H₄N(O^{*})^tBu)₁₃]⁻ (20%). Elemental analysis calcd for C₁₇₆H₂₁₆N₁₆O₆₄Mn₁₂: C 49.86, H 5.10, N 5.29. Found: C 49.91, H 5.22, N 4.74.

Acknowledgments

This work was supported by the *Information Society Technologies* Programme of the European Commission, under project NANOMAGIQC, from DGI (MAT 2000-1388-C03-01), CIRIT (2001SGR 00362) and the 3MD Network of the TMR program of the E.U. (contract ERBFMRXCT 980181). Ph. G. is grateful to the CSIC and to the Région Languedoc-Roussillon for their financial support.

References

- [1] Leuenberger MN, Loss D (2001) *Nature* **40**: 789
- [2] Tejada J, Chudnovsky EM, Del Barco E, Hernández JM, Spiller TP (2000) *Nanotechnology* **12**: 181

- [3] Richter HJ (1999) *J Phys D: Appl Phys* **32**: R147
- [4] Sessoli R, Gatteschi D, Caneschi A, Novak M (1993) *Nature* **365**: 149
- [5] Sessoli R, Tsai H-K, Schake AR, Wang S, Vincent JB, Folting K, Gatteschi D, Christou G, Hendrickson DN (1993) *J Am Chem Soc* **115**: 1804
- [6] Aubin SMJ, Sun Z, Eppley HJ, Rumberger EM, Guzei IA, Folting K, Gantzel PK, Rheingold AL, Christou G, Hendrickson DN (2001) *Inorg Chem* **40**: 2127
- [7] Soler M, Artus P, Folting K, Huffman JC, Hendrickson DN, Christou G (2001) *Inorg Chem* **40**: 4902
- [8] Boskovic C, Pink M, Huffman JC, Hendrickson DN, Christou G (2001) *J Am Chem Soc* **123**: 9914
- [9] Artus P, Boskovic C, Yoo J, Streib WE, Brunel L-C, Hendrickson DN, Christou G (2001) *Inorg Chem* **40**: 4199
- [10] Eppley HJ, Tsai H-L, De Vries N, Folting K, Christou G, Hendrickson DN (1995) *J Am Chem Soc* **117**: 301
- [11] Takeda K, Awaga K (1997) *Phys Rev B* **56**: 14560
- [12] Aubin SMJ, Dilley NR, Wemple MW, Maple MB, Christou G, Hendrickson DN (1998) *J Am Chem Soc* **120**: 839
- [13] Aubin SMJ, Dilley NR, Pardi L, Kryzstek J, Wemple MW, Brunel L-C, Maple MB, Christou G, Hendrickson DN (1998) *J Am Chem Soc* **120**: 4991
- [14] Sun Z, Grant CM, Castro SL, Hendrickson DN, Christou G (1998) *Chem Commun* 721
- [15] Castro SL, Sun Z, Grant CM, Bollinger JC, Hendrickson DN, Christou G (1998) *J Am Chem Soc* **120**: 2365
- [16] Barra A-L, Debrunner P, Gatteschi D, Schulz CE, Sessoli R (1996) *Europhys Lett* **35**: 133
- [17] Sangregorio C, Ohm T, Paulsen C, Sessoli R, Gatteschi D (1997) *Phys Rev Lett* **78**: 4645
- [18] Barra A-L, Caneschi A, Cornia A, Fabrizi de Biani F, Gatteschi D, Sangregorio C, Sessoli R, Sorace L (1999) *J Am Chem Soc* **121**: 5302
- [19] Ruiz-Molina D, Christou G, Hendrickson DN (2002) *Single-Molecule Magnets*. In: Sasabe H (ed) *Hyperstructured Materials*, Gordon-Breach, in press
- [20] Lis T (1980) *Acta Cryst* **B36**: 2042
- [21] Chrystiuk E, Jusoh A, Santafianos D, Williams A (1986) *J Chem Soc, Perkin Trans 2*, 163
- [22] Baur JE, Wang S, Brandt MC (1996) *Anal Chem* **68**: 3815
- [23] Shultz DA, Gwaltney KP, Lee H (1998) *J Org Chem* **63**: 769
- [24] Barbarella G, Rassat A (1969) *Bull Soc Chim Fr* 2378
- [25] Paulsen C, Park J-G. In: *Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94*; Gunther L, Barbara B, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995; pp 171–188
- [26] Maspoch D, Catala L, Gerbier Ph, Ruiz-Molina D, Vidal-Gancedo J, Wurst K, Rovira C, Veciana J (2002) *Chem Eur J*, in press
- [27] Ruiz-Molina D, Gerbier Ph, Rumberger E, Amabilino DB, Guzei IA, Folting K, Huffman JC, Rheingold A, Christou G, Veciana J, Hendrickson DN (2002) *J Mater Chem* **12**: 1152

I.B Manipulació de les molècules d'alt espín per aplicacions tecnològiques: films polimèrics d'imants moleculars

I.B.1 Aplicacions tecnològiques d'alt nivell de molècules d'alt espín amb anisotropia d'Ising negativa

El creixent interès en molècules d'alt espín que es comporten com a magnets a baixes temperatures des del seu descobriment, rau en la possibilitat d'utilitzar-les en aplicacions tecnològiques d'alt nivell. Aquestes aplicacions aprofiten les seves propietats fruit de la seva mida d'escala nanoscòpica i de la seva condició de sistema quàntic. En altres paraules, es tracta de fer servir la seva propietat de presentar efecte túnel entre estats degenerats separats per la barrera d'energia que s'oposa al canvi d'orientació de la magnetització, i així mateix, la superposició quàntica d'aquests estats amb temps de coherència destacables.

En el camp de l'emmagatzematge d'informació d'ultra alta densitat, l'estabilitat dels bits de dades en sistemes d'enregistrament magnètics està condicionada per la facilitat en el canvi de la magnetització dels espins en dominis de la mida del nanòmetre, degut a la pèrdua de la informació enregistrada que això comporta.⁴⁶ Però en aquests sistemes, el gruix i la mobilitat de les parets de domini comprometen la possibilitat d'empaquetar de forma més densa dels dominis magnètics que actuen com a bits, i per tant representen un greu obstacle per aconseguir densitats d'empaquetament de bits més elevades.² L'origen de la relaxació tant lenta en les molècules d'alt espín amb anisotropia d'Ising negativa es troba bàsicament en les propietats de molècules

individuals i per tant no depèn de l'ordenament de llarg abast d'un col·lectiu. Així, les molècules d'aquestes característiques apareixen com a partícules magnètiques de mida molt ben definida que ofereixen la possibilitat d'arribar al límit dels dispositius d'emmagatzematge d'informació d'ultra-alta densitat.

Tal com la miniaturització dels sistemes d'emmagatzematge de la informació avancen inexorablement fins al límit inevitable d'un bit per àtom, paradoxalment la física quàntica obre les portes a una capacitat creixent de gran potència per processar i subministrar informació. Als anys 80, la teoria quàntica va començar a suggerir un nou univers per la computació,⁴⁷ amb una arquitectura i unes propietats radicalment diferents a la dels ordinadors convencionals. La clau d'aquest nou món és la "superposició", és a dir, la possibilitat dels ens quàntics de presentar diferents valors a la vegada. A mitjans de la dècada dels 90, Shor⁴⁸ i Grover⁴⁹ van presentar uns algorismes quàntics que demostraven que la tecnologia que permetés emmagatzemar i processar informació d'acord amb les lleis de la física quàntica seria capaç de realitzar tasques computacionals com és ara la cerca en bases de dades o la factorització de nombres enters de grans dimensions (cosa que per altra banda deshabilitaria ràpidament el sistema estàndard d'enciptació de dades) amb una velocitat i eficiència que avui en dia és inabastable pels ordinadors convencionals. Per altra banda, també permetria la simulació de sistemes quàntics i moltes més aplicacions que ara per ara encara estan per descobrir i que poden ajudar a resoldre problemes que actualment són impossibles de resoldre per la complexitat o la durada temporal del càlcul que requereixen.

Des d'aleshores s'han dedicat grans esforços tant en la recerca d'algorismes aplicables a la computació quàntica com en la investigació en hardware que pugui implementar-la, és a dir, sistemes físics capaços de ser utilitzats com a bits quàntics altrament anomenats *qubits* (de l'anglès *quantum bits*). Un qubit es defineix com un ens amb dos estats quàntics diferenciats, identificables i que es puguin superposar quànticament en un estat barreja d'ambdós. Un candidat a hardware per la computació quàntica ha de complir a més 5 requisits indispensables, anomenats la llista "DiVincenzo".⁵⁰

- i) Ha de ser un ens físic perfectament definit, numerable i escalable.
- ii) Ha de tenir un estat inicial ben definit, al qual puguem retornar de forma controlada.

- iii) Ha de presentar una decoherència quàntica baixa, amb temps de vida suficientment llargs per poder operar amb el sistema.
- iv) Hem de poder construir un joc universal de portes lògiques amb ells. Per tant els qubits s'han de poder comunicar entre ells de forma controlada.
- v) Hem de poder mesurar de forma independent cada qubit per tal de poder llegir el resultat del càlcul.

Durant els últims anys han aparegut diversos sistemes de dos estats que s'han presentat com a candidats a qubits, i que s'han investigat teòricament i experimentalment. La llista és molt llarga i inclou ions en trapes electromagnètiques,⁵¹ estats electrònics o estats d'espín en els anomenats *quantum dots* o punts quàntics,⁵² espins nuclears en molècules orgàniques ja sigui en solució o en estat sòlid mesurats mitjançant ressonàncies magnètiques nuclears (RMN),⁵³ estats electrònics en parells de Cooper en superconductors nanomètrics,⁵⁴ estats de flux en circuits superconductors,⁵⁵ sistemes de Hall quàntics⁵⁶ i estats dels electrons en heli superfluid.⁵⁷

Tot i l'èxit en la mesura dels estats de superposició quàntica macroscòpica d'alguns d'aquests sistemes, hi ha casos en que estan inevitablement destinats al fracàs per la construcció realista d'un ordinador quàntic, degut a la impossibilitat d'escalar el sistema a múltiples qubits. Un exemple és el cas dels espins nuclears de molècules orgàniques, pel qual la tècnica de RMN necessària per mesurar-ne l'estat ho fa molt difícil. És per aquest motiu que d'entrada semblen més adequats qubits d'estat sòlid, entre els quals es troben la dinàmica dels electrons en pous quàntics o *quantum dots* i la dinàmica de les unions de Josephson o les caixes de parells de Cooper, així com les molècules d'alt espín amb anisotropia d'Ising negativa.⁹

Fa quatre anys, el Grup de Magnetisme de Baixes Temperatures dirigit pel Prof. J. Tejada, va ser dels primers a proposar de forma raonada la utilització de partícules magnètiques d'alt espín de pocs nanòmetres i alta energia d'anisotropia magnètica com a qubits, utilitzant-les en dos configuracions diferents.⁹ La primera proposta es basa en la utilització de l'estat fonamental i el primer estat excitat d'espín com a estats $|0\rangle$ i $|1\rangle$ respectivament, separats per una diferència d'energia donada per la freqüència de ressonància ferromagnètica, que en el cas de molècules d'alt espín pot arribar a ser de l'ordre del GHz. Una segona configuració possible requereix una probabilitat significant d'efecte túnel a través de la barrera d'anisotropia, i correspondria a la combinació simètrica i antisimètrica dels dos estats fonamentals degenerats separats per aquesta

barrera. En ambdós casos, es pot plantejar la comunicació controlada dels diferents qubits mitjançant connexions amb circuits superconductors controlats per unions Josephson.

De totes maneres, per tal de poder utilitzar aquestes molècules per qualsevol d'aquestes aplicacions d'alta tecnologia, cal primer de tot estudiar mètodes per tal de manipular-les i aconseguir dirigir-les de forma controlada i amb la orientació adequada a superfícies de capes fines, ja sigui individualment o en forma de petits agregats. En aquesta direcció, i també en el Laboratori de Nanotecnologia i Materials Orgànics de l'ICMAB-CSIC dirigit pel Prof. Jaume Veciana, s'han realitzat nombrosos treballs amb èxit en la obtenció de pel·lícules fines de materials polimèrics amb molècules de la família del Mn_{12} .

I.B.2 Manipulació de molècules de Mn_{12} en superfícies

L'ordenament de molècules de Mn_{12} o d'altres magnets moleculars en superfícies ha ocupat últimament un paper important en el camp de recerca d'imants moleculars. Els primers intents d'obtenció de multicapes ordenades de molècules de Mn_{12} es van presentar el 1998,^{18a} i es van obtenir amb la tècnica de Langmuir-Blodgett (LB).⁵⁸ Tot i que les mesures de magnetisme confirmen la presència de molècules de Mn_{12} en els films, les seves propietats es veuen greument distorsionades, ja que presenten una reducció del camp coercitiu en els cicles histèresi de gairebé un ordre de magnitud, i l'estabilitat de la pel·lícula està compromesa pels problemes que generats per les tensions superficials que es generen en aquest tipus de films.

Recentment també s'ha aconseguit dipositar de forma controlada molècules de Mn_{12} en superfícies conductores com làmines d'or o silici,^{18b,59} i observar-les de forma individual mitjançant microscòpia d'efecte túnel (STM- *Scanning tunneling microscopy*), la qual cosa ha estimulat molt les possibilitats d'utilitzar aquestes molècules en l'emmagatzematge d'informació d'ultra alta densitat. A part de les utilitats mencionades anteriorment, un sistema d'aquestes característiques també permet en el pla fonamental, l'estudi de la interacció entre les propietats magnètiques de l'agregat i propietats de les càrregues de transport.⁶⁰ Un mètode per tal de fixar les molècules de

Mn₁₂, es la utilització de superfícies d'or o silici funcionalitzades amb grups carboxilats, que s'adhereixen per afinitat a l'embolcall orgànic de Mn₁₂. Una altre aproximació és la síntesis de derivats del Mn₁₂ que continguin grups tiol -SH, que són de gran afinitat a les superfícies d'or. Les monocapes sintetitzades fins ara seguint aquestes tècniques resulten desordenades, ja que cada molècula de Mn₁₂ presenta 16 punts d'ancoratge diferents, i a més els ancoratges també són massa flexibles com per mantenir la molècula fixada de forma rígida. Aquests problemes es podrien solucionar obtenint un derivat del Mn₁₂ amb un sol punt d'ancoratge, així com buscant altres lligands orgànics amb el grup desitjat però amb un major grau de rigidesa.

Tot i així, els intents d'ordenar molècules de Mn₁₂ no s'han limitat a sistemes uni- o bidimensionals, sinó que alguns grups també han intentat l'ordenament tridimensional de molècules de Mn₁₂ mitjançant la seva incorporació en matrius rígides de silici poroses.⁶¹

En el nostre cas, el grup del Prof. J. Veciana de l'ICMAB ha treballat en un nou i senzill mètode per l'obtenció de sistemes bidimensionals ordenats de molècules de Mn₁₂ en capes fines. Aquest mètode es basa en la preparació de pel·lícules fines polimèriques fetes d'una matriu de policarbonat amb complexes de Mn₁₂, i el seu subsegüent tractament amb diferents vapors de dissolvents orgànics. Aquest tractament amb vapor és el que fa que una petita porció de molècules emergeixi a la superfície de la capa en un estat d'agregació perfectament controlable, ja sigui en forma de molècules individuals o de petits agregats de 3 o 4 molècules.

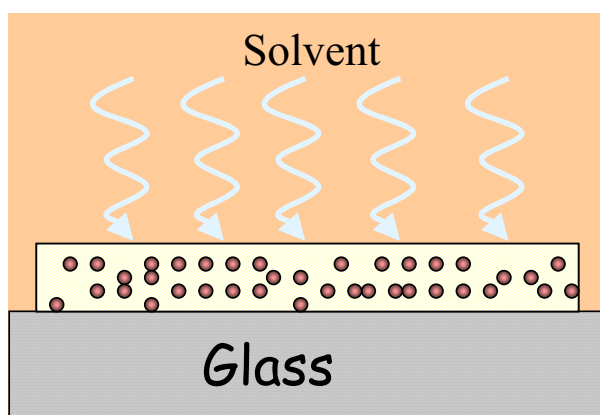
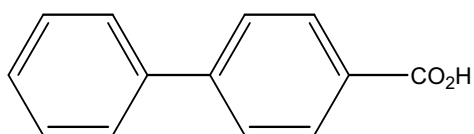
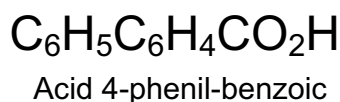


Figura I.B.1 Representació esquemàtica de la metodologia utilitzada per tal d'adreçar molècules de $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ o Mn₁₂ p-fenilbenzoat (**4**) a la superfície d'una pel·lícula de polímer.

El complex de Mn_{12} utilitzat per aquesta síntesi és el $[Mn_{12}O_{12}(O_2CC_6H_4C_6H_5)_{16}(H_2O)_4]$ o Mn_{12} p-fenil benzoat (complex **4**). Aquest complex, igual que el complex **2**, també s'ha obtingut per destil·lació azeotròpica a partir del Mn_{12} acetat, però en aquest cas amb la utilització de l'àcid p-fenil-benzoic.



Esquema I.B.1 Estructura química de l'àcid p-fenil-benzoic $C_6H_5C_6H_4CO_2H$ a partir del qual s'obté el complex **4** per destil·lació azeotròpica del Mn_{12} acetat (complex **1**).

Per tal d'aconseguir una ordenació bidimensional de molècules a la superfície, s'han enganxat pel·lícules de policarbonat amb un 5% en pes del complex **4** a la superfície d'un vidre. La caracterització espectroquímica de les pel·lícules amb un gruix típic d'entre 10 i 15 μm confirma ja l'estabilitat del complex de Mn_{12} incorporat a la matriu de polímer. Aquestes pel·lícules s'han tractat amb vapors d'una barreja de solvents composta per CH_2Cl_2 i hexans en una proporció de 1:1, i s'han analitzat amb la tècnica de microscòpia de força atòmica (AFM – *Atomic Force Microscope*). Les imatges topogràfiques de la part superior i les seves corresponents topografies en 3D de regions de 10 μm x 10 μm i 3 μm x 3 μm es mostren en la figura I.B.2. Tal com es pot observar, una petita fracció de molècules, aproximadament un 1%, ha aflorat a la superfície en forma d'illes. Les mesures indiquen que cada illa està composta per almenys 10 o 12 molècules.

Per tal d'aconseguir adreçar molècules de forma individual a la superfície de la pel·lícula, s'ha tractat una altra mostra exclusivament amb vapors de CH_2Cl_2 . La imatge topogràfica d'AFM de la part superior i la corresponent en 3D es mostren a la figura I.B.3. En aquest cas, l'alçada mitjana experimental dels punts observats per AFM oscil·la entre 4 nm i 5 nm, dada que està perfectament d'acord amb la distància entre els extrems d'una molècula de Mn_{12} .

L'estudi de la resposta magnètica dels punts observats per AFM a la superfície de les pel·lícules per tal de comprovar que es tracta de les molècules de Mn_{12} i no

d'impureses diamagnètiques procedents de la síntesis del polímer, s'ha realitzat mitjançant la tècnica de microscòpia de forces magnètiques. Les imatges de MFM mostren clarament un gradient magnètic just en les posicions on s'havien situat les molècules a partir de les imatges topogràfiques de AFM.

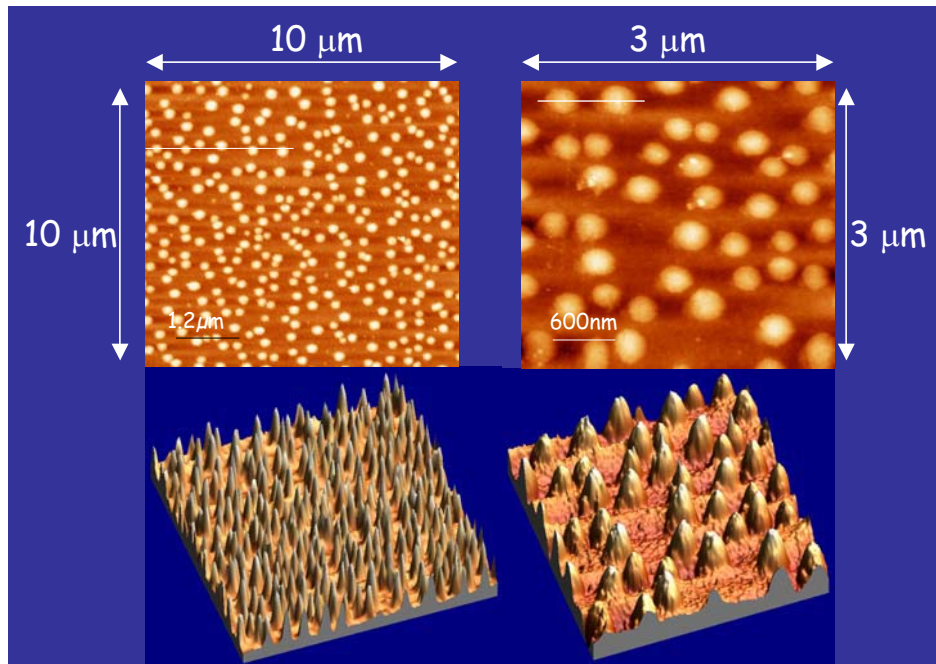


Figura I.B.2 Imatge topogràfica i la seva corresponent gràfica en 3D de microscòpia de força atòmica d'una pel·lícula de polímer amb molècules de Mn_{12} p-fenil-benzoat tractada vapors d'una barreja 1:1 de a CH_2Cl_2 i hexans.

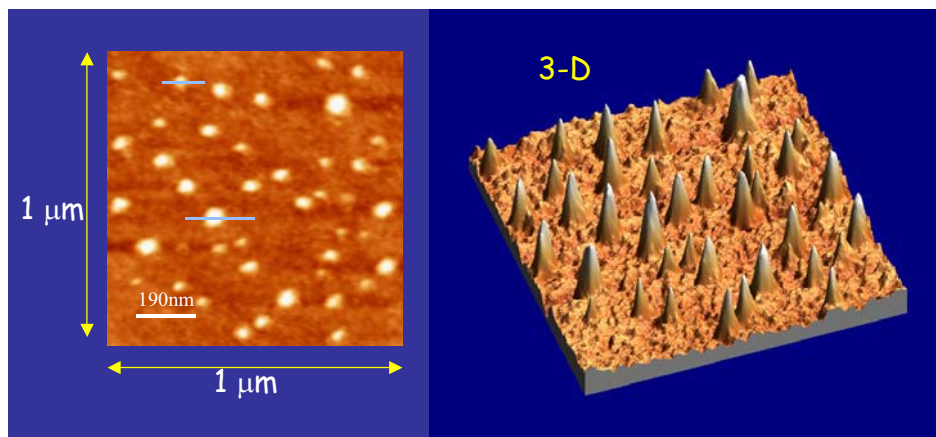


Figura I.B.3 Imatge topogràfica i la seva corresponent gràfica en 3D de microscòpia de força atòmica d'una pel·lícula de polímer amb molècules de Mn_{12} p-fenil-benzoat tractada exclusivament amb vapors de CH_2Cl_2 .

Les avantatges d'aquest mètode respecte a altres citats anteriorment són considerables. Per un cantó, la matriu del polímer juga un paper crucial en l'estabilitat de la molècula de Mn_{12} , així com en les tensions que ha de suportar la pel·lícula. A més, els policarbonats són polímers comercialment importants i tecnològicament interessants, que presenten una combinació de propietats que no es troben fàcilment en altres plàstics, incloent una forta resistència als impactes i una bona transparència òptica. Per altra banda, les pel·lícules obtingudes són totalment compatibles amb les tecnologies actuals d'emmagatzematge d'informació magnètiques i magnetoòptiques, que utilitzen resines de policarbonats com a suport bàsic per a la fabricació de discs.

En aquesta secció presentaré doncs els resultats de la caracterització magnètica de les pel·lícules polimèriques sintetitzades seguint aquest mètode, publicats en l'article que va aparèixer el passat gener del 2003 en la revista *Advanced Materials*, volum 15 pàgina 3, annexat com a apartat I.B.4 d'aquest capítol.

Cal destacar que més recentment, seguint la mateixa línia de síntesis de pel·lícules de polímers, el grup del Prof. J. Veciana ha aconseguit controlar la posició, distància i mida dels agregats de molècules de Mn_{12} de la superfície de cada pel·lícula, obtenint pel·lícules amb patrons definits des de l'escala del nanòmetre a la del mil·límetre,⁶² cosa que emfatitza la importància d'aquesta tècnica en el context de les aplicacions discutides anteriorment.

I.B.3 Capes fines polimèriques de Mn_{12} p-fenil-benzoat

Per tal de caracteritzar les pel·lícules polimèriques de Mn_{12} , cal treballar en dues direccions. Per un cantó cal comprovar que el Mn_{12} manté les seves propietats intrínseques tot i trobar-se situat dins la pel·lícula. Per fer-ho, vam haver de caracteritzar primer el derivat de Mn_{12} utilitzat per fer les pel·lícules, que en aquest cas és el Mn_{12} p-fenil-benzoat o complex **4** per tal de confirmar el seu comportament d'imant molecular i determinar la seva barrera i la proporció dels diferents isòmers típics del Mn_{12} . Per altra banda, un cop confirmada la presència del Mn_{12} en bones condicions dins de la pel·lícula, s'ha estudiat l'ordenació de les molècules en el pla bidimensional, mesurant els films en funció de la direcció d'aplicació del camp.

I.B.3.1 Caracterització del Mn₁₂ p-fenil-benzoat (complex 4)

Per tal de caracteritzar la dinàmica de relaxació lenta del Mn₁₂ p-fenil-benzoat, s'ha orientat una mostra policristal·lina en una matriu d'araldite d'enduriment lent mantenint-la durant tota una nit sota l'acció d'un camp magnètic aplicat de 50 kOe a temperatura ambient.

La mesura de la susceptibilitat ac s'ha realitzat en un rang de baixes temperatures amb un camp oscil·latori aplicat de 3.8 Oe i a 6 freqüències diferents. En la figura I.B.4 es pot observar la presència de dos pics tant en la component de la susceptibilitat en fase com en la component fora de fase, l'origen dels quals ja hem discutit en el capítol anterior pel cas del Mn₁₂ pivaloat. En aquest cas, la intensitat del pic a baixa temperatura també resulta molt important en comparació amb la del d'alta temperatura, indicant una influència important del mecanisme de relaxació ràpida d'un dels isòmers del Mn₁₂.

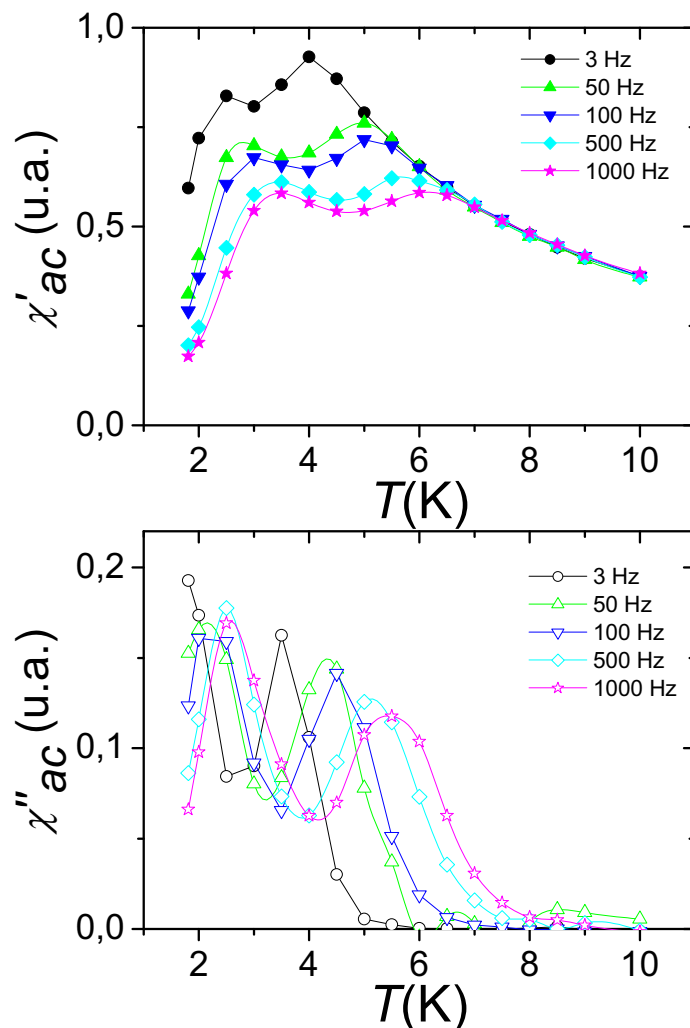


Figura I.B.4 Mesura de la susceptibilitat ac d'una mostra policristal·lina de Mn₁₂ p-fenil-benzoat (4) orientada a 6 freqüències diferents entre 3 Hz i 1000 Hz.

L'ajust de la llei d'Arrhenius a les dades ens dóna els valors de la taula I.B.1 per les barreres efectives d'anisotropia magnètica que denoten els dos pics.

Complex 4	τ_0	U_{ef}	Proporció isòmers
Pic baixa temperatura	$(9.9 \pm 0.7) \cdot 10^{-10}$ s	(36.9 ± 3.3) K	59%
Pic alta temperatura	$(5.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-8}$ s	(54.7 ± 1.9) K	41%

Taula I.B.1 Paràmetres característics de la relaxació obtinguts pels ajustos de la llei d'Arrhenius a les dades ac del complex (4) a en cada un dels pics.

En les mesures de la dependència de la magnetització amb el camp magnètic aplicat, observem que tot i que hi ha histèresi i fins i tot salts en la magnetització degut a l'efecte túnel en els diferents camps ressonants, la coercitivitat és molt baixa. Això es deu a la forta relaxació de la magnetització a camp zero per efecte túnel ressonant dels isòmers de relaxació ràpida, que de fet per aquest complex són majoria, tal com mostren els valors de la taula I.B.1.

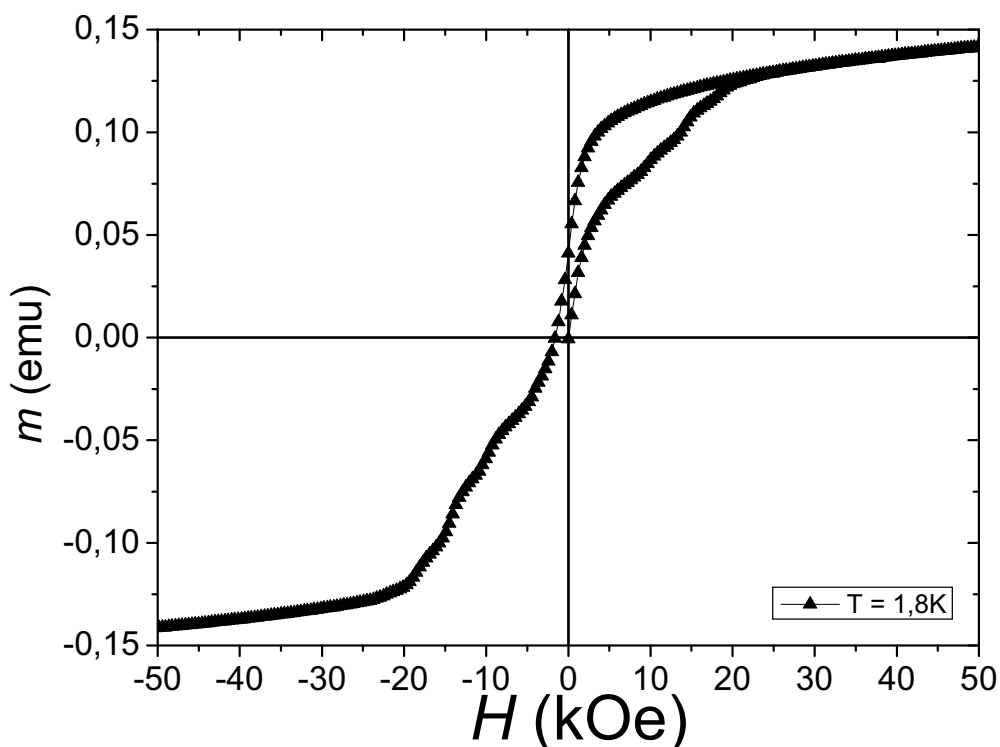


Figura I.B.5 Cicle d'histèresi de la magnetització per una mostra policristal·lina orientada de Mn_{12} p-fenil-benzoat a una temperatura de 1.8 K

I.B.3.2 Caracterització de les pel·lícules polimèriques de Mn₁₂ p-fenil-benzoat

Per tal de comprovar la presència de molècules de Mn₁₂ p-fenil-benzoat en les pel·lícules de polímer amb les mateixes propietats que en un entorn cristal·lí, s'ha mesurat la susceptibilitat magnètica ac d'una pel·lícula plegada sobre si mateixa per tal de poder obtenir un gruix acceptable de mostra, que fos suficient per ser detectada en el magnetòmetre SQUID en bones condicions de treball. El resultat es mostra en la figura I.B.6. Igual que la mostra policristal·lina, les pel·lícules presenten dos pics en les dues components de la susceptibilitat amb una intensitat relativa similar.

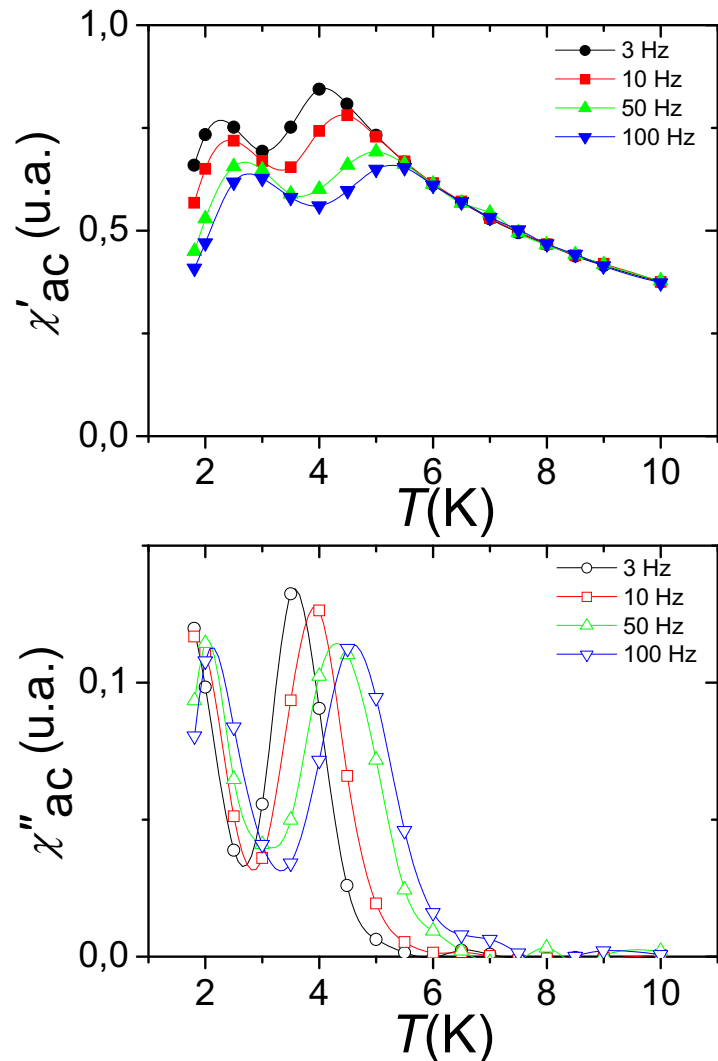


Figura I.B.6 Mesura de la susceptibilitat ac d'una pel·lícula de polímer amb partícules de Mn₁₂ p-fenil-benzoat amb un camp de 3.8 Oe oscil·lant a 4 freqüències diferents entre 3 Hz i 100 Hz en un rang de temperatures de 1.8 K a 10 K.

De l'ajust de la llei d'Arrhenius a les dades, obtenim els valors per les barreres efectives indicats a la taula I.B.2. Tal com es pot comprovar, són molt similars als obtinguts per la mostra policristal·lina.

Complex 4	τ_0	U_{ef}	Proporció isòmers
Pic baixa temperatura	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-9} \text{ s}$	$(34.9 \pm 4.7) \text{ K}$	55 %
Pic alta temperatura	$(2.0 \pm 0.9) \cdot 10^{-8} \text{ s}$	$(60.4 \pm 3.1) \text{ K}$	45 %

Taula I.B.2 Paràmetres característics de la relaxació obtinguts pels ajustos de la llei d'Arrhenius a les dades ac de pel·lícules polimèriques del complex (4) en cada un dels pics.

Per acabar de confirmar que les propietats magnètiques de les molècules de Mn_{12} p-fenil-benzoat (complex 4) es mantenen tot i el canvi d'entorn que pateixen, s'ha mesurat la dependència de la magnetització d'aquesta mostra amb el camp magnètic aplicat. Al superposar el resultat al cicle d'histèresi de la mostra policristal·lina, tenim que la coincidència és pràcticament total, tal com es mostra en la figura I.B.7.

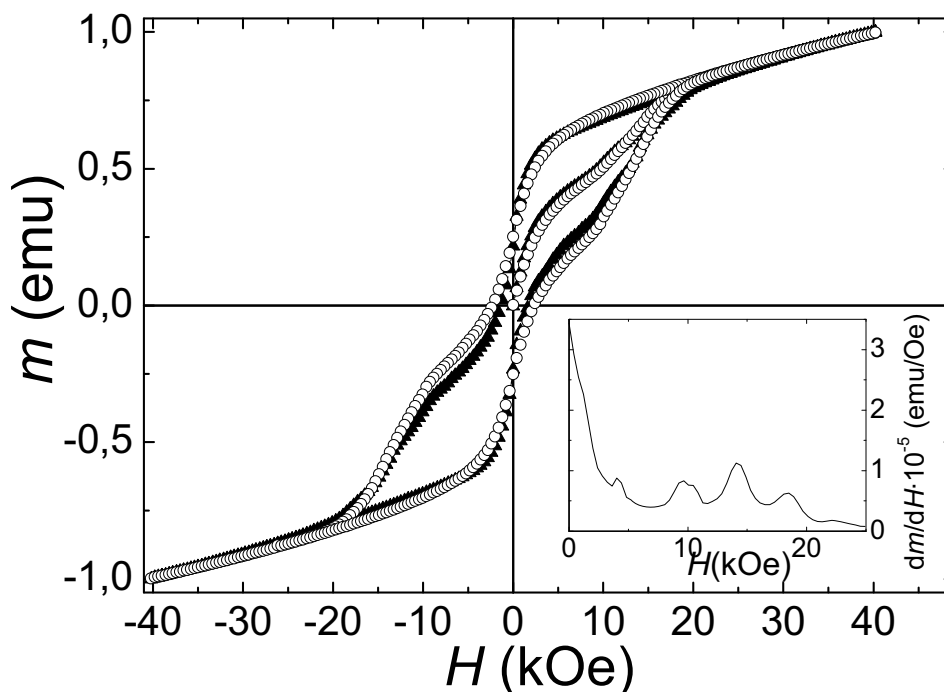
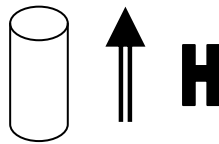


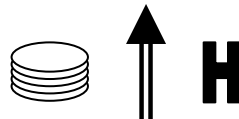
Figura I.B.7 Cicle d'histèresi de la magnetització a 1.8K per una mostra policristal·lina orientada en araldite del complex 4 (triangles plens) i per una mostra plegada de làmines polimèriques amb el mateix complex (cercles buits). En l'insert, es mostra la derivada de la magnetització per la mostra policristal·lina orientada en araldite, on es veuen els pics corresponents als camps de ressonància.

L'estudi de l'orientació de partícules de Mn_{12} p-fenil-benzoat a dins del pla de la pel·lícula ha comportat la preparació de dues mostres de forma diferent, una per tal d'aplicar-hi un camp paral·lel a la superfície i una altre per tal d'aplicar-hi un camp perpendicular.

Per poder aplicar el camp paral·lel a la superfície, agafem una pel·lícula i la dobleguem diverses vegades fins a obtenir un rectangle de menys d'un mil·límetre d'amplada, que enrotllem i posem a l'interior d'una càpsula farmacèutica.



Per tal de mesurar la pel·lícula en funció del camp aplicat perpendicular a la superfície, agafem una altre pel·lícula, la dobleguem fins a obtenir un quadrat de varis pisos, i aleshores amb una màquina de fer forats, tallem la pel·lícula en forma de discs.



Una primera mesura de la magnetització en funció de la temperatura seguint el mètode de refredament amb i sense camp magnètic aplicat (mètode ZFC-FC) ens permet comprovar certes diferències entre les dues orientacions. Mentre en la corba mesurada pels discs no observem cap pic de bloqueig, en la corba mesurada pel cilindre sí que n'observem un al voltant de 2.8 K, tot i que és molt dèbil. La cua de la corba a baixes temperatures no ens permet determinar la presència de partícules amb una barrera efectiva d'energia baixa que havíem mesurat anteriorment en el Mn_{12} p-fenil-benzoat.

D'altra banda, si analitzem les mesures de $M(H)$ a $T= 1.8$ K en les dues mostres, trobem el resultat que de la figura I.B.8. Observem que mentre la mostra mesurada amb el camp aplicat paral·lel a la superfície presenta una mica de histèresi tot i no tenir gairebé gens de magnetització romanent ni camp coercitiu, l'altra corba gairebé té histèresi nul·la i s'assembla pràcticament a una recta. Podríem explicar el fet que en aplicar el camp perpendicular a la mostra desapareguin les partícules bloquejades i la corba de $M(H)$ sigui pràcticament recta, considerant que la gran majoria de les

partícules estan orientades amb l'eix de fàcil imantació en el pla, i no n'hi ha gairebé cap orientada perpendicular al pla. La distribució d'orientacions dins el pla però, no deixaria de ser aleatòria, ja que el cicle obtingut per $\mathbf{H} // \mathbf{n}$ és força corbat i no presenta ni ressonàncies ni gairebé gens de magnetització romanent.

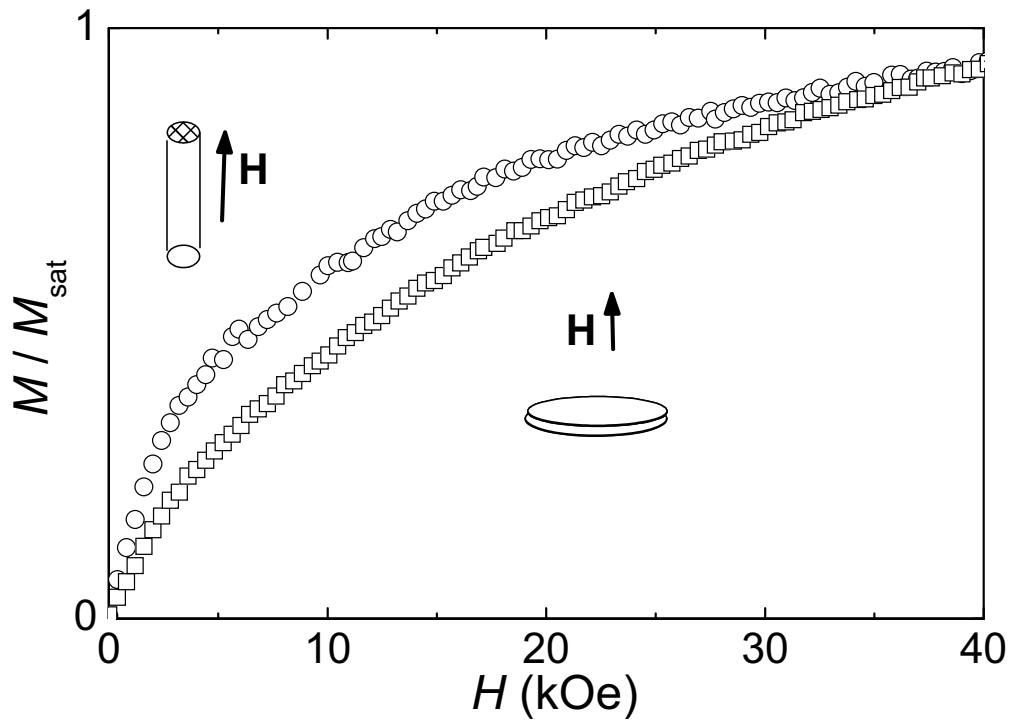


Figura I.B.8 Corbes de primera imantació per les pel·lícules de polímer amb molècules del complex 4 de Mn_{12} p-fenil-benzoat amb el camp aplicat paral·lel a la superfície (cercles) i perpendicular a la superfície (quadrats), mesurat a una temperatura de 1.8 K.

I.B.4 Article:
Isolated Single-Molecule Magnets
on the surface of a polymeric thin film

Advanced Materials, 15 (2003) 42

- [15] In order to form thin films for vitrification, it was necessary to load the grids with warm gelator solution that had not yet gelled. The solution was then allowed to cool slightly, beginning the gelation process, on the grid before blotting and plunging (see Experimental). In this way we were able to capture the initial aggregation before complete gelation made it impossible to form thin films. The use of glow-charged grids was found to facilitate the formation of uniformly thin, well-formed films.
- [16] R. Oda, I. Huc, M. Schmutz, S. J. Candau, F. C. MacKintosh, *Nature* **1999**, 399, 566.
- [17] SEM images of the dried and rinsed gel of **1** indicated a fibrous structure [2].
- [18] a) J. H. Fuhrhop, W. Helfrich, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1565. b) E. R. Zubarev, M. U. Pralle, E. D. Sone, S. I. Stupp, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 198. c) J. V. Selinger, M. S. Spector, J. M. Schnur, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 7157. d) I. Nakazawa, M. Masuda, Y. Okada, T. Hanada, K. Yase, M. Asai, T. Shimizu, *Langmuir* **1999**, 15, 4757.
- [19] J. H. Jung, H. Kobayashi, M. Masuda, T. Shimizu, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8785.
- [20] As previously reported, at pH 5.9, **2** forms a gel, suggesting that its molecular aggregation is related to **1** [2].
- [21] As part of the powder indexing module of Cerius²: P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 367.
- [22] a) K. D. M. Harris, M. Tremayne, B. M. Kariuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1626. b) P. J. Prest, R. B. Prince, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5933. c) C. W. Struijk, A. B. Sieval, J. E. J. Dakhorst, M. van Dijk, P. Kimkes, R. B. M. Koehorst, H. Donker, T. J. Schaafsma, S. J. Picken, A. M. van de Craats, J. M. Warman, H. Zuilhof, E. J. R. Sudholter, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11057. d) S. Ito, M. Wehmeier, J. D. Brand, C. Kubel, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Mullen, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4327. e) M. E. Amato, R. Caminiti, G. A. Carriedo, E. J. Garcia-Alonso, J. L. Garcia-Alvarez, G. M. Lombardo, G. C. Pappalardo, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1486.
- [23] L. Leiserowitz, A. T. Hagler, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1983**, 388, 133.
- [24] J. Bernstein, M. C. Etter, L. Leiserowitz, in *Structure Correlation, Vol. 2* (Eds: H.-B. Burgi, J. D. Dunitz), John Wiley & Sons, New York **1994**, p. 431.
- [25] Experimentally, using the flotation technique in a carbon tetrachloride/heptane mixture, the density of the fibers is between 1.6 and 1.3 g cm⁻³.
- [26] G. H. Stout, L. H. Jensen, *X-ray Structure Determination – A Practical Guide*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York **1989**.
- [27] S. B. Kennedy, E. R. deAzevedo, W. A. Petka, T. P. Russell, D. A. Tirrell, M. Hong, *Macromolecules* **2001**, 34, 8675.
- [28] J. Dubochet, M. Groom, S. Mueller-Neuteboom, in *Advances in Optical and Electron Microscopy, Vol. 8* (Eds: R. Barer, V. E. Coslett), Academic Press, New York **1982**, p. 107.

Isolated Single-Molecule Magnets on the Surface of a Polymeric Thin Film**

By Daniel Ruiz-Molina, Marta Mas-Torrent, Jordi Gómez, Ana I. Balana, Neus Domingo, Javier Tejada, María T. Martínez, Concepció Rovira, and Jaume Veciana*

Single-molecule magnets (SMMs) have a large-spin ground state with appreciable magnetic anisotropy, resulting in a barrier for spin reversal.^[1] As a consequence, interesting mag-

netic properties such as out-of-phase ac magnetic susceptibility signals and stepwise magnetization hysteresis loops are observed. In addition to resonant magnetization tunneling^[2-4] several other interesting phenomena have also been reported during the past few years.^[5-9] The origin of slow magnetization relaxation rates as well as of other phenomena is due to individual molecules rather than to long-range ordering, as confirmed by magnetization relaxation and heat-capacity studies.^[10] Therefore, SMMs represent nanoscale magnetic particles of a sharply defined size that offer potential access to ultimate high-density information storage devices^[11] and quantum-computing applications.^[12,13] However, if a truly molecular computational device based on an SMM is to be achieved, new systematic studies are required that encompass ways of addressing properly oriented individual molecules or molecular aggregates onto the surface of a thin film, where each molecule or molecular aggregate can be used as a bit of information. The first approach to arrange SMMs into well-organized multilayered films was undertaken by means of the Langmuir–Blodgett (LB) technique.^[14] Although these self-assembled monolayer films are transferable to other substrates, there are limitations to their practical utilization since these LB films may become unstable especially due to incompatible surface energies.

Here we report a new soft, reliable, and simple methodology to address individual Mn₁₂ complexes onto a film surface. Such a methodology is based on the preparation of polymeric thin films, made from a polycarbonate matrix and a Mn₁₂ complex, and subsequent treatment with different organic solvent vapors. Solvent treatment leads to the emerging of a small fraction of the Mn₁₂ molecules to the surface of the film with an aggregation state that can be controlled at will, depending on the nature of the solvent. It has already been established that after absorption of suitable amounts of a solvent that is capable of effectively solvating the polymer chains, the swollen polymer network exhibits an enhanced porosity.^[15] This situation provides a valuable route for the molecular reorganization of the nanocomposite with a small fraction of Mn₁₂ molecules (approximately 0.1 %) emerging to the film surface.

Imaging of the thin film prior to and after solvent treatment using scanning electron microscopy (SEM) does not provide any information on solvent effects except for a solvent-induced surface-smoothing process. Resolution of any structure at the nanometer scale without beam-induced damage proved difficult, therefore atomic force microscopy (AFM) studies were performed. Firstly, high-resolution AFM images of a thin film that was treated with the vapor of a 1:1 CH₂Cl₂/hexane mixture were obtained. The top-view topographical images and the corresponding height profiles across surface locations, which are indicated in the topographical images, are shown in Figure 1. In the same figure, the corresponding 3D-AFM topography images are also shown (Fig. 1b and 1e). The images show many semi-globular islands located on the film surface, a pattern that was confirmed after additional measurements made in a minimum of three different well-

[*] Prof. J. Veciana, Dr. D. Ruiz-Molina, Dr. M. Mas-Torrent, J. Gómez, Dr. C. Rovira
Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC)
Campus Universitari de Bellaterra, E-08193 Cerdanyola (Spain)
A. I. Balana, Dr. M. T. Martínez
Instituto de Carboquímica (CSIC)
Miguel Luesma Castan 4, E-50015 Zaragoza (Spain)
N. Domingo, Prof. J. Tejada
Facultad de Física, Universitat de Barcelona
Diagonal 647, E-08028 Barcelona (Spain)

[**] This work was supported by the Information Society Technologies Programme of the European Commission, as part of the project NANOMAGIQC, and the Programa Nacional de Materiales de the Dirección General de Investigación (Spain), as part of the project MAGMOL.

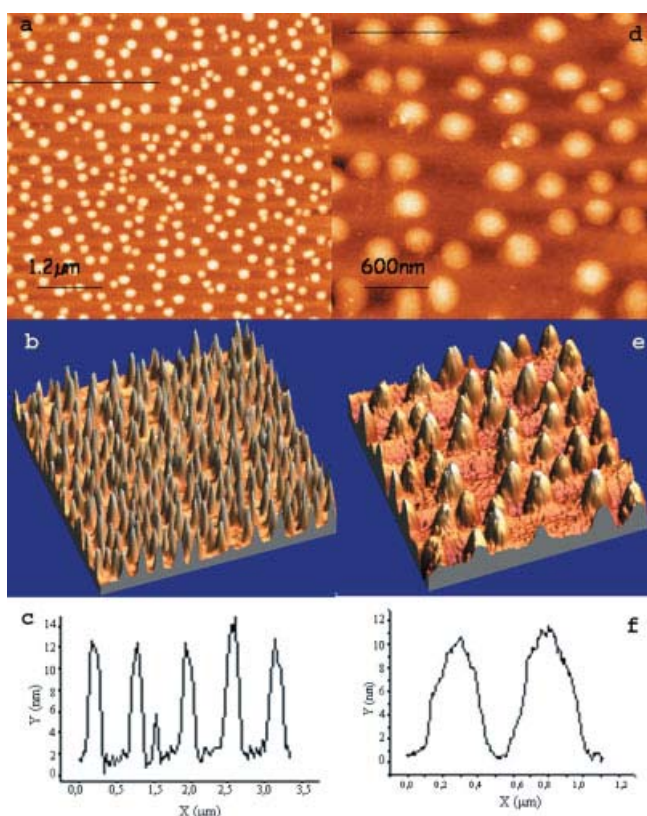


Fig. 1. AFM images of nanocomposite films, made from a polycarbonate polymeric matrix and the Mn_{12} complex, which have been treated with CH_2Cl_2 /hexane (1:1). The left part of the figure shows islands on a $10 \times 10 \mu m$ surface. a) Topographical top-view. b) 3D image of the same area. c) Height profile. The right part of the figure (d–f) shows data for a $3 \times 3 \mu m$ surface. The height profiles in (c) and (f) are taken at the location indicated by the black lines in (a) and (d), respectively.

separated $10 \times 10 \mu m$ sites. In each of the images, the particles appear to be relatively uniform in size, with an experimental averaged height of 12 ± 1 nm.

A detailed study of the molecular structure of the Mn_{12} complex used in this paper showed that this complex exhibits an averaged structure with a coin-like shape with two different end-to-end distances.^[16] This result was obtained by the minimization of its structure with a force-field method. The largest end-to-end distance was found to be almost 4 nm, whereas the shortest was 3 nm. Therefore, as each of the islands observed using AFM has an average height of 12 nm, it must contain at least three or four Mn_{12} molecules. On the other hand, the averaged observed full width at the baseline level, which is approximately 250 nm, is evidently larger than the expected width for four aggregated Mn_{12} molecules. The origin for such deviation may be attributed either to the presence of more than four Mn_{12} molecules at the basal plane and/or to geometrical AFM-tip convolution effects.^[17] Finally, it has to be mentioned that AFM images of thin films preceding solvent treatment exhibit rather uneven and rough surfaces with the lack of any semi-globular islands.

The formation of molecular aggregates of the Mn_{12} complex in the form of islands is explained well by the large num-

ber of phenyl rings present in this complex, which may cause them to aggregate mainly due to attractive π - π interactions. The solvent mixture used favors such aggregation. Indeed, the Mn_{12} complex is highly soluble in CH_2Cl_2 but not in hexane. This situation certainly favors the formation of aggregates. For this reason, a new polymeric thin film was exclusively exposed to CH_2Cl_2 vapor to address individual molecules rather than aggregates of several molecules onto the film surface. The topographical top-view and the corresponding 3D images along with some profiles across surface locations are shown in Figure 2. In this case, the experimental averaged height of the

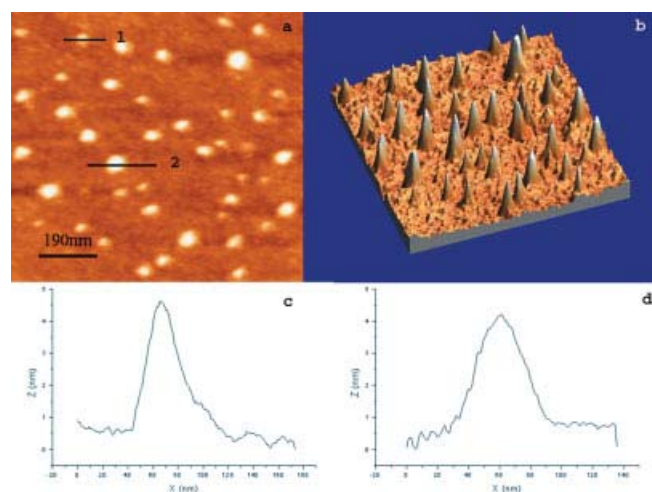


Fig. 2. AFM images of a thin nanocomposite film, made from a polycarbonate polymeric matrix and the Mn_{12} complex, which has been treated with pure CH_2Cl_2 . a) Topographical top-view image. b) The corresponding 3D image of the same area. c) Height profile at location marked 1 in (a). d) Height profile at location marked 2 in (a).

dots observed by AFM topography turned out to oscillate between 4 and 5 nm, which is in excellent agreement with the molecular end-to-end distance of 4 nm determined for the Mn_{12} complex. Moreover, the size of the dots appears to have become substantially more monodisperse, as expected for single molecules.^[18] This provides further evidence that indeed truly individual Mn_{12} molecules are imaged here.

Magnetic force microscopy (MFM) was applied to study both the molecular image and the magnetic response of nanocomposite thin films. MFM uses a tip that is magnetized by covering it with magnetic material. This unfortunately leads to images of poorer quality than those previously obtained due to the thickening of the tip. However, it offers the possibility of mapping the magnetic behavior of objects on the studied film surface. In a first sweep, the AFM tapping mode is used whereas in the second sweep, which is carried out over the same area but with the tip retracted to be out of the topographical signal, the local magnetization of the sample is monitored. The top-view topographical image and the corresponding MFM images of thin films treated either with CH_2Cl_2 and CH_2Cl_2 /hexane vapor are shown in Figure 3. MFM images clearly indicate a magnetic gradient response exactly corresponding to the molecular position found by topographic im-

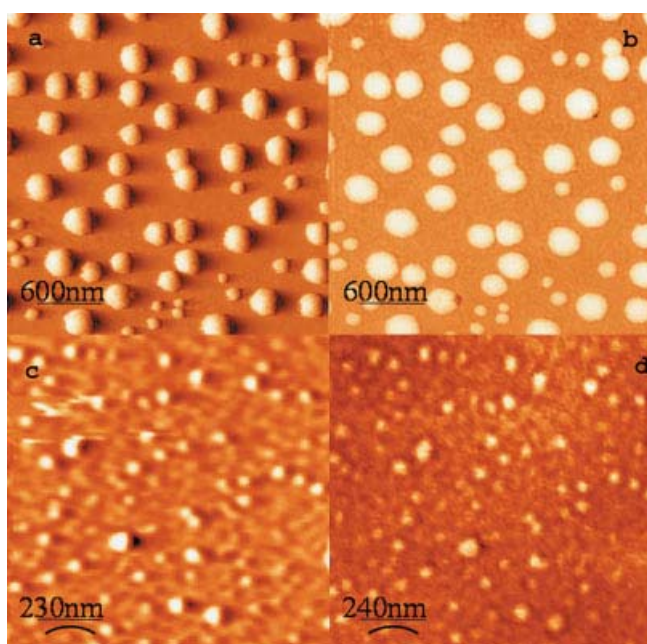


Fig. 3. MFM images of nanocomposite thin films treated with CH_2Cl_2 /hexane (1:1) (a,b) and with CH_2Cl_2 (c,d). a,c) Topographical images taken with the magnetic tip. b,d) Magnetic images of the same area after retracting the tip by 30 nm.

aging. This fact is the best confirmation to unequivocally assign the dots observed by high-resolution AFM images to single Mn_{12} molecules or aggregates of such molecules rather than to any impurity or small polymeric crystallites.

Magnetic characterization of the nanocomposite thin films was initially performed by means of ac magnetic susceptibility measurements at different frequencies using several wrinkled thin films compressed into the sample holder. Consequently, this sample contains a collection of randomly oriented and fixed Mn_{12} molecules inside the polymeric matrix. As shown in Figure 4a, the thin films show two out-of-phase ac frequency-dependent peaks, with an effective potential barrier (U_{eff}) of 36 K and magnetic relaxation time $\tau_0 = 10^{-9}$ s for the low-temperature peak, and 56 K and $\tau_0 = 4 \times 10^{-8}$ s for the high-temperature peak, respectively. At this point, it is important to mention that both frequency-dependent peaks exhibit the same relative intensity and values for τ_0 and U_{eff} as those observed for a polycrystalline sample of the Mn_{12} complex. To get more insight into the orientation of the molecular complexes inside the bulk polymeric matrix, several thin films were aligned and stacked together. Magnetic measurements were then performed with the magnetic field applied parallel and perpendicular to the surfaces of the stacked films. The field-dependence of magnetization shown in Figure 4b indicates that most of the molecules of the Mn_{12} complex of the thin film tend to align their easy-magnetization axis in some direction inside the plane. This fact also explains why hysteresis is only observed when the field is applied parallel to the surface, and is not detected otherwise. Such alignment may be explained by considering the internal structural reorganization of the polymeric matrix during the swelling process. In-

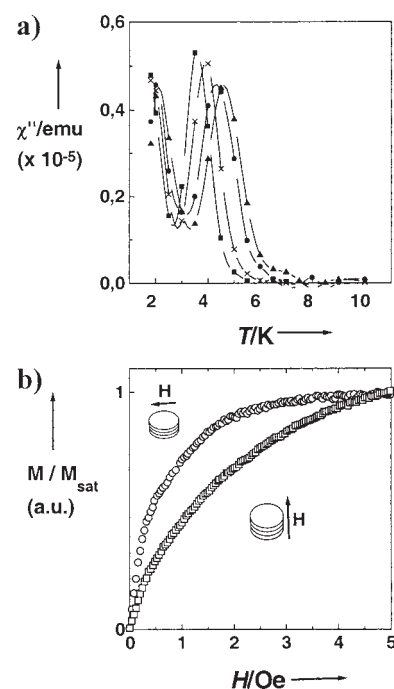


Fig. 4. a) Out-of-phase component of magnetic susceptibility for the nanocomposite thin films at four different frequencies (■ 3 Hz, × 10 Hz, ○ 50 Hz, ▲ 100 Hz). b) Field dependence of magnetization for several stacked films placed parallel (○) and perpendicular (□) to the direction of the applied magnetic field. For the parallel case saturation is achieved at 2.5 T, whereas for the perpendicular case the saturation occurs at fields larger than 5 T.

deed, when the solvent molecules penetrate the film and cause it to swell, the glass-transition temperature is reduced to ambient temperature. As a consequence, restrictions on the rotation of the polymer chains are removed, and this therefore permits the movement of molecules that are inside the matrix. After drying the solvent, an energetically favorable polymeric conformation is readily adopted, resulting in the development of oriented microcrystalline domains under ambient laboratory conditions. In view of that, Mn_{12} molecules also tend to align during the swelling process forced by the microcrystalline polymeric environment and they remain oriented after drying the solvent. Further work to fully address this explanation is currently underway.

In summary, here we report a new, simple, and reliable methodology to address individual single-molecule magnets onto a thin film surface, which can be used as magnetic quantum bits for information storage or quantum computing.^[19] The advantages of this approach are considerable. Firstly, the polymeric matrix plays a critical role in stabilizing the SMM as well as in enhancing the overall mechanical strength of the film.^[20] The lack of stability of LB films or the use of rather aggressive techniques such as chemical or physical vapor deposition can thus be circumvented. Secondly, polycarbonates are commercially important and technologically interesting polymers that have a combination of properties not found in any other plastic, including very high impact strength, creep resistance, optical clarity, and a low moisture absorption. And finally, the resulting nanocomposite thin films are fully com-

patible with today's magnetic and magneto-optical storage technologies, where polycarbonate resins are used as the basic support for the fabrication of disks. Therefore, the nanocomposite thin films reported here can be easily transferred or even directly prepared by a spin-coating method onto a disk support without losing continuous nanoscopic characteristics.

Experimental

The Mn₁₂ complex used to prepare the nanocomposite was [Mn₁₂O₁₂(O₂-CC₆H₄C₆H₅)₁₆(H₂O)₄], which has recently been described [21]. Polycarbonate films with 4 wt.-% of molecularly dispersed complex were cast onto a glass surface. Spectrochemical characterization of the resulting films with a typical thickness of 10–15 μm, showed no evidence of any decomposition process and therefore gave good indications that the Mn₁₂ complexes embedded in the polymeric matrix were stable. Next, the films were treated with solvent vapor of CH₂Cl₂ or 1:1 CH₂Cl₂/hexane mixtures by simply placing the film at the top of a flask containing a small amount of the organic solvent for 5 min. The films were then dried, resulting in a glassy material with no detectable porosity. AFM/MFM measurements were performed with a commercial scanning force microscope from Nanotec. The AFM images, were taken in tapping mode, with Olympus silicon cantilevers with a spring constant of 0.75 N m⁻¹ and a resonance frequency of 80 kHz. The MFM images were taken with Nanosensors silicon cantilevers (spring constant 4 N m⁻¹, 72 kHz resonance frequency) which were covered with 50 nm of cobalt. The scan lift-height for the magnetic images was 30 nm. With the magnetic cantilever, the first scan reveals the topography and after retracting a certain height; the second scan reveals the magnetic mapping of the same area. AC and DC magnetic measurements were collected with a Quantum Design MPMS2 SQUID magnetometer equipped with a 5 T magnet with operating frequencies from 3 to 1500 Hz, and temperatures from 1.8 K to 400 K.

Received: September 30, 2002

- [1] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, 365, 141.
- [2] J. R. Friedman, M. P. Sarachick, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 3830.
- [3] J. M. Hernandez, X. X. Zhang, F. Luis, J. Bartolomé, J. Tejada, R. Ziolo, *Europhys. Lett.* **1996**, 35, 301.
- [4] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, 383, 145.
- [5] J. A. A. J. Perenboom, J. S. Brooks, S. Hill, T. Hathaway, N. S. Dalal, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 330.
- [6] L. Bokacheva, A. D. Kent, M. A. Walters, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 4803.
- [7] A. D. Kent, Y. Zhong, L. Bokacheva, D. Ruiz, D. N. Hendrickson, M. P. Sarachick, *Europhys. Lett.* **2000**, 49, 521.
- [8] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, *Science* **1999**, 284, 133.
- [9] D. Ruiz, Z. Sun, B. Albelá, K. Folting, J. Ribas, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 300.
- [10] H. J. Eppley, H.-L. Tsai, N. De Vries, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 301.
- [11] L. Krusin-Elbaum, T. Shibauchi, B. Argyle, L. Gignac, D. Weller, *Nature* **2001**, 410, 444.
- [12] E. M. Chudnovsky, J. Tejada, *Macroscopic Quantum Tunneling of the Magnetic Moment*, Cambridge University Press, Cambridge **1998**.
- [13] E. Del Barco, N. Vernier, J. M. Hernandez, J. Tejada, E. M. Chudnovsky, E. Molins, G. Bellesa, *Europhys. Lett.* **1999**, 47, 722.
- [14] M. Clemente-León, H. Soyer, E. Coronado, C. Mingotaud, C. J. Gómez-García, P. Delhaës, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2842.
- [15] A. A. D'Archivio, L. Galantini, A. Biffis, K. Jerábek, B. Corain, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 794.
- [16] Molecular Modeling System. HyperChem 5.02 for Windows 95/NT, Autodesk, Inc.
- [17] K. Takada, D. J. Díaz, H. D. Abruña, I. Cuadrado, B. González, C. M. Casado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1109.
- [18] The heights of a few single molecules are smaller than the average 4–5 nm. Such a result can be ascribed to molecules that have not completely emerged to the surface of the films.
- [19] J. Tejada, E. M. Chudnovsky, E. del Barco, J. M. Hernandez, T. Spiller, *Nanotechnology* **2001**, 12, 181.

- [20] C. Castro, J. Ramos, A. Millán, J. González-Calbet, F. Palacio, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3681.
- [21] D. Ruiz-Molina, P. Gerbier, E. Rumberger, D. B. Amabilino, I. A. Guzei, K. Folting, J. C. Huffman, A. Rheingold, G. Christou, J. Veciana, D. N. Hendrickson, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1152.

Electrophosphorescence from a Conjugated Copolymer Doped with an Iridium Complex: High Brightness and Improved Operational Stability**

By Xiong Gong, Jacek C. Ostrowski, Guillermo C. Bazan,* Daniel Moses,* Alan J. Heeger, Michelle S. Liu, and Alex K.-Y. Jen

By utilizing triplet-based emitting centers in polymer and organic light-emitting diodes (PLEDs and OLEDs), and thereby capturing both singlet and triplet excited states, the internal quantum efficiency can, in principle, be increased to 100%.^[1,2] The utilization of triplet emitters to improve efficiencies was proposed by several groups.^[3–8] Recently, considerable progress has been demonstrated with electrophosphorescent OLEDs (based on small molecules) and PLEDs (based on polymers) as the host materials, and heavy-metal (Pt, Ir, Os) complexes and rare-earth metal complexes as the guest.^[3–13]

With the addition of the phosphorescent guest, emission takes place either by Förster energy transfer from the host to the singlet excited state of the guest complex followed by intersystem crossing to the guest triplet state, or directly by electron and hole trapping on the metal–organic complex. Dexter energy transfer can also enable direct transfer from the triplet of the host to that of the guest.

For the iridium heavy-metal complexes, the emission originates from the triplet excited state to the ground state. By using different ligands, this triplet phosphorescence can be

[*] Prof. G. C. Bazan, Dr. D. Moses, Dr. X. Gong, J. C. Ostrowski, Prof. A. J. Heeger
Institute for Polymers and Organic Solids
University of California at Santa Barbara
Santa Barbara, CA 93106-5096 (USA)
E-mail: bazan@chem.ucsb.edu; mooses@ipos.ucsb.edu

Prof. G. C. Bazan
Department of Chemistry, University of California at Santa Barbara
Santa Barbara, CA 93106 (USA)

Prof. A. J. Heeger
Department of Physics and Materials Department
University of California at Santa Barbara
Santa Barbara, CA 93106 (USA)

M. S. Liu, Prof. A. K.-Y. Jen
Department of Materials Science and Engineering
University of Washington, Roberts Hall
Box 352120, Seattle, WA 98195-2120 (USA)

[**] This work was supported by the Mitsubishi Chemical Center for Advanced Materials at UCSB and the Air Force Office of Scientific Research through the MURI Center ("Polymeric Smart Skins"), Charles Lee, Program Officer. X. Gong is grateful to Dr. Gang Yu and Dr. Runguang Sun of Dupont Displays Corporation for valuable discussion. J. C. Ostrowski is a Kodak fellow and G. C. Bazan thanks the NSF for financial support (NSF CHE 0098 240). A. K.-Y. Jen and M. Liu thank the Air Force Office of Scientific Research for support through the MURI Center ("Polymeric Smart Skins"). M. Liu thanks the Nanotechnology Center at the University of Washington and PNNL for the Joint Institute Nanotechnology Fellowship.

I.C Funcionalització de molècules d'alt espín: imants moleculars quirals

La gran versatilitat de la molècula de Mn₁₂ acetat per canviar el lligand orgànic mitjançant diferents reaccions de substitució, mantenint el nucli de Mn₁₂ amb les propietats tant característiques d'imant molecular que li donen aquest interès tant particular, obre les portes a una gran varietat de possibilitats, algunes de les quals ja hem pogut veure en els apartats anteriors, com el cas del Mn₁₂ radicals lliures, en que s'intenta que un lligand amb electrons desaparellats interactuï amb el nucli per tal d'augmentar l'estat fonamental d'espín, o el cas en el que s'utilitza un embolcall orgànic amb grups tiol que permetin una adhesió de les molècules a làmines fines d'or.^{18,59} Però encara podem anar més enllà: escollint el lligand adequat, podem buscar interrelacions entre les propietats magnètiques del nucli i altres propietats elèctriques, òptiques, de quiralitat...etc.

I.C.1 Magnetoquiralitat

La natura està plena d'exemples de molècules estereoisomèriques que es poden presentar en forma de diferents enantiòmers, però especialment en biologia, la quiralitat arriba a ser de vital importància, ja que la química de la vida utilitza en molts casos només un dels enantiòmers en els quals es poden trobar les partícules, i la presència de l'altre pot arribar a ser tòxica. Així, es parla de la *homoquiralitat de la vida*, i neix la qüestió de quin és l'origen d'aquesta realitat.⁶³

Per tal d'obtenir una molècula o substància quiral químicament, necessitem una influència quiral anterior, ja sigui a través de la quiralitat d'alguns dels reactius o catalitzadors o bé d'algun agent extern. Però aquests, al seu torn, han d'haver obtingut aquesta quiralitat de la mateixa manera; per tant, ens trobem amb la necessitat d'una presència no quiral però capaç d'inferir quiralitat per tal de poder trencar el cicle.

En un principi, el fet que la presència de camp magnètic en un sistema provoqués fenòmens anàlegs als que es poden observar en medis quirals va fer pensar que el camp magnètic podia tenir propietats de quiralitat, i va portar a la confusió a molts científics com ara Pasteur, que intentaren portar a terme reaccions enantioselectives pel fet de situar-les en el si d'un camp magnètic.

Posteriorment és Pierre Curie qui apunta que un camp magnètic col·lineal amb un camp elèctric genera quiralitat ja que les configuracions paral·leles i antiparal·leles dels camps estan interrelacionades per una inversió espacial (operació de paritat).

Un dels primers efectes d'anisotropia en la propagació d'ones electromagnètiques en medis materials va ser descobert per Faraday al 1846, quan va observar la rotació del pla de polarització d'un feix de llum al creuar un medi en el qual s'aplica un camp magnètic estàtic en direcció paral·lela a la de propagació del feix. Aquest efecte de rotació òptica magnètica va ser des del principi una font de confusió al comparar-lo amb la rotació òptica natural que trenta anys abans Arago i Biot havien observat que es produïa en certs cristalls i fluids. La similitud en els efectes que es produïen en ambdós casos va induir a molts científics a inferir propietats equivocades al camp magnètic.

Actualment, la llista d'efectes òptics observats és bastant més extensa. L'estudi de l'activitat òptica ens porta a distingir entre els diversos factors que ens proporcionen l'anisotropia necessària per tal que es produeixi, que poden ser de tipus espacial, quan ve produïda per medis quirals, o de tipus temporal, quan comptem amb la presència de camps magnètics. Els diferents tipus d'activitat òptica i les seves característiques són les següents:

ACTIVITAT ÒPTICA NATURAL:

Rotació del pla de polarització de la llum causada com a resposta òptica no local per part d'un medi amb falta total de simetria especular (medis quirals) al creuar-lo.

- És tracta d'un efecte circular diferencial, o sigui, que presenta una dependència amb la polarització de la llum.
- Per poder-lo observar necessitem les condicions adequades per tal que el camp electromagnètic pugui "veure" la matèria, de manera que les longituds d'ona de treball han de ser comparables amb les dimensions atòmiques $\lambda \sim a$, però sense perdre la possibilitat d'aplicar la teoria macroscòpica, per a la qual necessitem que $\lambda \gg a$ [17].
- El tipus de rotació produïda és proporcional a les propietats de simetria del medi (depèn de l'enantiòmer que compon el medi quiral) i també al vector d'ona del camp. El sentit de la rotació només depèn de l'enantiòmer.
- La condició necessària per tal que un medi sigui quiral és que no pot tenir un centre de simetria. Per tant, necessitem sistemes formats per enantiòmers però d'una sola espècie o si més no, continguts en quantitats diferents.

ACTIVITAT ÒPTICA MAGNÈTICA:

Rotació del pla de polarització de la llum causada per la presència de camps magnètics longitudinals en qualsevol tipus de medi, cosa que provoca un trencament en la simetria d'inversió temporal.

- Es tracta també d'un efecte diferencial circular, al dependre de la polarització de la llum.
- La rotació respecte el vector de propagació \mathbf{k} és proporcional al camp magnètic, i a les propietats del medi, i el sentit depèn en aquest cas a la direcció relativa entre el camp magnètic i el feix de llum.

DICROÏSME CIRCULAR

És l'anàleg al tipus d'anisotropia de l'activitat òptica natural però en fenòmens d'absorció i emissió. De la mateixa manera també parlem de dicroisme circular natural i dicroisme circular magnètic.

El fenomen d'*anisotropia magnetoquiral* que ens interessa comença a ser discutit a finals dels 70. A l'intentar descriure de forma general les propietats dels medis per a la propagació d'ones electromagnètiques en presència de camps magnètics, elèctrics i anisotropia especular, es comença a predir teòricament una nova anisotropia per a medis quirals en presència d'un camp magnètic. Es tracta d'un efecte sobre les

propietats òptiques moleculars basat en una subtil interrelació entre les propietats magnètiques i de quiralitat, i que contràriament a la activitat òptica, no depèn de la polarització de la llum. Així parlem d'anisotropia magnetoquiral com:

ANISOTROPIA MAGNETOQUIRAL:

Efecte creuat entre l'activitat òptica natural i la magnètica que es dona com a conseqüència del trencament simultani de la simetria espacial i la d'inversió temporal.

- No és un efecte circular diferencial ja que no depèn de la polarització de la llum.
- Resulta en la discriminació dels enantiòmers en sistemes quirals.
- Depèn de l'orientació relativa entre el camp magnètic estàtic aplicat i el feix de llum.

El descobriment de la magnetoquiralitat va donar un nou gir a la qüestió de la font de la homoquiralitat de la vida al presentar una combinació de magnituds no quirals per separat, el conjunt de les quals sí que posseeix vertadera quiralitat i és capaç d'induir enantioselecció. D'aquí ve la importància d'aquest fenomen que podria donar resposta a qüestions fonamentals.

La nomenclatura dels efectes d'anisotropia magnetoquiral s'estableixen a partir d'un article de Barron⁶⁴ de 1984 on es discuteix el fenomen de la magnetoquiralitat en el context unificat dels efectes generats per les parts magnètiques dels tensors complexos d'activitat òptica pertorbats fins a primer ordre. Així es parla de dicroisme magnetoquiral quan els efectes d'anisotropia magnetoquiral es donen en fenòmens d'absorció i emissió, i de birefringència magnetoquiral quan es troben en fenòmens de refracció.

Des de la seva predicció i degut a la petita magnitud del fenomen de la magnetoquiralitat, encara s'ha d'esperar un temps fins que la precisió dels instruments científics és capaç de permetre mesurar aquests efectes. Al 1997 Rikken i Raupach del Grenoble High Magnetic Field Laboratory donen un gir espectacular al tema al presentar les primeres observacions experimentals d'anisotropia magnetoquiral,⁶⁵ a l'observar un canvi en la intensitat d'emissió d'un material quiral per a transicions luminiscent en funció de l'orientació relativa entre la intensitat mesurada i el camp magnètic aplicat, de signe oposat per diferent enantiòmers. L'anàlisi quantitativa de l'efecte però, és complicada a causa de la complexitat de les molècules luminiscent estudiades. En els següents 2 anys, ells mateixos i altres científics mesuraran efectes d'anisotropia magnetoquiral en birefringència⁶⁶ (1998 Kleindienst i Wagnière del

Institute of Physical Chemistry, University of Zürich) i en absorció en el rang òptic⁶⁷ (1998- Rikken i Raupach), així com reaccions fotoquímiques enantioselectives mitjançant magnetoquiralitat⁶⁸ (1999- Rikken i Raupach)

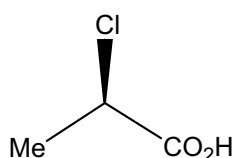
Per tant, per tal d'observar un efecte de magnetoquiralitat, necessitem realitzar mesures d'absorció o emissió d'energia en un sistema quiral en presència d'un camp magnètic aplicat paral·lel i antiparal·lel a la direcció de mesura. El resultat de les mesures no ha de dependre de l'estat de polarització de la llum i sí que ha de dependre de l'orientació relativa entre el camp magnètic i la direcció de mesura, o de l'enantiòmer que estiguem mesurant.

La particularitat de les propietats magnètiques de les molècules d'alt espín amb anisotropia d'Ising negativa, que es comporten com imants moleculars, fan pensar en la possibilitat d'observar fenòmens tan interessants com la magnetoquiralitat en aquests sistemes podria fer-se efectiva mitjançant la substitució de els lligands orgànics que envolten el nucli de Mn₁₂ amb un embolcall amb grups quirals. En aquest sentit, el grup del Laboratori de Nanotecnologia i Materials Orgànics de l'ICMAB-CSIC dirigit pel Prof. J.Veciana, ha aconseguit funcionalitzar molècules de Mn₁₂ amb diferents grups orgànics quirals.

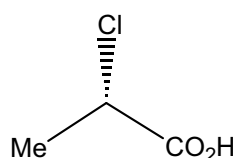
En aquest capítol parlaré de les propietats de tres complexos quirals diferents. Tots tres complexos s'han obtingut amb reaccions de substitució amb àcids forts, prenent com a precursor el Mn₁₂ pivaloat (complex **2**). Primerament tenim el Mn₁₂ que anomenem Mn₁₂ 2-cloro-propionat [Mn₁₂O₁₂(O₂CCHClCH₃)₁₆(H₂O)₄] (complex **5**) el qual s'ha aconseguit sintetitzar de forma separada en els seus dos enantiòmers, el (R)- i el (S)-.



Acid (R)-2-clor-propioníc



Acid (S)-2-clor-propioníc

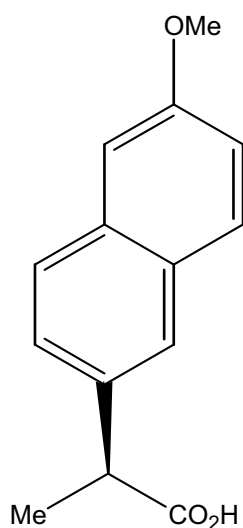


Esquema I.C.1 Fòrmula, nom i estructura dels àcids (R)-2-cloro-propioníc i (S)-2-cloro-propioníc que s'utilitzen en les reaccions de substitució dels lligands orgànics que prenen com a precursor el Mn₁₂ pivaloat (complex **2**) i donen lloc als enantiòmers (R) i (S) respectivament del Mn₁₂ 2-cloro-propionat (complex **5**).

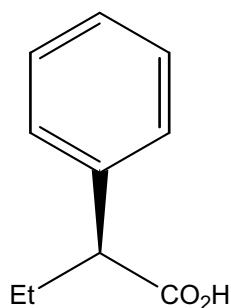
Per altra banda, també tenim l'enantiòmer (S)- del Mn_{12} que anomenarem Mn_{12} (S)-2-(6-metoxi-2-naftil) propionat $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCHCH_3C_{10}H_6OCH_3)_{16}(H_2O)_4]$ (complex 6) i de l'enantiòmer (S) del Mn_{12} que anomenarem Mn_{12} (S)-2-fenilbutanat $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCHEtC_6H_5)_{16}(H_2O)_4]$ (complex 7).



Acid (S)-2-(6-metoxi-2-naftil)propionàtic



Acid (S)-2-fenil-butíric



Esquema I.C.2 Fórmula, nom i estructura dels àcids (S)-2-(6-metoxi-2-naftil) propionàtic (esquema) i de l'àcid (S)-2-fenil-butíric (dreta) que s'utilitzen en les reaccions de substitució de lligands, que prenent com a precursor el Mn_{12} pivaloat (complex 2) donen lloc als enantiòmers (S) dels complexos Mn_{12} (S)-2-(6-metoxi-2-naftil) propionat (complex 6) i Mn_{12} (S)-2-fenilbutanat (complex 7)

La seva caracterització tant òptica com magnètica es troba publicada en els articles titulats "Synthesis and characterization of a new chiral nanomagnet" publicat per la revista *Polyhedron* en el seu volum 22 de l'any 2003, pàgina 2355, i en l'article titulat "Chiral, single-molecule nanomagnets: synthesis, magnetic characterization and natural and magnetic circular dichroism" publicat per la revista *Journal of Materials Chemistry* en el seu volum 14 de l'any 2004, pàgina 2455, que es troben annexats en els apartats I.C.4 i I.C.5 d'aquest capítol. Cal remarcar que degut al seu notable interès, aquest últim article va ser destacat com a article interessant de la setmana per mateixa la revista.

I.C.2 Caracterització de molècules de Mn₁₂ amb grups funcionals quirals

I.C.2.1 Caracterització del Mn₁₂ 2-cloro-propionat (complex 5)

a. Caracterització magnètica

La caracterització de les propietats magnètiques dels complexos quirals de Mn₁₂ 2-cloro-propionat (**5**) s'ha fet seguint el procediment habitual per les molècules de Mn₁₂. S'han orientat mostres policristal·lines dels dos enantiòmers per separat en una matriu d'araldite d'enduriment lent mantenint-les durant tota una nit en la presència d'un camp magnètic de 50 kOe a temperatura ambient. Seguidament s'han realitzat mesures de susceptibilitat ac en cada un dels enantiòmers a baixa temperatura en el rang de freqüències que va des de 3 Hz a 1000 Hz. Els resultats es mostren en les figures I.C.1 a i b.

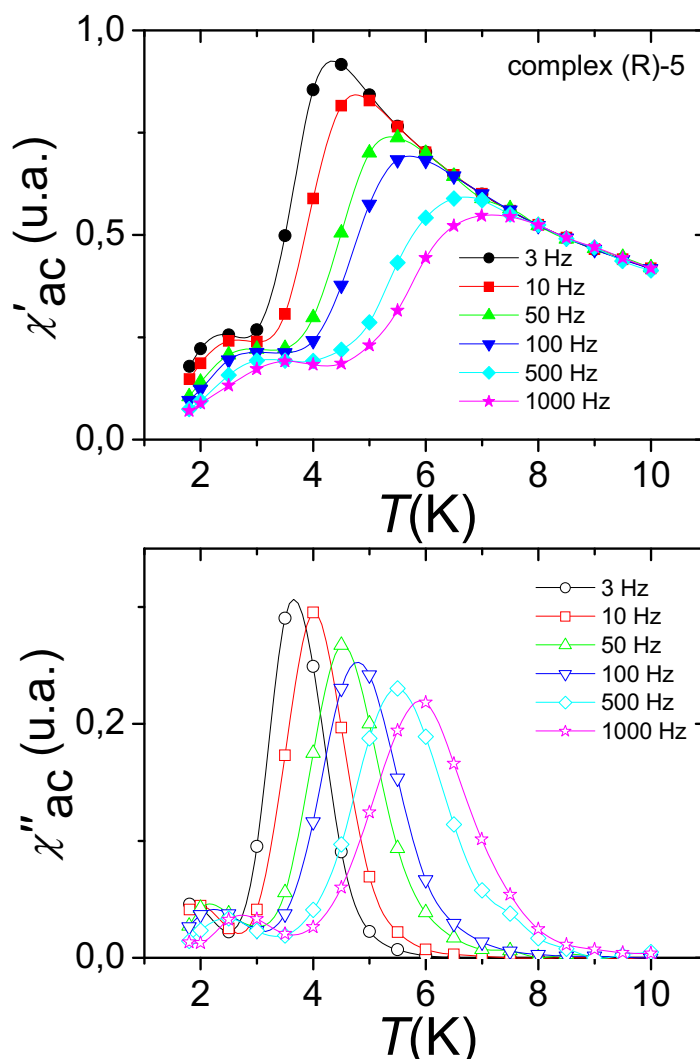


Figura I.C.1 (a)
Susceptibilitat ac del complex (R)-**5** mesurada amb un camp aplicat de 3.8 Oe oscil·lant a 6 freqüències diferents entre 3 Hz i 1000 Hz en un rang de temperatures entre 1.8 K i 10 K.

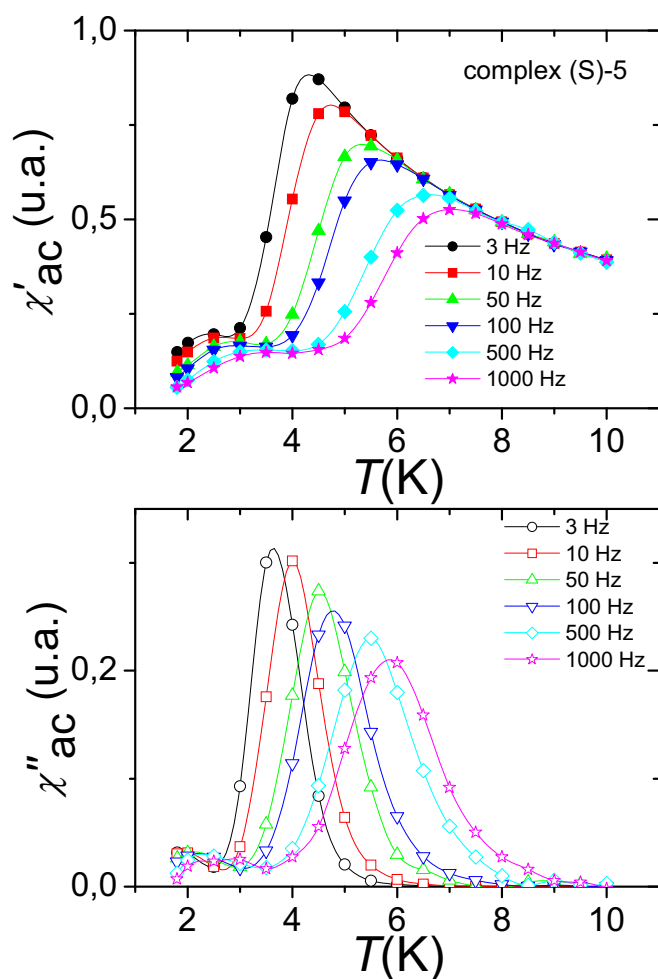


Figura I.C.1 (b)
Susceptibilitat ac del complex (S)-5 mesurada amb un camp aplicat de 3.8 Oe oscil·lant a 6 freqüències diferents entre 3 Hz i 1000 Hz en un rang de temperatures entre 1.8 K i 10 K.

Podem observar que en aquest Mn_{12} , la intensitat relativa del pic corresponent a l'isòmer amb relaxació més ràpida és baixa en ambdós enantiòmers, en els que la relaxació es veu dominada per l'efecte túnel amb la barrera efectiva a més alta temperatura, característica del Mn_{12} acetat (**1**). Per altre banda, sembla que les diferències entre ambdós enantiòmers són pràcticament imperceptibles, i corresponen simplement a la diferència entre les mostres experimentals.

Complex	T_B	τ_0	U_{ef}	Proporció isòmers
(R) – 5	Pic baixa temperatura	$(1.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-8}$ s	(29.6 ± 2.8) K	15 %
	Pic alta temperatura	$(7.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-8}$ s	(56.5 ± 0.9) K	85 %
(S) – 5	Pic baixa temperatura	$(4.0 \pm 1.0) \cdot 10^{-9}$ s	(34.3 ± 4.2) K	15 %
	Pic alta temperatura	$(7.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-8}$ s	(55.9 ± 1.3) K	85 %

Taula I.C.1 Paràmetres característics de la relaxació obtinguts pels ajustos de la llei d'Arrhenius als pics de la susceptibilitat ac fora de fase dels dos enantiòmers del Mn_{12} 2-cloro-propionat o complex (**5**) a en cada un dels pics.

Aquesta uniformitat de les propietats magnètiques en ambdós enantiòmers es confirma amb les mesures de la dependència de la magnetització amb el camp magnètic aplicat, tal com mostra la figura I.C.2. Els dos enantiòmers del complex **5**, el (R)-**5** i el (S)-**5**, presenten el mateix camp coercitiu i el mateix camp d'anisotropia, i la petita diferència en la magnetització romanent s'explica perfectament per la diferència experimental de la barrera efectiva de baixa temperatura de les dues mostres, la influència de la qual acostuma a diferir lleugerament en funció de cada síntesi, tal com es discuteix en l'apartat I.A.

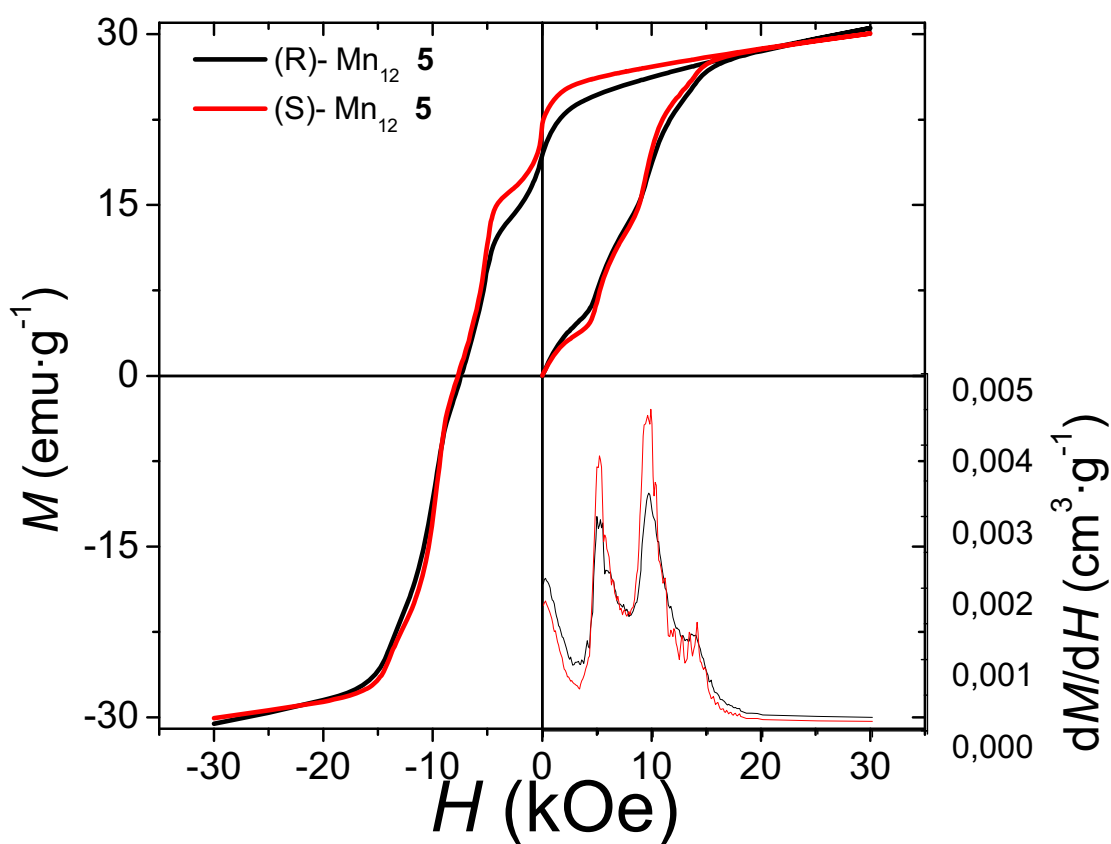


Figura I.C.2 Cicle d'histèresi de la magnetització pels dos enantiòmers del complex de Mn_{12} 2-cloro-propionat (**5**), mesurat a una temperatura de 1.8 K. La línia negra correspon a l'enantiòmer (R)-**5**, mentre que la línia vermella correspon a l'enantiòmer (S)-**5**. L'inserit amb referència a l'eix de l'esquerra mostra la derivada de la corba de primera imantació per cada una de les mostres.

b. Caracterització òptica

L'activitat òptica dels complexos quirals (R)-**5** i el (S)-**5**, està confirmada per les mesures de dicroisme circular natural de mostres en dissolució en diclorometà que es mostren en la figura I.C.3. En l'espectre podem distingir entre tres contribucions diferents: trobem dos efectes Cotton dèbils en les regions de 260 nm i 520 nm respectivament, i un de més intens en direcció oposada al voltant de 345 nm.

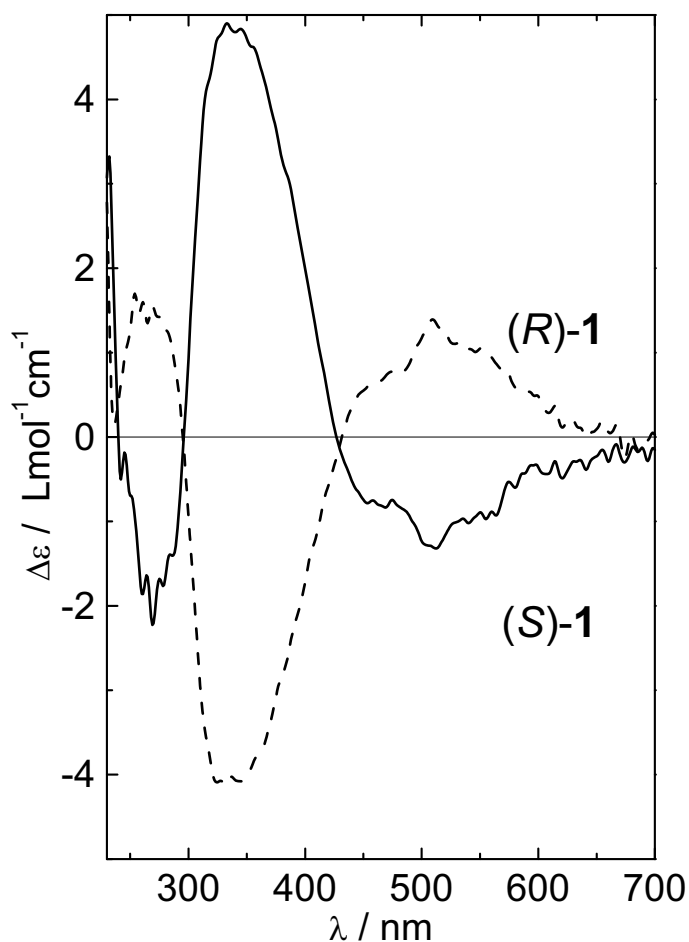


Figura I.C.3. Mesura del dicroisme circular natural pels dos enantiòmers del complex **5** de Mn₁₂ 2-cloro-propionat dissolts en diclorometà a temperatura ambient.

Aquests pics en el NCD degut a l'efecte Cotton, que d'altre banda són absents en altres complexos no quirals basats en el Mn₁₂, han d'estar associats a transicions elèctriques en el nucli de Mn₁₂, i per tant es confirma que la propietat de quiralitat s'ha transferit del lligand al nucli metàl·lic.

I.C.2.2 Caracterització de l'enantiòmer (S) del Mn₁₂ (S)-2-(6-metoxi-2-naftil)propionat (complex 6)

a. Caracterització magnètica

Per aquest complex de Mn₁₂ només disposem de l'enantiòmer (S)-6, el qual hem caracteritzat seguint el mateix procediment que per les mostres anteriors. En la figura I.C.4 podem observar les mesures de la susceptibilitat ac d'aquest compost en el rang de baixes temperatures per diferents freqüències. En aquest cas, la intensitat relativa del pic de baixa temperatura és molt elevada, de manera que la relaxació de la magnetització s'accelera bastant en relació als altres compostos.

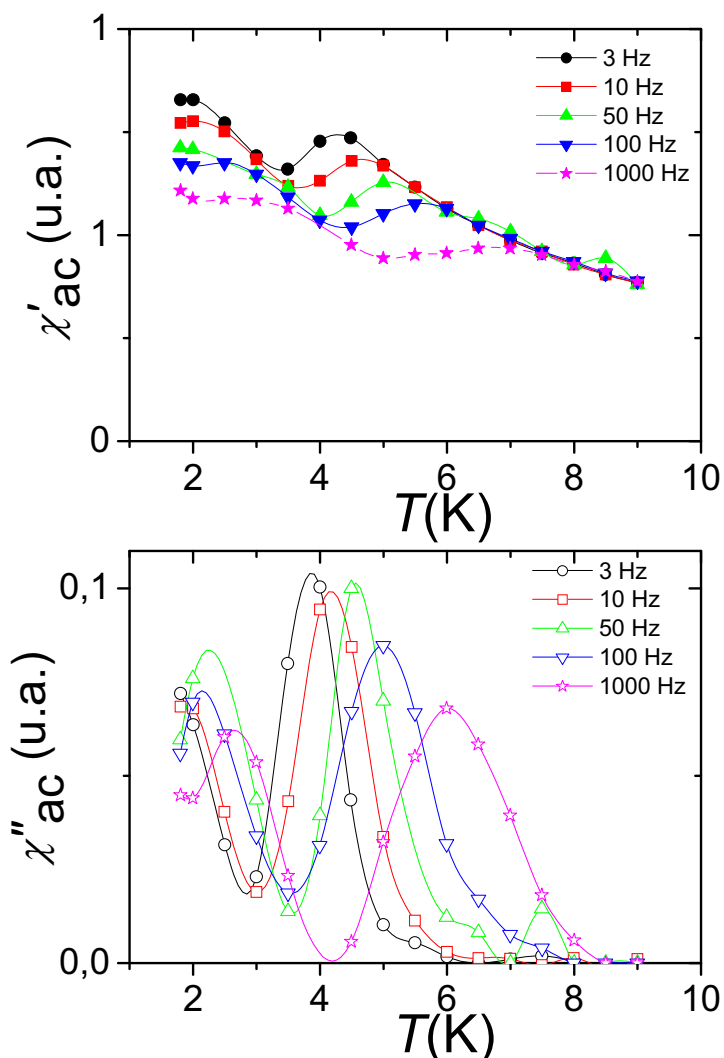


Figura I.C.4. Susceptibilitat ac del complex (S)-6 mesurada amb un camp aplicat de 3.8 Oe oscil·lant a 5 freqüències diferents entre 3 Hz i 1000 Hz en un rang de temperatures entre 1.8 K i 10 K.

Ajustant la llei d'Arrhenius als pics de la component fora de fase obtenim els valors mostrats en la taula I.C.2 pels paràmetres característics de la relaxació. Les variacions entre els mateixos enantiòmers dels complexos 5 i 6 no semblen

significatives i responen simplement a la diversitat casuística que es pot trobar en la mesura de cada mostra diferent.

(S) – 6	τ_0	U_{ef}	Proporció isòmers
Pic baixa temperatura	$(1.1 \pm 0.6) \cdot 10^{-8}$ s	(30 ± 3) K	62 %
Pic alta temperatura	$(4 \pm 2) \cdot 10^{-8}$ s	(61 ± 3) K	38 %

Taula I.C.2 Paràmetres característics de la relaxació obtinguts pels ajustos de la llei d'Arrhenius als pics de la susceptibilitat ac fora de fase de l'enantiòmer (S) del complex **6** a en cada un dels pics.

b. Caracterització òptica

L'activitat òptica natural és notable també per aquest complex però amb diferent estructura que pel cas anterior; en aquest cas podem observar només dos senyals d'efecte Cotton en direccions oposades per 400 nm i per 500 nm.

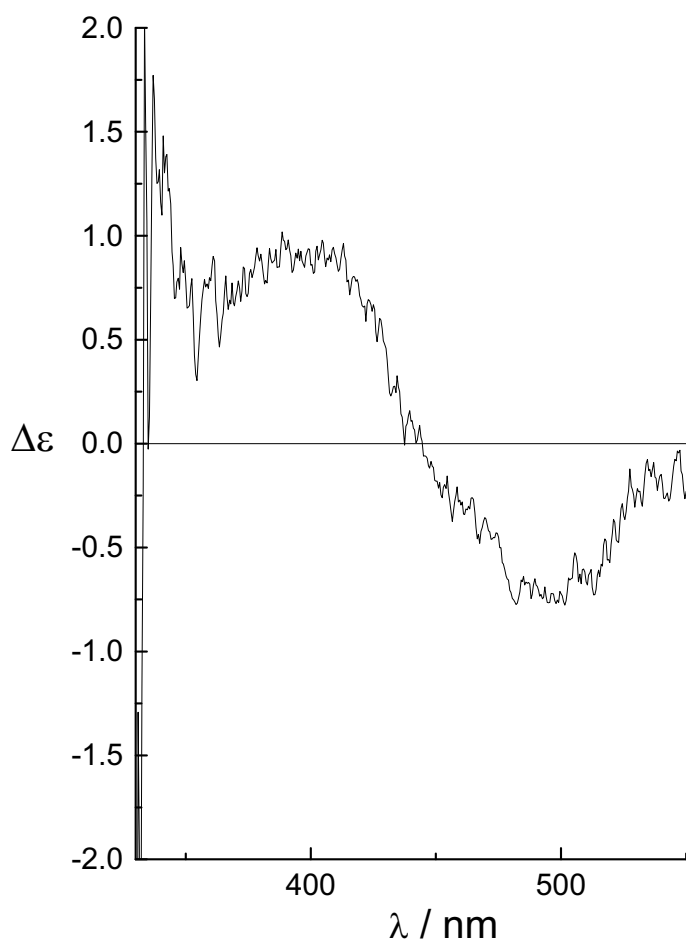


Figura I.C.5. Mesura del dicroisme circular natural per l'enantiòmer (S)- del complex **6** derivat del Mn12 dissolt en diclorometà a temperatura ambient.

I.C.2.3 Caracterització de l'enantiòmer (S) del Mn₁₂ (S)-2-fenilbutanat (complex 7)

a. Caracterització magnètica

En aquest últim derivat quiral del Mn₁₂, les propietats magnètiques es veuen notablement afectades per l'embolcall orgànic, tal com es pot comprovar en les mesures de susceptibilitat ac fora de fase. El pic en el rang de 4 K a 6 K és pràcticament imperceptible en la component en fase, i de molt baixa intensitat en la component fora de fase. Per temperatures decreixents per sota d'aquest pic, tot i observar clarament una dependència amb la freqüència en ambdues components, no es possible distingir cap pic, almenys per sobre de la temperatura mínima de mesura de 1.8 K. Això ens indica bàsicament un domini total del mecanisme de relaxació ràpida per aquesta mostra, que pràcticament fa desaparèixer la histèresi i els senyals de relaxació lenta de la magnetització per sobre de 2 K, impedit el càlcul de la barrera efectiva dels dos isòmers.

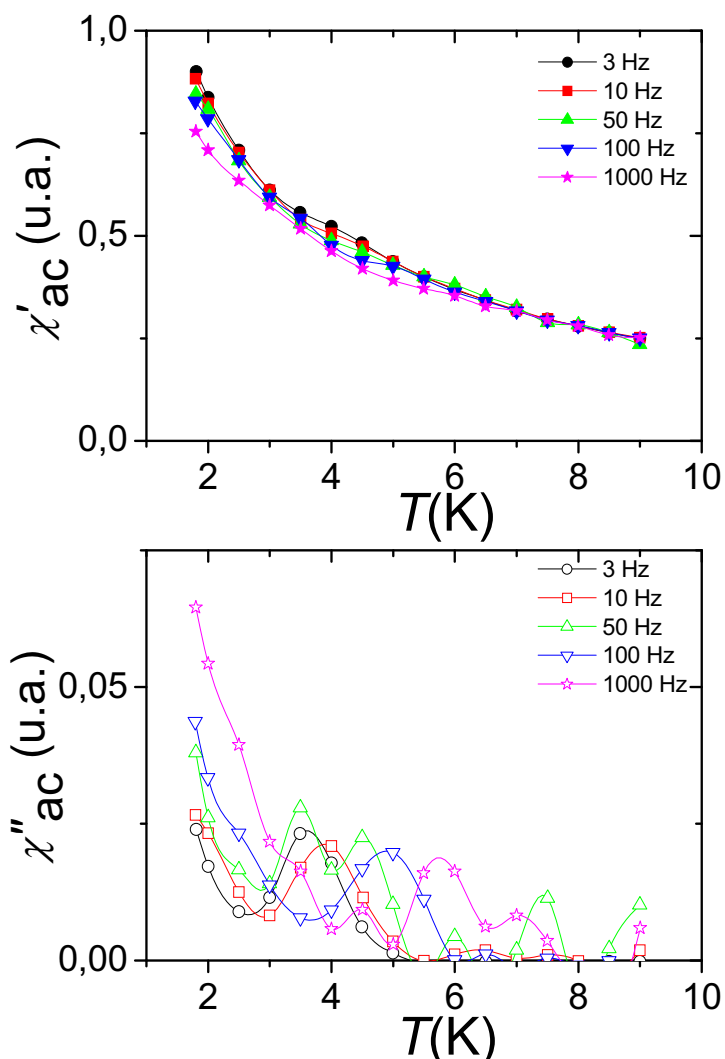


Figura I.C.6. Susceptibilitat ac del complex (S)-7 mesurada amb un camp magnètic aplicat de 3.8 Oe oscil·lant a 5 freqüències diferents entre 3 Hz i 1000 Hz, en un rang de temperatures entre 1.8 K i 10 K.

b. Caracterització òptica

L'espectre de dicroisme circular natural per l'enantiòmer (S)-7 confirma també la seva activitat òptica natural. Si comparem l'estructura d'aquest espectre amb el del complex anterior (S)-6, podem comprovar que pràcticament es tracta de la seva imatge especular amb un lleuger desplaçament d'uns 30 nm cap a longituds d'ona més baixes. Així podem distingir dos senyals d'efecte Cotton de sentit invers, un al voltant de 375 nm i l'altre cap als 470nm. Per facilitar la comparació la figura IC7 mostra els dos espectres citats aquí.

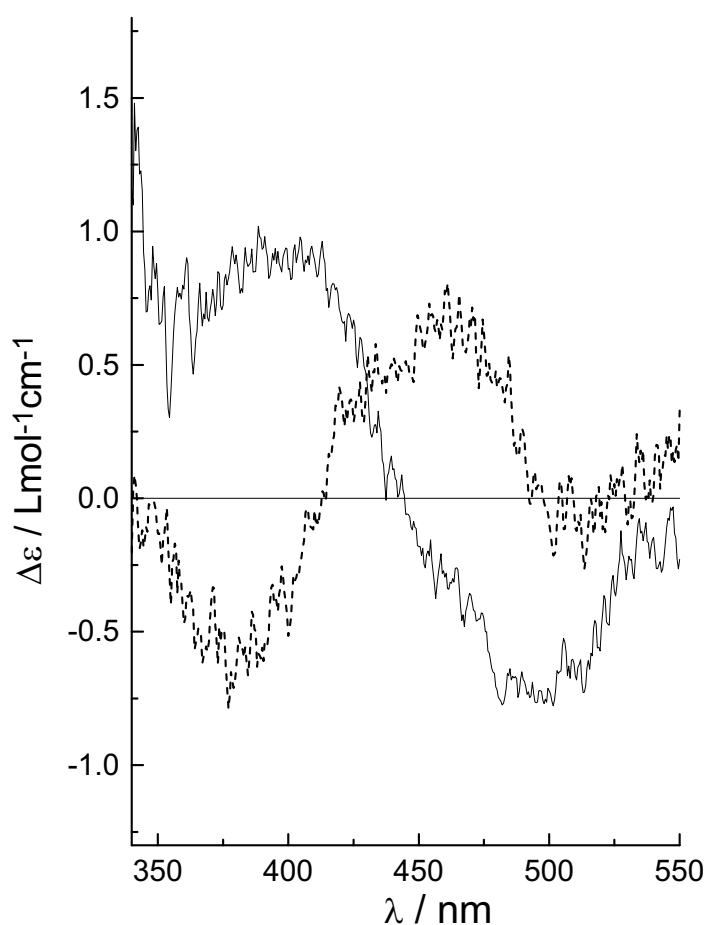


Figura I.C.7 Mesura del dicroisme circular natural per dissolucions en diclorometà de l'enantiòmer (S)- del complex 6, (línea continua) i l'enantiòmer (S)- del complex 7, derivats del Mn12 a temperatura ambient.

Podem concloure doncs que el lligand que dóna una intensitat més elevada d'anisotropia quiral al sistema és el que forma el complex 5, cosa que juntament amb la seva destacable barrera efectiva d'energia a altes temperatures que mostra, fa pensar que ha de ser el complex més adequat per estudiar-hi propietats de magnetoquiralitat.

I.C.3 Mesures de magnetoquiralitat en molècules de Mn₁₂ amb grups funcionals quirals

Per tal d'estudiar els possibles efectes d'anisotropia magnetoquiral en aquests sistemes, ens cal, per un cantó, preparar mostres transparents en el rang òptic on hem comprovat que presenta dicroisme natural, i per altra, tenir un sistema experimental preparat per poder treballar amb camps magnètics i a baixes temperatures, ja que és en aquest rang on els complexos de Mn₁₂ mostren unes propietats magnètiques més interessants. En el laboratori de Dicroisme Circular Magnètic del Departament de Química de la Universitat de Canterbury de Nova Zelanda, el Prof. B.E. Williamson disposa d'un equip experimental amb unes característiques úniques i molt adequades pels nostres propòsits. Per tal de realitzar les mesures de dicroisme circular magnètic a molt baixes temperatures, disposen d'un criòstat d'He líquid capaç d'assolir temperatures fins a 1.7 K, que presenta dues obertures laterals transparents amb finestres de silici per on pot travessar la llum i passar a través de la mostra. Aquest criòstat, està equipat amb unes bobines superconductores que poden aplicar camps magnètics de fins 50 kOe en direcció paral·lela a l'eix per on passa la llum.

Tal com hem comentat anteriorment, s'ha escollit el complex **5** de Mn₁₂ per tal de portar a terme un estudi de les possibilitats que presenten aquests complexos de mostrar efectes de magnetoquiralitat, degut a les seves propietats magnètiques i al fet que disposem dels dos enantiòmers del complex. Per tant, vam realitzar mesures d'absorció de llum en el rang del visible, en dues mostres dels complexos en dissolució per tal d'obtenir mostres transparents, amb presència d'un camp magnètic aplicat paral·lel i antiparal·lel a la direcció de propagació de la llum. En aquesta configuració, l'anisotropia magnetoquiral hauria d'originar diferències en la senyal en funció de l'enantiòmer mesurat o, per un sol enantiòmer, en funció de la direcció del camp magnètic aplicat. Malauradament, la poca intensitat de la senyal obtinguda d'absorció de llum per part de la mostra, degut segurament a la baixa concentració de material magnètic d'aquesta, no ens ha permès distingir diferències significatives que no puguin ser degudes al soroll en cap dels casos pels quals podríem esperar detectar algun tipus de senyal magnetoquiral, que ja de per si aquest ha de ser de molt baixa intensitat tractant-se d'un efecte de segon ordre.

I.C.4 Article:
Synthesis and characterization of a new chiral nanomagnet

Polyhedron 22 (2003) 2355



PERGAMON

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Polyhedron 22 (2003) 2355–2358



POLYHEDRON

www.elsevier.com/locate/poly

Synthesis and characterization of a new chiral nanomagnet

Neus Domingo ^{a,*}, Philippe Gerbier ^b, Jordi Gómez ^b, Daniel Ruiz-Molina ^b,
David B. Amabilino ^b, Javier Tejada ^a, Jaume Veciana ^b

^a *Facultat de Física, Universitat de Barcelona, Avinguda Diagonal 647, 08028 Barcelona, Catalonia, Spain*

^b *Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus Universitari, 08193 Bellaterra, Catalonia, Spain*

Received 8 October 2002; accepted 7 March 2003

Abstract

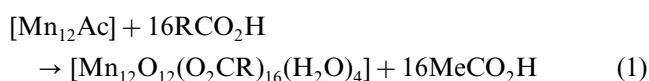
The dodecanuclear complexes formed between manganese ions and carboxylate anionic ligands are the single molecule magnets (SMMs) with greatest synthetic accessibility and richness of magnetic properties. In this work, we describe a recently synthesized chiral SMM which presents both spontaneous magnetization and optical activity. This objective has been targeted because of the possibility of observing new phenomena related with the synergy between structural chirality, optical activity, and magnetic ordering.

© 2003 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Single molecule magnet; Susceptibility; Chirality; Manganese; Magnetic clusters

1. Introduction

In 1993 it was discovered for the first time that the acetate-coated dodecamanganese cluster $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ($[\text{Mn}_{12}\text{Ac}]$) functions as a nanoscale molecular magnet and for this reason the term of single molecule magnet (SMM) was coined. Since then, a few more families of complexes that function as SMMs have been obtained. There are basically two different synthetic procedures available for making new $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ complexes: the original method used by Lis [1] to synthesize the acetate Mn_{12} complex and a second synthetic approach, based on ligand-substitution reactions, which are driven by the greater acidity of the added carboxylic acids RCO_2H and/or the removal by distillation of an azeotrope of acetic acid and toluene (see Eq. (1)).



* Corresponding author.

E-mail address: neus@ubxlab.com (N. Domingo).

The advantage of this second method is that reaction yields are generally larger than those obtained in the first approach. More recently, a new functionalization of Mn_{12} SMM with ligands other than carboxylate or site-specific modifications to yield mixed carboxylate $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_8 \cdot (\text{O}_2\text{CR}')_8(\text{H}_2\text{O})_4]$ complexes have been achieved [2,3]. The interest for the development of these new synthetic methodologies lies in the variety of reactivity studies and applications that can be achieved with an intrinsic SMM behavior.

Optically active molecular magnetic materials are interesting from various perspectives, but not least from the viewpoint of combining optical and magnetic effects [4,5]. During the last few years, increasing interest about new phenomena of magnetochirality has appeared, particularly after its first experimental observation by Rikken and Raupach [6] in 1997, and due to its possible contributions to the answer of the origin of homochirality of life [7–10]. In this context, we report here the magnetic characterization and natural circular dichroism (CD) properties of enantiomeric SMMs of the $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OOCR})_{16}]\text{S}_x$ (S = solvent) family [11]. The synthesis of the (R)-, (S)-, and (RS)-chloropropionate

Mn_{12} clusters was achieved, and the optical activity of the chiral compounds was confirmed by CD spectroscopy.

2. Experimental

2.1. Synthesis of chiral SMM

The synthesis of the clusters (*R*)- and (*S*)- $[Mn_{12}O_{12}-(O_2CCHClMe)_{16}(H_2O)_4] \cdot CHClMeCO_2H$ ((*R*)- and (*S*)-**1**) described here was achieved using a modification of the synthetic route shown in Eq. (1) using the pivaloate leaving anion strategy reported recently [12]. The synthesis will be detailed elsewhere [13].

2.2. Physical measurements

Magnetic characterization was performed in a commercial Quantum Design MPMS2 SQUID (rf) magnetometer equipped with a 5 T magnet and placed in a cryostat with a working temperature ranging from 1.8 to 300 K. Microcrystals were first oriented and restrained in Eicosan to prevent torquing. Alignment in Eicosan was performed while keeping the samples in a 5 T field at a temperature above the melting point (312 K) of Eicosane for 15 min and then decreasing the temperature gradually to constrain the sample.

3. Results and discussion

The optical activity of the chiral compounds (*R*)- and (*S*)- $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCHClMe)_{16}(H_2O)_4] \cdot CHClMeCO_2H$ ((*R*)- and (*S*)-**1**) in solution was confirmed by natural

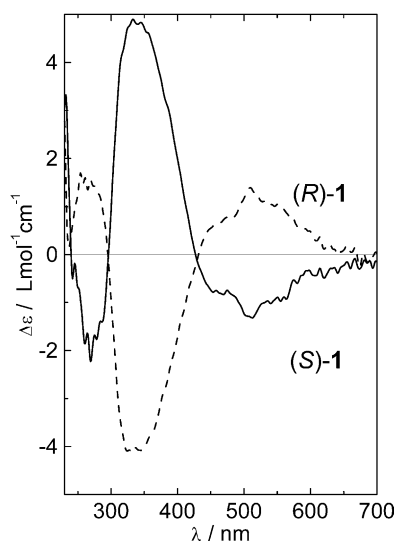


Fig. 1. The CD spectrum of the chiral manganese clusters in dichloromethane at room temperature.

circular dichroism (NCD) spectra shown in Fig. 1. Three different contributions can be distinguished: a weak Cotton effect in the region of 520 nm and a more intense one at 345 nm of opposite sign, and a further weak signal at 260 nm. On the other hand, UV–Vis absorption spectrum is characterized by a featureless rise in the extinction coefficient from approximately 800–200 nm, with a plateau between 260 and 240 nm, as in the acetate cluster [14]. Thus, the optical activity arising from the manganese ions in the visible region has a high *g*-value, a prerequisite for the observation of magnetochiral effects.

For magnetic characterization in the solid state, polycrystalline samples were oriented in an Eicosan matrix. a.c. magnetic susceptibility was measured in the temperature range from 1.8 to 10 K and at six different frequencies between 3 and 1000 Hz. The in-phase component of the a.c. susceptibility shows two different frequency-dependent peaks, one in the low-temperature region of 2.5–4 K and another in the high-temperature region of 4–7 K, followed by a Curie decrease as temperature is raised (Fig. 2). The out-of-phase component is shown in Fig. 3. It also exhibits two frequency-dependent peaks, the one in the low-temperature region being almost one order of magnitude lower than the one in the high-temperature region. This result has already been observed for other Mn_{12} complexes [15–17] and indicates the presence of two different relaxation mechanisms in the compounds governed by two different effective energy barriers and characteristic relaxation times.

Magnetization relaxation times (τ) are obtained from the relationship $\omega\tau = 1$ at the maxima of the χ''_M vs. temperature curves, the position of which is defined to be the blocking temperature. Least-square fit of data pairs (ω , T_B) for the two peaks obtained for the χ''_M data to the Arrhenius law (Eq. (1))

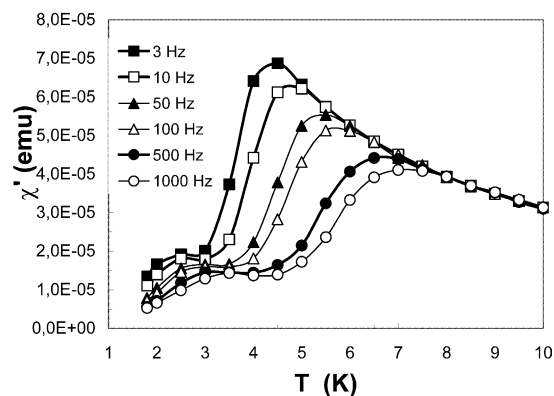


Fig. 2. In-phase component of the a.c. magnetic susceptibility for (*R*)-**1** isomer as a function of the temperature at six different frequencies, measured with applied magnetic fields of $H_{a.c.} = 3.5$ Oe and $H_{d.c.} = 0$ Oe.

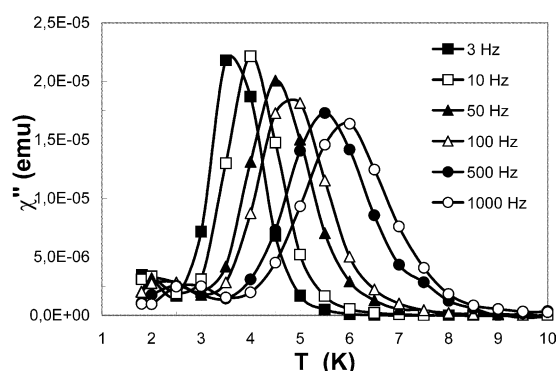


Fig. 3. Out-of-phase component of the a.c. magnetic susceptibility for (*R*)-1 isomer as a function of the temperature at six different frequencies, measured with applied magnetic fields of $H_{a.c.} = 3.5$ Oe and $H_{d.c.} = 0$ Oe.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(\frac{-U_{\text{eff}}}{kT_B}\right)$$

where U_{eff} is the effective anisotropy energy barrier, k the Boltzmann constant, and T the temperature, leads to values for the energy barrier of 21.7 and 50.7 K, for the low-temperature peak and the high-temperature peak, respectively, with an attempt frequency of τ_0 of 10^{-6} s for the former and 3×10^{-7} s for the latter. The contribution of each mechanism to the overall signal can be obtained from the adjustment of Curie tail of the in-phase component for high temperatures. It is found that almost a 15% of the molecules follow the fast relaxation mechanism governed by the low energy barrier, while the other 85% behave under the highest energy barrier, more typical for these Mn_{12} clusters.

Field dependence of magnetization at 1.8 K is shown in Fig. 4(b). Typical step hysteresis behavior is observed at regular applied fields of $H = nH_r$, where H_r is the

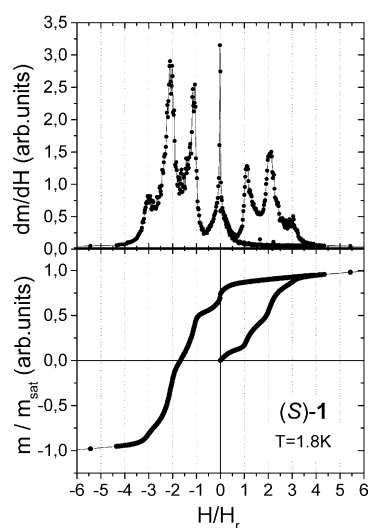


Fig. 4. Field dependence of magnetization (b) and its derivative (a) for oriented microcrystalline sample of the (*S*)-1 enantiomer in Eicosan matrix, measured at 1.8 K.

resonant field for Mn_{12} clusters taken as 0.46 T. These steps, clearly seen as peaks in the field derivative of the signal shown in Fig. 4(a), correspond to an increase of relaxation of magnetization due to resonant field tunneling of magnetic moment through the anisotropy energy barrier, between two levels with the same energy, one on each side of the barrier. The steps in this case are not very sharp and well defined as it is the case for monocrystalline samples because of a certain lack of orientation of some microcrystals. The big decay of the signal for zero applied field corresponds to the influence of the fast relaxation particles that still behave superparamagnetic at the lowest working temperature of 1.8 K. No difference is observed between the two enantiomers.

4. Conclusions

We have prepared and characterized enantiomeric SMMs which present magnetic ordering and tunneling behavior typical of these dodecamanganese clusters. From the a.c. magnetic susceptibility measurements we have determined the presence of two relaxation barriers in a proportion of 15:85 for the fast and slow, respectively, indicative of the presence of two different clusters in the microcrystalline solid. The presence of significant optical activity in the visible part of the electromagnetic spectrum with a relatively high g -value bodes well for the observation of magnetochiral dichroism in these SMMs.

Acknowledgements

This work was supported by grants from the Programa Nacional de Materiales of the DGI (Spain), under project MAGMOL (MAT2000-1388-C03-01), and the 3MD Network of the TMR program of E.U. (contract ERBFMRX CT980181). N.D. also acknowledges a grant from the Ministry of Education and Science, Spain.

References

- [1] T. Lis, Acta Cryst. B 36 (1980) 2042.
- [2] C. Boskovic, M. Pink, J.C. Huffman, D.N. Hendrickson, G. Christou, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 9914.
- [3] P. Artus, C. Boskovic, J. Yoo, W.E. Streib, L.-C. Brunel, D.N. Hendrickson, G. Christou, Inorg. Chem. 40 (2001) 4199.
- [4] (a) S. Decurtins, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A 357 (1999) 3025;
(b) K. Nakayama, T. Ishida, R. Takayama, D. Hashizume, M. Yasui, F. Iwasaki, T. Nogami, Chem. Lett. (1998) 497;
(c) H. Kumagai, K. Inoue, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 38 (1999) 1601;
(d) R. Andrés, M. Brissard, M. Gruselle, C. Train, J. Vaissier-

- mann, B. Malézieux, J.-P. Jamet, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* 40 (2000) 4633;
- (e) E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García, J.M. Martínez-Agudo, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 113;
- (f) A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3907;
- (g) M. Minguet, D. Luneau, E. Lhotel, V. Villar, C. Paulsen, D.B. Amabilino, J. Veciana, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 41 (2002) 586;
- (h) M. Minguet, D.B. Amabilino, K. Wurst, J. Veciana, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (2001) 670.
- [5] L.D. Barron, A.D. Buckingham, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 781.
- [6] G.L.J.A. Rikken, E. Raupach, *Nature* 390 (1997) 493.
- [7] L.D. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5539.
- [8] L.D. Barron, *Science* 266 (1994) 1491.
- [9] B.L. Feringa, R.A. Delden, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 38 (1999) 3418.
- [10] G.L.J.A. Rikken, E. Raupach, *Nature* 405 (2000) 932.
- [11] G. Christou, D. Gatteschi, D.N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.* 25 (2000) 26.
- [12] P. Gerbier, D. Ruiz-Molina, N. Domingo, D.B. Amabilino, J. Vidal-Gancedo, J. Tejada, D.N. Hendrickson, J. Veciana, *Monatsh. Fur Chemie*, 134 (2003) 265.
- [13] P. Gerbier, N. Domingo, J. Gómez, D.B. Amabilino, D. Ruiz-Molina, J. Tejada, B.E. Williamson, J. Veciana, *Chem. Commun.*, in preparation.
- [14] M.R. Cheeseman, V.S. Oganessian, R. Sessoli, D. Gatteschi, A.J. Thomson, *Chem. Commun.* (1997) 1677.
- [15] S.M.J. Aubin, Z. Sun, H.J. Eppley, E.M. Rumberger, I.A. Guzei, K. Folting, P.K. Grantzel, A.L. Rheingold, G. Christou, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 2127.
- [16] C. Boskovic, M. Pink, J.C. Huffman, D. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 9914.
- [17] K. Takeda et al., *Phys. Rev. B* 65 (2002) 094424.

I.C.5 Article:

Chiral, single-molecule nanomagnets: synthesis, magnetic characterization and natural and magnetic circular dichroism

Journal of Materials Chemistry 14 (2004) 2455

Chiral, single-molecule nanomagnets: synthesis, magnetic characterization and natural and magnetic circular dichroism

Philippe Gerbier,^a Neus Domingo,^b Jordi Gómez-Segura,^a Daniel Ruiz-Molina,^a David B. Amabilino,^b Javier Tejada,^{*b} Bryce E. Williamson^{*c} and Jaume Veciana^{*a}

^aInstitut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus Universitari, 08193 Bellaterra, Catalonia, Spain. E-mail: veciana@icmab.es; Fax: 34 93 5805729; Tel: 34 93 580 1853

^bFacultat de Física, Universitat de Barcelona, Avinguda Diagonal 647, 08028 Barcelona, Catalonia, Spain. E-mail: jtejada@ubxlab.com; Fax: 34 93 490 6682; Tel: 34 93 402 1158

^cDepartment of Chemistry, University of Canterbury, Christchurch, New Zealand. E-mail: bryce.williamson@canterbury.ac.nz; Fax: 64 3 364 2110; Tel: 64 3 364 2439

Received 1st March 2004, Accepted 4th June 2004

First published as an Advance Article on the web 5th July 2004

The first three chiral dodecamanganese clusters that behave as single-molecule magnets are reported. All reveal natural optical activity, which is stronger for the 2-chloropropionate derivative than for either the (*S*)-6-methoxy- α -methyl-2-naphthaleneacetate or the (*S*)-2-phenylbutyric acetate compounds. For the cluster with 2-chloropropionate moieties at its periphery, the magnetic circular dichroism was investigated and found to display large optical hysteresis, which depends on the direction in which the magnetic field direction is swept.

Introduction

The use of synthetic methodologies and self-assembly – the so-called bottom-up approach¹ – offers a potential alternative or complementary approach to lithographic techniques for the creation of monodisperse, nanoscale magnetic materials of a precise size,² as well as facilitating the incorporation of other functional characteristics, such as chirality.³ Several macroscopic chiral magnets have been prepared,⁴ but the introduction of magnetic order and natural optical activity at a *molecular* level is a novel and highly relevant objective in the context of recent revelations concerning the observation of magneto-chiral effects.⁵

All families of single-molecule magnets (SMMs) synthesised to date show low blocking temperatures (T_B) above which they behave as superparamagnets.⁶ Among the highest T_B values (*ca.* 4 K) so far reported are those of the Mn_{12} family.⁷ These possess a $[Mn_{12}(\mu_3-O)_{12}]$ core comprising a central $[Mn^{IV}_4O_4]^{8+}$ cubane held within a non-planar ring of eight Mn^{III} ions by eight μ_3-O ions. Peripheral ligation is provided by 16 carboxylate groups and three or four H_2O ligands.⁸ Since their discovery, interest in preparing new SMMs with larger dimensionalities, higher-spin ground states and multifunctional properties has grown considerably. In this context, optically active molecular magnetic materials are interesting from various perspectives, not least from the viewpoint of combining optical and magnetic effects.⁵

In this paper we report the synthesis of the (*R*)-, (*S*)- and (*RS*)-isomers of Mn_{12} SMM **1**, and the (*S*)-enantiomers of **2** and **3** (Scheme 1), along with their magnetic characterization and the natural and magnetic circular dichroic properties of **1**. We show that the molecules exhibit natural optical activity. The magnetic circular dichroism (MCD) of **1** reveals significant optical hysteresis whose cause is the remnant magnetization of molecules isolated from each other in a glassy matrix.

Results

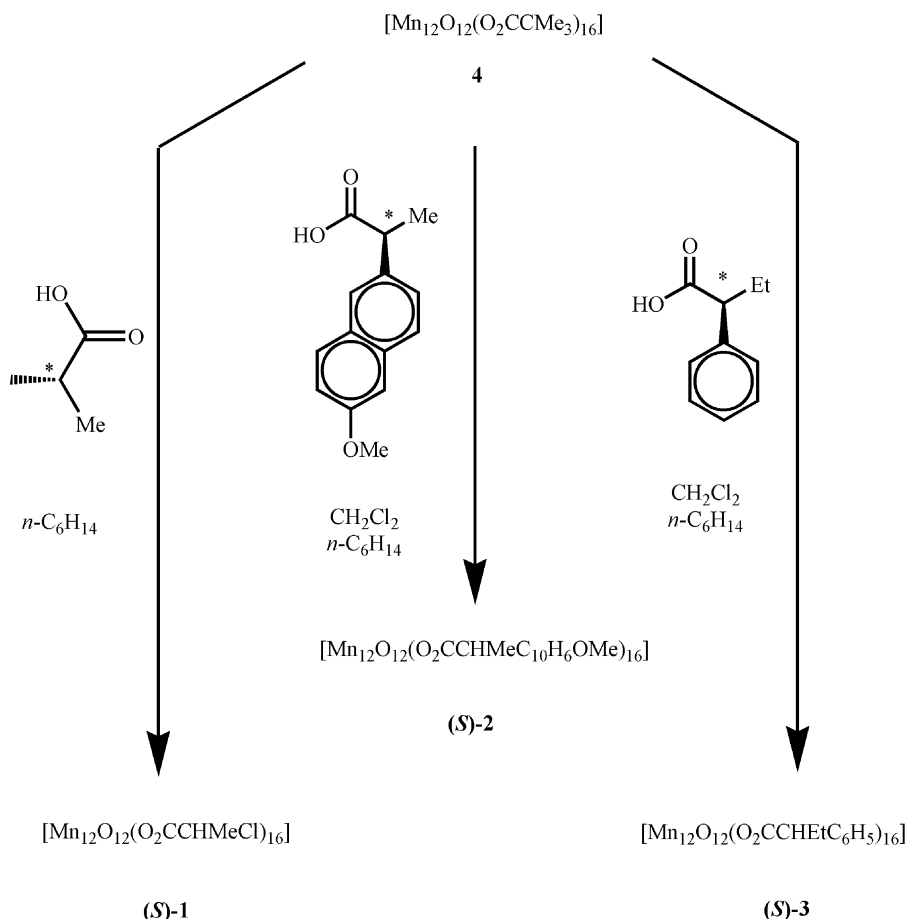
Synthesis

There are two synthetic approaches to making $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$ complexes. The first, involving the comproportionation between a Mn^{II} source and Mn^{III} from MnO_4^- in the presence of the desired carboxylic acid ($RCOOH$), was the original method used by Lis⁹ to synthesise the well-known Mn_{12} -acetate complex. The other, which has been used to prepare a wide variety of derivatives, is based on a ligand substitution reaction from the Mn_{12} -carboxylate complex.¹⁰ Recently, we described a modification of the latter method, using $[Mn_{12}O_{12}(O_2C^tBu)_{16}(H_2O)_4]$ (**4**) as a starting material, that favours acidic ligand replacement.¹¹ This method allowed us to obtain some very chemically and thermally sensitive Mn_{12} complexes, whose preparation had remained elusive by direct replacement of the acetate groups of Mn_{12} -acetate.

As shown in Scheme 1, the complexes were prepared by treating **4** with an excess of the chiral acids. Complex **1** was prepared in (*R*)-, (*S*)- and (*RS*)-forms (the latter of which exists as several diastereomers). These three complexes were purified individually by solvent evaporation as small black crystals, whereas complexes (*S*)-**2** and (*S*)-**3** were collected as black microcrystals from a non-solvent, slow-diffusion process. Unfortunately, despite numerous attempts, single crystals suitable for X-ray studies could not be obtained. The complexes were identified unambiguously by MALDI-TOF mass spectrometry,¹² IR spectroscopy, elemental analysis and magnetometry.

Magnetochemical characterization

AC magnetic susceptibility measurements performed on solid-state samples of (*S*)-**2**, (*S*)-**3** and the (*R*)- and (*S*)-enantiomers of **1** in the temperature range 1.8–10 K and at frequencies between 1 and 1×10^3 Hz reveal characteristic SMM



Scheme 1

behaviour.^{7a,13,14} Both the in-phase and out-of-phase components of the ac magnetic susceptibilities (Figs. 1 and 2) show two frequency-dependent maxima, one in the 2–4 K region (low-temperature blocking) and the other in the 4–8 K region (high-temperature blocking).

The appearance of these two maxima is consistent with the existence of two inequivalent molecular species with different effective energy barriers and hence different magnetization relaxation rates.¹⁵ The proportion of each species can be obtained by fitting high-temperature tails of the in-phase data to the Curie–Weiss law. For complex (S)-1 the species with the higher barrier (higher blocking temperature) is prevalent

(Fig. 1, the *R*-enantiomer gives the same behaviour), constituting about 85% of the total. For complex (S)-2 the situation is reversed (Fig. 2) – the lower-barrier species now predominates with a proportion of around 65%. The ac susceptibility of (S)-3 (not shown) shows a very weak peak for the higher-barrier species followed by a rise at lower temperatures indicative of a strong predominance of the form with the low blocking temperature.

Analysis of the temperature and frequency dependence of the out-of-phase component of the ac susceptibility by a least-squares fit to the Arrhenius law [eqn. (1)] allows the characterization of the two species in terms of the corresponding

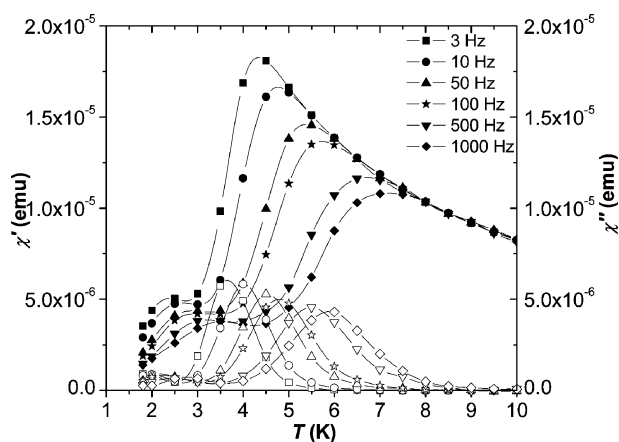


Fig. 1 Ac magnetic susceptibility of complex (S)-1 as a function of temperature at six frequencies between 3 and 1000 Hz, with applied external fields of $H_{ac} = 3.8$ Oe and $H_{dc} = 0$ Oe. Solid and open symbols indicate the in-phase (χ') and out-of-phase (χ'') components, respectively.

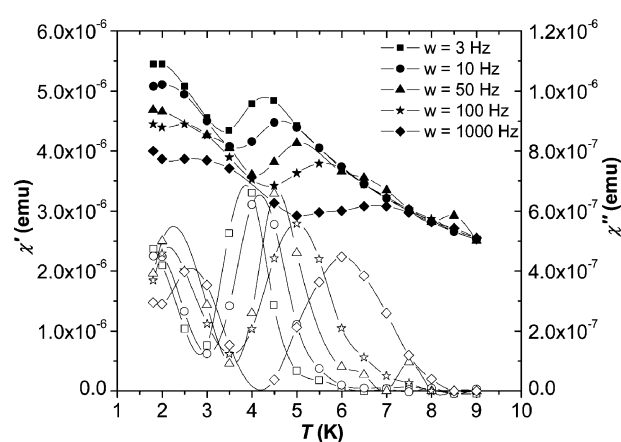


Fig. 2 Ac magnetic susceptibility of complex (S)-2 as a function of temperature at five frequencies between 3 and 1000 Hz, with applied external fields of $H_{ac} = 3.8$ Oe and $H_{dc} = 0$ Oe. Solid and open symbols indicate the in-phase (χ') and out-of-phase (χ'') components, respectively.

Table 1 Effective anisotropy energy barriers and attempt times for Mn₁₂ complexes (*S*)-**1** (the *R*-enantiomer gives essentially identical behaviour) and (*S*)-**2**

Complex	T_B/K	U_{eff}/K	τ_0/s
(<i>S</i>)- 1	2–4	33 ± 2	$(4 \pm 1) \times 10^{-9}$
	4–8	56 ± 3	$(7 \pm 2) \times 10^{-8}$
(<i>S</i>)- 2	2–4	30 ± 3	$(1.1 \pm 0.6) \times 10^{-8}$
	4–8	61 ± 3	$(4 \pm 2) \times 10^{-8}$

attempt time, τ_0 , and the effective anisotropy potential energy barrier, U_{eff} :

$$\omega = \frac{1}{\tau_0} \exp(-U_{\text{eff}}/kT) \quad (1)$$

Here $\omega = \tau^{-1}$ is the frequency of the ac magnetic field, k is the Boltzmann constant and T is the temperature corresponding to the out-of-phase maximum. The results for complexes **1** and (*S*)-**2** are summarised in Table 1. Those for (*S*)-**3** could not be determined reliably on account of the weakness of the signals.

Magnetization hysteresis data for polycrystalline samples of complexes **1** and (*S*)-**2** were obtained at three temperatures between 1.8 and 2.5 K using a SQUID magnetometer. The samples were first magnetically saturated in a 4.0 T field, then the field was cycled down to –4.0 T and back up to +4.0 T. The field of reversibility (the point at which the curves obtained by scanning in each direction coincide) at 1.8 K is about 3 T for **1** and around 2 T for (*S*)-**2**, and saturation is not reached for the highest field of measurement. For complexes **1**, pronounced steps appeared at zero field, consistent with the presence of the two frequency-dependent peaks in the ac magnetic susceptibility data – while magnetic relaxation of the species with the higher barrier is blocked in this temperature range, the low-temperature species remains superparamagnetic and thus undergoes rapid relaxation near zero field. Moreover, the height of the step depends on the fraction of molecules that undergoes the fast relaxation mechanism, which is a minority (*ca.* 15%) for complex **1** but a majority (*ca.* 65%) for complex **2**. Thus, for (*S*)-**2**, the remnant magnetization at zero field is only of the order of 15% of the saturation value, while the coercive field at 1.8 K is only a few hundred Oe.

In addition to the zero-field steps, smaller steps are observed at field intervals of approximately 4.6 kOe in both complexes, although for (*S*)-**2** they are very difficult to observe due to the predominance of the low-barrier species. These can be ascribed to spin-tunnelling relaxation that becomes appreciable for the high-barrier species when spin states on either side of the anisotropy barrier are brought into resonance.^{6b,16} Tunnelling will also contribute to the zero-field steps since the spin states are at resonance under those conditions. However, even for complexes **1**, this contribution will be very small in comparison with that from superparamagnetic relaxation of the species with the low blocking temperature.

Optical and magneto-optical activity

The UV-vis absorption spectra of the dodecanuclear manganese compounds described here are similar to those of achiral complexes of this type,¹⁷ showing a featureless rise from 800 to a plateau between *ca.* 260 and 240 nm, before rising again at shorter wavelengths. In contrast, the natural circular dichroism (CD) spectra of the Mn₁₂ clusters at room-temperature show well-defined Cotton effects, which are not present in the CD of the parent ligands¹⁸ and must be associated with electronic transitions of the Mn₁₂ core, thus establishing the transfer of chirality from the ligand to the metal environment (Figs. 3–5).

The CD spectra of the enantiomers of **1** in dichloromethane solution (Fig. 3) show mirror-image Cotton effects. The

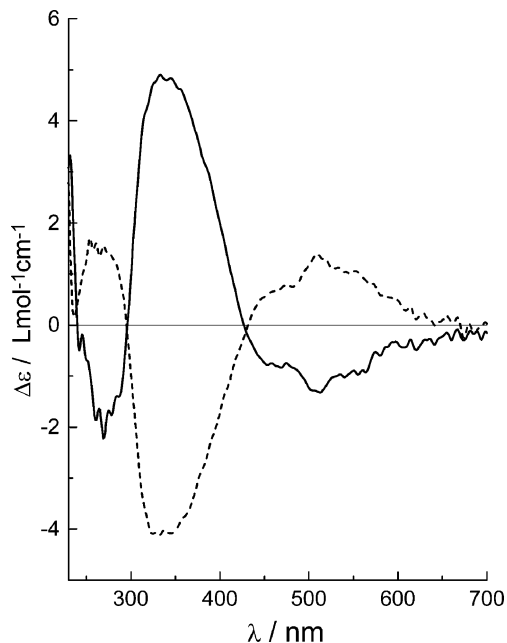


Fig. 3 Room-temperature natural CD spectrum of the enantiomers of **1** [(*S*) solid line and (*R*) dashed line] dissolved in dichloromethane.

(*S*)-enantiomer exhibits a broad, structured, negative band centred at *ca.* 510 nm, a stronger positive band at *ca.* 340 nm and another weaker, negative one at *ca.* 260 nm. Solid-state CD spectra of ground microcrystals¹⁹ pressed in KBr matrices (Fig. 4) reveal pronounced Cotton effects at *ca.* 550 and 400 nm, similar to those in liquid solution, but with slight wavelength shifts and with the intensity of 400 nm band being much reduced.

The CD for (*S*)-**2** in dichloromethane (Fig. 5) shows Cotton effects near 500 and 400 nm, that are similar to, but substantially weaker than, the longer-wavelength CD features of (*S*)-**2**. The spectrum of (*S*)-**3** is practically the mirror image of (*S*)-**2**, but with a consistent shift of *ca.* 30 nm to the blue.

The ligand dependence of intensity indicates that stereogenic centres in the 2-chloropropionate groups are more effective at inducing optical activity in the core cluster than are those of the other ligands. The alteration of the spectra of **1** with the nature

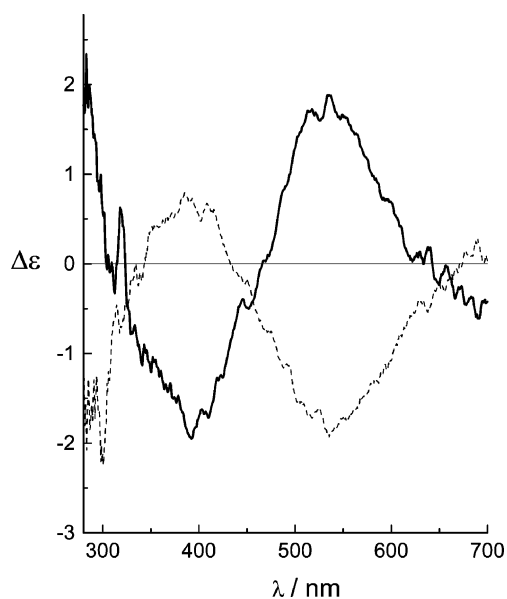


Fig. 4 Room-temperature natural CD spectrum of ground microcrystals of the enantiomers of **1** [(*S*) dashed line and (*R*) solid line] suspended in a KBr matrix.

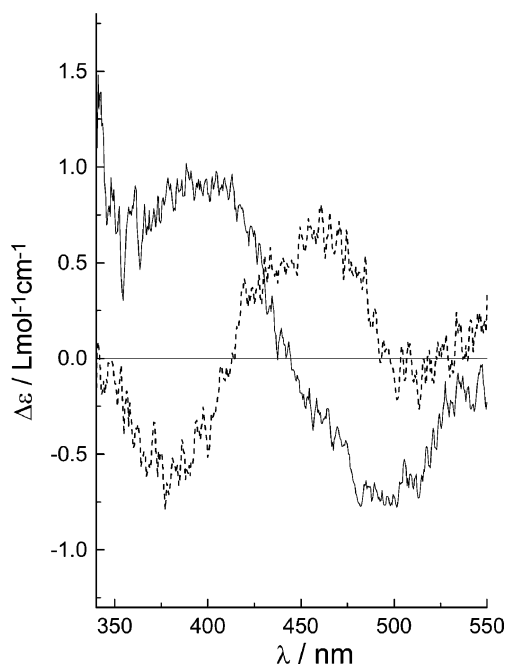


Fig. 5 Room-temperature natural CD spectrum of (*S*)-2 (solid line) and (*S*)-3 (dashed line) dissolved in dichloromethane.

of the host medium – in liquid CHCl_2 the Cotton effect at 340 nm is much more intense than in solid KBr – suggests an additional degree of complexity, the explanation of which is not apparent to us at present.

From the predominance of the higher-blocking-temperature species and the stronger natural CD, we anticipated that the most interesting MCD results would be observed for the enantiomers of **1**. Accordingly, measurements were made on samples of (*R*)- and (*S*)-**1** in a 1:1 toluene–dichloromethane glass. The resulting spectra (Fig. 6) are very similar to (though not identical to) those of the achiral cluster $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ recorded in a DMF–MeCN glass. They are composed of a series of Faraday *C* terms, which arise from population differences between the Zeeman levels of the ground electronic state and therefore have magnitudes that depend on both temperature and magnetic-field strength.²⁰

At temperatures above *ca.* 3 K, the *C*-term intensities are reversible with changes of the magnetic field and are consistent with the samples comprising randomly oriented molecular clusters with effective uniaxial *g* values of $g_{\parallel} = 40$. However, at lower temperatures hysteresis is observed, manifest as a large remnant MCD that persists after the removal of the applied magnetic field.

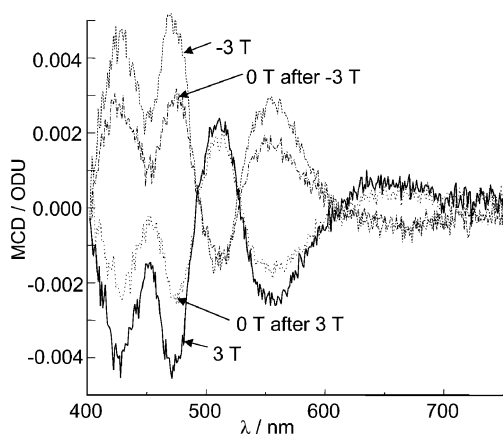


Fig. 6 1.65 K MCD spectra of (*S*)-**1** in 1:1 dichloromethane–toluene glass at 3, –3, and at 0 T after removing the applied fields.

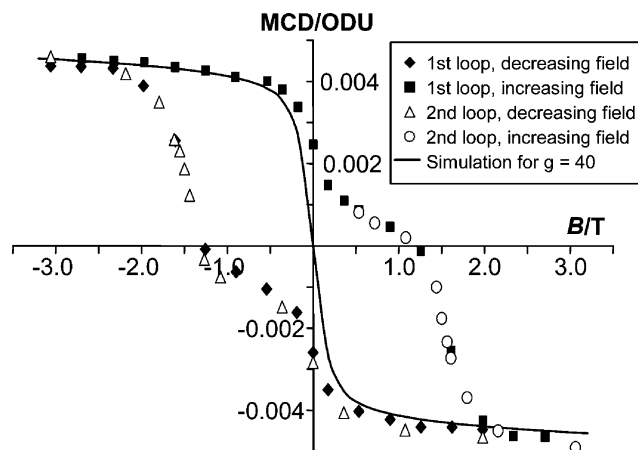


Fig. 7 MCD hysteresis loop at 1.65 K for the 472 nm band of (*S*)-**1** in a 1:1 dichloromethane–toluene glass.

When the field direction is reversed, the signs of the *C* terms and the subsequent zero-field remnant bands are also reversed. More generally, cycling of the applied magnetic field generates a symmetric hysteresis loop [shown for the *ca.* 470 nm band of (*S*)-**1** at 1.65 K in Fig. 7] with a coercive field of approximately 1.25 T.

MCD experiments conducted on the achiral propionate cluster $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ in the same glass show the same spectrum within experimental error and essentially the same symmetric hysteretic behaviour as the chiral compounds. Any magneto-chiral effect is clearly too weak to be observed under these conditions. However, the magnitude of the MCD hysteresis is quite remarkable and is comparable with traditional SQUID magnetization curves.²¹

Conclusions

The use of enantiopure 2-chloropropionate groups as the peripheral ligands endow appreciable natural optical activity upon the dodecamanganese core that they surround. This feature is very dependent on the particular chiral ligand, since neither (*S*)-6-methoxy- α -methyl-2-naphthaleneacetate nor the (*S*)-2-phenylbutyric acetate compounds reveal such significant Cotton effects in their CD spectra. These new chiral single-molecule magnets, the first of their kind, also reveal optical bistability when monitored using MCD. While no difference was observed in the MCD spectra of the enantiomers of **1**, the natural and magnetic circular dichroic properties of the isolated molecules in dichloromethane–toluene glass bode well for the observation of magneto-chiral dichroism in these SMMs under more sensitive experimental conditions.

Experimental

General methods

All chemicals and solvents were used as received. Preparations and manipulations were done under aerobic conditions. $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**4**) was prepared according to the literature procedure.¹¹ LDI and MALDI-TOF MS spectra were recorded using a Kratos Analytical KOMPACT MALDI-2 K-PROBE instrument, which uses a 3 ns pulse from a nitrogen laser ($\lambda = 337$ nm).¹² Natural CD spectra were recorded using spectroscopic-grade solvent (Romel) in a 1 cm cell at sample concentrations of 10^{-3} to 10^{-5} M using a Jasco J-720 Spectropolarimeter, and were analyzed using the associated J700 software.

Magnetic measurements

Ac and dc magnetic measurements were carried out on a Quantum Design MPMS SQUID magnetometer equipped with a 5 T magnet. The instrument has a 1.8–300 K operational range, an ac field range of 0–3.8 Oe and an oscillating frequency range of 0–1500 Hz. Samples prepared for variable field magnetization measurements were restrained in an epoxy matrix under an applied magnetic field of 5 T, to orient the molecules and to prevent torque.

Magnetic circular dichroism

MCD and simultaneous absorption spectra were measured using a spectrometer that has been described elsewhere²² and an Oxford Instruments SM4 6-T superconducting cryomagnet. Temperatures between 1.6 and 4.2 K were achieved by pumping the vapour above the liquid-He cryogen while controlling the pressure with a manostat and monitoring it with a capacitance manometer. Spectra were measured using 1- or 2-mm path-length strain-free cells and spectroscopic-grade solvents that were degassed by the freeze-pump-thaw method. Hysteresis curves were measured point-by-point at a fixed wavelength, allowing *ca.* 5–10 min relaxation between field steps.

[Mn₁₂O₁₂(O₂CCHClCH₃)₁₆(H₂O)₄]·CH₃CCHClO₂H (1)

To a solution of complex **4** (0.24 g, 0.096 mmol) in hexane (5 mL) was added either (*R*)-2-chloropropionic acid or (*S*)-2-chloropropionic acid (0.25 g, 2.3 mmol). Evaporation of the solvent *in vacuo* gave small dark crystals of the corresponding chiral cluster **1** in a nearly quantitative yield (250 mg, 98%). Anal. calc. for C₅₁H₇₇Cl₁₇O₅₀Mn₁₂: C, 22.23; H, 2.80. Found: C, 22.11, H, 2.79%. IR (KBr, cm⁻¹): 3430 (s, b); 2987 (m); 1727 (w); 1607 (s); 1574 (s); 1455 (s); 1421 (s); 690 (m). MALDI-TOF MS (9-nitroanthracene matrix, negative-ion mode): [Mn₁₂O₁₂(O₂CR)_{*n*}]⁻: *n* = 15 (10%) *m/z* = 2457; *n* = 14 (20%) *m/z* = 2350; *n* = 13 (20%) *m/z* = 2243; [Mn₂(O₂CR)₅]⁻ (50%) *m/z* = 645; [Mn(O₂CR)₃]⁻ (100%) *m/z* = 376.

[Mn₁₂O₁₂(O₂CCH(CH₃)C₁₀H₆₀OCH₃)₁₆(H₂O)₄] [(*S*)-2]

Pivaloate anions were replaced by addition of (*S*)-6-methoxy- α -methyl-2-naphthaleneacetic acid (Lancaster, 99%) with 1:24 ratio in CH₂Cl₂. The reaction mixture was layered with hexanes and complex **2** was isolated from the excess ligand. Anal. calc. for C₂₂₄H₂₁₆Mn₁₂O₆₄: C, 58.59; H, 4.74. Found: C, 58.36; H, 4.75%. IR (KBr, cm⁻¹): 3434 (s, b); 2934 (m); 1634 (m); 1606 (s); 1570 (s); 1411 (s); 675 (m); 475 (m). MALDI-TOF MS (negative-ion mode, α -anthracene): [Mn₁₂O₁₂(O₂CR)_{*n*}]⁻: (*n* = 14–5); *n* = 14 (20%) *m/z* = 4061; [Mn₂(O₂CR)₅]⁻ (45%) *m/z* = 1256; [Mn(O₂CR)₃]⁻ (100%) *m/z* = 743.

[Mn₁₂O₁₂(O₂CCH(Ph)CH₂CH₃)₁₆(H₂O)₄]·2CH₂Cl₂ [(*S*)-3]

A ligand-substitution reaction was performed as described for complex **2** but an excess of (*S*)-2-phenylbutyric acid (Lancaster, 99%) was added. The reaction mixture was left undisturbed to full evaporation at room temperature to be subsequently rinsed and decanted in pentane several times. Anal. calc. for C₁₆₂H₁₈₈Cl₄O₄₈Mn₁₂: C, 52.52; H, 5.11. Found C: 52.50; H, 5.00%. IR (KBr, cm⁻¹): 3445 (m, b); 3061 (w); 3028 (w); 2963 (m); 2929 (m); 2873 (m); 1592 (s); 1572 (s); 1540 (s, b); 1411 (s, b); 698 (s); 617 (m, b). MALDI-TOF MS (negative-ion mode): [Mn₁₂O₁₂(O₂CR)_{*n*}]⁻: (*n* = 14–8); *n* = 14 (20%) *m/z* = 3136; [Mn₂(O₂CR)₅]⁻ (60%) *m/z* = 923; [Mn(O₂CR)₃]⁻ (100%) *m/z* = 542.

Acknowledgements

This work was supported by grants from the Programa Nacional de Materiales of the DGI (Spain, MAT2003-04699), the European Community with Nanomagiq (IST-2001-33186) and the University of Canterbury (internal research grant U6501). Ph. G. is grateful to the Région Languedoc-Roussillon for its financial support. N. D. acknowledges the grant AP2000-1842 of the FPU program of the Ministerio de Educación Cultura y Deportes (Spain).

References

- 1 G. M. Whitesides, J. P. Mathias and C. T. Seto, *Science*, 1991, **254**, 1312; J. S. Lindsey, *New J. Chem.*, 1991, **15**, 153; D. Philp and J. F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 1155; D. S. Lawrence, T. Jiang and M. Levett, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2229; I. W. Hamley, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 1692.
- 2 J. I. Martin, J. Nogués, K. Liu, J. L. Vicent and I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2003, **256**, 449.
- 3 For examples of self-assembled chiral nanostructures, see: M. S. Spector, J. V. Selinger, A. Singh, J. M. Rodriguez, R. R. Price and J. M. Schur, *Langmuir*, 1998, **14**, 3493; T. Ishi-I, M. Crego-Calama, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt and S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 14 631; L. J. Childs, N. W. Alcock and M. J. Hannon, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 4244; G. Li, W. Fudickar, M. Skupin, A. Klyszcz, C. Draeger, M. Lauer and J.-H. Fuhrhop, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 1828; R. Raval, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, **14**, 4119.
- 4 A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey and R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 3936; R. Andrés, M. Brissard, M. Gruselle, C. Train, J. Vaissermann, B. Malézieux, J.-P. Jamet and M. Verdager, *Inorg. Chem.*, 2000, **40**, 4633; E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García and J. M. Martínez-Agudo, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 113; M. Minguet, D. Luneau, E. Lhotel, V. Villar, C. Paulsen, D. B. Amabilino and J. Veciana, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 586; E. Coronado, C. J. Gómez-García, A. Nuez, F. M. Romero, E. Rusanov and H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 4615; E.-Q. Gao, S.-Q. Bai, Z.-M. Wang and C.-H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4984.
- 5 G. L. J. A. Rikken and E. Raupach, *Nature*, 1997, **390**, 493; G. L. J. A. Rikken and E. Raupach, *Nature*, 2000, **405**, 932; L. D. Barron and A. D. Buckingham, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 781.
- 6 (a) R. Sessoli, H.-L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 1804; (b) C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli and D. Gatteschi, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 4645; (c) A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. F. De Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli and L. Sorace, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 5302; (d) C. Cadiou, M. Murrie, C. Paulsen, V. Villar, W. Wernsdorfer and R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.*, 2001, 2666; (e) C. Boskovic, W. Wernsdorfer, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson and G. Christou, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5107; (f) E. C. Yang, D. N. Hendrickson, W. Wernsdorfer, M. Nakano and G. Christou, *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**, 7382; (g) J. J. Sokol, A. G. Hee and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 7656; (h) D. Gatteschi and R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 268; (i) E.-C. Yang, N. Harden, W. Wernsdorfer, L. Zakharov, E. K. Brechin, A. L. Rheingold, G. Christou and D. N. Hendrickson, *Polyhedron*, 2003, **22**, 1857; (j) E.-C. Yang, W. Wernsdorfer, S. Hill, R. S. Edwards, M. Nakano, S. Maccagnano, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, G. Christou and D. N. Hendrickson, *Polyhedron*, 2003, **22**, 1727.
- 7 For reviews and recent examples, see: (a) G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson and R. Sessoli, *MRS Bull.*, 2000, **25**, 26; (b) N. E. Chakov, K. A. Abboud, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson and G. Christou, *Polyhedron*, 2003, **22**, 1759.
- 8 D. Ruiz-Molina, G. Christou and D. N. Hendrickson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2000, **343**, 17.
- 9 T. Lis, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1980, **36**, 2042.
- 10 See, for example: 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 and D. N. Hendrickson, *Polyhedron*, 2001, **20**, 1139; M. Soler, P. Artus, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson and G. Christou, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 4902; J. T. Brockman, K. A. Abboud, D. N. Hendrickson and G. Christou, *Polyhedron*, 2003, **22**, 1765.

- 11 P. Gerbier, D. Ruiz-Molina, N. Domingo, D. B. Amabilino, J. Vidal-Gancedo, J. Tejada, D. N. Hendrickson and J. Veciana, *Monatsch. Chem.*, 2003, **134**, 265.
- 12 D. Ruiz-Molina, P. Gerbier, E. Rumberger, D. B. Amabilino, I. A. Guzei, K. Folting, J. C. Huffman, A. Rheingold, G. Christou, J. Veciana and D. N. Hendrickson, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1152.
- 13 F. Luis, E. del Barco, J. M. Hernández, E. Remiro, J. Bartolomé and J. Tejada, *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 11 837; A. Caneschi, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, A. Cornia, M. A. Novak, C. Paulsen and W. Wernsdorfer, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, **200**, 182.
- 14 N. Domingo, Ph. Gerbier, J. Gómez, D. Ruiz-Molina, D. B. Amabilino, J. Tejada and J. Veciana, *Polyhedron*, 2003, **22**, 2355.
- 15 D. Ruiz, Z. Sun, B. Albela, K. Folting, J. Ribas, G. Christou and D. N. Hendrickson, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 300; 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.
- 16 J. M. Hernández, X. X. Zhang, F. Luis, J. Bartolomé, J. Tejada and R. Ziolo, *Europhys. Lett.*, 1996, **4**, 301; J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada and R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**, 3830; J. M. Hernández, X. X. Zhang, F. Luis, J. Tejada, J. R. Friedman, M. P. Sarachik and R. Ziolo, *Phys. Rev. B*, 1997, **55**, 5858; F. Luis, J. Bartolomé, J. F. Fernández, J. Tejada, J. M. Hernández, X. X. Zhang and R. Ziolo, *Phys. Rev. B*, 1997, **55**, 11 448; J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. M. Hernández, X. X. Zhang, J. Tejada, E. Molins and R. Ziolo, *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**, 3978; E. M. Chudnovsky and J. Tejada, *Macroscopic Quantum Tunneling of the Magnetic Moment*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998; J. Tejada, J. M. Hernández and E. del Barco, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, **196–197**, 552; F. Luis, J. M. Hernández, J. Bartolomé and J. Tejada, *Nanotechnology*, 1999, **10**, 86.
- 17 M. R. Cheeseman, V. S. Oganessian, R. Sessoli and D. Gatteschi, *Chem. Commun.*, 1997, 1677; E. L. McInnes, E. Pidcock, V. S. Oganessian, M. R. Cheeseman, A. K. Powell and A. J. Thomson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 9219–9228.
- 18 M. Vargck, T. B. Freedman, E. Lee and L. A. Nafie, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **287**, 359.
- 19 M. Minguet, D. B. Amabilino, K. Wurst and J. Veciana, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2001, 670.
- 20 S. B. Piepho and P. N. Schatz, *Group Theory in Spectroscopy with Applications to Magnetic Circular Dichroism*, Wiley-Interscience, New York, 1983.
- 21 N. Domingo, B. E. Williamson, J. Gómez-Segura, Ph. Gerbier, D. Ruiz-Molina, D. B. Amabilino, J. Veciana and J. Tejada, *Phys. Rev. B*, 2004, **69**, 52405.
- 22 V. S. Langford and B. E. Williamson, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 3119.

I.D. Nous mètodes de caracterització magnetoòptica de molècules d'alt espín

La utilització de la tècnica de caracterització magnetoòptica basada en la mesura del dicroisme circular magnètic en l'absorció de llum polaritzada per part de molècules de Mn_{12} , ha esdevingut un nou mètode de caracterització magnètica individual de molècules d'alt espín completament aïllades, ja que tal com veurem a continuació, les transicions electròniques dels ions de manganès que formen el nucli i que generen el senyal de MCD (de l'anglès *Magnetic Circular Dichroism*) depenen molt directament de l'estat d'espín total de la molècula.

El fet de necessitar mostres transparents per poder treballar amb les longituds d'ona en el rang de l'òptic que ens interessin, ens endinsa a més a més en la temàtica que representa la preparació de les mostres en forma de dissolució en solvents orgànics. La presència de les molècules de Mn_{12} de forma aïllada en el vidre format per aquests solvents orgànics a baixa temperatura, on ja es troben en estat sòlid, ens pot permetre per un cantó mesurar-ne les propietats intrínseques, ja que la resposta estem segurs que dependrà únicament i exclusiva de cada molècula, i per altra banda, ens permet estudiar també la influència d'aquest nou entorn en les seves propietats.

L'oportunitat de caracteritzar magnets moleculars quirals que paral·lelament també presenten altres propietats d'anisotropia òptica com és el dicroisme circular natural, resulta també un al·licient per utilitzar aquesta tècnica.

Finalment, discutirem basant-nos en els resultats obtinguts, la idoneïtat d'aquesta tècnica per a la caracterització magnètica de magnets moleculars, en contrast amb els mètodes clàssics amb magnetòmetres SQUID.

I.D.1 Dicroisme circular magnètic

Definim el dicroisme circular magnètic (MCD) com la diferència entre l'absorció de llum polaritzada circular dextrogira (A_-) i levogira (A_+) per part d'un material en presència d'un camp magnètic longitudinal amb intensitat H , essent l'absorció promig A :

$$A = \frac{A_+ + A_-}{2} \quad (\text{I.8})$$

$$\Delta A = A_+ - A_- \quad (\text{I.9})$$

Les contribucions a l'espectre de MCD es classifiquen de forma convencional en termes de Faraday de tipus A, B i C.

Els termes tipus A tenen el seu origen en els desdoblaments de Zeeman de primer ordre dels nivells inicials i/o finals d'una transició: aquests termes tenen una contribució de doble signe (positiva i negativa) amb una dispersió de forma sigmoïdal. Són dependents amb la temperatura i escalen de forma lineal amb la intensitat del camp magnètic aplicat.

Els termes tipus B representen les contribucions diamagnètiques al MCD que tenen el seu origen en la barreja d'estats induïda pel camp magnètic. També són dependents amb la temperatura, i lineals amb el camp magnètic aplicat. Tot i així, generalment són de signe únic (contribucions negatives o positives) i d'intensitat molt feble.

Per sistemes amb estats fonamentals degenerats, el MCD és gairebé sempre dominat per termes tipus C. Aquests estan relacionats amb el paramagnetisme de l'estat fonamental i mostren una dependència amb la temperatura i el camp magnètic que reflexa els graus de població dels estats Zeeman. Quan $\mu_B H \ll k_B T$, la intensitat dels termes tipus C és una funció lineal de H/T . A camps molt grans o temperatures molt baixes trobem la saturació d'aquest termes. Si la degeneració es deu purament a l'espín, aquests termes són en general molt més dèbils i la seva intensitat depèn bàsicament de l'acoblament espín-òrbita de l'estat excitat.

Els complexos moleculars de la família de Mn_{12} que estudiem mostren una degeneració en forma de doble pou de potencial per l'estat fonamental de l'espín. En el

rang de longituds d'ona estudiat aquí, que cobreix bàsicament tota la regió de l'espectre òptic, esperem trobar exclusivament transicions internes en les capes *d* dels electrons de ions individuals dels 12 manganesos, tot i que l'estat d'espín d'aquests nivells és el format per la interacció de tots els espins de l'agregat, ja que com hem explicat en la introducció en aquest tema, aquests sistemes es poden considerar com una molècula amb espín rígid $S = 10$ per sota dels 50 K.

Tal com es mostrarà en el pròxim apartat, l'espectre de MCD per transicions òptiques en aquestes molècules està compost bàsicament per termes tipus C que són sensibles als nivells d'espín moleculars: les transicions originades en nivells d'espín de diferent signe tindran una polarització oposada i una intensitat que dependrà de la diferència de població entre els nivells $\pm S$. L'espín individual de cada ió de Mn és esclau de la dinàmica de l'espín total S de la molècula.

Així, és d'esperar que en aquests compostos, el senyal de MCD en funció del camp magnètic aplicat segueixi el mateix comportament que la magnetització, ja que també respondrà a l'estructura i grau de població tèrmica dels estats d'espín de la molècula sencera. Però encara podem anar més enllà; si considerem que aquest mètode d'espectroscòpia ens permet determinar la dinàmica de l'espín del sistema mirant només els nivells electrònics dels ions en cada molècula, trobem que es tracta d'un mètode de mesura altament selectiu que ens permet mesurar la resposta de cada molècula individual.

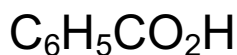
Per tal d'aplicar aquesta tècnica ens cal una mostra transparent, i per tant hem de dissoldre els cristalls d'alguna manera. Resulta del tot inevitable doncs, que les mostres que estudiem siguin mostres on les molècules es trobin diluïdes i molt separades entre elles. La caracterització de molècules de Mn_{12} en diluïdes en solvents orgànics ha estat ja objecte d'estudi i controvèrsia degut a l'efecte del solvent en les molècules i al sentit de les mesures en absència d'una estructura cristal·lina. A més, això fa que ens trobem amb la dificultat afegida d'orientar les molècules amb el seu eix de fàcil imantació en una direcció determinada, ja que els mètodes d'orientació utilitzats normalment no són massa efectius en aquest cas, i per tant, calen altres tècniques per anar més enllà en la utilització d'aquesta tècnica de mesura per la caracterització de magnets moleculars.

En aquest capítol presentaré les mesures de dicroisme circular magnètic de varies molècules de Mn_{12} que he realitzat al Departament de Química de la Univesitat de Canterbury, a Nova Zelanda, sota la direcció del Prof. B.E. Williamson. El dispositiu

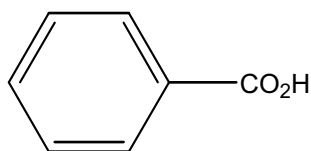
experimental del qual disposen en aquest laboratori presenta unes característiques úniques per tal de mesurar el dicroisme circular magnètic en materials a molt baixes temperatures: un criòstat d'He amb unes finestres laterals transparents, permet assolir temperatures de fins a 1.7 K mentre simultàniament podem travessar la mostra amb un feix de llum. A més, disposa d'unes bobines superconductores que permeten aplicar camps de fins a 50 kOe. Més detalls del dispositiu experimental es poden consultar en varies referències.

Les mesures que presentaré estan publicades en l'article que va aparèixer a la revista *Physical Review B* el passat 2004, en el seu volum 69, amb el numero 052405, que es troba annexat en l'apartat I.D.5 d'aquest capítol. Així mateix, provaré les possibilitats d'utilitzar aquesta tècnica en la caracterització magnètica els magnets moleculars de Mn_{12} .

Donada la necessitat d'estudiar mostres amb les molècules diluïdes i la problemàtica que això comporta, farem primer un estudi de l'efecte dels dissolvents sobre les propietats magnètiques de les molècules dels complexos de Mn_{12} que estudiarem. Dos d'aquests complexos ja els hem vist anteriorment: són el Mn_{12} acetat (complex **1**) i el Mn_{12} 2-clor-propionat (complex **5**). D'aquest últim, es pot consultar la seva caracterització magnètica en l'apartat I.C.2.1 del capítol anterior. El tercer es tracta del complex de Mn_{12} benzoat $[Mn_{12}O_{12}(O_2CC_6H_5)_{16}(H_2O)_4]$ (complex **8**) que s'obté mitjançant una reacció de substitució utilitzant l'àcid benzoic.



Acid benzoic



Esquema I.D.1 Fórmula química, nom i estructura de l'àcid benzoic que s'utilitza en les reaccions de substitució per tal d'obtenir $[Mn_{12}O_{12}(O_2CC_6H_5)_{16}(H_2O)_4]$ Mn_{12} benzoat (complex **8**)

I.D.2 Caracterització magnètica de les molècules de Mn₁₂ en dissolució

Una tècnica utilitzada per tal d'aconseguir aïllar els agregats moleculars i obtenir un sistema transparent és dissoldre una mostra policristal·lina en un solvent orgànic capaç de destruir l'estructura cristal·lina sense que es descompongui la molècula. Per altra banda, com que la majoria de solvents orgànics es troben en estat sòlid per sota de la temperatura del Nitrogen líquid, podem estar segurs que els agregats moleculars es trobaran envoltats per una estructura vidriosa i per tant fixats a les temperatures de mesura amb les que treballem que són de l'ordre de pocs kelvins. Tot i així les mesures dels agregats moleculars dissolts en solvents orgànics també presenten alguns problemes. Com que les mesures estan fetes en buit, cal un contenidor per la mostra el més hermètic possible per tal d'evitar evaporació del solvent degut a les baixes pressions mentre s'opera amb el dispositiu de mesura per sobre de la temperatura de solidificació. D'altra banda, degut a la baixa solubilitat d'alguns dels agregats moleculars, la concentració de material magnètic en els volums típicament utilitzats acostuma a ser baixa, i per tant la senyal magnètica no és especialment intensa. Per últim, com que el procés de formació del vidre no és controlable i el parell de forces sobre una molècula aïllada que resulta d'aplicar un camp de 50 kOe no és suficient per alinear-la, és molt difícil aconseguir una mostra amb l'eix de fàcil imantació de les molècules alineat en una direcció determinada, com en el cas d'un monocristall. Per altre banda, tot i que les possibilitats d'aquestes mostres són limitades, les molècules d'alt espín amb anisotropia d'Ising negativa dissoltes en un solvent, resulten un laboratori adequat per proporcionar-nos informació sobre la influència de l'entorn en les propietats magnètiques de les molècules que en principi els són intrínseques.

En aquest estudi, com ja hem explicat anteriorment, s'han utilitzat tres complexes diferents de la família del Mn₁₂: el Mn₁₂ acetat (complex **1**), el Mn₁₂ 2-cloropropionat (complex **5**), i el Mn₁₂ benzoat (complex **8**). Les mostres s'han dissolt en una solució de CH₂Cl₂ : Toluè en una proporció de 1:1 en volum. Les solucions, s'han introduït en un contenidor cilíndric de Tefló, amb un tap enroscat de manera que el tancament fos el màxim d'hermètic possible. De totes maneres, en tots els casos s'ha introduït la mostra al criòstat directament a temperatures al voltant de 20K, per tal que

la congelació es produís el màxim de ràpid possible i no hi hagués pèrdues de solvent degut al buit. Per poder comparar els resultats, s'han utilitzat caracteritzacions de les mostres policristal·lines orientades en araldite, algunes de les quals ja s'han presentat en capítols anteriors.

I.D.2.1 Caracterització magnètica del Mn₁₂ acetat (complex 1) en dissolució de CH₂Cl₂:Toluè 1:1

La figura ID1 mostra la susceptibilitat magnètica ac del Mn₁₂ acetat en una solució de CH₂Cl₂ : Toluè en proporció 1:1 en volum a diferents freqüències i es compara amb la d'una mostra cristal·lina orientada amb araldite. La intensitat de la senyal és dos ordres de magnitud més petita per la solució, ja que la quantitat de mostra magnètica continguda també és òbviament molt inferior degut a la seva baixa solubilitat.

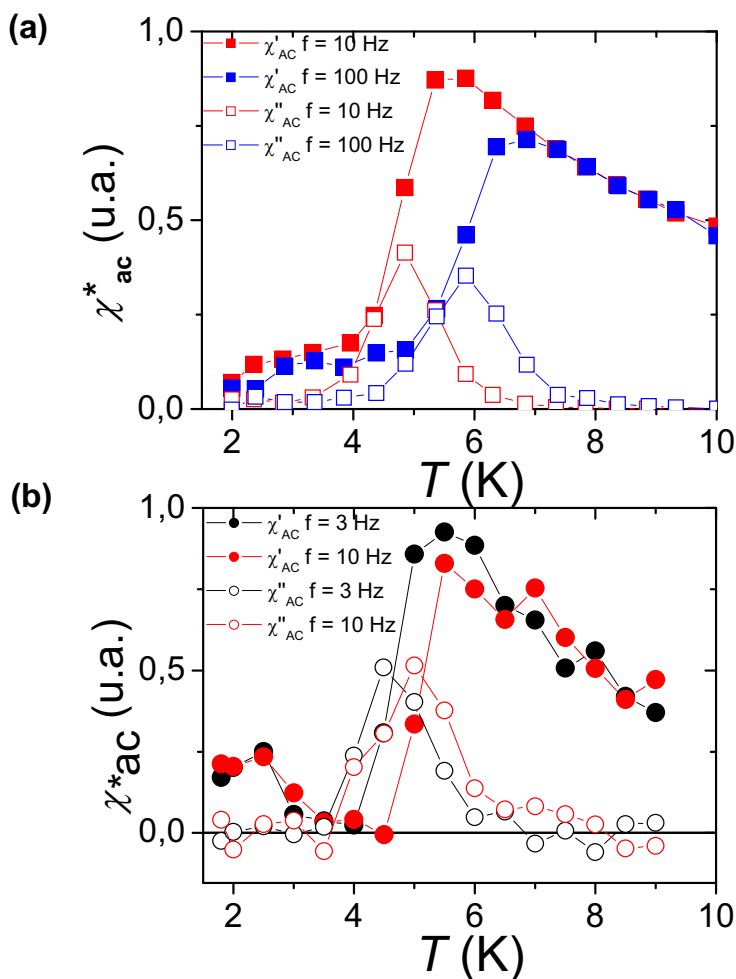


Figura I.D.6 (a) Susceptibilitat ac per la mostra policristal·lina orientada de Mn₁₂ acetat (1) amb un camp de 3.8 Oe oscil·lant a una freqüència de 10 Hz (quadrats vermells) i 100 Hz (quadrats blaus). (b) Susceptibilitat ac per molècules aïllades de Mn₁₂ acetat (1) en un vidre de CH₂Cl₂:Toluè 1:1 a 3 Hz (cercles negres) i 10 Hz (cercles vermells). En tots els casos, els símbols plens representen les components en fase i els buits les components fora de fase.

De la comparació dels gràfics es pot observar clarament una diferència significativa en el pic de baixa temperatura en la component de la susceptibilitat en fase. Mentre que per la mostra policristal·lina orientada gairebé no hi ha senyal del pic de baixa temperatura, per la mostra de Mn₁₂ acetat en el vidre de CH₂Cl₂ : Toluè 1:1 es pot observar un pic al voltant dels 2.5K que arriba a ser de l'ordre del 30% d'intensitat del que s'observa regularment a més alta temperatura. La dificultat per observar el corresponent pic per la component fora de fase rau en el soroll, degut a la baixa magnitud de la senyal que es troba en el límit de la sensibilitat del SQUID.

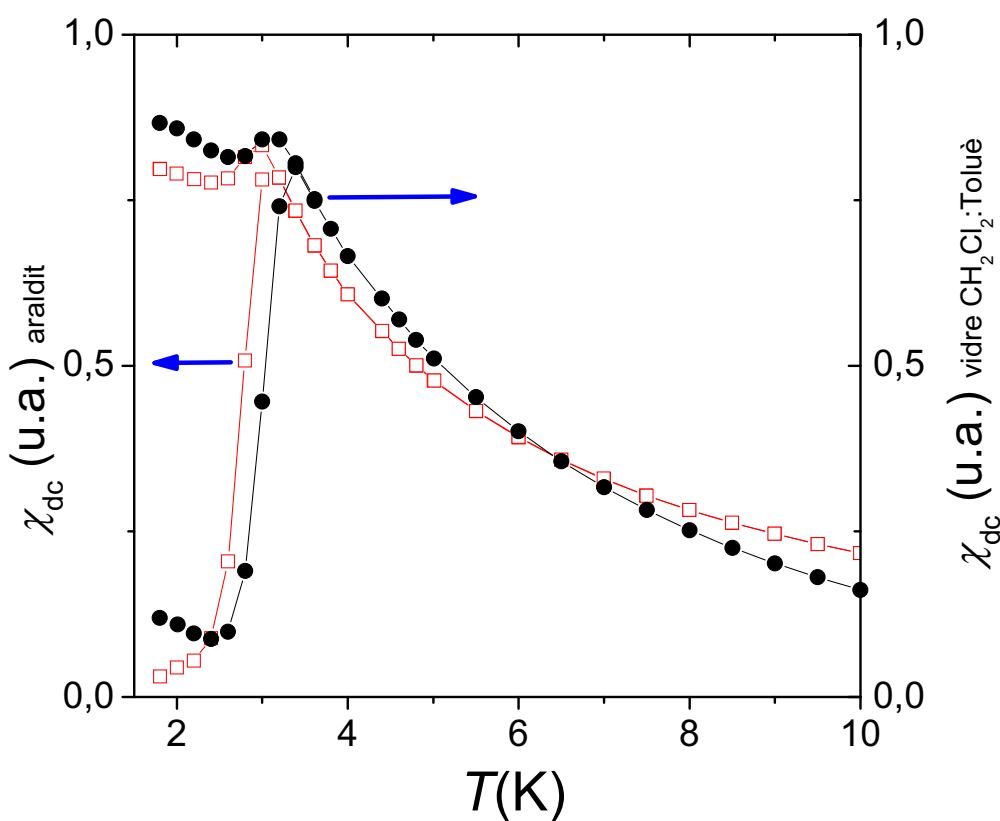


Figura I.D.2. Mesura de la susceptibilitat dc amb el mètode ZFCFC per una mostra de Mn₁₂ acetat **1** policristal·lí orientada en araldite amb un camp magnètic aplicat de $H = 100$ Oe (quadrats vermells buits en referència a l'eix esquerra) i una mostra de molècules de Mn₁₂ aïllades en un vidre de CH₂Cl₂:Toluè amb $H = 1000$ Oe (cercles negres plens en referència a l'eix dret).

Per altra banda, quan estudiem la susceptibilitat magnètica dc en mesures tipus ZFCFC, es pot observar un comportament similar tot i que amb petits matisos. La diferència en el camp magnètic extern aplicat per la mesura (que és major en la mostra

en solució degut a la necessitat de reduir la influència del soroll) indueix un petit desplaçament en el pic. D'altra banda, si que s'observa una diferència significativa en la tendència de la senyal per temperatures decreixents; mentre que en la mostra policristal·lina el senyal tendeix a zero per la corba de ZFC, per la mostra en solució la tendència és creixent al disminuir la temperatura. Aquests resultats s'expliquen igualment en termes de la presència de dos isòmers de Mn_{12} amb mecanismes de relaxació caracteritzats per barreres d'energia efectives diferents: la falta d'estructura cristal·lina del vidre format per la solució pot induir a un grau de llibertat més gran a les elongacions de Jahn-Teller dels ions de Mn(III) del nucli del Mn_{12} i facilitar-ne l'aparició de molècules isòmeres, que tal com ja hem explicat detalladament en la secció I.A, correspondrien a una rotació de 90° de l'eix de l'elongació en alguns dels ions, cosa que a nivell efectiu es traduiria en una acceleració de la relaxació i per tant una disminució de la barrera efectiva.

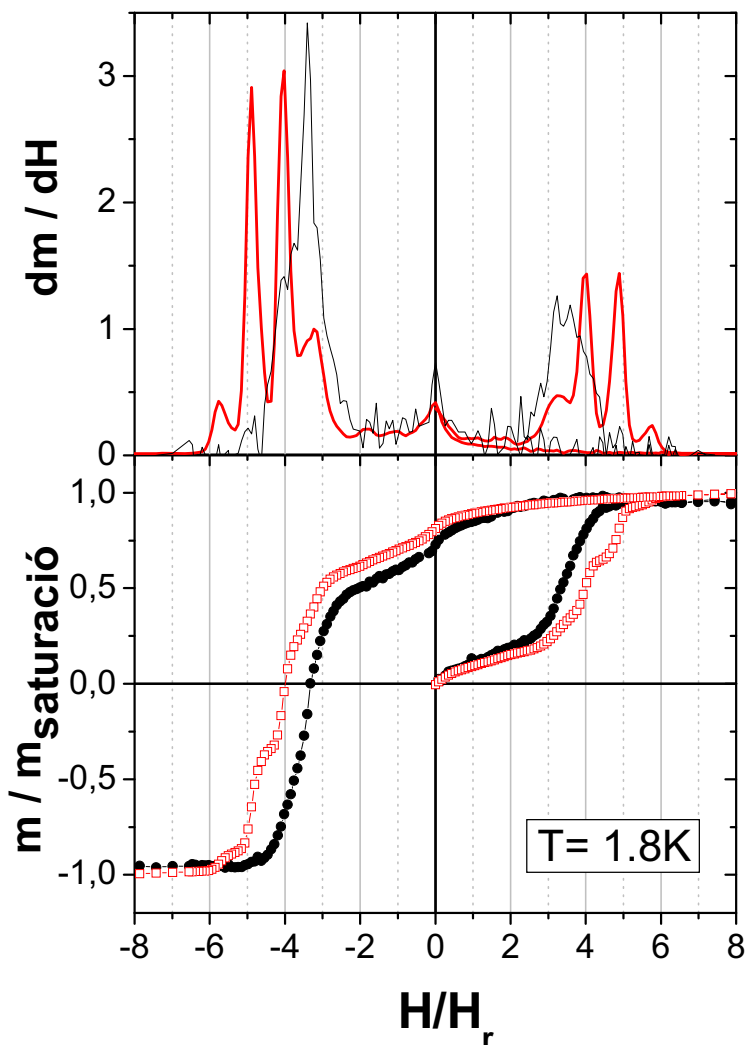


Figura I.D.3 Corbes d'histèresi de la magnetització per una mostra de Mn_{12} acetat (1) policristal·lí orientada en araldite (quadrats vermells buits) i una mostra de molècules de Mn_{12} aïllades en un vidre de CH_2Cl_2 :Toluè (cercles negres). A sobre podem veure la derivada de les dues corbes i comprovar els salts en el cicle de histèresi degut a les resonàncies d'efecte túnel.

La figura I.D.3 mostra la dependència de la magnetització amb el camp magnètic aplicat per les dues mostres. Cal remarcar que en aquest cas s'ha sostret el senyal diamagnètic degut a la contribució del contenidor de Tefló i del solvent de les dades. Per un cantó, el cicle de histèresis pel Mn₁₂ acetat policristal·lí mostra els salts característics d'efecte túnel en els camps de ressonància corresponents, mentre que per la mostra en solvent només es veu un salt definit al voltant de camp zero. És d'esperar que qualsevol mostra de molècules amb la orientació de l'eix de fàcil imantació distribuïda de forma aleatòria en l'espai no mostri els salts d'efecte túnel, ja que aquests es donen per camps efectius diferents en cada molècula que cobreixen tot el rang de mesura i per tant el que observem és una corba continua. Si parem atenció al pic a camp zero observat en la derivada de la magnetització en funció del camp, en ambdós casos es pot observar clarament un augment de la intensitat del pic per la mostra en solució provocat per la presència de partícules que segueixen el mecanisme de relaxació ràpida. Per últim, la reducció en el camp coercitiu per la mostra de Mn₁₂ acetat diluït en CH₂Cl₂ : Toluè 1:1 de gairebé el 20% respecte la policristal·lina també es pot atribuir al fet de tenir les molècules orientades de forma aleatòria en el vidre format pel solvent.

I.D.2.2 Caracterització magnètica del Mn₁₂ benzoat (complex 8) en dissolució de CH₂Cl₂:Toluè 1:1

Per tal de caracteritzar el complex següent de la família del Mn₁₂, el complex **8** o Mn₁₂ Benzoat, també s'han preparat dues mostres, la primera és una mostra policristal·lina que es va orientar amb araldite, i la segona es tracta d'una dissolució de molècules de Mn₁₂ benzoat en CH₂Cl₂:Toluè 1:1.

Com que aquest complex encara no havia estat caracteritzat fins ara, en la figura I.D.4 mostrem les mesures de la susceptibilitat ac per la mostra orientada en araldite. Tal com podem comprovar, aquest complex de Mn₁₂ només presenta un pic en les components de la susceptibilitat en fase i fora de fase degut a la presència d'un únic isòmer, en contrast amb els dos isòmers que solen aparèixer en els cristalls d'aquestes molècules. La taula I.D.1 mostra els valors obtinguts pels paràmetres característics de la relaxació d'aquest complex, obtinguts per ajust de la funció d'Arrhenius a les dades ac. Podem comprovar que la barrera correspon a la típica que observem en el Mn₁₂ acetat, situada al voltant dels 65 K.

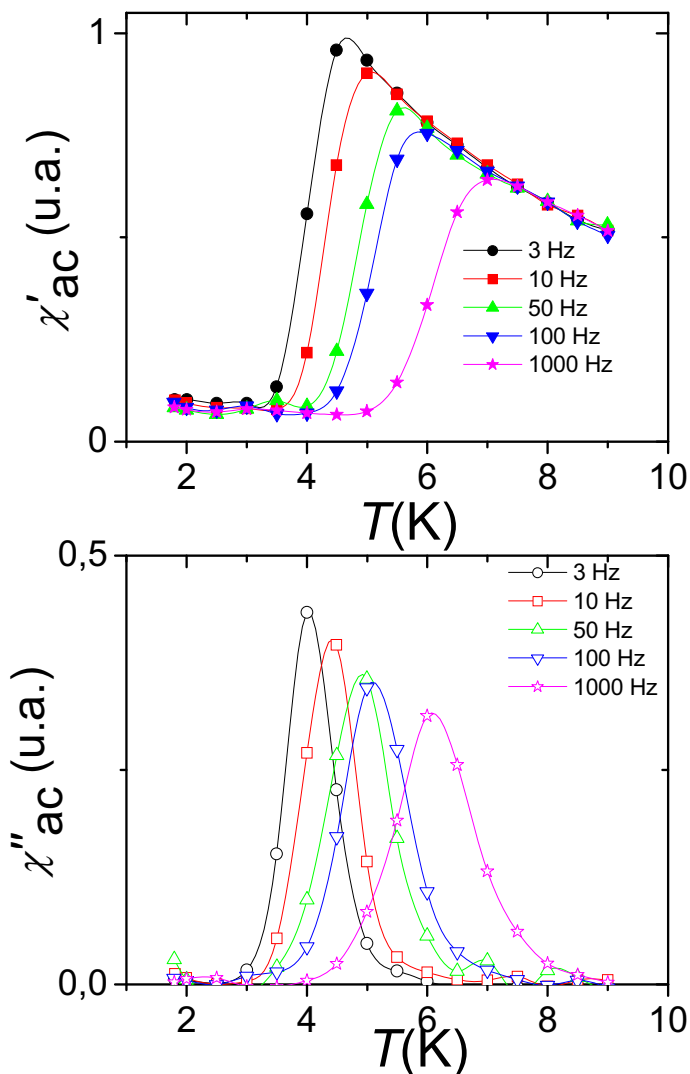


Figura I.D.4 Susceptibilitat magnètica ac d'una mostra policristal·lina orientada en araldit del complex **8** de Mn_{12} benzoat, mesurada a 5 freqüències diferents entre 3 Hz i 1000 Hz i entre 1.8 K i 10 K.

Complex 8	τ_0	U_{ef}	Proporció isòmers
Pic baixa temperatura	-	-	0.1 %
Pic alta temperatura	$(1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-8}$ s	(68.1 ± 3.2) K	99.9 %

Taula I.D.1 Paràmetres característics de la relaxació obtinguts pels ajustos de la llei d'Arrhenius a les dades ac del complex (**8**) en el pic de la susceptibilitat fora de fase.

Les mesures de la susceptibilitat ac en les dues mostres estan representades en la figura I.D.5. La caracterització del Mn_{12} cristal·lí mostra l'increment del pic de baixa temperatura degut a la presència dels dos isòmers pel vidre de CH_2Cl_2 :Toluè 1:1 amb Mn_{12} benzoat, que resulta molt més pronunciat i visible en les dues components de la susceptibilitat. Cal destacar la coincidència en la posició dels pics.

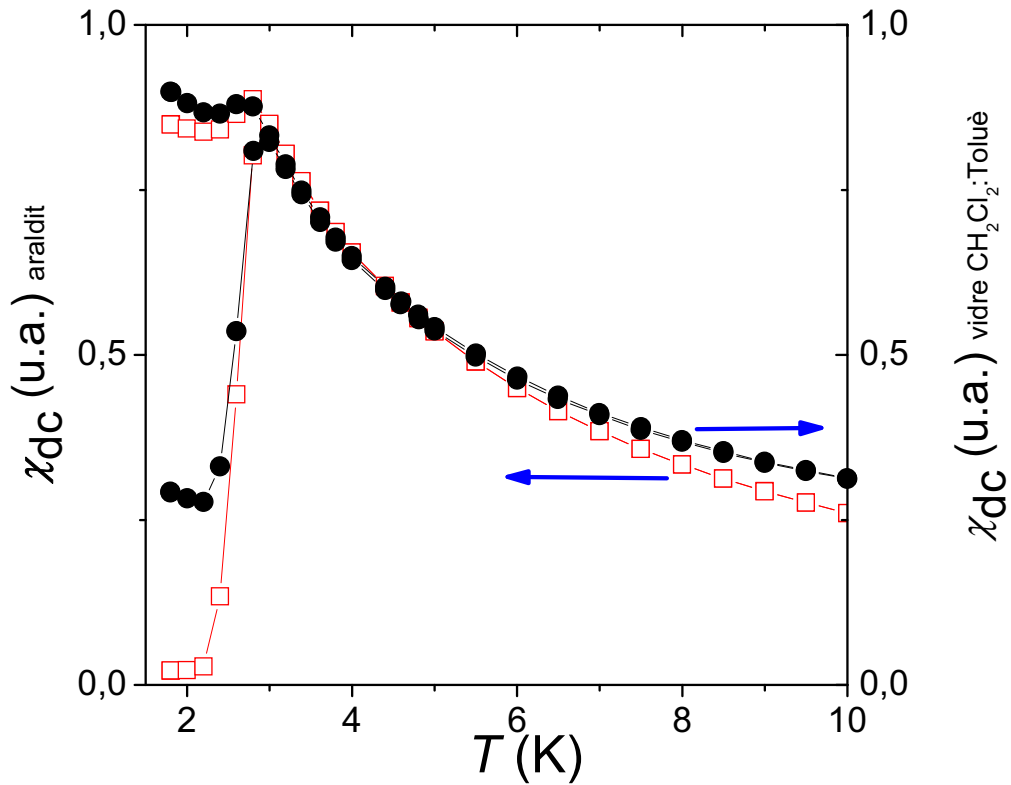
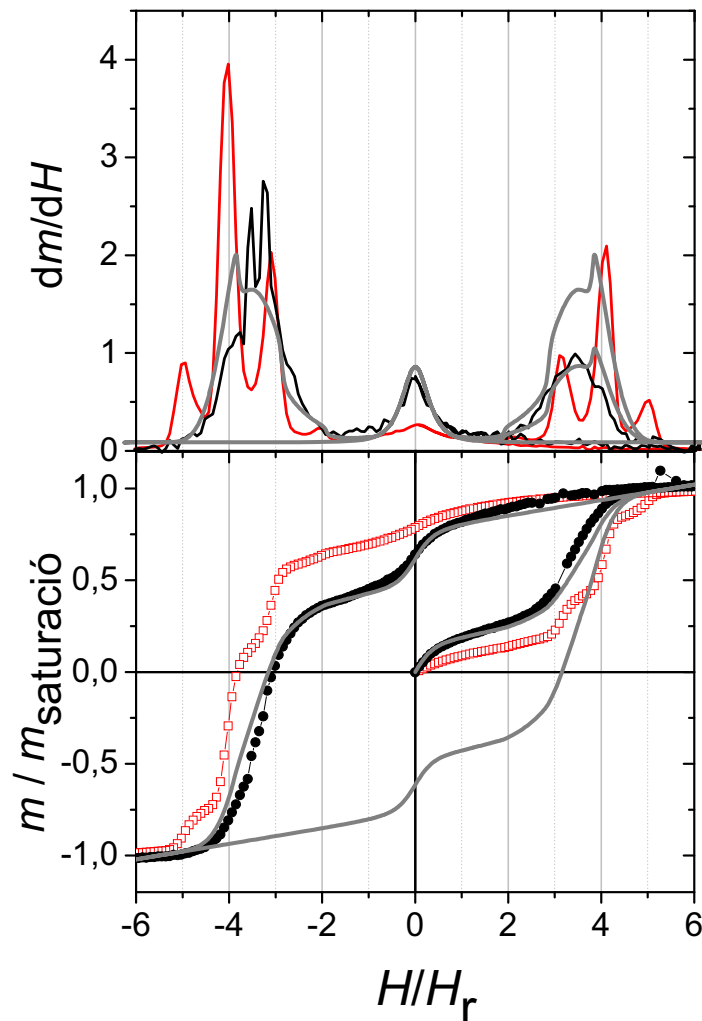


Figura I.D.6. Mesura de la susceptibilitat dc amb el mètode ZFCFC per una mostra de Mn_{12} benzoat policristal·lí orientada en araldite i mesurada amb $H = 100$ Oe (quadrats vermells buits en referència a l'eix esquerra) i una mostra de molècules de Mn_{12} benzoat aïllades en un vidre de CH_2Cl_2 :Toluè, i també mesurades amb $H = 100$ Oe (cercles negres plens en referència a l'eix dret).

La dependència de la magnetització amb el camp magnètic aplicat pel Mn_{12} benzoat policristal·lí orientat en araldite mostra el cicle d'histèresi amb salts típic del comportament d'ímant molecular amb efecte túnel per camps ressonants. En la figura I.D.7 podem comprovar com es veuen els salts corresponents a la tercera, quarta i quinta ressonància. D'altra banda, la corba corresponent a la mostra desorientada de molècules aïllades en un vidre de CH_2Cl_2 :Toluè 1:1, torna a ser una corba contínua amb un únic salt destacat al voltant del camp zero corresponent a la influència dels isòmers de ràpida relaxació de les molècules de Mn_{12} , amb una barrera efectiva inferior. La influència d'aquest isòmer en la mostra en vidre de solvents, comprovem que és superior pel cas del Mn_{12} que pel cas del Mn_{12} acetat.

Figura I.D.7 Corbes d'histèresi de la magnetització per una mostra de Mn_{12} benzoat policristal·lí orientada en araldite (quadrats vermells) i una mostra de molècules de Mn_{12} benzoat aïllades en un vidre de CH_2Cl_2 :Toluè (cercles negres). La línia gris correspon a una simulació del cycle d'histèresi a partir de l'equació I.7 amb els paràmetres citats en el text. A sobre podem veure la derivada de les tres corbes i comprovar els salts en el cycle de histèresi degut a les resonàncies d'efecte túnel



Per tal d'analitzar la proporció de les dues barreres efectives, hem realitzat simulacions de cycles d'histèresi per una mostra d'imants moleculars orientats a l'atzar, amb dos barreres efectives diferents. La simulació s'ha fet a partir de l'equació I.7 analitzada en la introducció en aquest bloc. La corba simulada es mostra en la figura I.D.7 (corba gris). Els paràmetres utilitzats per la simulació són: $\alpha = 2000$ s/T (ritme de canvi de camp), $T = 1.8$ K, un 20% de molècules amb $U_{01} = 32$ K i $\tau_{01} = 1 \cdot 10^{-8}$ s, i un 80% de molècules amb $U_{02} = 49$ K, i $\tau_{02} = 1 \cdot 10^{-7}$ s. De la simulació cal destacar la bona coincidència amb el camp coercitiu de les mesures, que també en aquest cas és inferior per la mostra desorientada del que seria per un monocristall.

I.D.3 Mesures de MCD en molècules de Mn₁₂

Tal com ja hem explicat, per tal de mesurar el diroisme circular magnètic de les molècules de Mn₁₂ ens cal preparar-les de tal manera que puguem fer passar la llum a través d'elles, és a dir, que siguin transparents, i per això hem dissolt les mostres en una barreja de solvents orgànics. A les temperatures de mesura, que són de l'ordre de poques desenes de kelvins, aquests solvents ja es troben en estat sòlid i formen una estructura vidriosa que conté les molècules de Mn₁₂ distribuïdes de forma homogènia i amb l'eix de fàcil imantació orientat aleatòriament en l'espai, per la qual cosa parlem de mostres desordenades. Un cop preparada la dissolució de les molècules en solvents i filtrada per evitar que hi hagin alguns trossos cristal·lins no dissolts que puguin entorpir la formació del vidre, s'ha posat en una cel·la circular feta de quarts, amb 1cm de diàmetre i un gruix corresponent a 1 mm de camí òptic a través de la mostra. Aquesta cel·la disposa d'un coll llarg per tal d'introduir el líquid evitant així la formació de bombolles que al congelar-se poden distorsionar el vidre que es forma, enterbolint la mostra i fent disminuir així la seva transparència i per tant la magnitud del senyal. Per tal d'introduir-la al criòstat, es fixa la cel·la en una muntura de coure que al capdavant de la canya de mesura, amb un forat circular de 6 mm de radi per deixar passar la llum. Tot i que per cada sèrie de mesures realitzades s'ha utilitzat un mateix vidre que s'ha procurat que no es desfés durant tot el procés, en molts casos, la línia base de les mesures de MCD canvia d'una temperatura a una altre. D'altra banda, per camps molt alts també hem observat dependències de la línia base i l'absorció per una longitud d'ona donada amb el camp magnètic aplicat. Per això, ja que les mesures per un valor determinat de camp han de ser simètriques si canviem el sentit d'aquest camp, és a dir, només canvia el signe en funció de que el camp sigui positiu o negatiu, podem calcular com varia la línia base i quan es distorsiona fent la mitjana d'ambdós senyals.

La mesura de les temperatures per sobre de 4.2 K està feta via dos resistències termodependents situades per sobre i per sota de la mostra. Tot i que estaven calibrades, és possible que hi hagi petits gradients de temperatura a la cambra de la mostra, cosa que fa difícil determinar amb precisió la temperatura exacta d'aquesta. Per temperatures inferiors però, la mostra està submergida en una bany d'He líquid que assegura la homogeneïtat tèrmica i la mesura de la temperatura s'ha fet de forma molt precisa amb un manòmetre capacitatiu que mesura la pressió de vapor d'He de la cambra.

Un cop analitzat l'espectre de MCD dels Mn₁₂, s'ha escollit la banda dels 470 nm per tal d'estudiar-ne la seva dependència amb el camp magnètic. Per aquesta longitud d'ona, el senyal de MCD és negatiu quan el camp magnètic extern aplicat és positiu. Això implica només que l'absorció de llum polaritzada circular levogira és superior a la absorció de llum polaritzada circular dextrogira quan el camp està alineat en la mateixa direcció que l'eix òptic de l'espectròmetre. Per simplificar la comparació amb els gràfics de la dependència de la magnetització amb el camp magnètic aplicat, en els gràfics que es mostraran de MCD en funció del camp magnètic aplicat, l'eix de les ordenades o eix de les y està invertit, prenent valors negatius per sobre de l'eix de les abscisses. Per altra banda, la resolució espectral és de l'ordre de 0.5 nm.

I.D.3.1 Caracterització magnetoòptica del Mn₁₂ acetat (complex 1)

Dissolució en CH₂Cl₂:Toluè

La preparació de la solució de Mn₁₂ acetat en una barreja de solvents orgànics, concretament CH₂Cl₂ i Toluè amb una proporció en volum de 1:1 es va fer seguint el mateix procediment que s'ha explicat anteriorment per fer les mesures de magnetització. En aquest cas però, la mostra s'ha filtrat mitjançant una xeringa amb filtre per partícules majors a 5 micròmetres, i s'ha posat en la cel·la circular.

Abans d'estudiar la dependència amb el camp magnètic mesurarem un espectre de l'absorció total i del dicroisme circular amb un camp magnètic aplicat de 10 kOe. Tal com es pot observar en la figura I.D.8, l'espectre de l'absorció en aquesta mostra presenta molt de soroll degut a les turbulències en l'He líquid que a la temperatura de mesura es troba just en el canvi de fase de gas a líquid. La senyal de MCD però, no es veu afectada per aquestes turbulències ja que està modulada a una freqüència de 50 kHz, molt llunyana a la freqüència de moviment de les bombolles. La coincidència de bones condicions experimentals en que es duen a terme les mesures en aquesta mostra, faciliten el fet que la senyal sigui molt intensa i la línia de base molt estable en tot l'espectre.

En l'estructura de l'espectre de MCD podem distingir clarament quatre bandes una de les quals situada al voltant de 505 nm té el mateix signe que el camp aplicat, estant les altres tres situades a 417 nm, 468 nm i 550 nm i amb el signe oposat.

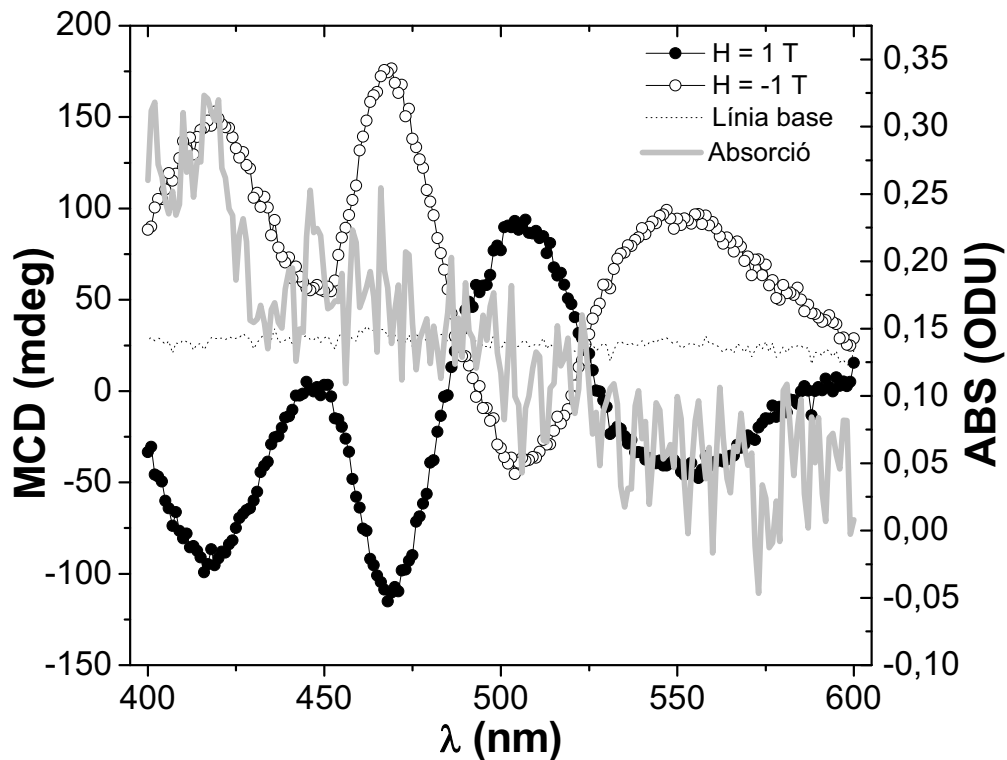


Figura I.D.8 Espectre de MCD i Absorció de molècules de Mn_{12} acetat en un vidre de CH_2Cl_2 :Toluè 1:1 a 4.2 K, per un camp aplicat de $H = 10$ kOe alineat de forma paral·lela i antiparal·lela a la direcció de la llum. La línia base es calcula com la mitjana entre el senyal per cada sentit del camp.

Per tal d'estudiar la dependència del senyal de MCD amb el camp magnètic s'ha treballat amb dues longituds d'ona diferents per aquesta mostra. Per un cantó s'ha escollit una longitud d'ona de treball de 470 nm corresponent a la banda més intensa de l'espectre per tal de poder amb les millors condicions per la senyals, i per altra, hem escollit una longitud de 505 nm que correspon al màxim de la banda amb el signe oposat a les altres tres. A 2.2 K, la dependència del senyal de MCD amb el camp magnètic aplicat per les dues longituds d'ona té forma de cicle de histèresi amb un camp coercitiu de 10 kOe i camp d'irreversibilitat de 15 kOe, tal com mostra la figura I.D.9. Per tal de poder comparar la dependència de la senyal amb el camp per cada longitud d'ona, s'han normalitzat els cicles pel valor de saturació i s'ha canviat el signe dels valors de MCD mesurats amb una longitud d'ona de 470 nm, ja que prenen valors amb el signe oposat al del camp aplicat. A més, s'han comparat les gràfiques obtingudes amb els cicles d'histèresi de la magnetització a 2.2 K mesurades amb un SQUID. Com es pot

comprovar en la figura I.D.9, la coincidència és molt bona per totes tres corbes, sent el cicle mesurat a 470 nm el que presenta un salt del senyal a camp zero una mica més pronunciat.

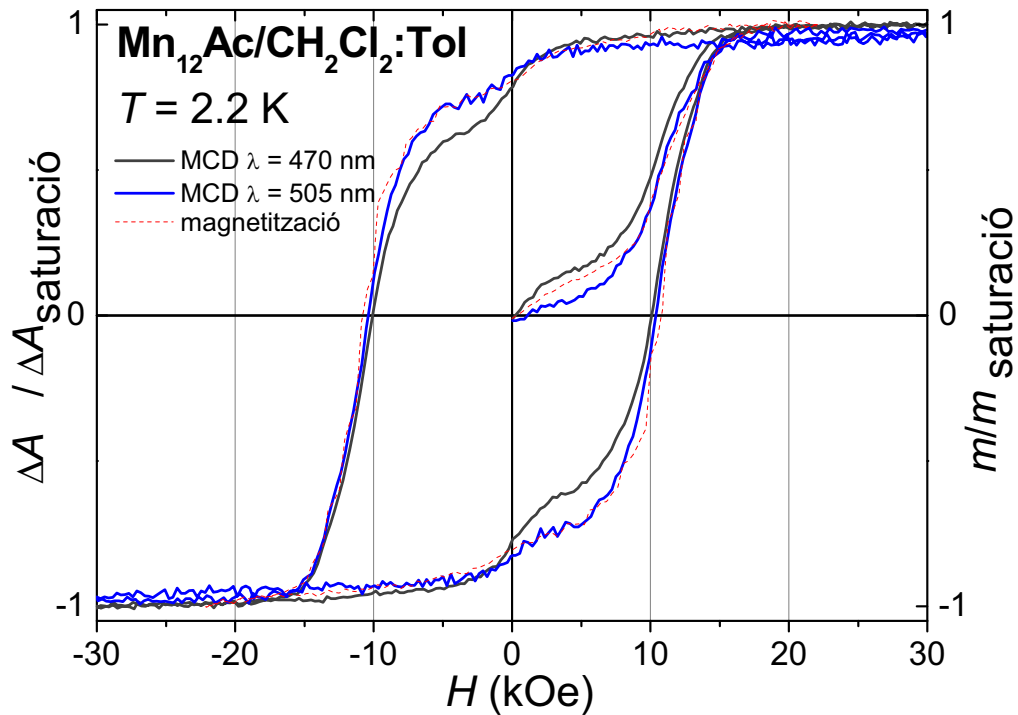


Figura I.D.9. Corbes de dependència del senyal de MCD i de la magnetització amb el camp magnètic aplicat. Les línies contínues mostren les corbes de MCD mesurades a una longitud d'ona fixa de 470 nm pel negre i 505 nm pel blau, mentre que la vermella discontinua mostra el cicle de histèresi de la magnetització.

Així doncs, podem comprovar que la dependència de la senyal de MCD amb el camp magnètic sembla que depèn exclusivament de la dinàmica de l'espín total de la molècula, ja que les mesures fetes mitjançant ambdós mètodes es sobreposen totalment a la mateixa temperatura. La superposició amb el cicle d'histèresi de la magnetització és pràcticament exacta per la corba mesurada amb una longitud d'ona de 505 nm, mentre que la diferència en el salt a camp zero per les mesures de MCD a la longitud d'ona de 470 nm es complica d'analitzar. Es podria explicar perfectament degut a la diversitat experimental, ja que les mesures corresponen a dues sèries diferents, però també podria estar relacionada amb la transició concreta dels electrons que responen a aquesta banda. Com que sabem que el salt a camp zero està totalment relacionat amb la presència de molècules de Mn_{12} amb el que anomenem isomeria de Jahn-Teller, és a dir, amb la

direcció de l'eix d'elongació de Jahn-Teller d'un dels ions de Mn del nucli perpendicular a la de la resta, podem relacionar les transicions que estudiem amb les dues λ amb els dos mecanismes de relaxació a través de la dependència que mostren amb el camp. Així, podria ser que les molècules de Mn₁₂ que responen a una barrera efectiva d'energia inferior a l'hora de relaxar-se, fossin més sensibles a la resposta de MCD per una de les dues λ de treball i per tant provoquessin un salt major a camp zero.

Dissolució en MeCN:dmf

Per tal de comprovar la influència del solvent en la mostra, realitzem mesures de MCD en molècules de Mn₁₂ acetat (complex **1**) dissoltes en una altra barreja de solvents orgànics, en aquest cas el CH₃CN amb dmf (on dmf = N, N'-dimetilformilamida), amb una proporció de 1:2 en volum .

La figura I.D.10 mostra l'espectre del MCD i de l'absorbància a una temperatura de 4.2 K. Per tal de facilitar la comparació amb l'espectre de la mostra anterior, en la figura I.D.11 es mostren els dos espectres per camps positius. La diferència més significativa en aquest cas és la desaparició de la banda amb signe igual al del camp, és a dir la única de les quatre que tenia signe diferent, corresponent a una longitud d'ona de 505 nm, cosa que provoca un petit desplaçament cap al vermell de la banda de 470 nm.

Per poder comparar el comportament en funció del camp amb la mostra en la dissolució anterior utilitzem doncs la longitud d'ona de 470 nm. El resultat es mostra en la figura I.D.12 per ambdós casos. Tal com podem comprovar, la histèresi cau a un camp coercitiu de poques centenes d'Oe i senyal romanent a camp zero de l'ordre del 20 % del de saturació al canviar de barreja de solvents. Indubtablement això es deu a la influència de l'entorn sobre la proporció de les dues barreres efectives mostrades per les molècules de la família del Mn₁₂. En aquest cas, tenim un predomini molt fort de molècules amb mecanismes de relaxació més ràpid que fa que la histèresi sigui encara molt feble a 1.8 K.

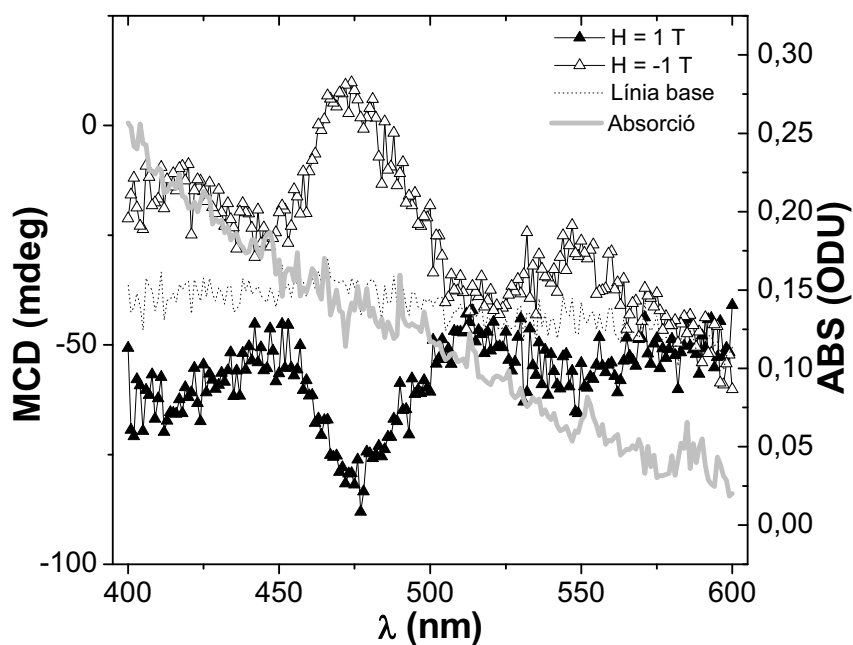


Figura I.D.10. Espectre de MCD i Absorció de molècules de Mn_{12} acetat en un vidre de $CH_3CN:dmf$ 1:2 a 4.2 K, per un camp aplicat de $H = 10$ kOe alineat de forma paral·lela i antiparal·lela a la direcció de la llum. La línia base es calcula com la mitjana del senyal per cada sentit del camp.

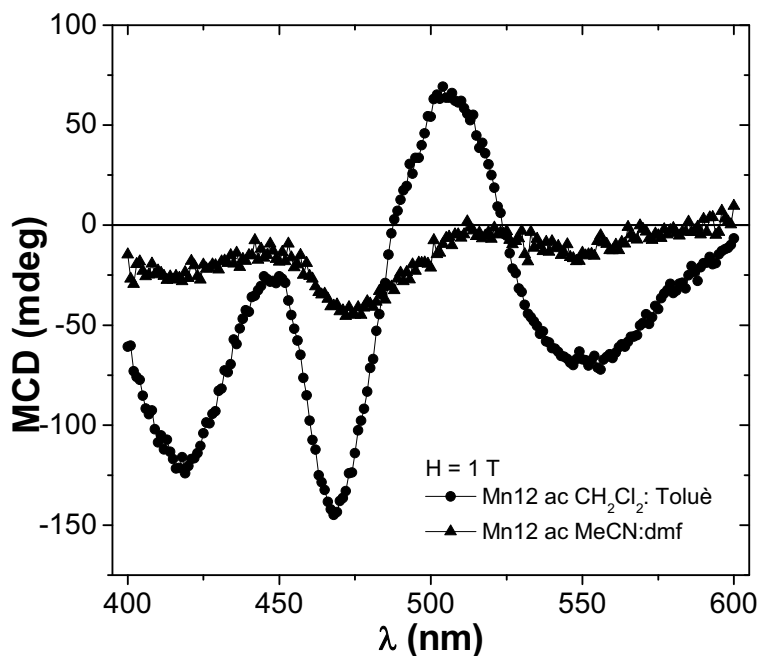


Figura I.D.11. Espectre de MCD per molècules de Mn_{12} acetat en un vidre de $CH_2Cl_2:Toluè$ 1:1 (cercles) i en un altre vidre de $CH_3CN:dmf$ 1:2 (triangles) a 4.2 K, per un camp aplicat de $H = 10$ kOe. En ambdós casos la línia s'ha corregit amb la línia base.

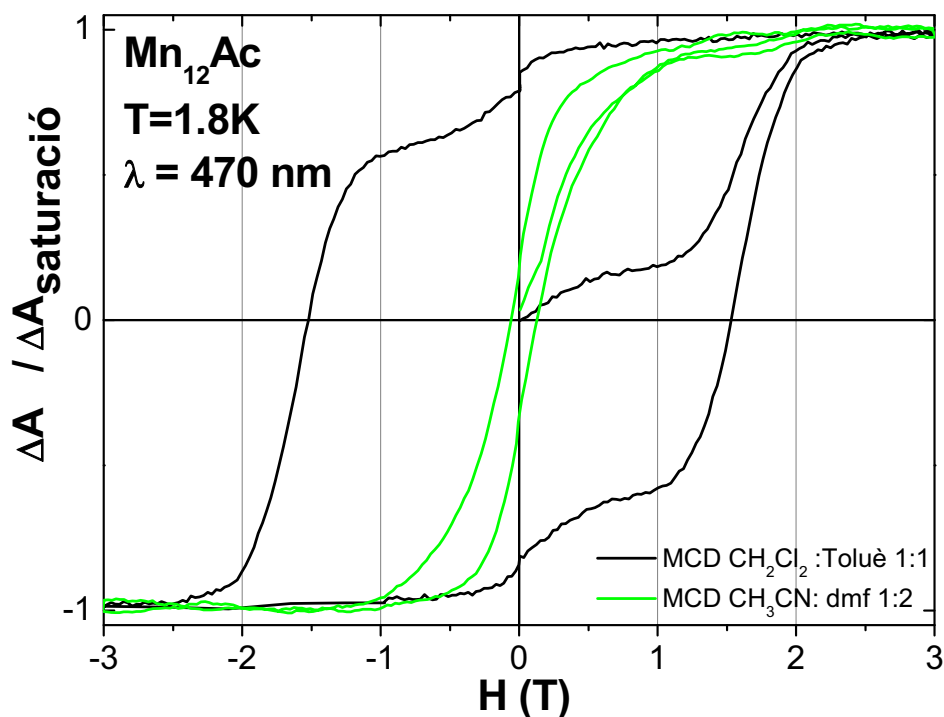


Figura I.D.12 Corbes de dependència del senyal de MCD amb el camp magnètic aplicat per mostres de Mn_{12} acetat en dues barreges de solvents diferents mesurades a una longitud d'ona fixa de 470 nm i una temperatura de 1.8 K. La línia negra mostra la corba per les molècules del complex **1** en un vidre de CH_2Cl_2 : Toluè 1:1, i la línia verda per un vidre de CH_3CN :dmf 1:2.

I.D.3.2 Caracterització magnetoòptica del Mn_{12} benzoat (complex **8**)

Dissolució en CH_2Cl_2 :Toluè

Per tal de comprovar l'efectivitat d'aquesta tècnica de mesura, s'ha caracteritzat també altres complexes de la família del Mn_{12} , concretament el Mn_{12} benzoat o complex **8**. La figura I.D.13 mostra l'espectre de MCD i Absorció a 4.2 K de les molècules de Mn_{12} benzoat orientades de forma aleatòria en un vidre format per una dissolució de CH_2Cl_2 :Toluè 1:1.

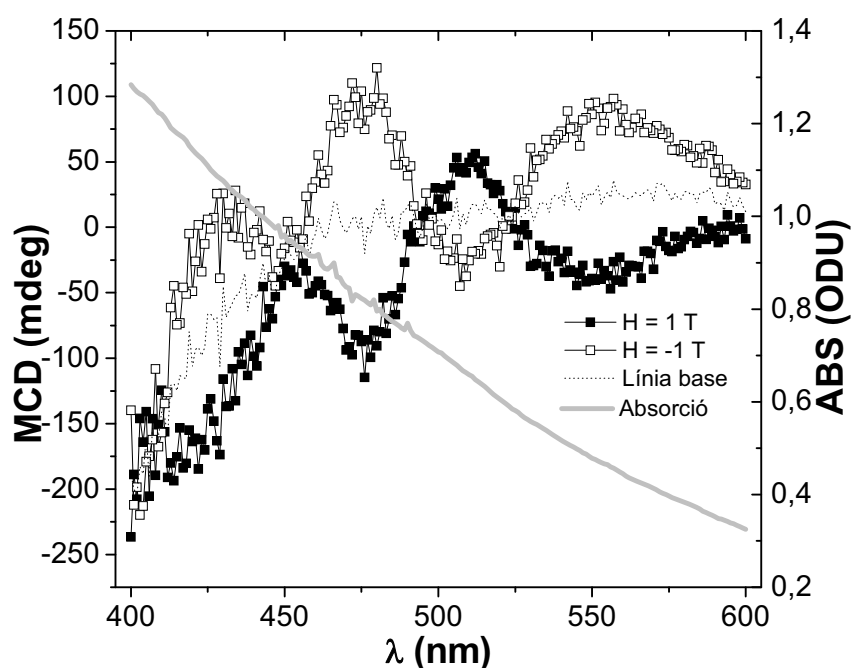


Figura I.D.13. Espectre de MCD i Absorció de molècules de Mn_{12} benzoat en un vidre de CH_2Cl_2 :Toluè 1:1 a 4.2 K, per un camp aplicat de $H = 10$ kOe alineat de forma paral·lela i antiparal·lela a la direcció de la llum. La línia base es calcula com la mitjana del senyal en cada sentit del camp.

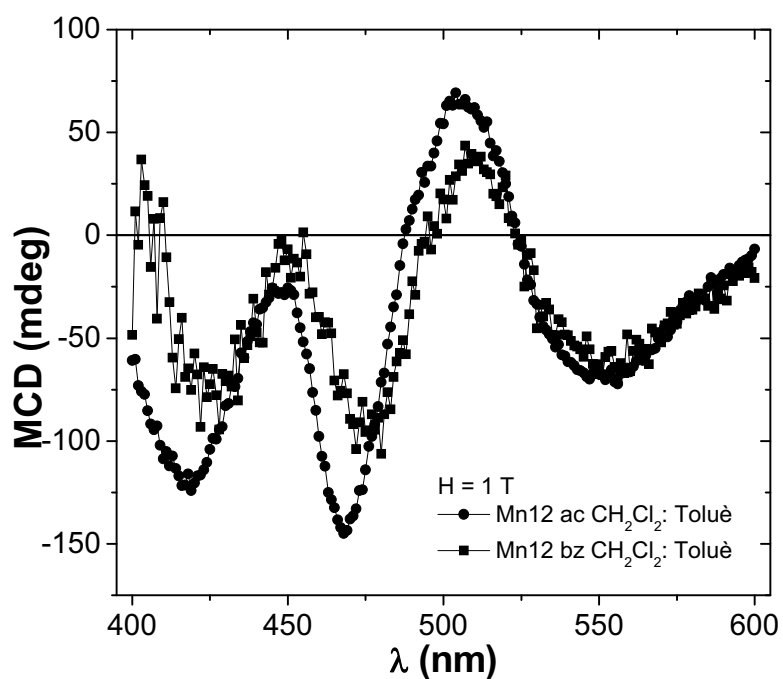


Figura I.D.14 Espectre de MCD per molècules de Mn_{12} acetat en un vidre de CH_2Cl_2 :Toluè 1:1 (cercles) i per molècules de Mn_{12} benzoat en el mateix vidre (quadrats) a 4.2 K, per un camp aplicat de $H = 10$ kOe. En ambdós casos la línia s'ha corregit amb la línia base.

Com ja era d'esperar, la dependència del senyal de MCD amb el camp magnètic aplicat és idèntica a la de la magnetització de manera que els cicles es superposen. Cal destacar que per aquest complex, el salt de la senyal a camp zero continua sent més gran que pel Mn_{12} acetat, igual com en les mesures de magnetització d'aquestes mostres en aquesta barreja de solvents que s'han presentat en el punt anterior.

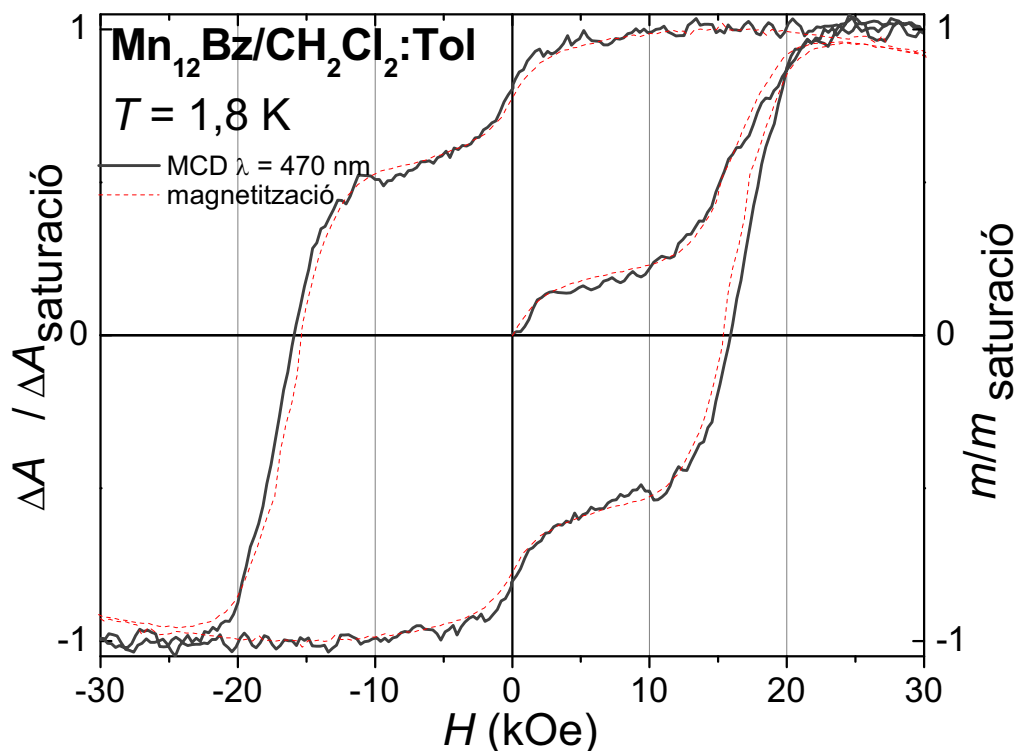


Figura I.D.15 Corbes de dependència del senyal de MCD i de la magnetització amb el camp magnètic aplicat. La línia contínua negra mostra la corba de MCD mesurada a una longitud d'ona fixa de 470 nm, mentre que la vermella discontinua mostra el cicle de histèresi de la magnetització.

Dissolució en MeCN:dmf

Per aquest complex de Mn_{12} la influència del canvi d'entorn degut a la nova barreja de solvents orgànics té conseqüències encara més acusades que pel cas del Mn_{12} acetat. Mentre que en l'espectre continua desapareixent la banda dels 500 nm, quedant només una estructura de tres pics de signe contrari al del camp magnètic aplicat, al mesurar la dependència amb el camp, ens trobem amb la desaparició total de la histèresi del cicle.

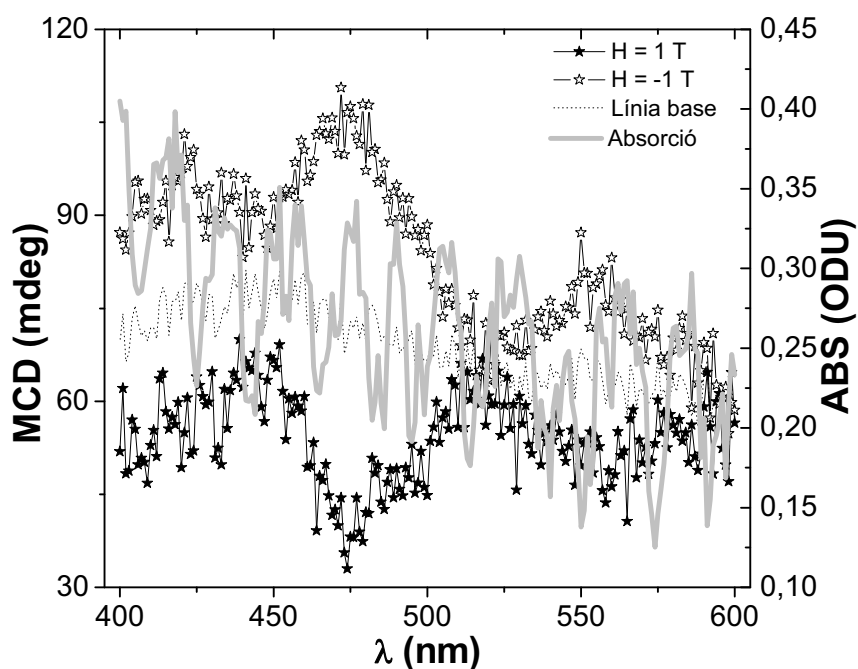


Figura I.D.16 Espectre de MCD i Absorció de molècules de Mn_{12} benzoat en un vidre de $CH_3CN:dmf$ 1:2 a 4.2 K, per un camp aplicat de $H = 10$ kOe alineat de forma paral·lela i antiparal·lela a la direcció de la llum. La línia base es calcula com la mitjana del senyal per cada sentit del camp.

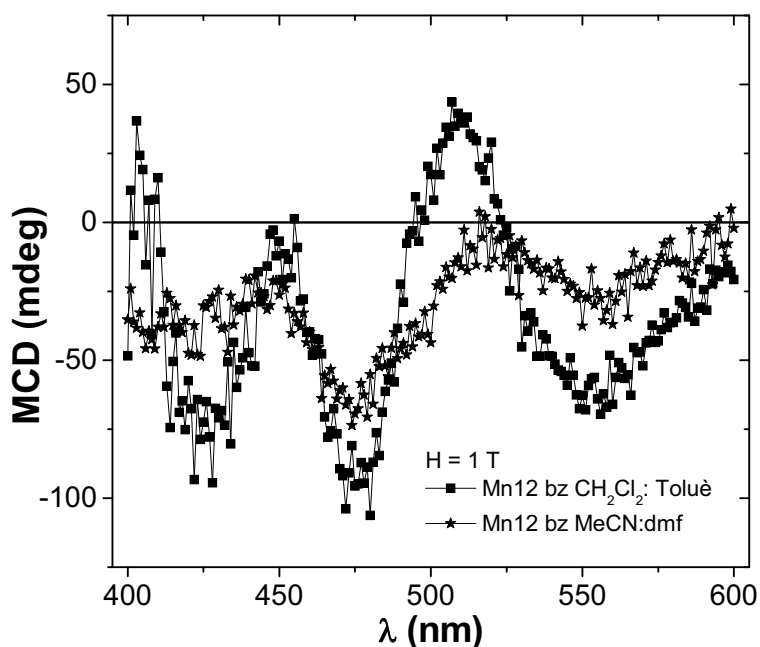


Figura I.D.17 Espectre de MCD per molècules de Mn_{12} benzoat en un vidre de $CH_2Cl_2:Toluè$ 1:1 (quadrats) i en un altre vidre de $CH_3CN:dmf$ 1:2 (estrelles) a 4.2 K, per un camp aplicat de $H = 10$ kOe. En ambdós casos la línia s'ha corregit amb la línia base.

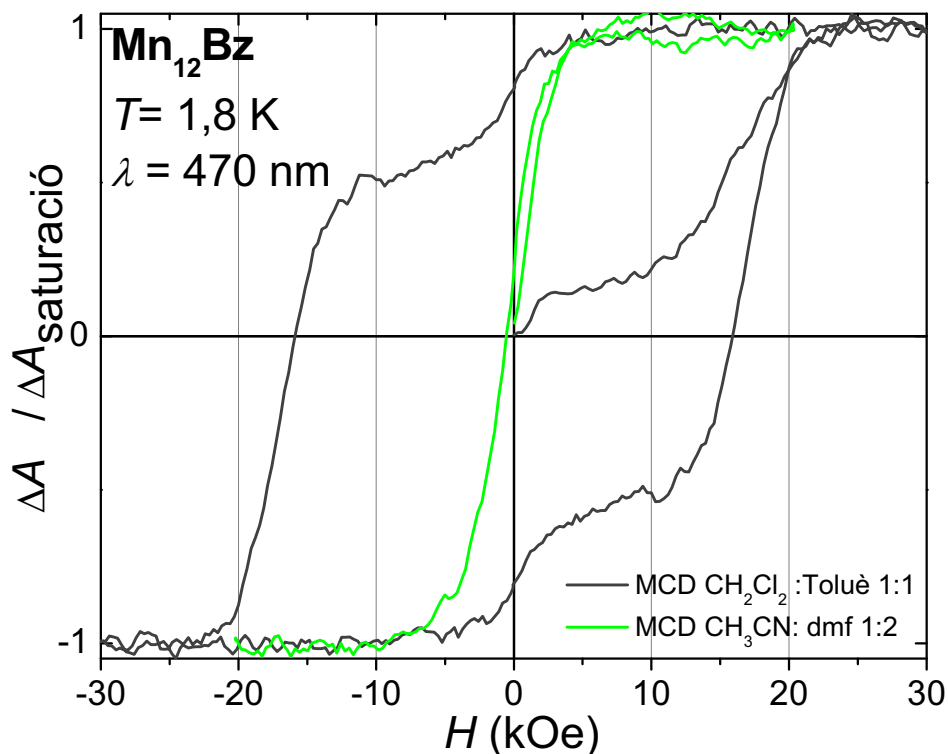


Figura I.D.18 Corbes de dependència del senyal de MCD amb el camp magnètic aplicat per una mostra de Mn_{12} benzoat en dues barreges de solvents diferents mesurades a una longitud d'ona fixa de 470 nm i una temperatura de 1.8 K. La línia negra mostra la corba per les molècules del complex **8** en un vidre de CH_2Cl_2 : Toluè 1:1, i la línia verda per un vidre de CH_3CN :dmf 1:2.

I.D.3.3 Caracterització magnetoòptica de les pel·lícules de Mn_{12} p-fenil-benzoat (complex **4**)

Fins ara hem vist caracteritzacions magnetoòptiques mitjançant mesures de dicroisme circular magnètic de molècules de la família del Mn_{12} que s'havien hagut de preparar en forma de dissolució per tal que fossin transparents a la llum. Però entre tots els materials que hem estudiat fins ara trobem unes altres mostres transparents sense ser una dissolució: les pel·lícules polimèriques de Mn_{12} p-fenil-benzoat. Com que també són transparents en el rang de longituds d'ona que estudiem aquí les vam poder analitzar utilitzant aquesta tècnica.

Per tal de mesurar el MCD de les pel·lícules de Mn_{12} p-fenil-benzoat, agafem una làmina i la tallem en bocins que apilem per tal d'aconseguir un gruix suficient perquè doni senyal de MCD sense perdre la transparència. Utilitzem el mateix suport de coure que per les dissolucions però substituint la cel·la de quarts per les làmines.

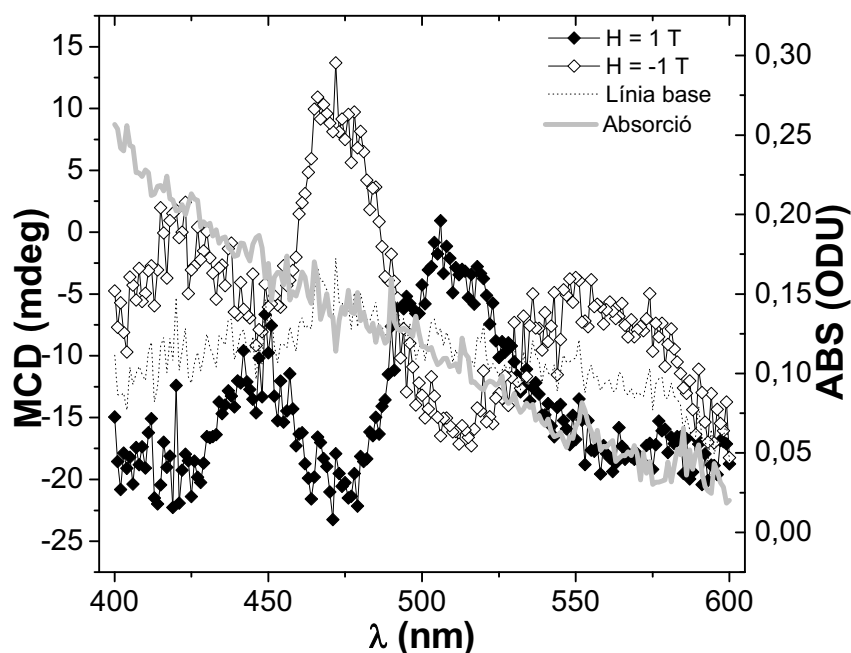


Figura I.D.19 Espectre de MCD i Absorció de molècules de Mn_{12} p-fenil-benzoat en un vidre de $CH_3CN:dmf$ 1:2 a 4.2 K, per un camp aplicat de $H = 10$ kOe alineat de forma paral·lela i antiparal·lela a la direcció de la llum. La línia base es calcula com la mitjana del senyal per cada sentit del camp.

La figura I.D.19 mostra el resultat de l'espectre de MCD per aquesta mostra a 4.2 K. Podem comprovar que es tracta de la mateixa estructura que pels complexos de Mn_{12} acetat o Mn_{12} benzoat en vidres de $CH_2Cl_2:Toluè$ 1:1. En aquest cas però la magnitud del senyal és molt petita: la densitat de material magnètic en la mostra és inferior que per les dissolucions i no ens permet mesurar les dependències de la magnetització amb el camp de forma prou neta. De totes maneres, els resultats mostrats en la figura I.D.20 permeten identificar perfectament una forma del cicle d'histeresi molt similar a la que presentàvem en l'apartat I.B, a la qual s'hi afegeix una contribució diamagnètica molt intensa, que podria venir del polímer que fa de suport de les molècules.

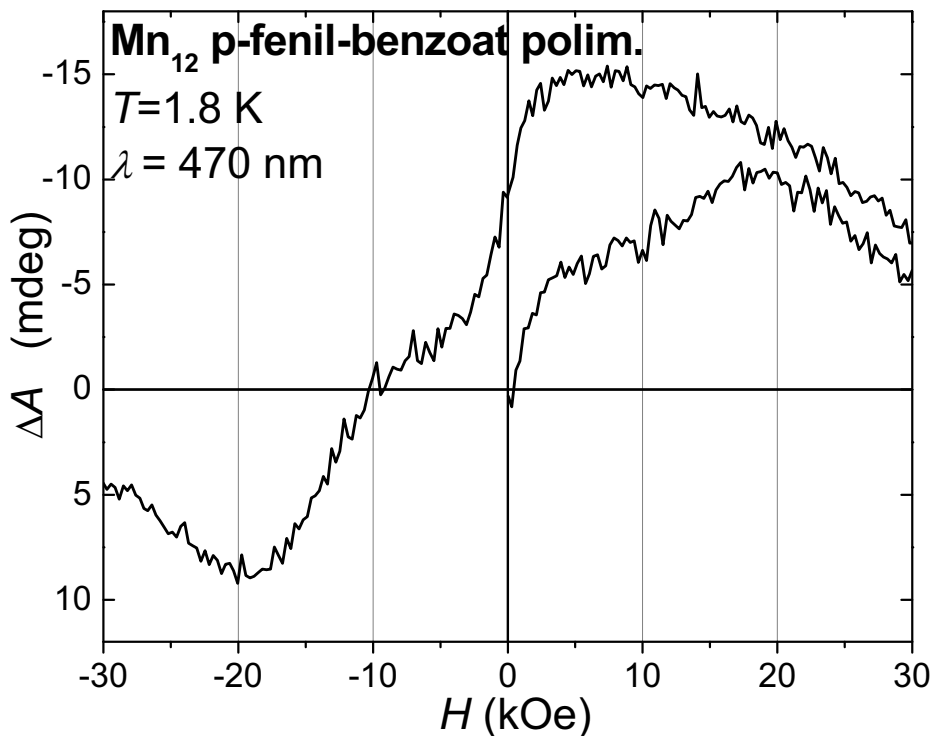


Figura I.D.20 Corba de dependència del senyal de MCD amb el camp magnètic aplicat per una mostra de Mn₁₂ p-fenil-benzoat (complex 4) en una pel·lícula de polímer (apartat IB) mesurada a una longitud d'ona fixa de 470 nm i una temperatura de 1.8 K.

I.D.4 Mesures de MCD en molècules de Mn₁₂ quirals

L'objectiu pel qual ens vam començar a interessar per la tècnica de dicromisme circular magnètic per tal de caracteritzar els molècules d'alt espín amb anisotropia d'Ising negativa era la possibilitat de trobar nous efectes combinats de magnetisme i quiralitat en les noves molècules de la família del Mn₁₂ en les que l'embolcall orgànic del nucli de ions metàl·lics estava format per grups quirals. Tot i tractar-se d'un efecte de segon ordre en el camp, o sigui, intrínsecament molt feble, pensem que el fet de tenir molècules amb un estat fonamental d'espín tan alt en podria afavorir la seva aparició.

I.D.4.1 Caracterització magnetoòptica dels enantiòmers del complex Mn₁₂ cloropropionat (complex 5)

Per tal de mesurar el MCD en les molècules de Mn₁₂ cloropropionat en les seves dos formes enantiomòrfiques vam procedir igual que en els casos anteriors a preparar mostres transparents basant-nos en la dissolució de les molècules en una barreja de dos solvents orgànics, el CH₂Cl₂ i el Toluè en una proporció de 1:1 en volum, ja que hem pogut comprovar que sembla que la distorsió provocada per aquest entorn sobre les propietats magnètiques de les molècules és menor que per altres solvents. A part d'estudiar els dos enantiòmers per separat també varem estudiar una mostra de Mn₁₂ cloropropionat racèmica.

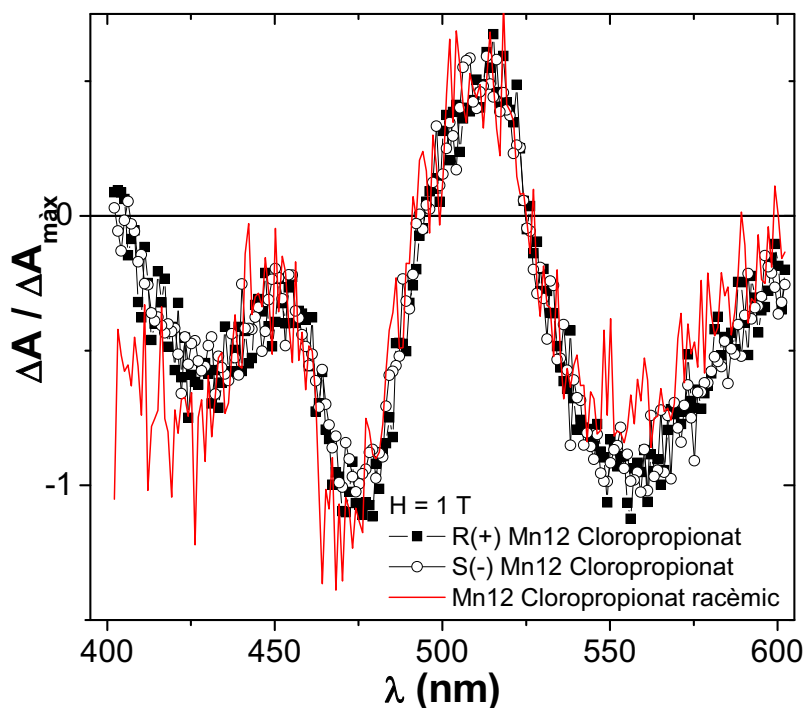


Figura I.D.21. Espectre de MCD per molècules de Mn₁₂ cloropropionat en les seves dues formes enantiomòrfiques R(+) (quadrats negres plens) i S(-) (cercles negres buits) i en forma de mostra racèmica (línia contínua vermella) en un vidre de CH₂Cl₂:Toluè 1:1 a una temperatura de 4.2 K, per un camp aplicat de H = 10 kOe. En tots els casos la línia s'ha corregit amb la línia base.

Els espectres de MCD per un camp aplicat de $H = 10$ kOe es mostren en la figura I.D.21. Per una òptima comparació, com que les mostres són diferents i per tant poden tenir una concentració de material magnètic lleugerament diferent, o bé, sense anar més lluny, la transparència del vidre que es forma a baixa temperatura no es pot controlar, s'ha normalitzat el valor de la senyal pel màxim de l'espectre que és el valor a 475 nm. Tal com podem comprovar, l'espectre és pràcticament igual al dels altres derivats de Mn_{12} , l'acetat i el benzoat, tot i que lleugerament desplaçada cap al vermell i presenta quatre bandes diferenciades, tres de les quals tenen signe oposat al del camp magnètic aplicat i estan situades al voltant de 430 nm, 475 nm i 550 nm, i la última positiva centrada al voltant dels 510 nm. Malauradament també podem comprovar que la coincidència entre els dos enantiòmers és total tenint en compte el soroll de la senyal i l'error experimental. De la mateixa manera, ambdós espectres també coincideixen amb la mostra racèmica de manera que no és factible la observació de cap efecte de magnetoquiralitat, ja que entre altres hauria de ser sensible a la quiralitat del compost i per tant mostrar diferències entre els senyals de MCD pels dos enantiòmers.

I.D.5 Mesures d'efecte túnel mitjançant MCD

Per tal que una tècnica de caracterització magnètica de molècules d'alt espín amb anisotropia d'Ising negativa sigui completa, ha de permetre'ns mesurar l'efecte túnel de la magnetització que es dona en aquestes molècules. Les principals evidències de transicions per efecte túnel entre dos estats separats per la barrera d'anisotropia ve donada pels salts característics dels cicles d'histèresi en els camps ressonants. Però per tal que aquests siguin visibles, cal que les molècules estiguin orientades amb l'eix de fàcil imantació paral·lel al camp magnètic aplicat, ja sigui en un monocristall o en una mostra policristal·lina prèviament orientada. Com ja hem comentat anteriorment, aquesta condició no es compleix en mostres de molècules dissoltes en solvents orgànics, per tant necessitem un altre tipus de mesura que ens pugui donar indicis de l'efecte túnel de la magnetització; també podem tenir evidències de que la magnetització es relaxa per efecte túnel mesurant el ritme de relaxació de les molècules a camp zero, i comparant-lo amb el ritme de relaxació per camps lleugerament diferents de zero. La única situació de ressonància que es dona de forma simultània per totes les molècules en una mostra on

aquestes es trobin desorientades és quan el camp aplicat és nul. En aquestes condicions, el ritme de relaxació ha de ser major com més a prop de camp zero estiguem i ha de disminuir conforme anem aplicant un camp que vagi trencant la situació de ressonància entre els estats separats per la barrera.

Per tal de comprovar la nostra capacitat de mesurar efecte túnel mitjançant la tècnica de MCD en molècules de Mn₁₂ acetat en una dissolució de CH₂Cl₂:Toluè, s'ha mesurat el ritme de relaxació de la senyal de MCD mesurada per una longitud d'ona de 470 nm, a 2.2 K, partint de la saturació i deixant que relaxés cap a una situació final d'equilibri. Aquesta situació d'equilibri ve definida per el camp final que apliquem després de la saturació i que hem variat desde zero fins a 2.5 kOe. Aquesta relaxació ha de seguir un comportament del tipus:

$$\Delta A(t) = \Delta A_{eq} + (\Delta A_{sat} - \Delta A_{eq}) \exp(-\Gamma_{eff} t) \quad (I.10)$$

on Γ_{ef} és el ritme de relaxació i t és el temps. Si estudiem la dependència $\Gamma_{ef}(H)$ essent H el camp final que determina la situació d'equilibri, trobem el comportament de la figura I.D.22. Podem comprovar que efectivament aquesta funció presenta un màxim per camp zero que confirma la presència de relaxacions del moment magnètic de les molècules per efecte túnel. Aquestes mesures són també la primera evidència experimental d'efecte túnel de la magnetització mesurada amb una tècnica magnetoòptica.

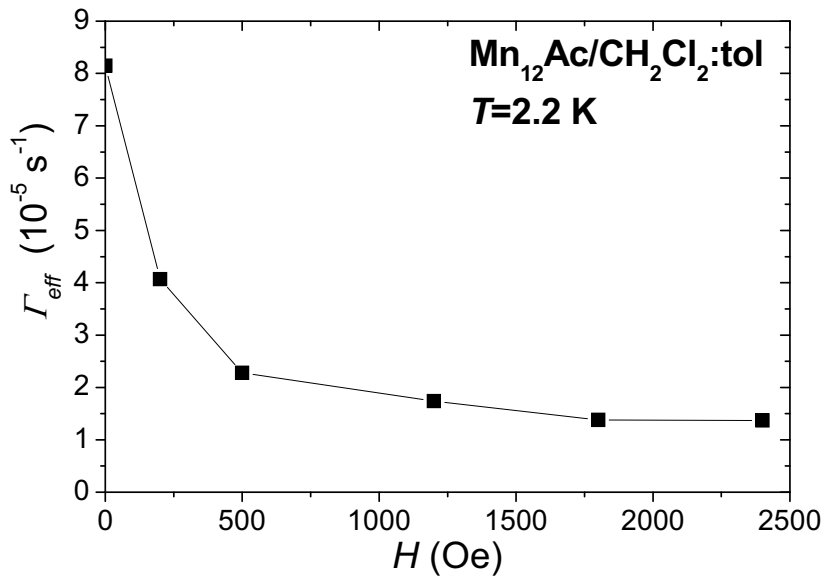


Figura I.D.22 Dependència del ritme de relaxació del senyal de MCD des de saturació fins a un estat d'equilibri definit per un camp H per les molècules de Mn₁₂ acetat en un vidre de CH₂Cl₂:Toluè.

I.D.6 Article:
Magnetism of isolated single-molecule magnets
detected by magnetic circular dichroism:
Observation of spin tunneling with a magneto-optical technique

Physical Review B 69 (2004) 052405

Magnetism of isolated Mn_{12} single-molecule magnets detected by magnetic circular dichroism: Observation of spin tunneling with a magneto-optical technique

N. Domingo,^{1,*} B. E. Williamson,² J. Gómez-Segura,³ Ph. Gerbier,³ D. Ruiz-Molina,³ D. B. Amabilino,³ J. Veciana,³ and J. Tejada¹

¹*Facultat de Física, Universitat de Barcelona, Avinguda Diagonal 647, 08028 Barcelona, Catalonia, Spain*

²*Department of Chemistry, University of Canterbury, Christchurch, New Zealand*

³*Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus Universitari, 08193 Bellaterra, Catalonia, Spain*

(Received 25 April 2003; published 20 February 2004)

We report magnetic and magneto-optical measurements of two Mn_{12} single-molecule magnet derivatives isolated in organic glasses. Field-dependent magnetic circular dichroism (MCD) intensity curves (hysteresis cycles) are found to be essentially identical to superconducting quantum interference device magnetization results and provide experimental evidence for the potential of the optical technique for magnetic characterization. Optical observation of magnetic tunneling has been achieved by studying the decay of the MCD signal at weak applied magnetic field.

DOI: 10.1103/PhysRevB.69.052405

PACS number(s): 75.50.Xx, 33.55.Fi, 75.45.+j, 78.67.Bf

Individual molecules that act as magnets are appealing from both fundamental scientific and technological points of view, especially given their potential as quantum computing components.¹ Much attention has focused on the family of molecules based on a dodecamanganese core, denoted generally as $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_x]S_x$ (R =substituent, $x=3-4$, S =solvent). These systems behave as single-molecule magnets (SMM's),² but the vast majority of the previous studies on them have centered on crystalline materials. It is an intriguing and important challenge to investigate these molecules when they are isolated from each other, but since this is not currently feasible, we have chosen, in the interim, to study ensembles of molecules isolated from each other in inert matrices. On the other hand, the development of methods for measurement of magnetic and spin properties of isolated molecules is important when the detection limits of traditional superconducting quantum interference device (SQUID) instruments are reached. Key questions include what techniques can be used to study these phenomena and whether tunneling can be observed in isolated molecules using these other techniques. In order to answer these questions we have used two techniques, magnetic susceptibility and magnetic circular dichroism (MCD), and we will show that the magnetic and optical responses are essentially identical.

To a first approximation, the effective spin Hamiltonian for a Mn_{12} SMM is

$$H = -DS_z^2 - g\mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} + H', \quad (1)$$

where $D=0.55$ K is the zero-field splitting parameter for the ground-state manifold and $S=10$. H' contains terms that do not commute with S_z and are responsible for tunneling between different M_S states.

Isolated molecules of $Mn_{12}Ac$ ($R=CH_3$) and $Mn_{12}Bz$ ($R=C_6H_5$) can be obtained by dissolving them in noncoordinating organic solvents.³ MCD requires optical isotropy and transparency, so the solvents were selected according to their facility for forming strain-free, transparent glasses at cryogenic temperatures.⁴ Two mixtures were employed: (1) CH_2Cl_2 :toluene (1:1 by volume) and (2) CH_3CN :dmf

(where dmf= N,N' -dimethylformamide, 1:2 in volume). The molecular magnetic moments are so small that the torque imparted by applied magnetic fields up to 5×10^4 Oe is not enough to orient the molecules, which therefore remain randomly oriented in the frozen glass.

Magnetic measurements were performed using a commercial rf-SQUID magnetometer (MPMS2), with applied magnetic fields up to 5×10^4 Oe. Samples of 0.06 ml of 6-g/l solution were placed in a cylindrical Teflon container, which was sealed with a screw-on lid. The field dependencies of the magnetization for $Mn_{12}Ac$ and $Mn_{12}Bz$ in a glass of CH_2Cl_2 :toluene ($Mn_{12}Ac/CH_2Cl_2$:tol and $Mn_{12}Bz/CH_2Cl_2$:tol) at $T=1.8$ K are shown in Figs. 1(a) and 1(b), respectively (gray curves). The lack of orientation prevents in this case observation of the steplike behavior in the magnetization hysteresis cycles seen at certain resonant fields and characteristic of tunneling.⁵

A quantitative description of the dynamics of the magnetization for a single molecule depends on the angle θ between the applied magnetic field and the molecule's easy axis of magnetization and can be expressed in terms of the differential equation

$$\frac{dM}{dH} = \frac{(H, T, \theta)}{\alpha} [M - M_{eq}(H, T, \theta)] \sin \theta, \quad (2)$$

where $\alpha=dH/dt$ is the magnetic field sweeping rate, $M_{eq}(H, T, \theta)$ is the equilibrium magnetization, and $\Gamma(H, T, \theta)$ is the relaxation rate that can be written as $\Gamma = \nu_0 \exp(-U_{eff}/k_B T)$. Here, ν_0 is the attempt frequency and U_{eff} is the effective potential-energy barrier, which includes the conditions of resonance that also depend on θ . At very low temperatures, when only the $M_S = \pm 10$ levels are significantly populated, the equilibrium magnetization is closely approximated by

$$M_{eq} = M_{sat} \left[\tanh \left\{ \frac{g\mu_B |S| H \cos \theta}{k_B T} \right\} + \frac{H \sin \theta}{H_a} \right]. \quad (3)$$

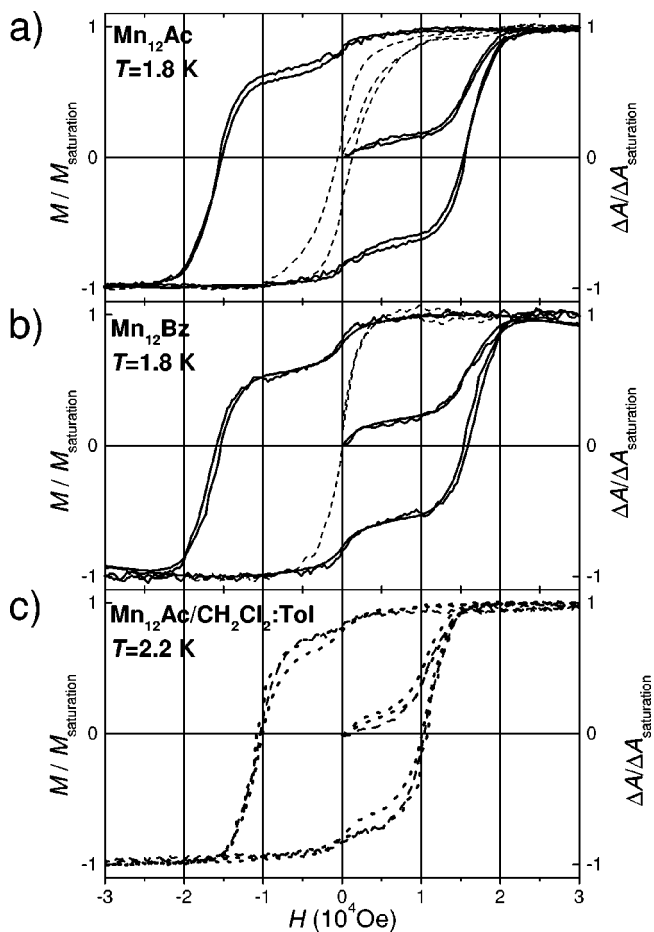


FIG. 1. Field dependence of SQUID magnetization (gray curves) and MCD at $21\,200\text{ cm}^{-1}$ (black curves) for Mn_{12}Ac (a) and Mn_{12}Bz (b). In (a) and (b), the black solid curves indicate the magnitude of the MCD in 1:1 CH_2Cl_2 :tol glasses, while the dashed lines correspond to the relevant SMM in a 1:2 CH_3CN :dmf glass. For (c), the gray dotted curve indicates the magnetization of $\text{Mn}_{12}\text{Ac}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$:tol, while the black curves represent MCD measurements at $21\,200\text{ cm}^{-1}$ (dotted line) and $19\,700\text{ cm}^{-1}$ (dashed line).

The first term inside the brackets of Eq. (3) confers the tanh dependence that is typical paramagnetic behavior of an isolated pair of Zeeman levels, which is a good approximation for the low-temperature limit. The second (linear) term arises from misalignment of the easy axis of magnetization of the particles with the field, which causes mixing of states that differ by ± 1 in their M_S values. In order to simplify the analysis of the data, the linear contribution to the magnetization has been subtracted from the results shown in Fig. 1. The remaining part is sensitive to relaxation mechanisms and, at temperatures below the blocking temperature, gives rise to hysteresis.

The steps seen near zero field in Fig. 1 were observed at all temperatures between 1.8 and 3 K. They are consistent with the existence of two molecular species with different effective energy barriers and therefore different relaxation rates and blocking temperatures. While the species with the higher temperature barrier is blocked in this temperature range, the other remains superparamagnetic and thus under-

goes a rapid change of magnetization near zero field. This hypothesis is confirmed by the presence of two frequency dependent peaks in both components of the ac-magnetic susceptibility of $\text{Mn}_{12}\text{Ac}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$:tol and $\text{Mn}_{12}\text{Bz}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$:tol.⁶ The high-temperature blocking peak is usually placed between 3.5 and 6 K, while the low-temperature peak appears around 2 K. The low-temperature peak has also been observed in certain Mn_{12} derivatives, where it is ascribed to Jahn-Teller distortions of the core.⁷ The height of the zero-field step depends on the fraction of molecules that undergo the fast relaxation mechanism, which is calculated from the ac-susceptibility peaks to be about 15% for $\text{Mn}_{12}\text{Ac}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$:tol and 20% for $\text{Mn}_{12}\text{Bz}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$:tol. Another contribution to the zero-field step arises from the fact that all molecules undergo resonant tunneling between spin states at zero field, irrespective of their orientation (see below), but this is very small in comparison with the superparamagnetic contribution seen here, and thus it can be considered as irrelevant.

MCD is the differential absorption of left and right circularly polarized light by a sample in longitudinal magnetic field,⁸ and can be written as $\Delta A = A_L - A_R$. It provides a powerful tool for studying molecular systems with degenerate electronic states. For orbitally nondegenerate paramagnetic species, the intensity of the MCD associated with a given transition depends on the degree of spin-orbit coupling and varies with magnetic field and temperature in a manner that is determined by the ground- and excited-state parameters, including g factors and zero-field splittings (ZFS).⁹ An analysis of MCD of Mn_{12}Ac has been published recently,¹⁰ wherein a quantitative description of the polarization of each optical transition is given. We have investigated the MCD of Mn_{12} SMM's using a spectrometer that is described elsewhere.¹¹ We show here that this spectroscopic technique is not only related with magnetization but permits effectively the same measurements as SQUID magnetometry, as it can be inferred by comparison of quantitative description of MCD shown by McInnes *et al.* with Eqs. (2),(3).

MCD spectra at $T = 4.2\text{ K}$ are shown in Fig. 2. Four bands are observed for both $\text{Mn}_{12}\text{Ac}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$:tol and $\text{Mn}_{12}\text{Bz}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$:tol, but the change of solvents leads to significant differences. In CH_3CN :dmf the $\sim 19\,700\text{-cm}^{-1}$ band almost disappears and there is a relative enhancement of the band at $\sim 21\,100\text{ cm}^{-1}$. McInnes *et al.*¹⁰ have described the MCD spectra for Mn_{12} SMMs in the low-temperature limit with a simple model comprising B and C terms.⁸ B terms are linearly proportional to the field and are associated with diamagnetism in either the ground or excited state of the electronic transition. C terms are associated with ground-state paramagnetism and, in the limit of a two-level Zeeman system assuming that equilibrium thermal populations are maintained, have the same tanh dependence on the applied magnetic field as the magnetization shown in Eq. (3).

The magnetic-field dependencies of the MCD signals at $21\,200\text{ cm}^{-1}$ are shown in Figs. 1(a) and 1(b) for Mn_{12}Ac and Mn_{12}Bz in both CH_2Cl_2 :tol and CH_3CN :dmf glasses. Measurements were made using the same experimental conditions as for the SQUID magnetization loops. The MCD signal was measured continuously while changing the field at

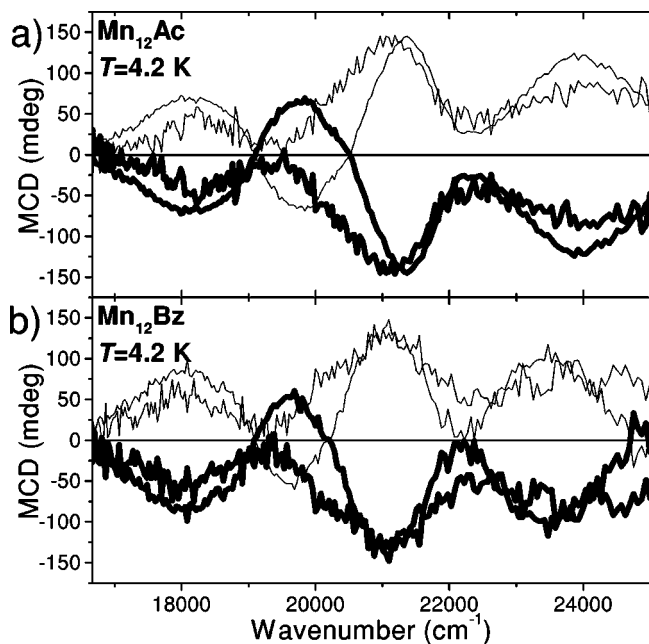


FIG. 2. MCD spectra for the relevant SMM in CH_2Cl_2 :tol 1:1 (black lines) and CH_3CN :dmf 1:2 (gray lines) at $H = 10^4$ Oe (thick lines) and $H = -10^4$ Oe (thin lines).

a rate of $\alpha = 19.6$ Oe/s. By subtracting the linear B -term contributions, the MCD results can be directly compared with the SQUID magnetization data. As seen in Fig. 1, the hysteresis loops measured by the two methods are essentially identical. Moreover, as shown in Fig. 1(c), the MCD cycle measured for the $19\,700\text{-cm}^{-1}$ band of $\text{Mn}_{12}\text{Ac}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$:tol (which has been assigned polarization properties significantly different from those of the $21\,200\text{-cm}^{-1}$ band⁸) is superimposable on the $21\,200\text{-cm}^{-1}$ curve of the same sample after the linear contributions have been subtracted.

Comparing the MCD hysteresis cycles measured at the same wavelength for $\text{Mn}_{12}\text{Ac}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$:tol and $\text{Mn}_{12}\text{Ac}/\text{CH}_3\text{CN}$:dmf [Fig. 1(a)], we see that, for the latter, there is a huge increase of the zero-field step. In addition, the remnant magnetization at zero field is reduced to about 30% of the saturation value, reproducing the previously reported results for the same system.⁴ As noted above, the magnitude of the zero-field step should be correlated with the relative intensity of the low-temperature blocking peak of the in-phase component of the ac-magnetic susceptibility, both being determined by the proportion of molecules that undergo the fast relaxation mechanisms. Thus, it appears that there is a clear influence of the environment on the blocking barriers of these SMM's; the CH_3CN :dmf glass induces a much greater proportion of fast-relaxing molecules than is the case for CH_2Cl_2 :tol mixture. These results are confirmed by ac-magnetic susceptibility measurements, where an increase of the high- or low-temperature blocking peak is observed for the glasses. For Mn_{12}Bz the increase of fast-relaxing molecules due to the change of solvent is even greater [Fig. 1(b)], and for $\text{Mn}_{12}\text{Bz}/\text{CH}_3\text{CN}$:dmf there is no hysteretic behavior, even down to 1.7 K.

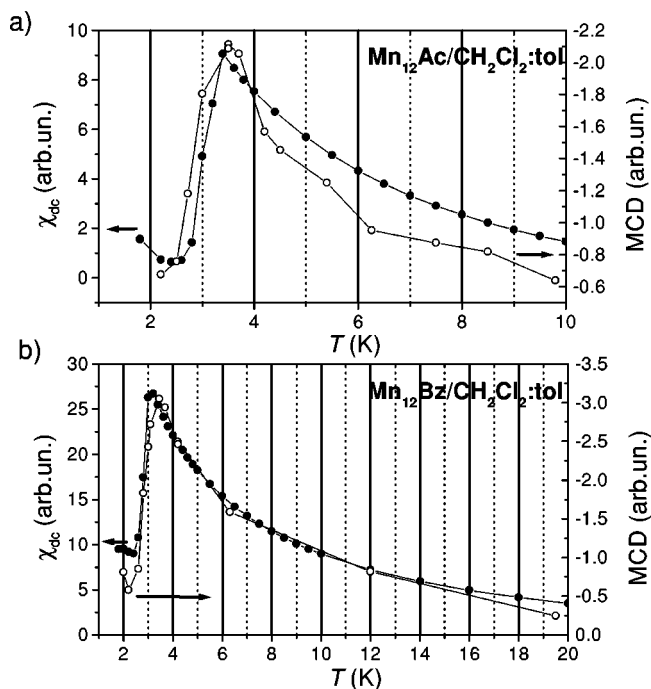


FIG. 3. ZFC measurements of (a) Mn_{12}Ac and (b) Mn_{12}Bz in 1:1 glasses of CH_2Cl_2 :tol, with an applied magnetic field of $H = 10^3$ Oe. Solid circles indicate SQUID measurements (referred to the left axis) and open circles stand for MCD measurements (referred to the right axis).

MCD spectroscopy can also be used for zero-field-cooled (ZFC) experiments and the measurements of tunneling phenomena. ZFC dc susceptibility data obtained for $\text{Mn}_{12}\text{Ac}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$:tol and $\text{Mn}_{12}\text{Bz}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$:tol using the SQUID and by MCD spectroscopy at $21\,200\text{ cm}^{-1}$ are shown in Figs. 3(a) and 3(b). Results obtained for both techniques are in close accord. They show the blocking temperature peak at 3.5 K and the same Curie-Weiss [$\sim(T - T_c)^{-1}$] behavior at higher temperatures. The low-temperature blocking peak is not clearly seen for these dc measurements because it is out of the working temperature range.

The determination of information about tunneling in glasses is limited by the random orientation of the molecules. However, evidence of tunneling can be obtained by comparing the relaxation rates at zero field with those at small, nonzero fields. If relaxation resulted only from classical thermal effects, the highest energy barrier, and thus the slowest relaxation rate, should occur at zero field. When tunneling effects are significant, their contributions to relaxation will be greatest when conditions of resonance are attained between states of different M_S . For a sample of randomly oriented SMM's, the only resonance that occurs simultaneously for all molecules is at zero field, which should therefore correspond to a local maximum of the relaxation rate.

Decay measurements of the MCD signal were performed at $21\,200\text{ cm}^{-1}$ for $\text{Mn}_{12}\text{Ac}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$:tol at 2.2 K. A field of -2.5×10^4 Oe was applied to saturate the sample, then rapidly changed to zero or other weak positive fields. After an initial rapid decrease of signal due to the superparamagnetic

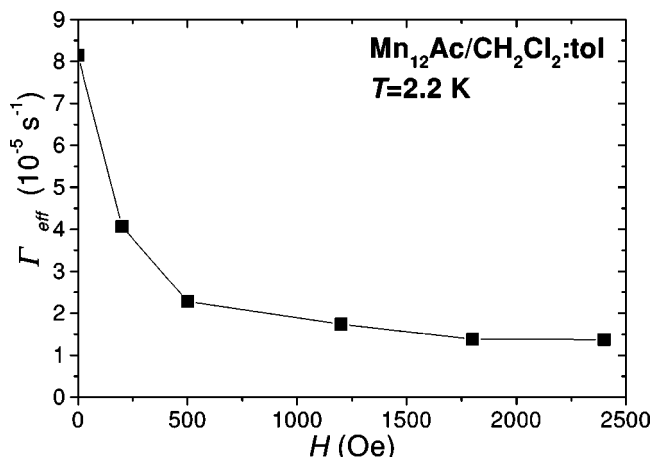


FIG. 4. Magnetic field dependence of the MCD decay rate.

particles, the decay curves could be accurately fitted with the equation $\Delta A(t) = \Delta A_{\text{eq}} + (\Delta A_{\text{sat}} - \Delta A_{\text{eq}}) \exp(-\Gamma_{\text{eff}} t)$ where Γ_{eff} represents an effective decay rate for the entire randomly oriented ensemble. The field dependence of Γ_{eff} for $\text{Mn}_{12}\text{Ac}/\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{tol}$ is shown in Fig. 4. The maximum at

zero field clearly confirms the presence of tunneling. To our knowledge, this is the first observation of spin tunneling with a magneto-optical method.

To summarize, we have shown that MCD is a powerful technique for magnetic characterization of SMM's. The MCD signal is directly proportional to magnetization, reproducing the magnetometry experiments and can be accurately described through Eqs. (2), (3). Measurements performed on Mn_{12} SMM's at visible wavelengths have permitted determination of properties from blocking temperatures to quantum tunneling. Further development of optical methods for magnetization measurements has a special appeal with regard to quantum computing applications.

This work was supported by grants from the *Programa Nacional de Materiales* of the DGI (Spain), under project MAGMOL, the Information Society Technologies Program of the European Commission, under project NANOMAGIQC, and the 3MD Network of the TMR program of the E.U. (Contract No. ERBFMRX CT980181). B.E.W. acknowledges support through internal research Grant No. U6501 from the University of Canterbury, and N.D. acknowledges the Grant No. AP2000-1842 for FPU of the MECO (Spain).

*Corresponding author: Email: neus@ubxlab.com

¹M. N. Leuenberger and D. Loss, *Nature (London)* **410**, 789 (2001); J. Tejada, E. M. Chudnovsky, E. Del Barco, J. M. Hernández, and T. P. Spiller, *Nanotechnology* **12**, 181 (2001).

²G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, and R. Sessoli, *MRS Bull.* **25**, 26 (2000); A. Caneschi, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, A. Cornia, M. A. Novak, C. Paulsen, and W. Wernsdorfer, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 182 (1999).

³R. Sessoli, D. Rovai, C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, and A. Caneschi, *J. Magn. Magn. Mater.* **177–181**, 1330 (1998).

⁴M. R. Cheesman, V. S. Oganessian, R. Sessoli, D. Gatteschi, and A. J. Thomson, *Chem. Commun. (Cambridge)* **17**, 1677 (1997).

⁵J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, and R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3830 (1996); J. M. Hernández, X. X. Zhang, F. Luis, J. Tejada, J. R. Friedman, M. P. Sarachik, and R. Ziolo, *Phys. Rev. B* **55**, 5858 (1997); E. M. Chudnovsky and J. Tejada *Macroscopic Quantum Tunneling of the Magnetic Moment* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1998); D. Gatteschi and R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.* **42**, 268 (2003).

⁶See EPAPS Document No. E-PRBMDO-69-023401 for ac mag-

netic susceptibility for microcrystalline powder of Mn_{12}Bz in Araldit and in a 1:1 glass of CH_2Cl_2 :toluene. A direct link to this document may be found in the online article's HTML reference section. The document may also be reached via the EPAPS homepage (<http://www.aip.org/pubservs/epaps.html>) or from <ftp://ftp.aip.org> in the directory /epaps/. See the EPAPS homepage for more information.

⁷D. Ruiz, Z. Sun, B. Albelá, K. Folting, J. Ribas, G. Christou, and D. N. Hendrickson, *Angew. Chem., Int. Ed.* **37**, 300 (1998); Z. Sun, D. Ruiz, N. R. Dilley, M. Soler, J. Ribas, K. Folting, M. B. Maple, G. Christou, and D. N. Hendrickson, *Chem. Commun. (Cambridge)* **19**, 1973 (1999).

⁸S. B. Piepho and P. N. Schatz, *Group Theory in Spectroscopy with Applications to Magnetic Circular Dichroism* (Wiley Interscience, New York, 1983).

⁹V. S. Oganessian and J. Thomson, *J. Chem. Phys.* **113**, 5003 (2000).

¹⁰E. J. L. McInnes, E. Pidcock, V. S. Oganessian, M. R. Cheesman, A. K. Powell, and A. J. Thomson, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 9219 (2002).

¹¹V. S. Langford and B. E. Williamson, *J. Phys. Chem. A* **101**, 3119 (1997).

Referències Bloc I

- ¹ (a) S. Porthun, L. Abelmann i C. Lodder, *J. Magn. Magn. Mater.* **182** (1998) 238-273; (b) G. Persch *et al.*, *SCANNING* **15** (1993) 283-290; (c) F.M. Candocia *et al.*, *Nanotech.* **15** (2004) S575-S584; (d) E.T. Yu, *Mat. Sci. Eng.R* **17** (1996) 147-206;
- ² (a) G.C. Hadjipanayis, *J. Magn. Magn. Mater.* **200** (1999) 373 – 391; (b) J.L. Weston *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **193** (1999) 515-518; (c) C. Ross, *Annu. Rev. Mater. Res.* **31** (2001) 203-235; (d) D.M. Newman, M.L. Wears and R.J. Matelon, *J. Phys. D Appl. Phys.*, **37** (2004) 976-982; (e) V.F. Puntès *et al.*, *Nature Mater.*, **3** (2004) 263-268
- ³ M.A. Lopez Quintela and J.Rivas, *J.*, *Curr. Opin. Colloid Int.* **1** (1996) 806-819
- ⁴ J. Tejada, R. Ziolo i X.X. Zhang, *Chem. Mater.* **8** (1996) 1784-1792
- ⁵ (a) J.R. Friedman *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 3830-3833; (b) J.M. Hernández *et al.*, *Europhys. Lett.* **35** (1996) 301-306; (c) L. Thomas *et al.*, *Nature* **83** (1996) 145 (d) J.M. Hernández *et al.*, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 5858-5865
- ⁶ J.I. Martín *et al.*, *J. Magn. Mang. Mater.* **256** (2003) 449-501
- ⁷ (a) E.M. Chudnovsky, *J. Magn. Mang. Mater.* **140** (1995) 1821-1824
- ⁸ D.L. Sellmyer *et al.*, *IEEE Trans. Magn.* **37** (2001) 1286-1291
- ⁹ (a) J. Tejada *et al.*, *Nanotechnology* **12** (2001) 181-186; HP Laboratory Technical Reports 2000-87 (b) M.N. Leuenberger i D. Loss, *Nature* **410** (2001) 789; (c) F. Meier *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 047901
- ¹⁰ T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect.B.* **36** (1980) 2042

- ¹¹ (a) G. Christou *et al.*, MRS Bull. **25** (2000) 26; (b) C. Boskovic *et al.*, J.Am. Chem.Soc **124** (2002) 3725
- ¹² (a) S. Aubin *et al.*, J.Am. Chem.Soc **118** (1996) 7746-7754; (b) S. Aubin *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **120** (1998) 4991-5004; (c) J. Yoo, *et al.*, Inorg. Chem. **39** (2000) 3615; (d) M. Evangelisti *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 117202
- ¹³ G. Chaboussant *et al.*, Dalton Trans. (2004) 2758-2766
- ¹⁴ S.L. Castro *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **120** (1998) 2365-2375
- ¹⁵ (a) E.M. Rumberger *et al.*, Polyhedron **22** (2003) 1865-1870; (b) C. Cañada-Vilalta, *et al.*, Dalton Trans. (2002) 4005
- ¹⁶ M. Muruguesu *et al.*, J. Am. Chem. Soc **126** (2004) 4766-4769
- ¹⁷ E.K. Brechin *et al.*, Chem. Commun. (2002) 2252-2253
- ¹⁸ (a) M. Cavallini *et al.*, Science **299** (2003) 531; (b) Clemente-Leon, M., *et al.*, Angew. Chem Int.Ed. **37** (1998) 2843; (c) Angew. Chem. I.E. **42** (2003) 1645 - 1648
- ¹⁹ W.Wernsdorfer and R.Sessoli, Science 284 (1999) 133
- ²⁰ J. Tejada, E. M. Chudnovsky, J. M. Hernandez i R. Amigó, Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 2373-2375
- ²¹ (a) E. del Barco *et al.*, Europhys. Lett. **47** (1999) 722-728;
- ²² (a) J.M. Hernández *et al.*, Europhys. Lett. **35** (1996) 301-306 (b) J.R. Friedman *et al.*, J. Appl. Phys. **81** (1997) 3978-3980; (c) D.A. Garanin i E.M. Chudnovsky, Phys. Rev. B (d) R. Amigó *et al.*, Phys. Rev. B **65** (2002) 172403; (e) F. Torres *et al.*, cond-mat/0110538 (f) J.M. Hernández *et al.*, Phys. Rev. B **66** (2002) 161407(R) (g) A. Caneschi *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **200** (1999) 182
- ²³ X. Bohigas, J. Tejada, F. Torres, J.I. Arnaudas, E. Joven i A. del Moral, Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 2427-2429
- ²⁴
- ²⁵ F.Torres *et al.*, Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 3248
- ²⁶ (a) D. Loss *et al.*, Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 3236; (b) W.Wernsdorfer *et al.*, arXiv:cond-mat/0109067
- ²⁷ W. Wernsdorfer *et al.*, Nature **416** (2002) 406-409

- ²⁸ (a) M. Bal *et al.*, Phys. Rev. B **70** (2004) 100408(R); (b) W. Wernsdorfer *et al.*, Phys. Rev. B **68** (2003) 220407(R); (c) R. Amigó, J. M. Hernandez, A. García-Santiago, i J. Tejada, Phys. Rev. B **67** (2003) 220402(R).
- ²⁹ E.M. Chudnovsky i D.A. Garanin, Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 157201; (b) J. Tejada, E. M. Chudnovsky, J. M. Hernández and R. Amigó, Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 2373; (c) J. Vanacken *et al.*, arXiv: cond-mat/0404041; (d) A. Hernández-Mínguez *et al.*, arXiv: cond-mat/0406389 (2004) (e) M. Bal *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 140403(R) (2004).
- ³⁰ E.M. Chudnovsky i J. Tejada, *Macroscopic Quantum Tunneling of the Magnetic Moment* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998)
- ³¹ E. Del Barco, Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 2000
- ³² J.M. Hernández, Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 2001
- ³³ F. Torres, Universitat de Barcelona, 2001
- ³⁴ M. Duràn, Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 2004
- ³⁵ R. Amigó, J. M. Hernandez, A. García-Santiago i J. Tejada, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 4528-4530
- ³⁶ E. M. Chudnovsky and J. R. Friedman, Phys. Rev. Lett., **85** (2000) 5206
- ³⁷ A.J. Tasiopoulos *et al.*, Angew. Chem. IE **43** (2003) 2117-2121
- ³⁸ D. M. Low, L. F. Jones, A. Bell, E. K. Brechin, T. Mallah, E. Rivière, S. J. Teat and E. J. L. McInnes, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **42** (2003) 3781-3784.
- ³⁹ E.K. Brechin *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **124** (2002) 9710
- ⁴⁰ E.C. Yang *et al.*, J. Appl. Phys. **91** (2002) 7382-7384
- ⁴¹ C. Cadiou *et al.*, Chem. Commun. (2001) 2666
- ⁴² (a) M.C. Zaleski *et al.*, Angew. Chem. IE **43** (2004) 3912-3914; (b) A. Mishra *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **126** (2004) 15648-15649
- ⁴³ (a) D. Ruiz *et al.*, Angew. Chem IE **37** (1998) 300; (b) Z. Sun *et al.*, Chem. Commun 1999 (c) S. Aubin *et al.*, J. of Appl. Phys. **91** (2002) 7158; (d) K. Takeda, K. Awaga *et al.*, Phys. Rev. B **65** (2002) 094424
- ⁴⁴ Ph. Gerbier, Monats. fur Chemie **134** (2003) 265–276 (article apartat I.A.2)
- ⁴⁵ Generalment es calcula a partir dels pics de la component fora de fase de la susceptibilitat ac, però també es pot calcular a partir del màxim de la derivada de la

component en fase, $d\chi'_{ac}/dT$, gràcies a la relació que han de complir les dues components per relaxacions tipus Debye.

⁴⁶ (a) B.R. Acharya, A. Ajan i I. Okamoto, IEEE Trans. Magn. **36** (2000) 2354-2356

⁴⁷ (a) M.A. Nielsen i I.L. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information* (Cambridge University Press, Cambridge, 2000); (b) C.H. Bennett, Phys. Today **48** (1995) 24 (c) D.P. Di Vincenzo, Science **269** (1995) 255 (d) A. Barenco, Contemp. Phys.. **7** (1996) 375

⁴⁸ P.W. Shor, Proc. 35th Ann. Symp. Found. Comp. Sci., editats per S. Goldwasser (IEEE Computer Science Society Press, Los Alamos, CA, 1994)

⁴⁹ L.K. Grover, Proc. 28th Ann. ACM Symp Theo. Comp. (STOC) (1996)

⁵⁰ D.P. Di Vincenzo, *Mesoscopic Electron Transport*, NATO ASI Series E, (Kluwer Ac. Publ., Dordrecht, 1997); cond-mat/9612126

⁵¹ J.I. Cirac i P. Zoller, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 4091; Nature **404** (2000) 579

⁵² D. Loss i P.D. Di Vincenzo, Phys. Rev. A **57** (1998) 120

⁵³ (a) D. Cohry, A. Fahmy i T. Havel, Prod. Nat. Acad. Sci. **94** (1997) 1634; (b) B.E. Kane, Nature **393** (1998) 133

⁵⁴ Y. Nakamura, Y.A. Pashkin i J.S. Tsai, Nature **398** (1999) 786

⁵⁵ M.F. Bocko, *et al.*, IEEE Tans. on Appl. Supercond. **7** (1997) 3638

⁵⁶ V. Privman, I.D. Vagner i G. Kventsel, Phys. Lett. A **239** (1998) 141

⁵⁷ P. Platzman i M. E. Dykman, Science **284** (1999) 1967

⁵⁸ (a) M. Clemente-Leon *et al.*, Synt. Met. **103** (1999) 2263; (b) M. Clemente-Leon *et al.*, C.R.Chimie **6** (2003) 683-688

⁵⁹ (a) A. Cornia *et al.*, J. Magn. Mater. **272-276** (2004) e725-e726; (b) J.S. Steckel *et al.*, Nano. Lett. **4**(2004) 399; (c) G.G. Condorelli *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **43** (2004) 4081

⁶⁰ (a) G. H. Kim *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 137203; (b) E. Coronado *et al.* Angew. Chem. Int. Ed. (in press)

⁶¹ M.Clemente-Leon *et al.*, J. Mat. Chem. **13** (2003) 3089-3095

⁶² M. Cavallini *et al.*, Nanoletters **3** (2003) 1527

⁶³ (a) B.L. Feringa i R.A. Delden, *Angew. Chem. Int.Ed.* **38** (1999) 3418-3438; (b) Avalos *et al.*, *Chem. Rev.* **98** (1998) 2391-2404; (c) L.D. Barron, *Science* **266** (1994) 1491-1492

⁶⁴ (a) L.D. Barron, *Mol. Phys.* **51** (1984) 715-730; (b) L.D. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5539-5542

⁶⁵ G.L.J.A. Rikken i E. Raupach, *Nature* **390** (1997) 393-394

⁶⁶ (a) P. Keindienst i G. Wagnière, *Chem. Phys. Lett.* **288** (1998) 89-97; (b) G. Wagnière, *Phys. Rev. A* **40** (1989) 2437-2440

⁶⁷ G.L.J.A. Rikken i E. Raupach, *Phys. Rev. E* **58** (1998) 5081-5084

⁶⁸ G.L.J.A. Rikken i E. Raupach, *Nature* **405** (2000) 932-935

BLOC II

**Materials
nanoporosos magnètics**

Introducció al Bloc II

La recerca en materials nanoporosos s'ha vist enormement incrementada en els últims anys, després del descobriment de les excepcionals característiques estructurals de les zeolites,¹ que han generat un gran interès per aplicacions tecnològiques i industrials d'aquests materials. Les zeolites, de les quals se n'han descobert amb més d'un centenar d'estructures diferents, es caracteritzen per presentar una estructura porosa molt rígida i estable a altes temperatures, amb aplicacions interessants principalment com a catalitzadors del craqueig de petroli per obtenir gasolina, però també com a catalitzadors de certes reaccions com la isomerització del xilè i del butè o la transformació del metanol en gasolina entre altres, com a bescanviadors de ions per a detergents, descalcificadors d'aigua, pinso pels animals i atrapadors d'elements radioactius o com a separadors moleculars per separar el N₂ del l'O₂ de l'aire, agents assecants o per eliminar el sofre del gas natural. Però la obtenció de materials porosos purament inorgànics² presenta una limitació clau quant a l'augment de les dimensions dels seus canals, que com a màxim arriben a diàmetres de 10 Å i excepcionalment 20 Å, i que ha obert les portes al desenvolupament de noves famílies de materials porosos que contemplen la incorporació de molècules orgàniques en la seva estructura.³ Aquests materials moleculars híbrids porosos permeten obtenir estructures amb canals regulars de dimensions compreses entre 2 Å i 35 Å, i a més podrien adquirir les propietats

intrínseques dels materials amb elevat caràcter orgànic com poden ser la transparència o la biocompatibilitat .

Però no només el desenvolupament de materials porosos amb components orgàniques està revolucionant aquest camp, sinó que també està generant un gran interès la possibilitat d'obtenir materials multifuncionals en els que es combinin les propietats estructurals de porositat amb altres propietats físiques com són les magnètiques, òptiques o elèctriques.⁴ En aquest sentit, la presència en l'estructura de ions metàl·lics de capa electrònica oberta juga un paper decisiu.

El treball de Tesi Doctoral⁵ presentat recentment pel Dr. Daniel Maspoch Comamala, realitzat en el Laboratori de Materials Orgànics de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona sota la direcció de la Prof. Concepció Rovira Angulo i el Dr. Daniel Ruiz Molina, està centrat en la obtenció de nous materials moleculars porosos, tant de tipus híbrids orgànic-inorgànic com purament orgànics, que presentin propietats magnètiques interessants. Aquest segon bloc d'aquesta Tesi Doctoral, es centrarà en l'estudi de les propietats magnètiques d'aquests materials nanoporosos magnètics sintetitzats pel Dr. Daniel Maspoch, tant orgànics com metal·lòrgànics, que he caracteritzat com a part de la recerca del Grup de Magnetisme de Baixes Temperatures del departament de Física Fonamental de la Universitat de Barcelona, dirigit pel Prof. Javier Tejada.

Materials moleculars porosos orgànics

La recerca de materials purament orgànics capaços de formar una estructura porosa robusta que no col·lapsi un cop se n'extregui el dissolvent del seu interior, només ha donat lloc a quatre molècules des de 1994.⁶ La dificultat per obtenir l'èxit en aquesta empresa rau en la necessitat que es compleixin una sèrie de condicions per les molècules orgàniques que tot i així tampoc assegurin el resultat:

- Presentar diversos grups que siguin capaços d'interaccionar amb les molècules veïnes a través de diversos enllaços supramoleculars relativament forts (pont d'hidrogen o interaccions π - π).
- Presentar una geometria susceptible de generar estructures poroses (p.e. una geometria trigonal).²¹
- Presentar un punt de fusió relativament alt, per tal que pugui tenir una bona estabilitat tèrmica.

Materials porosos metal·lorgànics

L'aproximació metal·lorgànica per la obtenció de nous materials moleculars porosos ofereix la possibilitat de dissenyar sistemes porosos amb la topologia adequada per afavorir la presència d'interaccions magnètiques, de manera que presenta l'interès afegit de poder combinar les propietats estructurals de porositat amb altres propietats físiques, especialment el magnetisme. Podem classificar la síntesis de materials híbrids orgànics-inorgànics en dos grups: per un cantó, tenim els formats per capes o cadenes predominantment inorgàniques que es troben unides tridimensionalment per lligands orgànics,⁷ i per altre banda, hi ha les estructures formades per la unió de clústers o ions metàl·lics individuals a través únicament de lligands orgànics amb enllaços datius.⁸ En aquest segon cas, cal destacar la contribució del Prof. Yaghi⁹ que al 1998 presenta l'aproximació sintètica denominada MOF (Metal-Organic Open-Framework) que es basa en la utilització de lligands policarboxílics amb una varietat de ions metàl·lics, i gràcies a la qual s'han obtingut nombroses estructures poroses.¹⁰⁻¹⁴ En general però, els èxits són bastant escassos i més si busquem exemples de materials porosos metal·lorgànics amb propietats magnètiques.

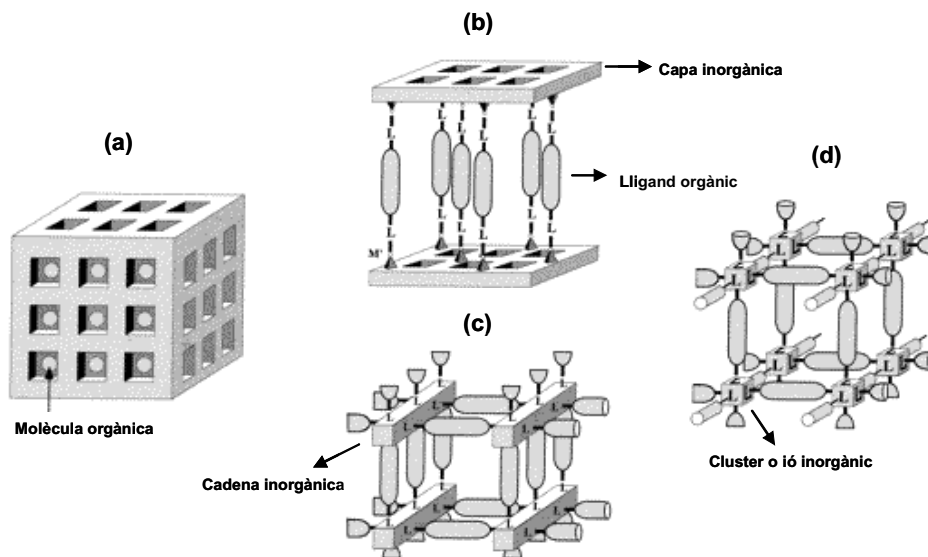


Figura II.1 Classificació de materials porosos en l'aproximació metal·lorgànica (a) Material porós purament inorgànic; (b) i (c) Capes i cadenes predominantment inorgàniques unides per molècules orgàniques i (d) clústers o ions inorgànics units per lligands orgànics

Materials porosos magnètics

L'associació de propietats magnètiques a materials nanoporosos té el seus primers exemples en materials porosos inorgànics cap a l'any 1996.¹⁵ Tot i la varietat de propietats magnètiques observades, en la major part dels casos les estructures no resulten estables en absència de solvents i els canals obtinguts no excedeixen els 10 Å de diàmetre. D'altra banda, entre els exemples mencionats de materials porosos purament orgànics, tampoc en trobem cap que presenti propietats magnètiques.¹⁶

Com ja hem comentat, en aquest aspecte l'aproximació metal·lògica¹⁷ si que ofereix enormes possibilitats per augmentar les propietats de porositat sense perdre l'oportunitat de mostrar comportaments magnètics interessants. Però tot i així hi ha certs obstacles a superar. En aquesta aproximació, l'acoblament magnètic entre ions metàl·lics es dona a través d'un mecanisme de superintercanvi que inclou els orbitals del lligand, i que depèn fortament de la seva orientació i especialment de la distància entre els ions que interaccionen. Això fa que els esforços per augmentar la mida dels canals mitjançant la utilització de lligands més extensos amb els grups carboxílics més separats, augmentant així la distància entre els ions o clústers a través de l'espai, vagi en detriment de les interaccions magnètiques en l'estructura porosa, afeblint-les i fins i tot fent-les desaparèixer. Una manera d'evitar aquest problema es basa en la utilització de lligands orgànics que a part d'actuar com a unitats connectores adequades per obtenir estructures poroses, siguin també unitats magnètiques que ajudin a transmetre les interaccions a través de la estructura. A més a més, molècules orgàniques d'aquesta índole també serien adequades per formar per autoorganització, materials purament orgànics nanoporosos i amb propietats magnètiques.

Aquesta estratègia és la que s'ha seguit amb èxit en el treball de Tesi doctoral realitzat pel Dr. MasPOCH, escollint els radicals trifenilmetílics perclorats polifuncionals amb grups carboxílics com a unitats connectores paramagnètiques. Això ha permès entre altres, obtenir el material nanoporós amb unes de les dimensions de porus més grans aconseguides fins el moment i que presenta unes propietats magnètiques úniques que permeten monitoritzar la pèrdua i absorció de solvent, i el primer material porós purament orgànic amb ordenació magnètica.

El radical trifenilmetílic policlorat

La família dels radicals trifenilmetílics policlorats¹⁸ (PTM) es caracteritza per la gran estabilitat dels seus membres, formats per tres anells aromàtics total o parcialment clorats units a un carboni central amb hibridació sp^2 . L'existència dels àtoms de clor origina una congestió estèrica que provoca una rotació dels anells aromàtics que adopten una disposició helicoïdal, i que protegeix el carboni metílic del centre de la molècula, conferint-li així una gran estabilitat química i tèrmica. Per altra banda, la possibilitat de funcionalitzar aquests radicals amb un, dos o fins i tot tres grups carboxílics en les diferents posicions *meta*- o *para*- dels anells aromàtics,¹⁹ ha permès utilitzar-los amb èxit per la formació de certs materials moleculars amb propietats específiques.²⁰

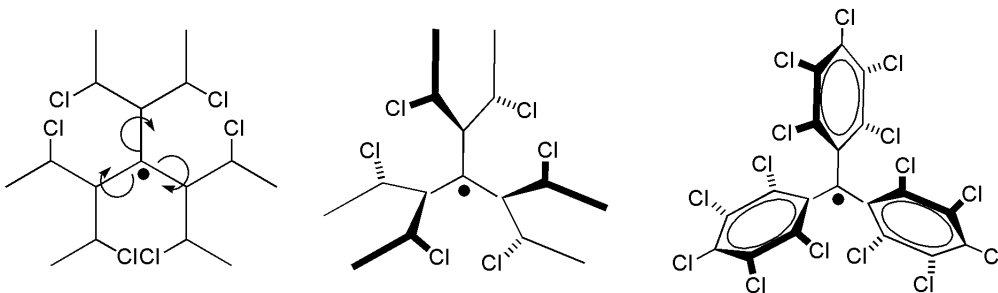


Figura II.2 Esquema dels impediments estèrics i helicitat en els radicals trifenilmetílics policlorats

Així doncs, la selecció de radicals trifenilmetílics policlorats per la obtenció de materials nanoporosos magnètics es basa en els següents factors:

- La seva funcionalització amb grups carboxílics a la posició *para*- dels anells aromàtics els hi confereix una geometria trigonal²¹ que en un principi sembla una condició adequada tot i que no suficient per la formació d'estructures amb canals.
- La voluminositat dels àtoms de clor pot ajudar a evitar fenòmens d'interpenetració que dificulten l'obtenció de porositat.
- Presenten una elevada estabilitat tèrmica.

- En l'aproximació metal·lògica el caràcter paramagnètic que presenten pot ajudar a transmetre les interaccions magnètiques a través de l'estructura entre els ions metàl·lics als quals estan coordinats.
- En l'aproximació purament orgànica, els grups carboxílics enllaçats per pont d'hidrògen també són capaços de transmetre interaccions ferromagnètiques, en aquest cas entre els radicals mateixos.²²

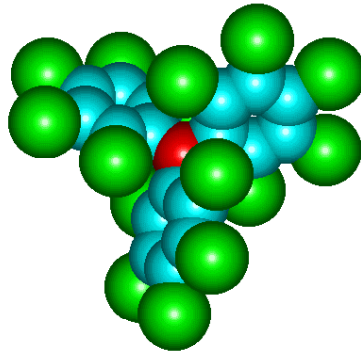


Figura II.3 Model molecular del radical trifenílmetílic perclorat (PTM)

II.A Materials nanoporosos magnètics purament orgànics

El grup del Prof. Veciana, tal com exposa el Dr. Daniel MasPOCH en el seu treball de tesi, va aconseguir funcionalitzar els radicals trifenilmetílics policlorats amb un, dos i tres grups carboxílics respectivament en la posició *para*, obtenint així el que anomenarem radicals PTMMC, PTMDC i PTMTC respectivament. La síntesi del radical PTMMC es va aconseguir mitjançant una ruta ja descrita anteriorment,²³ mentre que la síntesi del PTMDC i el PTMTC es va assolir mitjançant una metodologia sintètica nova.^{5,19a} En tots els casos es van aconseguir radicals estables a la llum en estat sòlid, la caracterització dels qual està publicada en varis articles.

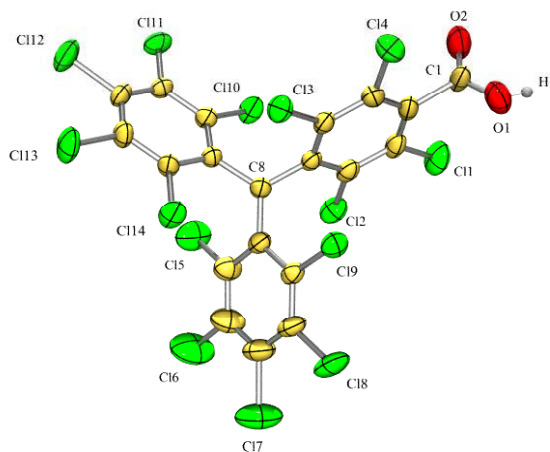
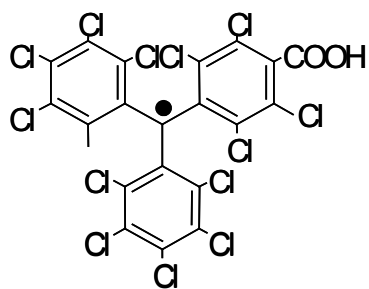
Un cop obtinguts aquests radicals orgànics estables, es tracta d'utilitzar-los per formar sistemes supramoleculars per ponts d'hidrogen cristal·lins, on aquests radicals s'empaquetin a través de diverses interaccions supramoleculars i s'ordenin de forma periòdica a llarg abast. És d'esperar que les interaccions per ponts d'hidrogen entre els grups carboxílics que els hi hem incorporat transmetin també les interaccions magnètiques permetent un ordenament ferromagnètic.²²

La cristal·lització dels radicals de PTM funcionalitzats amb grups carboxílics es va aconseguir tant mitjançant la tècnica d'evaporació o de difusió d'un dissolvent sobre una solució del radical en qüestió. Així, s'han obtingut cristalls de PTMMC, PTMDC i PTMTC amb varies fases, les estructures de les quals van ser resoltes pel Dr. Klaus Wurst del Departament de Química Inorgànica i Teòrica de la Universitat de Innsbruck. La polaritat dels dissolvents utilitzats juga un paper clau en el procés de cristal·lització

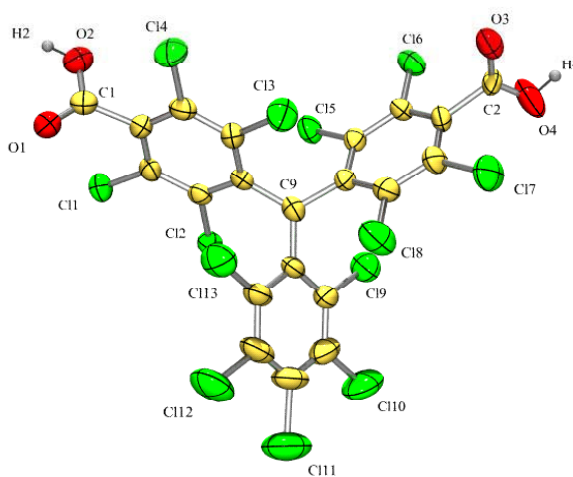
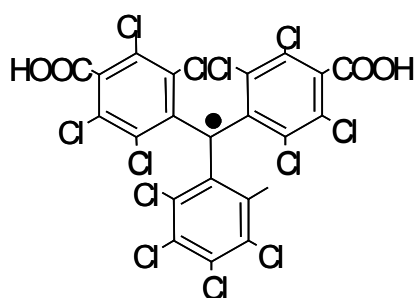
dels radicals de PTM funcionalitzats amb grups carboxílics, originant una sèrie de polimorfismes induïts pel solvent. Mentre la difusió d'un dissolvent poc polar com l'hexà en solucions de PTMDC i PTMTC en clorur de metilè ens ha portat a la obtenció de les estructures nanoporoses POROF-1 i POROF-2, la introducció en el procés de cristal·lització de dissolvents polars pròtics com l'aigua, l'etanol i el metanol ens ha portat a l'obtenció de estructures supramoleculares unides per ponts d'hidrogen amb canvis importants tant en l'empaquetament supramolecular com en les propietats magnètiques, que anomenarem fases β i γ del PTMDC i PTMTC. Així, la cristal·lització de la fase β del PTMDC es va obtenir per evaporació lenta d'una solució de PTMDC en metanol, la cristal·lització de la fase β del PTMTC es va obtenir per difusió d'una solució de hexà en una solució de PTMTC en clorur de metilè, èter i aigua en una proporció 1:1:0.1 i finalment la fase γ del PTMTC es va obtenir per evaporació lenta d'una solució de PTMTC en etanol i aigua en proporció 1:0.1.

En aquest capítol d'aquesta la tesis, s'estudiarà la caracterització magnètica dels materials purament orgànics i porosos que anomenarem POROFs (Pure Organic Radical Open-Frameworks) obtinguts mitjançant l'autoorganització dels radicals PTMDC (POROF-1) i PTMTC (POROF-2). Per altra banda, presentarem també la caracterització magnètica de les estructures supramoleculares que anomenem fases β i γ del PTMDC i PTMTC, obtingudes a l'utilitzar solvents polars en els processos de síntesi.

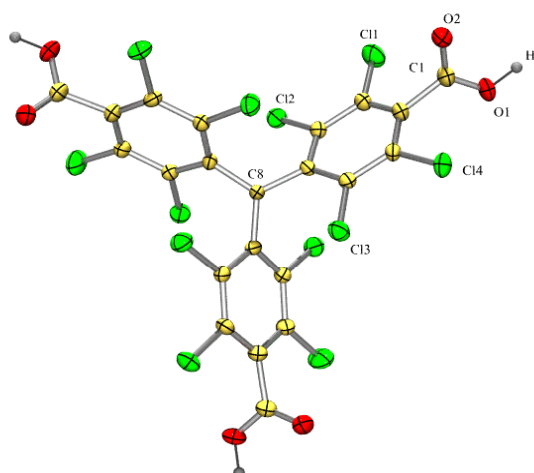
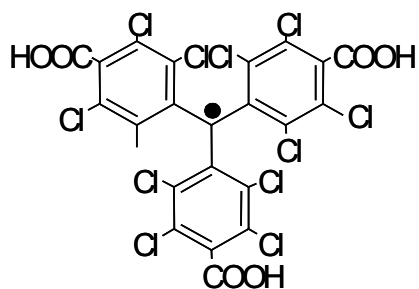
Els aspectes referents a la síntesi, l'estudi estructural, cristal·logràfic i altres caracteritzacions obtingudes d'estabilitat, rigidesa o propietats d'absorció d'aquests materials poden ser consultades en les referències citades o en la mateixa Tesi Doctoral del Dr. Daniel MasPOCH, ja que no és objectiu ni forma part d'aquest treball tot el que fa referència pròpiament a la obtenció d'aquests materials. En aquest text, inclourem però una explicació general tant de l'estructura com dels processos de síntesi d'aquests materials per tal de presentar-los i situar-los en el context del treball, citant els aspectes que resultin claus per comprendre i analitzar la caracterització magnètica. Així, crec que resulta molt interessant fer una introducció centrada en els enllaços amb que es conformaran aquests complexes, estudiant-los detalladament per tal d'entendre millor el funcionament de les interaccions magnètiques en aquests materials.



PTMMC



PTMDC (POROF1)



PTMTC (POROF2)

Figura II.A.1 Representació tipus ORTEP al 50% de probabilitat de l'estructura molecular dels diferents radicals PTMMC, PTMDC i PTMTC que formaran els cristalls POROF-1 i POROF-2 en les seves diferents fases.

II.A.1 Enllaços supramoleculars entre els radicals trifenilmetílics policlorats amb grups carboxílics

Per tal de comprendre com es formen les estructures cristal·lines que estudiarem a continuació, sembla important fer un repàs previ als tres tipus d'enllaços per pont d'hidrogen forts que s'han observat entre els grups funcionals carboxílics dels radicals PTM que formen els cristalls del POROF-1 i el POROF-2, que anomenem sintons supramoleculars R^2_2 (8), i R^6_6 (24), i que trobem representats en l'esquema de la figura II.A.2

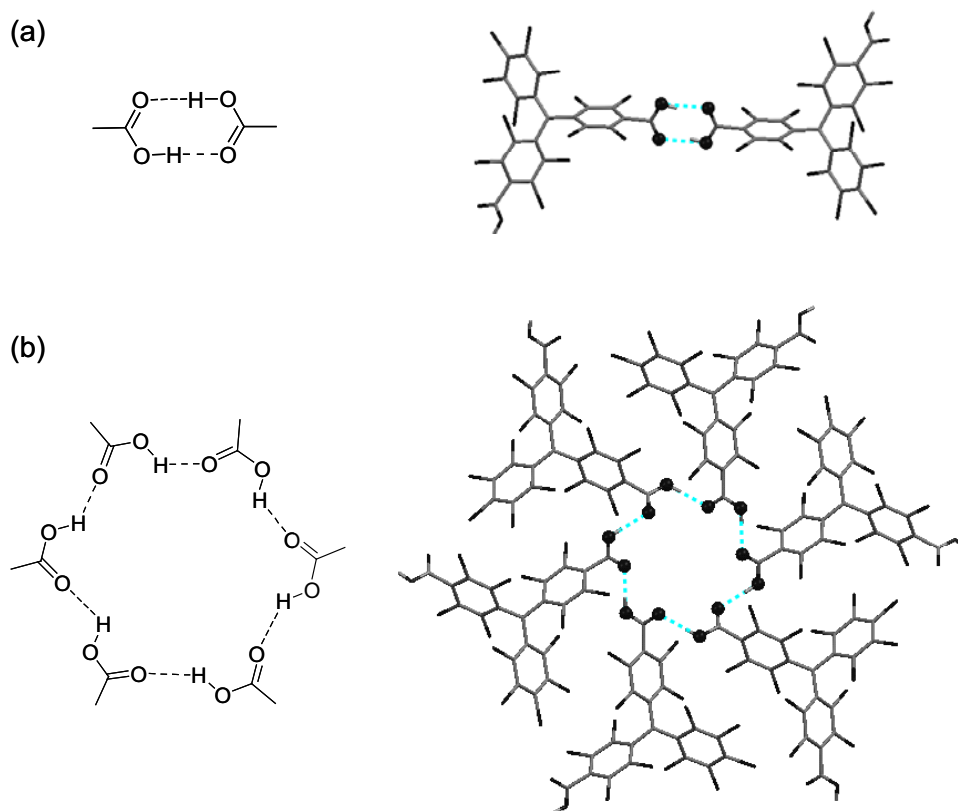


Figura II.A.2 Sintons observats en els cristalls que enllacen per ponts d'hidrogen forts els grups carboxílics dels diferents radicals PTM. a) Sintó cíclic dimèric $R^2_2(8)$ i b) Sintó molecular hexamèric $R^6_6(24)$, del qual no es té constància que s'hagi descrit mai en cap altre sistema.

Per un cantó, trobem el sintó cíclic dimèric R^2_2 (8), en el qual hi intervenen dos enllaços per pont d'hidrogen entre el oxigen i el grup $-OH$ respectivament, de dos grups carboxílics de dos radicals diferents, formant un cicle amb un total de 8 àtoms involucrats. Es tracta del sintó dimèric que adopten majoritàriament els àcids carboxílics

en estat sòlid,²⁴ i en el nostre cas apareixerà en el cristall POROF-1. Cal remarcar que l'autoorganització dels radicals trifenilmetílics policlorats monocarboxílics (PTMMC) en forma de cristalls supramoleculars no porosos amb ordenació ferromagnètica també es dona gràcies a interaccions amb la conformació del sintó cíclic R^2_2 (8) entre els grups carboxílics de dos radicals, formant així un dímer de PTMMCs.

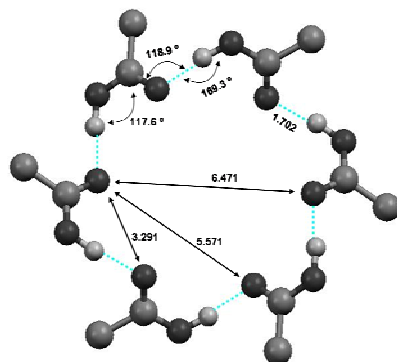


Figura II.A.3 Característiques geomètriques del sintó hexamèric $R^6_6(24)$. Les distàncies estan expressades en Å.

Per altra banda, trobem el sintó cíclic hexamèric R^6_6 (24), format per sis ponts d'hidrogen que enllacen un oxigen i un grup $-OH$ de dos grups carboxílics de radicals diferents, en el qual hi intervenen un total de 6 radicals i 24 àtoms de 6 grups carboxílics diferents. Cal destacar que es tracta de la primera observació experimental d'aquesta conformació dels enllaços de la qual es té constància, i trobem aquest sintó hexamèric tant en el cristall de POROF-1 com en el cristall de POROF-2, la qual cosa resulta encara més novedosa.

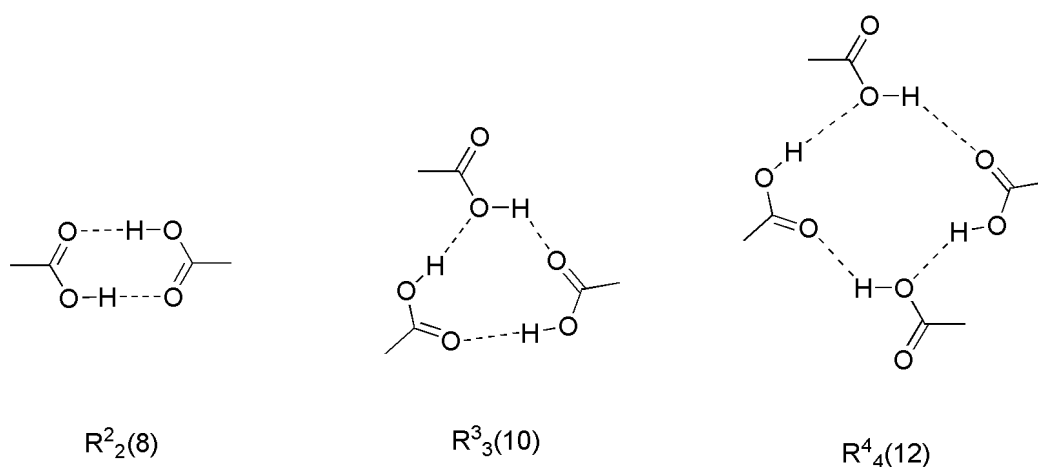


Figura II.A.4 Esquema de tres sintons cíclics d'enllaços per ponts d'hidrogen entre els grups carboxílics.

Tal com hem introduït en l'apartat anterior, la utilització de solvents polars origina una sèrie de canvis importants en l'empaquetament supramolecular dels radicals PTM. La presència de grups electrodonadors (com són els àtoms de clor dels radicals PTM) en una molècula orgànica amb grups carboxílics permet que molècules de dissolvents polars pròctics s'incorporin en l'estructura cristal·lina enmig dels sintons supramoleculars, interrompent les configuracions cícliques típiques que acabem de presentar. Així, les molècules de dissolvent polar es situen entre els grups carboxílics els quals uneixen mitjançant ponts d'hidrogen, generant una nova família de sintons supramoleculars que anomenarem R^3_3 (8), R^3_3 (10), R^4_4 (12) i R^5_5 (12).

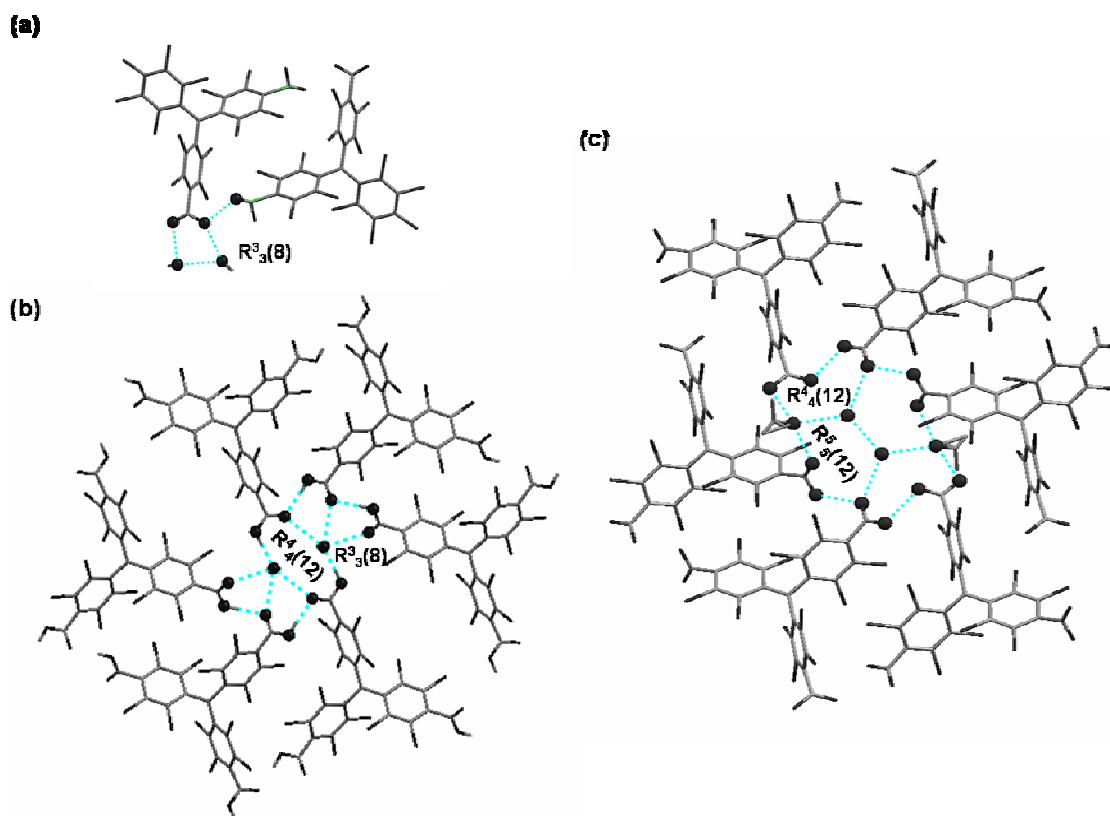


Figura II.A.5 Configuracions dels enllaços per ponts d'hidrogen de les diferents estructures. a) configuració R^3_3 (8) present en la fase β del PTMDC, b) configuració de l'estructura en que s'ha dividit el sintó hexamèric R^6_6 (24) en la fase β del PTMTC, composta per 4 sintons R^3_3 (8) i un R^4_4 (12) i c) configuració de l'estructura en que s'ha dividit el sintó hexamèric R^6_6 (24) en la fase β del PTMTC, composta per dos R^4_4 (12) i dos R^5_5 (12).

Per un cantó, en la fase β del PTMDC tenim que la disrupció del sintó $R^2_2(8)$ degut a la presència de molècules polars, ens porta a la formació de sintons tipus $R^3_3(10)$ i $R^4_4(12)$. La disrupció del sintó $R^6_6(24)$ degut a la presència de metanol ens separen l'hexamer en tres grups diferents, formats per dos radicals PTMDC units per dos molècules de metanol enllaçades per ponts d'hidrògen amb els seus grups OH donant la configuració $R^3_3(8)$.

En la fase β del PTMTC, el sintó cíclic hexamèric es veu partit per dues molècules d'aigua situades en el centre, que divideixen l'hexàmer en dos trimers: en total, la configuració inclou 14 ponts d'hidrogen que configuren 4 sintons $R^3_3(8)$ i un $R^4_4(12)$. Les molècules d'aigua no es troben enllaçades entre elles directament sinó a través dels grups carboxílics. Igualment, els trimers només s'enllacen a través de les molècules d'aigua.

La fase γ del PTMTC seria una fase intermitja entre la fase α que hem anomenat POROF-2 i la fase β . En aquesta configuració, una molècula d'etanol i una d'aigua es troben enllaçades enmig de la cadena de ponts d'hidrogen que formen l'hexàgon del sintó $R^6_6(24)$, separant-los també en dos trimers. A part d'aquestes dues molècules, trobem també les dues molècules d'aigua situades en el centre del cicle, enllaçades per ponts d'hidrogen entre elles i també amb els grups carboxílics. En la configuració total hi podem reconèixer dos sintons $R^4_4(12)$ i dos sintons $R^5_5(12)$.

Un cop descrits els enllaços observats entre els grups carboxílics, podem passar a descriure les estructures dels complexos POROF-1 i POROF-2 i a estudiar el seu comportament magnètic, que intentarem ajustar amb la llei de Curie-Weiss, descrita per l'equació:

$$\chi_M = \frac{N_A \mu_{\text{ef}}^2}{3k_B(T - \theta_w)} \quad (\text{II.1})$$

on χ_M és la susceptibilitat magnètica molar, N_A és el nombre d'Avogadro, μ_{ef} és el moment magnètic efectiu del material, k_B és la constant de Boltzman, T és la temperatura i θ_w és la temperatura de Weiss. Això ens permetrà cal·librar la intensitat i la naturalesa de les interaccions magnètiques presents en aquest sistema.

II.A.2. POROF-1

II.A.2.1 Descripció del compost supramolecular POROF-1

El complex POROF-1 és un sistema porós purament orgànic format per xarxes bidimensionals enllaçades per ponts d'hidrogen.

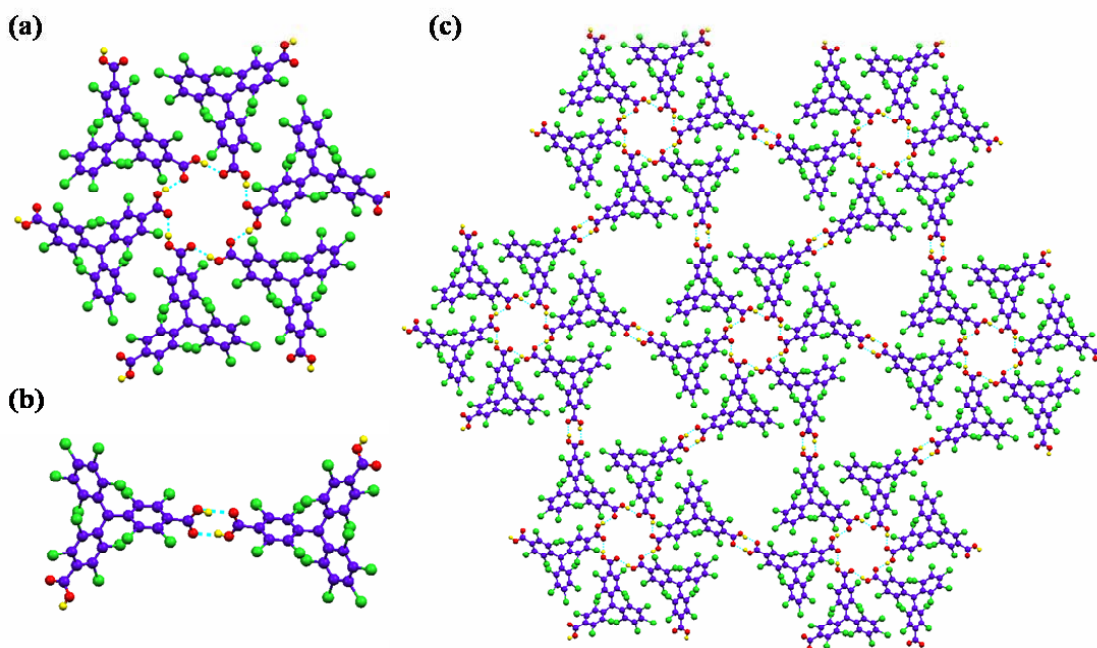


Figura II.A.3 Estructura cristal·lina dels plans *ab* del POROF-1 a) unitat hexamèrica formada per sis molècules de PTMDC b) connexió dimèrica entre dos molècules de PTMDC de dos hexàmers diferents c) Esquema del pla bidimensional *ab* format per unitats de PTMDC unides per ponts d'hidrogen.

Cada pla bidimensional *ab*, està format per molècules del radical PTMDC; per cada molècula, trobem un grup carboxílic unit al d'una altra molècula mitjançant un sintó $R^2_2(8)$ i l'altre formant part d'un sintó $R^6_6(24)$ amb sis molècules més. Així, podem entendre l'estructura d'aquest pla com la repetició d'un hexàmer format per sis molècules de PTMDC enllaçades per un sintó $R^6_6(24)$, que s'enllaça mitjançant els altres grups carboxílics per ponts d'hidrogen en forma de sintons $R^2_2(8)$ a sis hexàmers diferents més.

$R_6^6(24)$		$R_2^2(8)$	
Distància	Angle	Distància	Angle
O(1)····O(2)	O(2)-H(2)····O(1)	O(3)····O(4)	O(4)-H(4)····O(3)
2.692 Å	168.9°	2.677 Å	164°

Taula II.A.1 Característiques dels sintons pel cristall de POROF-1

L'estructura tridimensional està formada per l'empaquetament lleugerament desplaçat dels plans bidimensionals *ab* mitjançant pont d'hidrogen al llarg de l'eix *c* en un ordenament tipus ABCABC, de manera que es formen uns canals amb grans cavitats de 10 Å de diàmetre amb parets hidrofòbiques connectades per colls hidrofílics més estrets de 5 Å de diàmetre. Es tracta doncs, d'una estructura supramolecular altament porosa, amb un volum total buit accessible pels dissolvents del 31% del volum total.

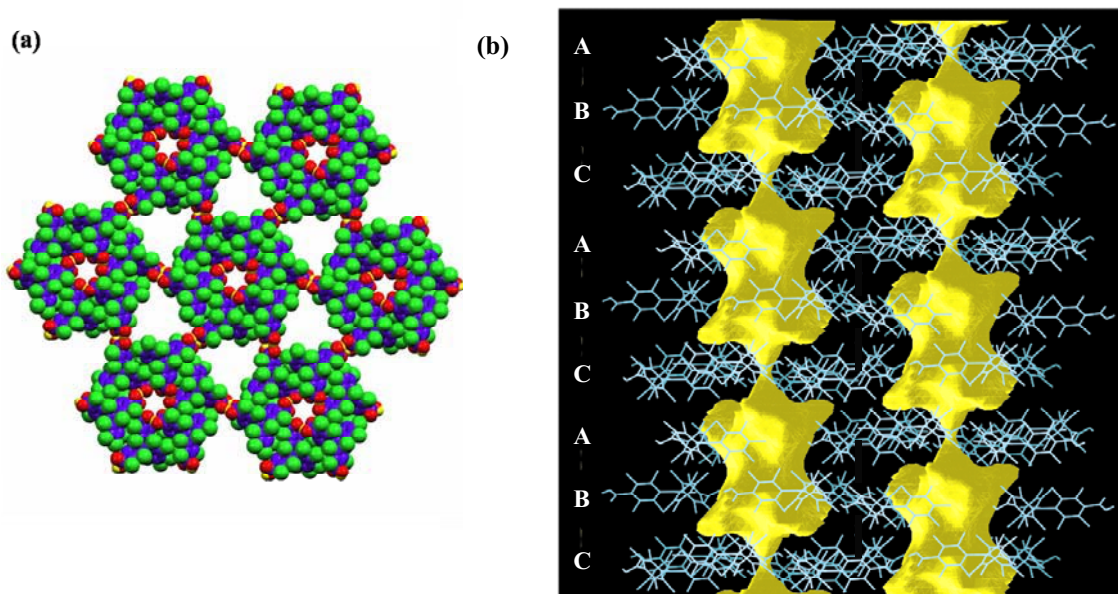


Figura II.A.4 a) Esquema dels espais ocupats en el pla *ab*. Els espais buits més grans corresponents als entorns de les unitats hexamèriques coincideixen amb les parets de les cavitats hidrofòbiques, mentre que els centres dels sintons $R_6^6(24)$ correspondrien als canals hidrofílics. b) Representació de l'empaquetament tipus ABCABC formant canals amb unes cavitats de gran volum hidrofòbiques, unides per uns colls hidrofílics.

L'estructura global s'estabilitza mitjançant varies interaccions per pont d'hidrogen entre els àtoms de clor i els grups carboxílics, així com diversos contactes Cl····Cl.

II.A.2.2 Caracterització magnètica del POROF-1

La caracterització magnètica del POROF-1 en un magnetòmetre SQUID s'ha dut a terme en una mostra policristal·lina en una càpsula farmacèutica. De les mesures de la susceptibilitat en funció de la temperatura amb un camp aplicat de 5000 Oe, obtenim els resultats que es mostren a la figura II.A.5 en forma de producte de la susceptibilitat per la temperatura χT .

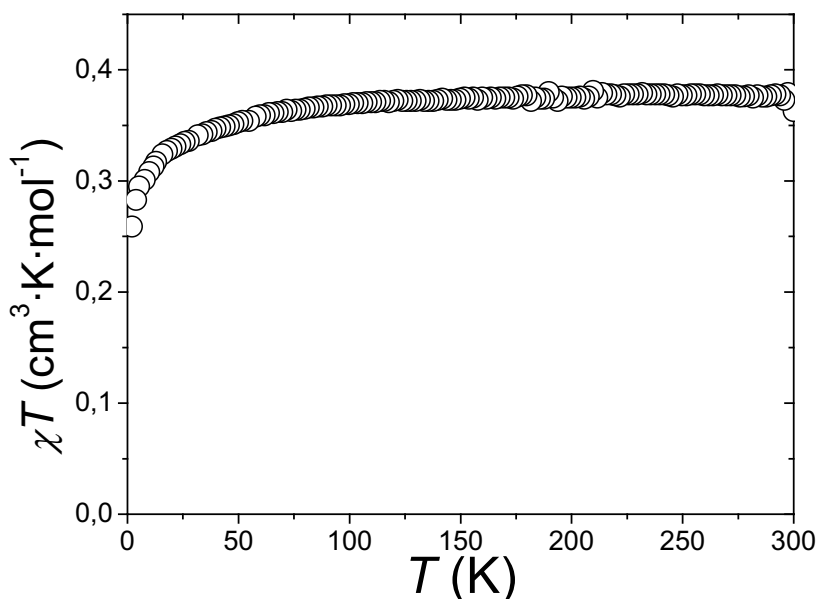


Figura II.A.5 Dependència tèrmica del producte de la susceptibilitat per la temperatura pel POROF-1

Podem comprovar que el valor del producte de la susceptibilitat per la temperatura a 300 K és de $0,377 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, que està en perfecte acord amb el corresponent a una espècie paramagnètic amb espín $S = 1/2$ sense interactuar. Aquest valor es manté constant per temperatures decreixents fins al voltant dels 75 K, a partir d'on comença a decreixer suaument fins a un valor de $0,260 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a la mínima temperatura mesurada, corresponent a 2K. La presència d'interaccions febles de tipus antiferromagnètic que s'insinuen en aquesta gràfica es confirma a l'ajustar una funció de Curie-Weiss a l'invers de la susceptibilitat en funció de la temperatura, per la qual obtenim un valor de $C = 0,380 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ calculat a partir de la pendent, i una constant de Weiss de $\theta_w = -3,15 \text{ K}$, a partir del punt de tall amb l'eix de les abscisses. Els resultats són els mateixos per una mostra en presència de solvent.

II.A.3 Article:

A robust nanocontainer based on a pure organic free radical

***JACS* 126 (2004) 731**

A Robust Nanocontainer Based on a Pure Organic Free Radical

Daniel MasPOCH,[†] Neus Domingo,[‡] Daniel Ruiz-Molina,[†] Klaus Wurst,[§] Javier Tejada,[‡] Concepció Rovira,[†] and Jaume Veciana^{*†}

Institut de Ciència dels Materials de Barcelona (CSIC), Campus UAB, 08193, Cerdanyola, Catalonia, Spain, Facultat de Física, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, 08028-Barcelona, Spain, and Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie, Universität Innsbruck, Innrain 52a, A-6020, Innsbruck, Austria

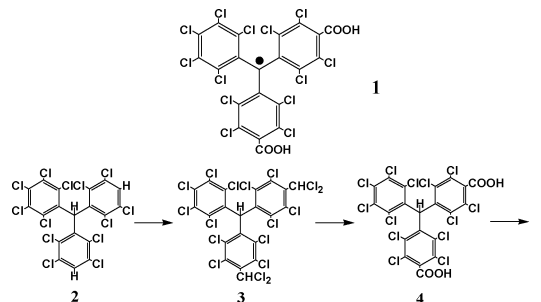
Received October 10, 2003; E-mail: vecianaj@icmab.es

Proper supramolecular self-assembly of organic molecules in the solid state is one of the most important challenges for the development of multifunctional molecular materials.¹ Among them, recently much more effort has been focalized toward the obtaining of magnetic nanoporous materials. Indeed, thus far several metal-organic open-framework structures that combine the inherent characteristics of nanoporous materials and the occurrence of magnetic exchange interactions between transition metal ions have been obtained.^{2,3} However, even though several examples of pure organic nanoporous systems have already been described,^{4,5} to the best of our knowledge, none of them exhibit magnetic properties due to the lack of transition-metal ions and the diamagnetic character of the organic molecular bricks used thus far. Herein, we present the first example of a purely organic magnetic and robust nanoporous lattice based on the supramolecular arrangement of an open-shell molecule, the dicarboxylic perchlorinated triphenylmethyl (PTM) radical **1**. The use of this free radical as a supramolecular synthon has several advantages:⁶ (1) radical **1** exhibits a high thermal and chemical stability, (2) its trigonal symmetry provides a typical template for getting channels held together by hydrogen bonds through the two carboxylic groups, (3) the molecular bulkiness and rigidity of PTM radicals is expected to prevent close packing of molecular units, and (4) besides their structural control, hydrogen bonds have also been shown to favor magnetic exchange interactions between bound organic radical molecules.⁷ Crystallization of the dicarboxylic radical **1**⁸ generates the pure organic radical open-framework (POROF-1) material, combining large hydrophobic nanocavities with hydrophilic windows along with magnetic characteristics.

Radical **1** was prepared following a new three-step procedure, starting from compound **2**.⁹ Dichloromethyl groups were introduced by reacting **2** with chloroform following a Friedel–Crafts reaction using AlCl₃ as catalyst (78%) and subsequently were converted to carboxylic groups by a hydrolysis-oxidation reaction using oleum 20% (31%). Finally, the subsequent treatment of the hydrocarbon precursor **4** with excess of NaOH, I₂, and HCl gave radical **1** (90%). Single crystals of POROF-1, suitable for X-ray diffraction, were obtained by a diffusion of *n*-hexane into a solution of **1** in dichloromethane.⁹

Radical **1** crystallizes in a trigonal *R*-3 space group with 18 molecules of radical **1** packed in the unit cell. Molecular arrangement of **1** creates a primary structure consisting of two-dimensional hydrogen-bonded sheets along the *ab* plane, where each molecule of **1** participates in the construction of two different hydrogen-bonded motifs. The repetitive unit consists of an unusual hexamer of radicals hydrogen-bonded through one carboxylic group [*R*₆⁶ (24)], with bond distances of 1.837 Å and bond angles of 168.5° (Figure 1). The second carboxylic group of each radical acts as a connecting element between hexameric units by the formation of

Scheme 1



two complementary hydrogen bonds between two carboxylic groups [*R*₂² (8)], with a bond distance of 1.865 Å and bond angle of 163.2°.¹¹ In this way, each hexamer is linked with six more identical units in a hexagonal topology, extending the infinitely hydrogen-bonded net along the *ab* plane (Figure 1). Further supramolecular interactions, in particular four H-bonds between chlorine atoms and carboxylic groups and six Cl...Cl contacts per molecule,¹² contribute to an additional stabilization of the hydrogen-bonded network.

A view down the *c* axis of the crystal structure of POROF-1 reveals a stacking of laterally shifted layers held together through several Cl...Cl contacts (Figure 2), yielding an ABCABC arrangement. The packing of these pillared sheets leads a pure organic open-framework structure with one-dimensional nanochannels formed by narrowed polar windows and larger hydrophobic cavities. Indeed, as illustrated in Figure 2, these channels contain large hydrophobic nanocavities where a sphere 10 Å in diameter can fit inside them and smaller windows with a highly hydrophilic environment due to the presence of the carboxylic groups at the inner rims. The diameter of such hydrophilic windows is 5 Å, considering van der Waals radius. The unusual combination of connected nanocavities and windows gives way to solvent-accessible voids in the crystal structure that amount to 31% (5031 Å³ per unit cell) of the total volume (16 158 Å³).¹³

To evaluate the structural robustness of POROF-1, we have examined, by a combination of thermal gravimetric analysis and X-ray powder diffraction (XRPD) experiments, an as-synthesized crystalline sample of POROF-1.¹⁴ In the as-synthesized material, the large hydrophobic cavities are occupied by six *n*-hexane solvate molecules (one molecule of *n*-hexane per one molecule of radical **1**). Accordingly, when an as-synthesized sample of POROF-1 was heated to 100 °C, a weight loss of 9%, ascribed to the complete loss of all guest *n*-hexane molecules, was observed. Such a loss was confirmed by complementary elemental analysis. Beyond this temperature, thermal analysis does not exhibit any significant change up to 275 °C, whereupon an abrupt weight loss attributed to the decomposition of **1** was observed. Simultaneously, XRPD studies confirmed that POROF-1 remains crystalline and stable up to 275 °C. Indeed, the XRPD pattern of a sample that was heated

[†] Institut de Ciència dels Materials de Barcelona.

[‡] Universitat de Barcelona.

[§] Universität Innsbruck.

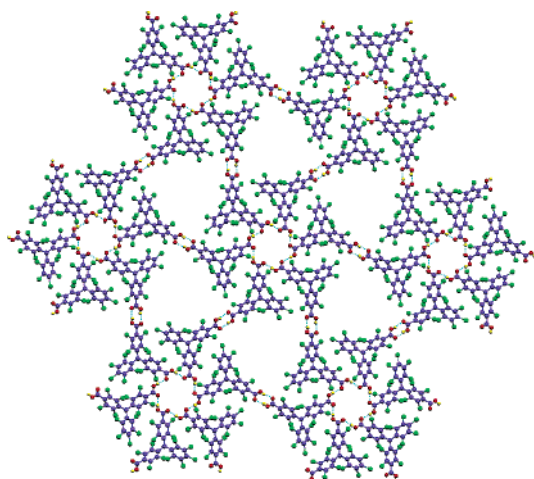


Figure 1. Crystal structure of POROF-1. Two-dimensional hydrogen-bonded layer. Within one layer, the repetitive $R_6^6(24)$ H-bonded hexamer originates a polar window due to the presence of six carboxylic groups, whereas linking of each hexamer with six more identical units in an hexagonal topology originates six trigonal-shaped hydrophobic voids.

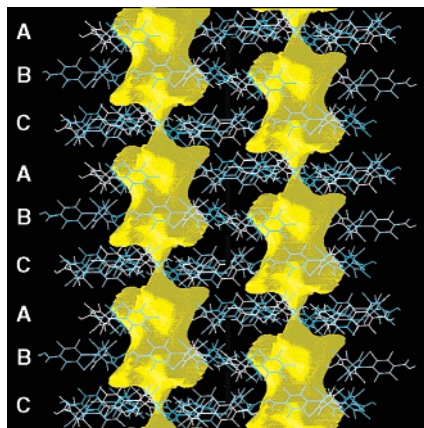


Figure 2. Space-filling view along the b axis of the large nanocontainers formed along the one-dimensional channel.

at 265 °C shows that the positions and intensities of all lines remain unchanged when compared with the XRPD pattern of an as-synthesized sample. Such a thermal stability is highly remarkable and comparable to those observed for other stable supramolecular systems, such as multi H-bonded aggregates derived from the cyanuric acid and melamine.¹⁵

Variable temperature magnetic susceptibility data for an as-synthesized crystalline sample of POROF-1 were obtained on a SQUID magnetometer, under a temperature range of 1.8–300 K. POROF-1 exhibits a paramagnetic behavior in the 50–300 K temperature range, with a $\chi \cdot T$ product value of 0.385 emu K mol⁻¹ at 300 K, that fully agrees with the theoretical value of 0.375 emu K mol⁻¹ expected for an uncorrelated spin ($S = 1/2$). Below 50 K, the $\chi \cdot T$ value decreases upon decreasing temperature, consistently with the presence of weak intermolecular antiferromagnetic interactions. This magnetic behavior remains constant in the absence of guest solvent molecules.

In summary, self-assembly of radical **1** generates a paramagnetic open-framework structure with one-dimensional nanocontainers formed by narrowed polar windows and large hydrophobic nanocontainers. Moreover, POROF-1 is one of the scarce examples of pure organic porous materials that remains stable up to 275 °C, even after removal of internal solvate guest molecules.¹⁶ Such structural features, joined to its solubility in polar organic solvents, give to POROF-1 the possibility to be a good candidate for future ship-in-bottle synthesis applications.¹⁷ Further studies to validate the use

of polycarboxylic organic radicals as building blocks for obtaining pure organic magnetic nanoporous molecular materials are currently underway.

Acknowledgment. We thank the Programa Nacional de Materiales (MAT2003-04699) and DGR, Catalunya (2001SGR00362). D.M. thanks the Generalitat de Catalunya for a predoctoral grant.

Supporting Information Available: Crystallographic data, thermal gravimetric analysis, and XRPD patterns and magnetic properties of POROF-1 (PDF, CIF). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References

- (1) (a) *Supramolecular Chemistry*, Lehn, J. M., Ed., VCH: Weinheim, Germany, 1995. (b) Aakeröy, C. B.; Beatty, A. M.; Helfrich, B. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3240.
- (2) For recent examples on metal-organic open frameworks, see: (a) Chen, B.; Eddaoudi, M.; Hyde, S. T.; O'Keefe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2001**, *291*, 1021. (b) Noro, S. I.; Kitagawa, S.; Kondo, M.; Seki, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *12*, 2081.
- (3) For recent examples on magnetic metal-organic open frameworks, see: (a) Maspoeh, D.; Ruiz-Molina, D.; Domingo, N.; Wurst, K.; Cavallini, M.; Biscarini, F.; Tejada, J.; Rovira, C.; Veciana, J. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 195. (b) Beauvais, L. G.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12096. (c) Barthelet, K.; Marrot, J.; Riou, D.; Férey, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 281. (d) Moulton, B.; Lu, J.; Hajndl, R.; Hariharan, S.; Zaworotko, M. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2821. (e) Price, D. J.; Tripp, S.; Powell, A. K.; Wood, P. T. *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 200. (f) Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* **1999**, *283*, 1148.
- (4) For recent reviews on organic nanoporous open-framework materials, see: (a) Nangia, A. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2001**, *5*, 115. (b) Zaworotko, M. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3052. (c) Langley, P. J.; Hulliger, J. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 279. (d) Desiraju, G. R. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, *2*, 451.
- (5) For recent examples on organic open-framework materials, see: (a) Miyahara, Y.; Abe, K.; Inazu, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3020. (b) Bong, D. T.; Ghadiri, M. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2163. (c) Sada, K.; Sugahara, M.; Kato, K.; Miyata, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4386. (d) Müller, T.; Hulliger, J.; Seichter, W.; Weber, E.; Weber, T.; Wübhenhorst, M. *Chem.-Eur. J.* **2000**, *6*, 54. (e) Kobayashi, K.; Shirasaka, T.; Sato, A.; Horst, E.; Furukawa, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3483. (f) Biradha, K.; Dennis, D.; MacKinnon, V. A.; Sharma, C. V. K.; Zaworotko, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11894. (g) Russel, V. C.; Evans, C. C.; Li, W.; Ward, M. D. *Science* **1997**, *276*, 575.
- (6) For recent reviews on magnetism of organic materials, see: (a) *Magnetic Properties of Organic Materials*, Lahti, P. M., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1999. (b) Veciana, J.; Iwamura, H. *MRS Bull.* **2000**, *25*, 41. (c) *Magnetism: Molecules to Materials*; Miller, J. S.; Drillon, M., Eds.; Wiley-VCS: Weinheim, Germany, 2001; Vols 1–3.
- (7) Domingo, V. M.; Castañer, J.; Riera, J.; Labarta, A. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2604.
- (8) Maspoeh, D.; Gerbier, P.; Catala, L.; Vidal-Gancedo, J.; Wurst, K.; Rovira, C.; Veciana, J. *Chem.-Eur. J.* **2002**, *8*, 3635.
- (9) Ballester, M.; Riera, J.; Castañer, J.; Rovira, C.; Armet, O. *Synthesis* **1986**, 64.
- (10) X-ray structure analysis. Crystal data: $C_{21}H_2Cl_3O_4 \cdot C_6H_{14}$, trigonal, space group $R\bar{3}$, $a = 31.4651(6)$ Å, $b = 31.4651(7)$ Å, $c = 18.8447(7)$ Å, $V = 16157.6(8)$ Å³, $Z = 18$, $T = 233(2)$ K, λ -Mo $K\alpha = 0.7173$ Å, $F(000) = 7758$, $\mu = 1.032$ mm⁻¹, $\rho_{calcd} = 1.601$ g/cm³, red prism $0.15 \times 0.08 \times 0.08$ mm³. Data collection: Nonius Kappa CCD, 19 275 measured reflections were corrected with the program SCALEPACK. Structure solution and refinement: anisotropic refinement on F² (SHELXL 97), hydrogens of the acid groups were refined with isotropic parameters; R -values for 421 parameters and 2592 observed reflections [$I > 2\sigma(I)$] $R1 = 0.0461$ and $wR2 = 0.1183$.
- (11) Similar hydrogen-bonded dimers were observed in the monocarboxylic perchlorotriphenylmethyl radical; see ref 7. In this case, bond distance and angle are 1.955 Å and 144°, respectively.
- (12) (a) Sarma, J. A. R. P.; Desiraju, G. R. *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 222. (b) Desiraju, G. R.; Parthasarathy, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8725.
- (13) Spek, A. L. *PLATON*, A Multipurpose Crystallographic Tool; Utrecht University: Utrecht, The Netherlands, 1998.
- (14) Thermal gravimetric analyses were done with as-synthesized microcrystals of radical **1** which were heated to 350 °C at a constant rate of 3 °C/min.
- (15) Whitesides, G. M.; Simanek, E. E.; Mathias, J. P.; Seto, C. T.; Chin, D. N.; Mammen, M.; Gordon, D. M. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 37.
- (16) There are only four examples of pure organic open-framework materials remaining structurally ordered when the guest molecules are removed: (a) Sozzani, P.; Comotti, A.; Simonutti, R.; Meersman, T.; Logan, J. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *39*, 2695. (b) Brunet, P.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737. (c) Ung, A. T.; Gizachew, D.; Bishop, R.; Scudder, M. L.; Dance, I. G.; Craig, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8745. (d) Ibragimov, B. T.; Talipov, S. A. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit.* **1994**, *17*, 317.
- (17) There is a previous example of a metal-organic open-framework material suitable for ship-in-bottle synthesis: Pan, L.; Liu, H.; Lei, X.; Huang, X.; Olson, D. H.; Turro, N. J.; Li, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 542.

JA038988V

Supporting Information

A Robust Nanocontainer based on a Pure Organic Free Radical

Daniel MasPOCH, Neus Domingo, Daniel Ruiz-Molina, Klaus Wurst,
Javier Tejada, Concepció Rovira, and Jaume Veciana*

*Institut de Ciència dels Materials de Barcelona (CSIC), Campus UAB, 08193,
Cerdanyola, Catalonia, Spain, Facultat de Física, Universitat de Barcelona, Diagonal
647, 08028-Barcelona, Spain, and Institut für Allgemeine, Anorganische und
Theoretische Chemie, Universität Innsbruck, Innrain 52a, A-6020, Innsbruck, Austria.*

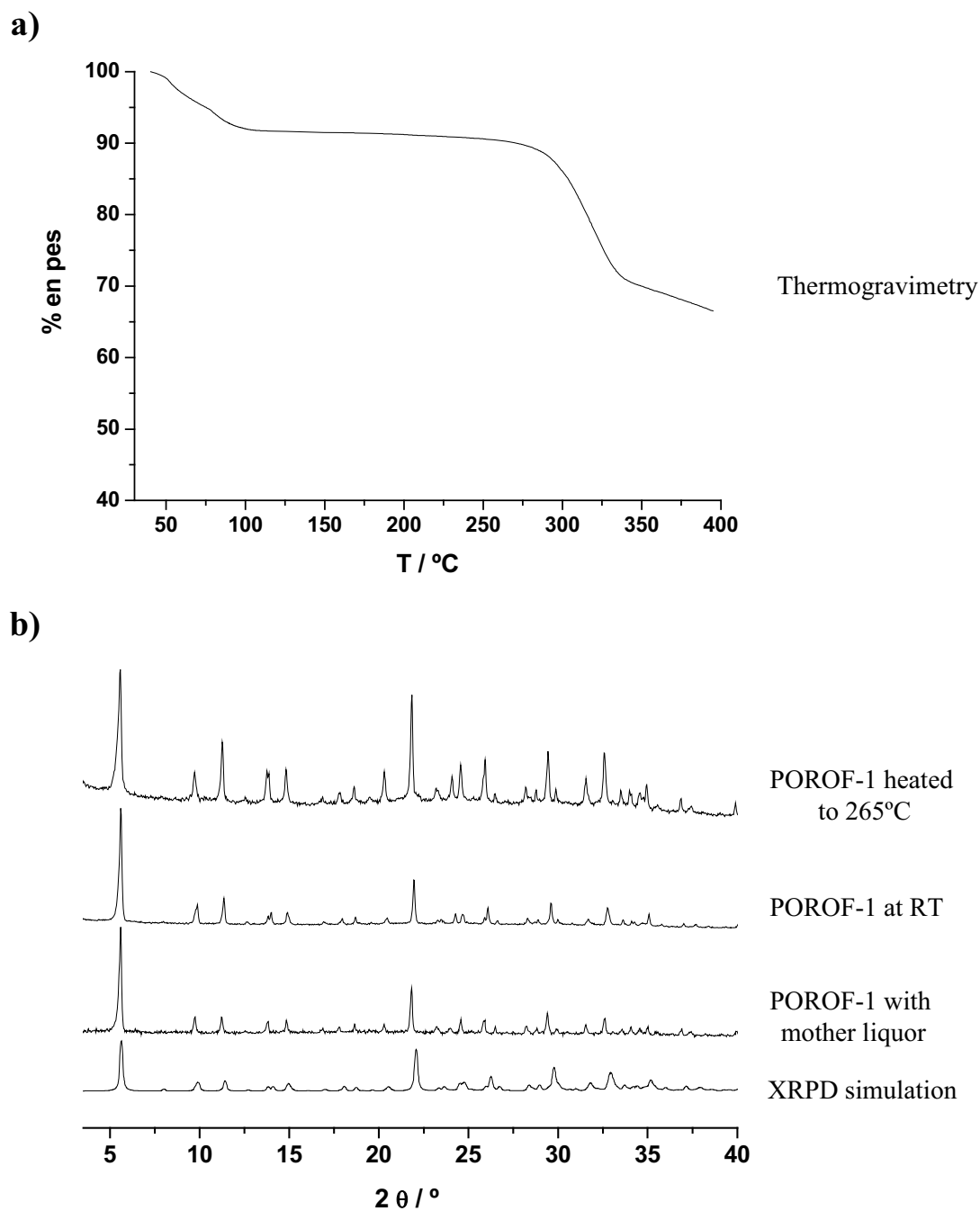


Figure S1 a) Thermogravimetric analysis of POROF-1, under dynamic conditions at a constant rate of 3°C/min. b) X-ray powder diffractograms of samples of POROF-1, before and after thermal treatments. Below is the simulated pattern obtained from the X-ray single crystal data.

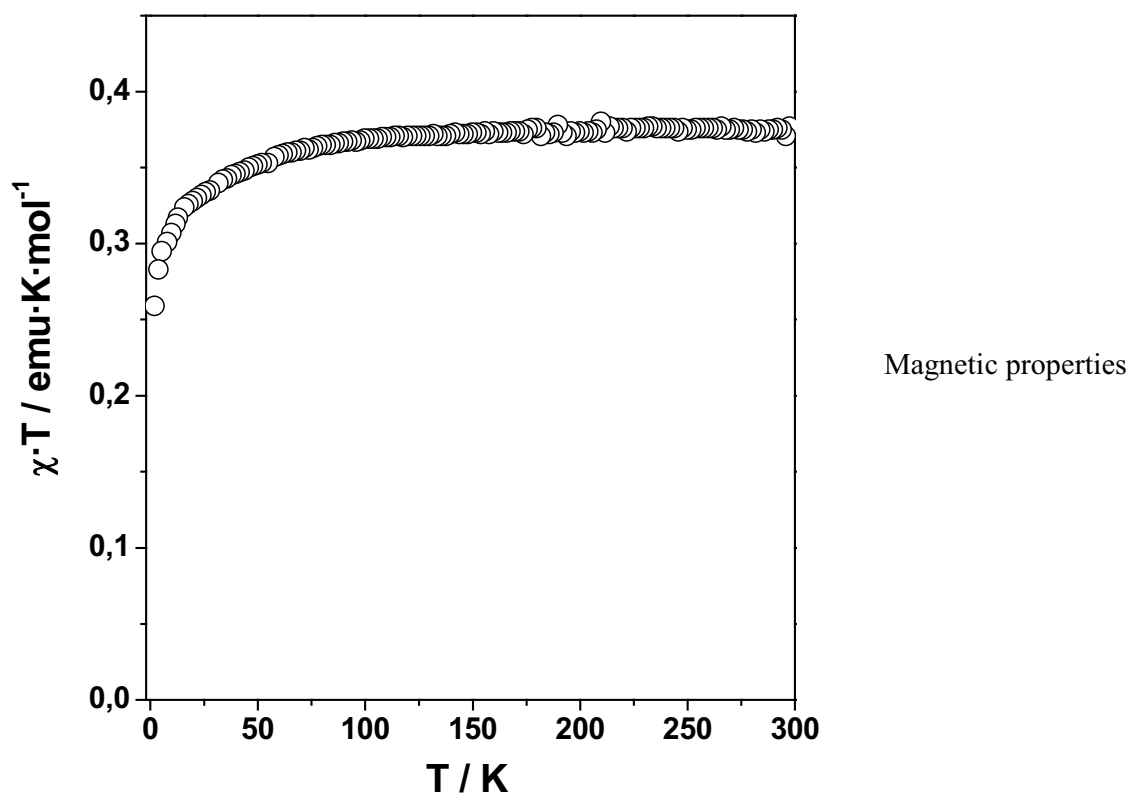


Figure S2 Temperature dependence of the magnetic susceptibility of POROF-1.

II.A.4 POROF-2

II.A.4.1 Descripció del compost supramolecular POROF-2

Al igual que el POROF-1, el POROF-2 és un complex supramolecular format per xarxes bidimensionals de PTMTC unides per ponts d'hidrogen al llarg de l'eix *c*.

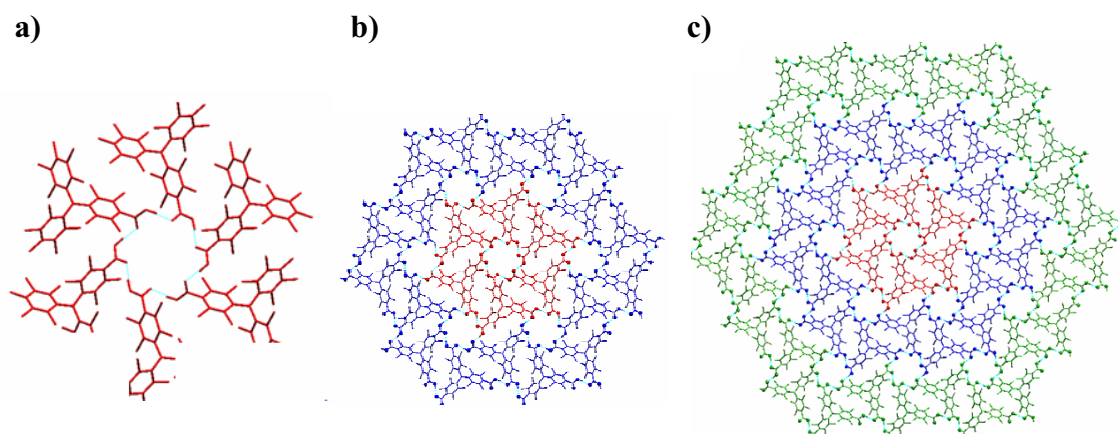


Figura II.A.6 Estructura cristal·lina dels plans *ab* del POROF-2. a) Unitat hexamèrica formada per sis molècules de PTMTC. b) Connexió a través de sis sintons $R_6^6(24)$ de la unitat hexamèrica formada per sis molècules de PTMTC. c) Esquema del pla bidimensional *ab* format per unitats de PTMTC unides per ponts d'hidrogen.

En aquest cas però, l'estructura del pla es simplifica ja que les molècules de PTMTC es troben totes unides a través de sintons hexamèrics $R_6^6(24)$ en una xarxa que s'estén per tot el pla *ab*. L'empaquetament d'aquests plans en l'eix *c* es dona amb una disposició ABAB que genera la formació de canals més o menys homogenis d'aproximadament 5 Å de diàmetre i que al contrari que pel POROF-1, són altament hidrofílics. Així, el volum buit accessible en aquest cas és del 15% del volum total. Igual que en el cas anterior, aquesta estructura tridimensional supramolecular està estabilitzada per contactes supramoleculars dèbils tipus Cl \cdots Cl.

$R_6^6(24)$	
Distància O(1) \cdots O(2)	Angle O(2)-H(2) \cdots O(1)
2.657 Å	169.3°

Taula II.A.2 Característiques del sintó que determina els enllaços pel cristall de POROF-2.

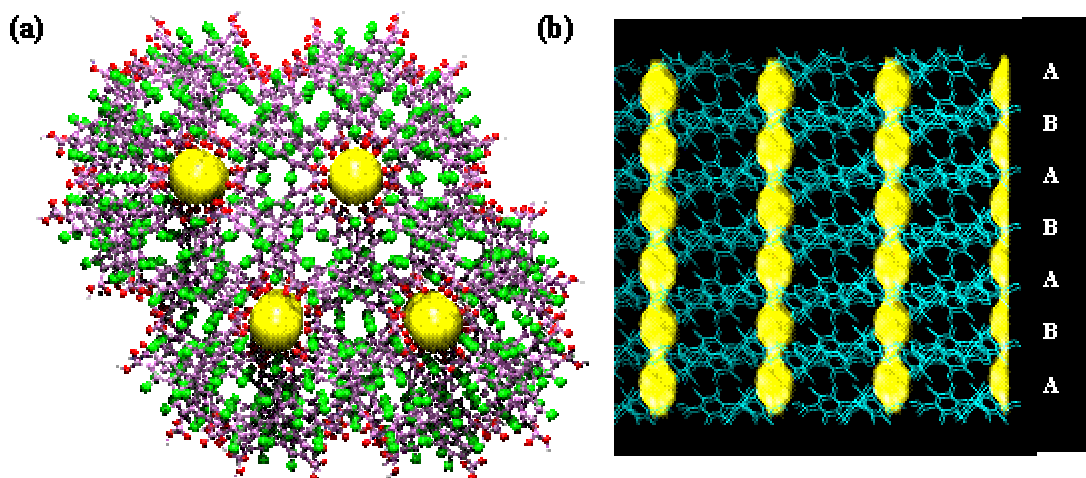


Figura II.A.7) Esquema dels espais ocupats en el pla *ab*. Els espais buits més grans corresponen als centres dels sintons R₆(24) que són canals hidrofílics. b) Representació de l'empaquetament tipus ABAB formant canals tubulars monodimensionals hidrofílics.

Per últim cal remarcar el caràcter robust d'aquesta estructura nanoporosa, que es manté estable sense problemes en absència de dissolvent.

II.A.4.2 Caracterització magnètica del POROF-2

La caracterització magnètica del complex supramolecular POROF-2 s'ha dut a terme en dues fases. Primerament, s'ha mesurat la susceptibilitat magnètica en funció de la temperatura en un magnetòmetre SQUID comercial en un rang que va de 1.8 K a 300 K. Els resultats es mostren en la figura II.A.8 en forma del producte de la susceptibilitat per la temperatura. Aquest, pren un valor de $0.385 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 300 K, en perfecte coherència amb el valor esperat per una espècie paramagnètica d'espins $S = 1/2$ completament aïllats, que seria $0.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Aquest valor es manté totalment constant per temperatures decreixents fins a 10 K, a partir d'on comença a mostrar un lleuger augment. En ajustar la funció de Curie-Weiss a l'invers de la susceptibilitat en aquest rang d'altres temperatures, obtenim un valor per la constant de Weiss de $\theta_w = 0.2 \text{ K}$.

Per tal d'investigar la presència o no d'interaccions ferromagnètiques a baixes temperatures, vam caracteritzar el material amb un magnetòmetre SQUID situat en un criòstat de dilució d' He^3 - He^4 capaç d'arribar a temperatures del mK. Els resultats de les

mesures de susceptibilitat en funció de la temperatura es mostren en forma també del producte χT en la figura II.A.8b. Tal com podem comprovar, per sota dels 200 mK podem observar un fort increment del valor de χT , que arriba al seu punt màxim al voltant dels 120 mK. A més, aquest màxim mostra efectes de saturació en funció del camp aplicat, passant dels $2.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ per un camp aplicat de 200 Oe, a un valor de $1.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ per mesures fetes amb un camp extern aplicat de 500 Oe. Així doncs tal com indiquen aquestes mesures, estem observant una transició a un estat ordenat ferromagnètic amb una temperatura de Curie de 120 mK.

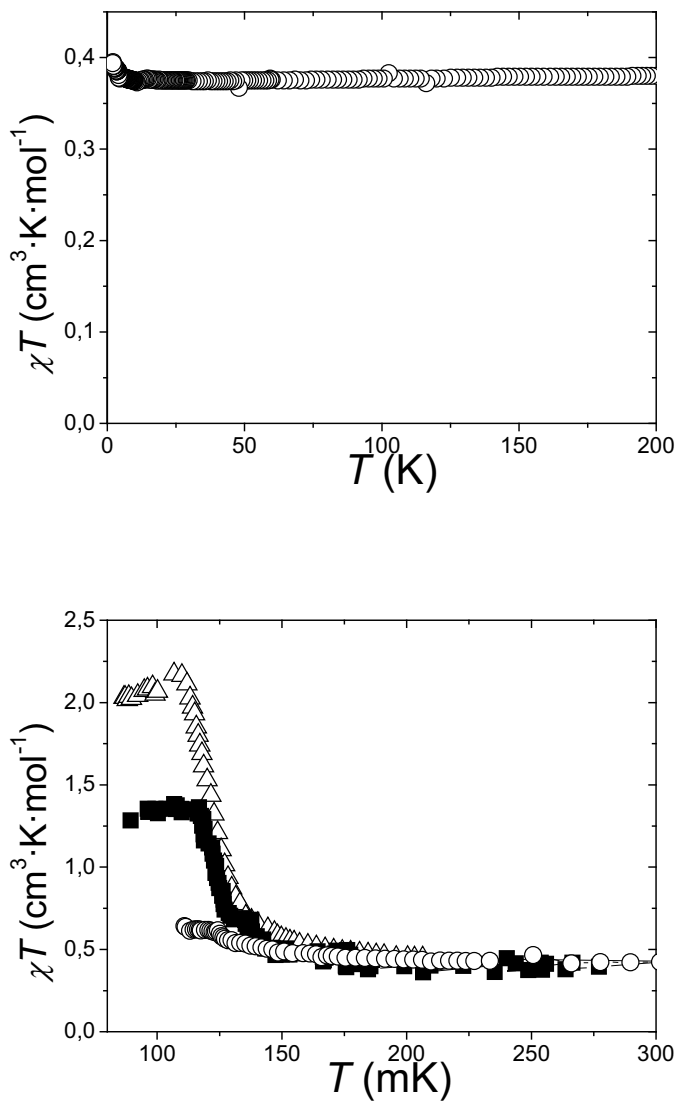


Figura II.A.8 a) Dependència tèrmica del producte de la susceptibilitat per la temperatura pel POROF-2 a altes temperatures, amb un camp aplicat de 1000 Oe. b) Dependència tèrmica del producte de la susceptibilitat per la temperatura pel POROF-2, mesurada en un criòstat de dilució d'He3-He4 amb camps aplicats de $H = 200$ Oe (triangles buits), $H = 500$ Oe, (quadrats negres) i $H = 1000$ Oe (cercles buits)

Confirmem la presència d'ordenament ferromagnètic amb mesures de la dependència de la magnetització amb el camp magnètic aplicat. Per sota de la

temperatura de transició, concretament a 80 mK, la corba de la magnetització en funció del camp ens mostra histèresi amb un camp coercitiu d'uns 50 Oe i una magnetització romanent d'un 40% del valor de la magnetització de saturació. Tot i tractar-se d'un ferromagnet molt feble, comprovem perfectament com la magnetització arriba a la saturació amb aproximadament 400 Oe. D'altra banda, en un cicle mesurat a 1.35 K, molt per sobre de la temperatura d'ordenament, podem comprovar com la corba mostra una pendent molt suau i pràcticament lineal corresponent a un sistema encara paramagnètic.

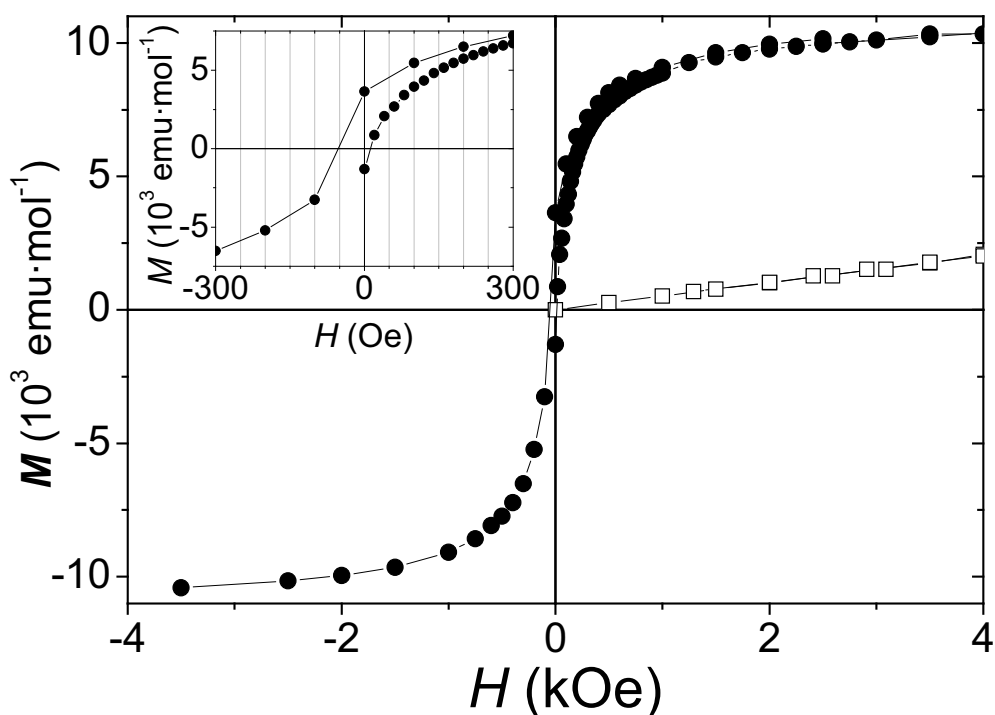


Figura II.A.9 Corbes de magnetització en funció del camp aplicat pel POROF-2, mesurades per sota de la temperatura de transició a 80 mK (punts negres) i molt per sobre, a una temperatura de 1.35 K (quadrats buits). L'insert mostra el detall de la corba mesurada a 80 mK al voltant de camp zero.

Confirmem doncs, que el compost supramolecular format per radicals PTMTC, no només presenta interaccions ferromagnètiques sinó que s'ordena magnèticament per temperatures suficientment baixes. Així, cal destacar no només l'èxit de la utilització dels radicals PTMTC per la obtenció de materials porosos i purament orgànics, sinó també que ens trobem davant del primer ferromagnet purament orgànic amb estructura porosa del qual es té constància.

II.A.5 Article:
A robust purely organic nanoporous magnet

Angew. Chemie IE 43 (2004) 1828

A Robust Purely Organic Nanoporous Magnet**

Daniel Maspoch, Neus Domingo, Daniel Ruiz-Molina, Klaus Wurst, Gavin Vaughan, Javier Tejada, Concepció Rovira, and Jaume Veciana*

In the last few years, the construction of purely organic-molecule-based magnetic materials has become a topic of interest.^[1] Since the first organic ferromagnet was discovered in 1991,^[2] a number of other purely organic radicals exhibiting bulk ferromagnetic ordering at very low temperatures (generally below 1.5 K) have been found.^[3] For this property to be achieved, synthetic tailoring of open-shell building blocks that allow both a proper control over their supramolecular assembly and the establishment of correct magnetic interactions, are required. Crystal engineering through hydrogen-bonding interactions is a powerful method for achieving both conditions. From a structural point of view, the directional and often predictive nature of hydrogen bonds may allow control of the long-range supramolecular order in solid state.^[4] Besides their structural control, hydrogen bonds have also been shown to favor magnetic exchange interactions between bound radical molecules of α -nitronyl nitroxides, α -imino nitroxide, or *tert*-butyl nitroxide derivatives.^[5] For instance, attempts to control packing, and therefore magnetic ordering, in phenyl nitronyl aminoxyl radicals substituted by one or two OH groups have been carried out.^[6] However, even though

[*] D. Maspoch, Dr. D. Ruiz-Molina, Dr. C. Rovira, Prof. J. Veciana
Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC)
Campus Universitari de Bellaterra
08193 Cerdanyola (Spain)
Fax: (+34) 3-580-5729
E-mail: vecianaj@icmab.es

N. Domingo, Prof. J. Tejada
Facultad de Física
Universitat de Barcelona
Diagonal 647, 08028 Barcelona (Spain)

Dr. K. Wurst
Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie
Universität Innsbruck
Innrain 52a, 6020 Innsbruck (Austria)

Dr. G. Vaughan
European Synchrotron Radiation Facility (E.S.R.F.)
B. P. 220, 38043 Grenoble cedex (France)

[**] This work was supported by Programa Nacional de Materiales of the Dirección General de Investigación (Spain), under project MAT2003-04699, the 3MD Network of the TMR program of the E.U. (contract ERBFMRXCT80181) and Generalitat de Catalunya (2001SGR00362). We thank also Acció Integrada Hispano-Aus-triaca HU20020046. We also thank the ESRF for providing synchrotron radiation beam time (experiment number CH-1236) on the ID.11 beam line. D.M. is grateful to the Generalitat de Catalunya for a predoctoral grant. N.D. is grateful to the Ministerio de Educación, Cultura y Deportes for a predoctoral grant of the FPU program.

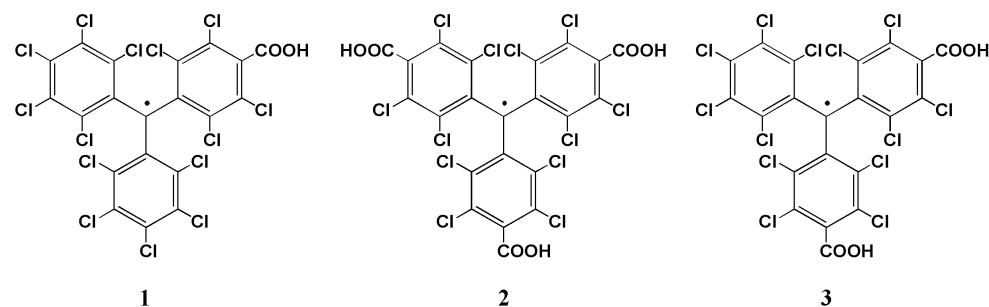


Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.angewandte.org> or from the author.

efforts on this direction have been undertaken by different groups, the ultimate design of high-level structures with a ferromagnetic macroscopic behavior must be left in most cases to serendipity, as additional, undesirable intermolecular interactions compete in the solid state.

To circumvent such inconvenience, we have initiated an approach based on the synthesis and study of perchlorotriphenylmethyl (PTM) radicals functionalized with carboxylic groups. PTM radicals, in addition to eminent thermal and chemical stabilities,^[7] are bulky molecules which minimize additional through-space intermolecular magnetic interactions.

We have already described the supramolecular arrangement of the monocarboxylic radical **1**.^[8] In the solid state radical **1** formed hydrogen-bonded dimers that promoted the transmission of a weak ferromagnetic interaction. Herein we report the supramolecular arrangement and magnetic characterization of the new radical **2** (PTMTC), which offers a rational mechanism to expand the structural, and hence, the magnetic dimensionality of the supramolecular architecture owing to the presence of three carboxylic groups, which are able to form hydrogen bonds. Furthermore, from a strict structural point of view, radical **2**, by analogy with trimesic acid,^[9] is expected to generate an open-framework nanoporous structure, a goal within the crystal-engineering field.^[10,11] An example of purely organic-radical open-framework (Porous Organic Framework-1), with dominant antiferromagnetic interactions has been obtained by the self-assembly of the dicarboxylic radical **3**.^[12] The hydrogen-bonded assembly (named POROF-2) generated from radical **2** has the advantages associated with both mono- and dicarboxylic PTM radicals, it has a robust porous extended network and an architecture that not only combines the presence of highly polar nano-



tubular channels but also magnetic ordering at low temperatures.

Hexagonal single-crystals of POROF-2 suitable for X-ray diffraction were grown from a mixture of dichloromethane and *n*-hexane. Radical **2** crystallizes on a trigonal $P\bar{3}c1$ space group with four molecules of **2** packed in the unit cell.^[13] The high molecular symmetry of the crystal lattice is reflected by the presence of a C_3 symmetry axis that passes through the central carbon (C8) of the radical (see Figure 1a). Thus, the three polychlorinated aromatic rings of radical **2** are identical. Owing to the steric hindrance of the chlorine atoms in *ortho* positions of the phenyl groups, the carboxylic group is twisted

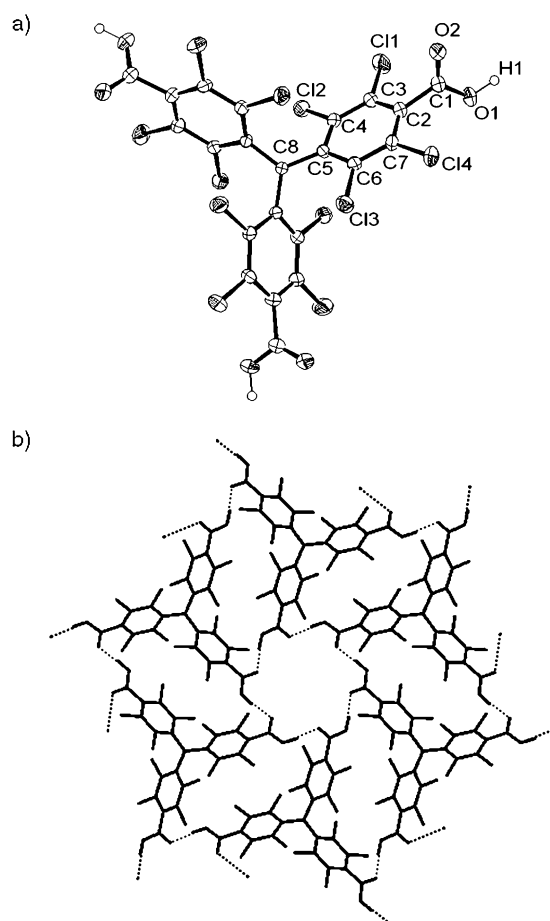


Figure 1. Crystal structure of POROF-2. a) ORTEP plot, thermal ellipsoids set at 50% probability, and b) hydrogen-bonded hexamer.

by 87° with respect to the plane of the phenyl group to which it is bonded.

The molecular arrangement of such crystalline radical building blocks creates a primary structure consisting of two-dimensional hydrogen-bonded layers along the *ab* plane. As shown in Figure 1b, the repeating unit consists of a nontypical hexameric $R_6^c(24)$ hydrogen-bonded motif formed by six molecules of **2** with alternating plus and minus helicities in their three-bladed propeller-like substructures (Figure 1b). In this motif, each radical is hydrogen-bonded to two neighboring radicals through one carboxylic group, with bond lengths of 1.70 Å and bond angles of 169° . Since every radical unit contains three carboxylic groups, each PTMTC molecule participates in the construction of three identical hexameric units that propagate along the *ab* plane (see Figure 2a).

Several chlorine–chlorine contacts (twelve per molecule) between neighboring layers have significant implications for the rigidity of this porous framework, in particular for the

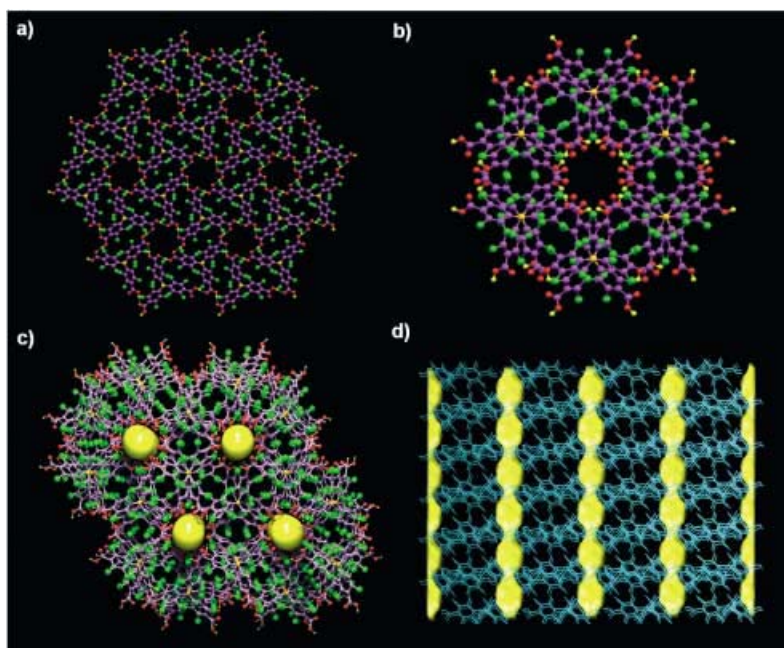


Figure 2. Crystal packing of POROF-2. a) Open-framework network in *ab* plane, b) tubular nanochannel, c) pore view along the *c* axis, the large yellow sphere indicates the dimensions of the tubular channels, and d) pore view along the *a* axis, showing the tubular channels. C violet or orange; O red; Cl green; H yellow. In (a)–(c) the carbon atoms in orange have most of the spin density of radical **2**.

secondary structure of POROF-2 that consists of the stacking of different layers with an ABAB alternation along the *c* axis.^[14] Surprisingly, the stacking of layers along the *c* axis generates a three-dimensional structure that has tubular channels, into which a sphere 5.2 Å in diameter can fit (see Figure 2b,c). In addition, such nanochannels are surrounded by a second set of small pores with a diameter of 3.3 Å. The combination of both sets of channels gives solvent-accessible voids in the crystal structure that amount to up to 15% (450 Å³ per unit cell) of the total volume.^[15] The significant steric congestion caused by the large number of bulky chlorine atoms, can be ascribed as the main reason for obtaining this noncatenated crystal packing.^[16]

As can be observed more in detail in Figure 2b, the location of carboxylic groups at the inner walls of the largest channels furnish these pores with a highly polar and hydrophilic environment. This arrangement may account for the lack of guest solvent molecules (*n*-hexane and/or CH₂Cl₂) within the nanochannels, a situation confirmed not only by X-ray crystallography but also by thermogravimetric studies and elemental analysis. Thermogravimetric analysis of a few single crystals of radical **2** showed no weight loss in the temperature range 25–300 °C, in fact POROF-2 remains crystalline and stable up to 300 °C. Indeed, the powder X-ray diffraction pattern of a sample that was heated up to 300 °C shows that the positions and intensities of all lines remain unchanged when compared with the powder X-ray diffraction pattern of an as-synthesized sample. A further increase of the temperature above 300 °C reveals a decomposition of POROF-2, as confirmed by combined powder X-ray diffraction and FT-IR characterization. Such a thermal

stability is remarkable since most nanoporous organic materials reported to date incorporate guest solvent molecules, that once eliminated, induce a collapse of the crystalline material. To our knowledge, there are only a few previous examples of nanoporous organic hydrogen-bonded networks that remain ordered even when most of the guest molecules are removed.^[17]

Variable-temperature magnetic-susceptibility data for a crystalline sample of POROF-2 was obtained on a SQUID susceptometer, under a temperature range of 2–300 K and an applied magnetic field of 200 Oe (see inset Figure 3). The χT value is 0.38 emu K mol⁻¹ at 300 K, which is in agreement with the theoretical value expected for a noninteracting *S* = 1/2 spin in each molecule. Upon cooling, the χT value remains constant down to 5 K, whereupon the χT value increases according with the presence of weak ferromagnetic interactions. This behavior was fitted to the Curie–Weiss law with a Weiss constant of $\theta = +0.2$ K. To investigate the existence of magnetic ordering at very low temperatures, variable temperature magnetic susceptibility experiments down to 0.07 K were performed in a dilution cryostat (see Figure 3). A considerable increase of the χT value up to a maximum around 0.110 K was observed on cooling down below 2 K, which shows a transition to a ferromagnetic ordered state at very low temperatures. The intensity of the peak decreases

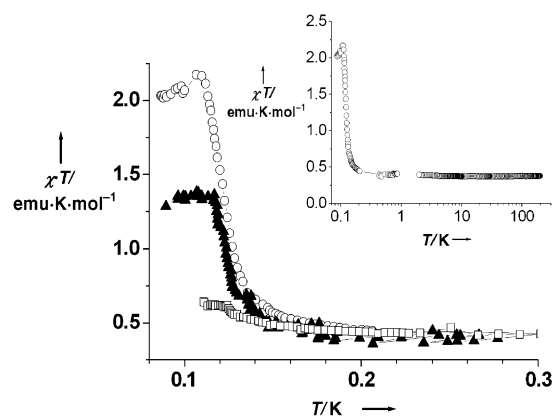


Figure 3. χT as a function of temperature for different applied magnetic fields *H*: (○) *H* = 200 Oe, (▲) *H* = 500 Oe, and (□) *H* = 1000 Oe. The inset shows the logarithmic dependence of χT function on the temperature up to 200 K, measured with an applied magnetic field of 200 Oe.

whereas its maximum shifts slightly to higher temperatures on increasing the external applied magnetic field. For instance, for an applied magnetic field of 200 Oe a value of 2.2 emu K mol⁻¹ was obtained, whereas for an external field of 500 Oe the value is reduced to 1.4 emu K mol⁻¹. This behavior originates in the saturation of magnetization for fields of few hundred Oe. Magnetization curves were measured above and below the critical temperature and are illustrated in Figure 4. At 1.35 K, POROF-2 remains in the paramagnetic region and therefore the magnetization curve has a slight gradient. On

the contrary, the curve at 0.80 K, even if it is very close to the critical temperature, traces a hysteric loop characteristic of a soft ferromagnet. The magnetization is almost saturated at about 400 Oe, and though the coercitive force is of the order of 50 Oe (see inset of Figure 4), the remnant magnetization at zero field is of about 35 % of the saturation value.

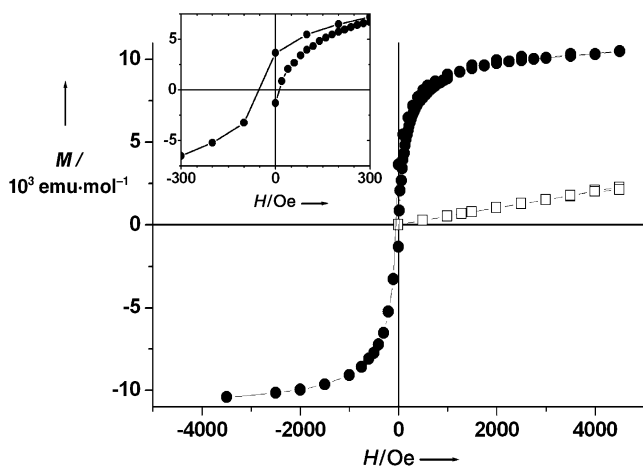


Figure 4. Magnetization curves as a function of the applied magnetic field, measured at different temperatures. (●) 0.08 K, (□) 1.35 K. The inset shows the detail of the curve at 0.08 K around zero field.

In conclusion, we have reported the first example of a supramolecular, nanoporous purely organic, “zeolite-like” material exhibiting an unusual thermal stability, a hydrophilic nanoporous architecture, and a long-range ferromagnetic ordering. Nanoporous materials exhibit a wide range of applications, such as molecular sieves, catalysis, separation, and sensors. Such properties, along with the magnetic properties of the organic framework, may open a new avenue to the development of new multifunctional materials.

Experimental Section

Radical 2: A mixture of tris(2,3,5,6-tetrachlorophenyl)methane^[18] (1.70 g, 2.58 mmol), chloroform (30 mL), and aluminum chloride (0.40 g, 3.00 mmol) was heated at 160 °C for 8 h in a glass pressure vessel. The mixture was then poured onto ice/1N hydrochloric acid and extracted with chloroform. The white solid collected was mixed in 20% oleum (100 mL) and heated at 150 °C for 12 h. The final solution was cooled and poured into cracked ice. The solid was washed with water, dissolved in Et₂O, extracted with aqueous sodium hydrogen carbonate, acidified, extracted with Et₂O, and dried in vacuo. A solution of the resultant white precipitate in DMSO was shaken with an excess of powdered NaOH for 72 h. The mixture was filtered and immediately a stoichiometric amount of iodine was added to the filtrate. The solution was left undisturbed in the dark (45 min), washed with an aqueous solution of sodium hydrogen sulfite (39%, 50 mL), and treated with Et₂O (100 mL). Radical **2** was extracted with aqueous sodium hydrogen carbonate, and this aqueous layer was acidified and extracted with Et₂O. The extracted solid was recrystallized from Et₂O/*n*-pentane to give radical **2** as red powder. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3500–2500, 1740, 1694, 1662, 1537, 1441, 1408, 1352, 1326, 1290, 1251, 1226, 1040, 931, 752, 722, 665, 574, 522, 462 cm⁻¹. Elemental analysis (%) calcd: C 33.50, H 0.38; found C 33.65, H 0.32. Crystals

suitable for X-ray diffraction were grown from a mixture of dichloromethane and *n*-hexane.

Received: November 19, 2003 [Z53358]

Keywords: ferromagnetism · magnetic properties · nanoporous materials · radicals · zeolite analogues

- [1] a) *Magnetic Properties of Organic Materials* (Ed.: P. M. Lahti), Marcel Dekker, New York, **1999**, and references therein; b) J. Veciana, H. Iwamura, *MRS Bull.* **2000**, *25*, 41, and references therein.
- [2] M. Tamura, Y. Nakazama, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 401.
- [3] a) A. Alberola, R. L. Less, C. M. Pask, J. M. Rawson, F. Palacio, P. Oliete, C. Paulsen, A. Yamaguchi, R. D. Farley, D. M. Murphy, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4930; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4782; b) M. M. Matshushita, A. Izuoka, T. Sugawara, T. Kobayashi, N. Wada, N. Takeda, Ishikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4369; c) A. J. Banister, N. Bricklebank, I. Lavender, J. M. Rawson, C. I. Gregory, B. K. Tanner, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, F. Palacio, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2648; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2533; d) J. Cirujeda, M. Mas, E. Molins, F. Lanfranc de Panthou, J. Laugier, Je. G. Park, C. Paulsen, P. Rey, C. Rovira, J. Veciana, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 709; e) A. Caneschi, F. Ferraro, D. Gatteschi, A. le Lirzin, E. Rentschler, R. Sessoli, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 476; f) M. P. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Grüner, J. D. Thompson, *Science* **1991**, *253*, 301; g) R. Chiarelli, M. A. Novak, A. Rassat, J. L. Tholance, *Nature* **1993**, *363*, 147; h) K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 349; i) T. Sugano, M. Tamura, M. Kinoshita, Y. Sakai, Y. Ohashi, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *200*, 235.
- [4] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**; b) C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, B. A. Helfrich, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3340; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3240.
- [5] a) T. Otsuka, T. Okuno, K. Awaga, T. Inabe, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1157; b) T. Akita, Y. Mazakati, K. Kobayashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1861; c) J. Cirujeda, L. E. Ochando, J. M. Amigo, C. Rovira, J. Ruis, J. Veciana, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 99; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 55; d) J. Cirujeda, E. Hernandez-Gasio, C. Rovira, J. L. Stanger, P. Turek, J. Veciana, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 243; e) F. M. Romero, R. Ziessel, M. Bonnet, Y. Pontillon, E. Ressouche, J. Schweitzer, B. Delley, A. Grand, C. Paulsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1298.
- [6] a) J. Veciana, J. Cirujeda, C. Rovira, J. Vidal-Gancedo, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 221; b) E. Hernandez, M. Mas, E. Molins, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 919; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 882.
- [7] M. Ballester, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 380.
- [8] D. MasPOCH, P. Gerbier, L. Catala, D. Ruiz-Molina, J. Vidal-Gancedo, K. Wurst, C. Rovira, J. Veciana, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3635.
- [9] S. V. Kolotuchin, P. A. Thiessen, E. E. Fenlon, S. R. Wilson, C. J. Loweth, S. C. Zimmerman, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2537, and references therein.
- [10] For a general review, a) A. Nangia, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2001**, *5*, 115; b) M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3180; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3052; c) P. J. Langley, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 279; d) G. R. Desiraju, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, *2*, 451.
- [11] a) Y. Miyahara, K. Abe, T. Inazu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3146; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3020; b) D. T. Bong, M. R. Ghadiri, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2221; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2163; c) K. Sada, M. Sugahara, K. Kato, M. Miyata, *J.*

- Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4386; d) Y. H. Kiang, S. Lee, Z. Xu, W. Choe, G. B. Gardner, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 767; e) T. Müller, J. Hulliger, W. Seichter, E. Weber, T. Weber, M. Wübbenhorst, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 54; f) K. Kobayashi, T. Shirasaka, A. Sato, E. Horst, N. Furukawa, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3483; g) K. Biradha, D. Dennis, V. A. MacKinnon, C. V. K. Sharma, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11894; h) V. C. Russel, C. C. Evans, W. Li, M. D. Ward, *Science* **1997**, *276*, 575.
- [12] D. Maspoch, N. Domingo, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 730.
- [13] X-ray single-crystal diffraction data for POF-2 was collected on a Kuma KM-8 diffractometer with a CCD area detector and silicon-monochromized synchrotron radiation ($\lambda = 0.53378 \text{ \AA}$) Crystal data for OROF-2: trigonal, space group $P\bar{3}c1$, dimensions $0.15 \times 0.15 \times 0.01 \text{ mm}$, $a = 15.9283(7)$, $b = 15.9283(7)$, $c = 13.8886(11) \text{ \AA}$, $V = 3051.6(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\lambda = 0.53378 \text{ \AA}$, $\mu = 0.572 \text{ mm}^{-1}$. A total range of 24868 reflections were collected in the range of $1.0 \leq \theta \leq 20.5$, of which 2232 were unique reflections. Least-squares refinement based on 2084 reflections with $I > 2\sigma(I)$ led to converge, with a final $R1 = 0.0585$, $wR2 = 0.1418$, and $GOF = 1.133$. CCDC-223669 (POF-2) contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK; fax: (+44)1223-336-033; or deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] a) A. Noman, M. M. Rahman, R. Bishop, D. C. Craig, M. L. Scudder, *Chem. Commun.* **1999**, 2389; b) R. K. R. Jetti, P. K. Thallapally, F. Xue, T. C. W. Mak, A. Nangia, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6707; c) R. K. R. Jetti, F. Xue, T. C. W. Mak, A. Nangia, *Cryst. Eng.* **1999**, *2*, 215.
- [15] Determined using A. M. C. T. PLATON, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, Spek, A.L. **1998**.
- [16] Indeed, even though Kitaigorodski's principle of close crystal packing originates from the idea that organic building blocks tend to interpenetrate, several purely organic nanoporous structures have already been obtained. See refs. [9] and [10].
- [17] a) P. Sozzani, A. Comotti, R. Simonutti, T. Meersman, J. W. Logan, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2807; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2695; b) P. Brunet, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737; c) A. T. Ung, D. Gizachew, R. Bishop, M. L. Scudder, I. G. Dance, D. C. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8745; d) B. T. Ibragimov, S. A. Talipov, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1994**, *17*, 317.
- [18] M. Ballester, J. Riera, J. Castañer, C. Rovira, O. Armet, *Synthesis* **1986**, 64.



Supporting Information

for

Angew. Chem. Int. Ed. Z53358

© Wiley-VCH 2004

69451 Weinheim, Germany

A New Robust Pure Organic Nanoporous Magnet.

Daniel MasPOCH, Neus Domingo, Daniel Ruiz-Molina, Klaus Wurst,
Gavin Vaughan, Javier Tejada, Concepció Rovira and Jaume
Veciana*

[*] Prof. J. Veciana, Dr. Concepció Rovira, Dr. D. Ruiz-
Molina, D. MasPOCH

Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus
Universitari de Bellaterra 08193, Cerdanyola, Spain

Prof. J. Tejada, N. Domingo.

Facultad de Física, Universitat de Barcelona, Diagonal 647,
08028-Barcelona, Spain.

Dr. K. Wurst

Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie,
Universität Innsbruck, Innrain 52a, A-6020, Innsbruck, Austria

Dr. Gavin Vaughan

European Synchrotron Radiation Facility (E.S.R.F.), B. P. 220, F
- 38043 Grenoble cedex, France.

Thermogravimetric analysis

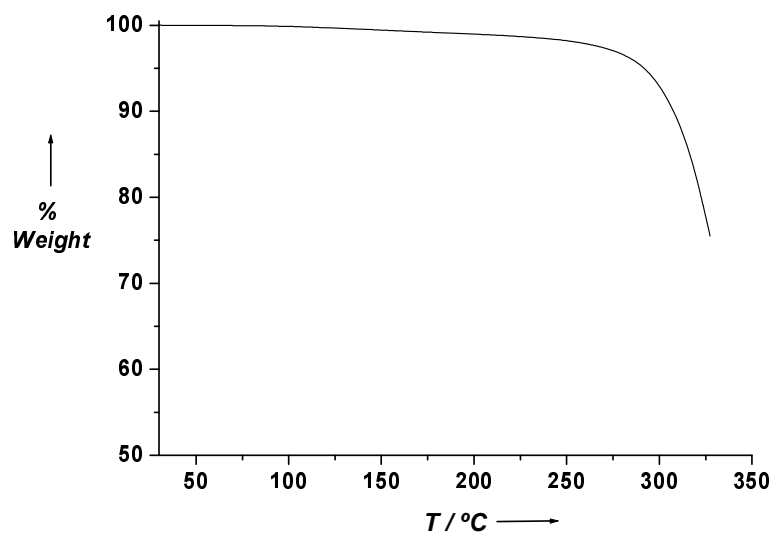


Fig 1. Thermal gravimetric study of a few single crystals of as-synthesized POROF-2

XRPD Studies

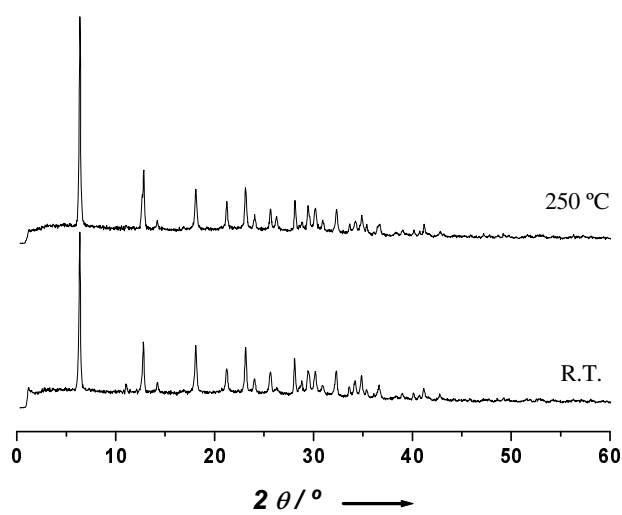


Fig 2. X-ray powder diffractogram of POROF-2 at R.T. and 250°C

II.A.6 Fases β i γ del PTMDC i PTMTC

II.A.6.1 Descripció del compost supramolecular β - PTMDC

Els cristalls de la fase β - PTMDC presenten una estructura de dimers discretitzats de PTMDC enllaçats per ponts d'hidrogen. Aquesta estructura primària es troba formant cadenes unidimensionals de trímers units per contactes Cl \cdots Cl i altres interaccions febles, que també les uneixen en tres dimensions.

II.A.6.2 Caracterització magnètica de la fase β - PTMDC

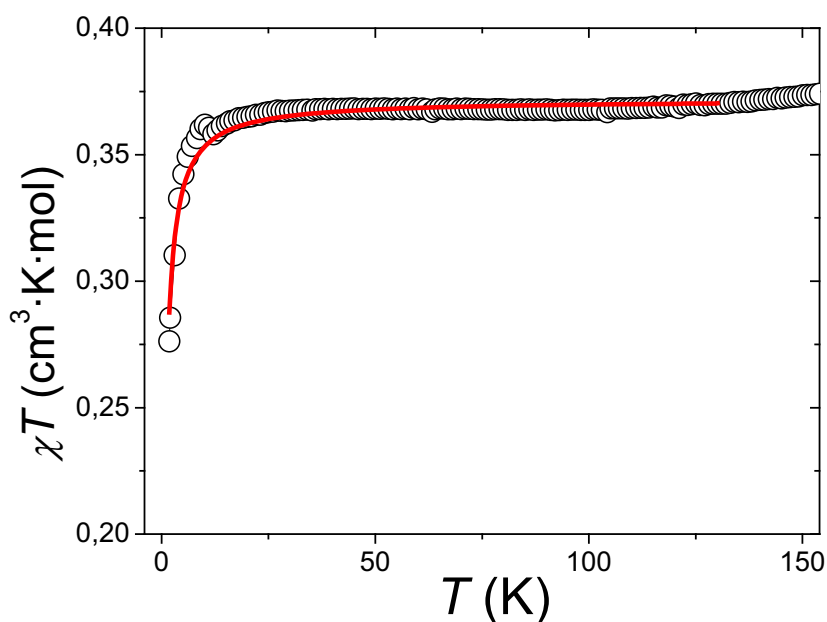


Figura II.A.10 Moment magnètic efectiu de cristalls de PTMDC en la seva fase β , mesurats amb un camp de $H = 10$ kOe. La línia contínua ens mostra l'ajust de la funció de Curie-Weiss amb $\theta_w = -0.52(1)$ K i $C = 0.371(1)$ $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La interacció que hi ha entre les unitats de PTMDC enllaçades és de naturalesa antiferromagnètica tot i que molt feble. El valor de moment magnètic efectiu a 300 K correspon al valor per una espècie paramagnètica amb espín $S = 1/2$. D'altra banda, l'ajust de Curie Weiss ens dona un valor per la constant de Weiss de $\theta_w = -0.52(1)$ K, degut a les febles interaccions antiferromagnètiques entre els radicals PTMDC.

II.A.6.3 Descripció del compost supramolecular β - PTMTC

L'empaquetament dels radicals PTMTC en cristalls de la fase β - PTMTC es pot descriure com cadenes unidimensionals al llarg de l'eix b de radicals PTMTC units en connexions tipus trimers per ponts d'hidrogen, que es troben connectades en el pla bc mitjançant molècules d'aigua, i en el eix tridimensional mitjançant contactes Cl \cdots Cl i algun altre pont d'hidrògen.

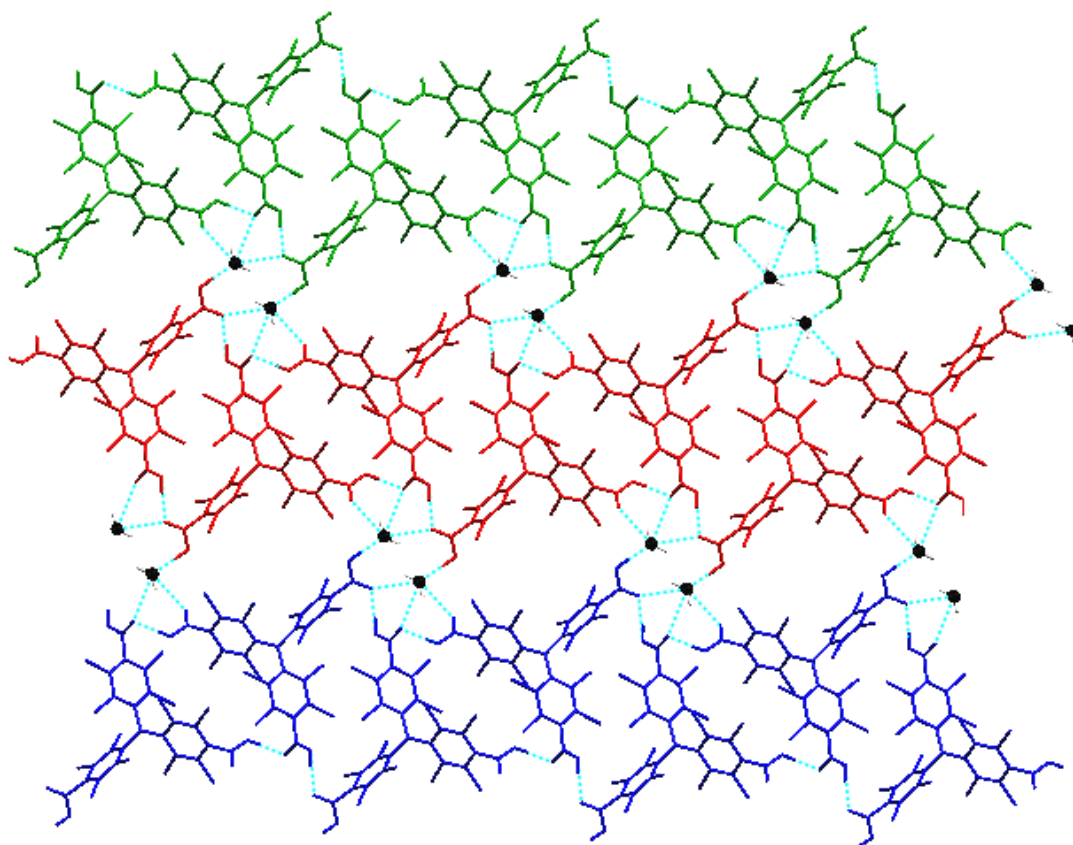


Figura II.A.11 Estructura cristal·lina de la fase β -PTMTC, en la qual s'observa la formació de cadenes formades per radicals PTMTC enllaçats per ponts d'hidrogen, les quals alhora estan mútuament enllaçades a través d'enllaços per pont d'hidrogen amb molècules d'aigua.

II.A.6.4 Caracterització magnètica de la fase β - PTMTC

A l'igual que la mateixa fase pel radical anterior de PTMDC, en aquest cas les interaccions dominants també són antiferromagnètiques. Tot i que en principi l'estructura es pugui descriure en forma de cadenes unidimensionals, les interaccions entre cadenes a través de molècules d'aigua enllaçades per ponts d'hidrògen no són prou febles com per descriure el material com magnèticament unidimensional. Així, igualment ajustem una funció de Curie-Weiss a les dades, per la qual obtenim un valor de $\theta_W = -0.13(1)$ K.

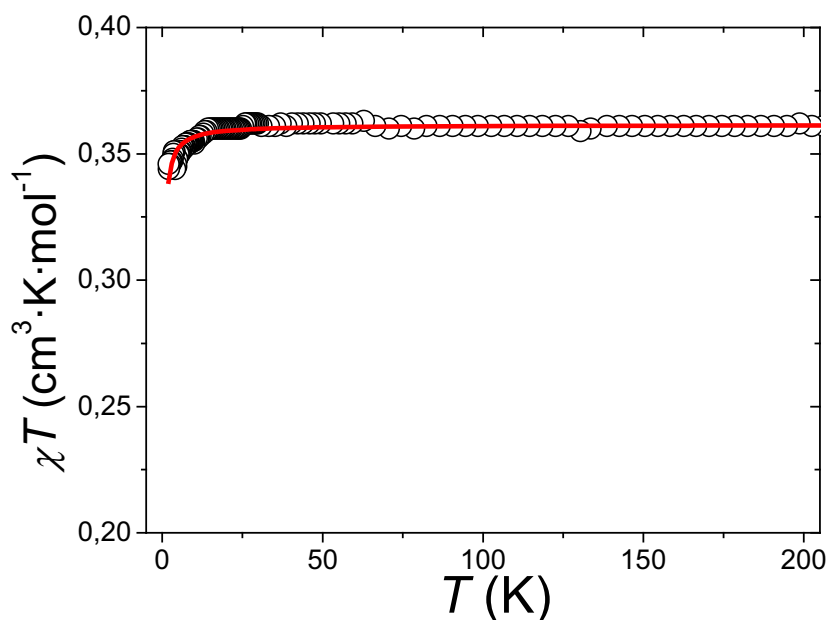


Figura II.A.12 Moment magnètic efectiu de cristalls de PTMDC en la seva fase β , mesurats amb un camp de $H = 1$ kOe. La línia contínua ens mostra l'ajust de les dades amb la funció de Curie-Weiss amb $\theta_W = -0.13(1)$ K i $C = 0.361(1)$ $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Cal destacar que es tracta de la fase amb les interaccions magnètiques més afeblides, ja que per la mateixa fase del compost de PTMDC, la constant de Weiss era quatre vegades superior, i per la fase γ del PTMTC, on de fet i ha més contacte entre els radicals, la constant de Weiss és dues vegades superior.

II.A.6.5 Descripció del compost supramolecular γ - PTMTC

Per últim, la fase γ - PTMTC presenta un empaquetament molt similar al de la fase β , en que les cadenes monodimensionals de radicals PTMTC units per ponts d'hidrogen es troben unides en el pla per molècules d'aigua i etanol. Els plans es troben estabilitzats per contactes Cl \cdots Cl i altres interaccions febles.

II.A.6.6 Caracterització magnètica de la fase γ - PTMTC

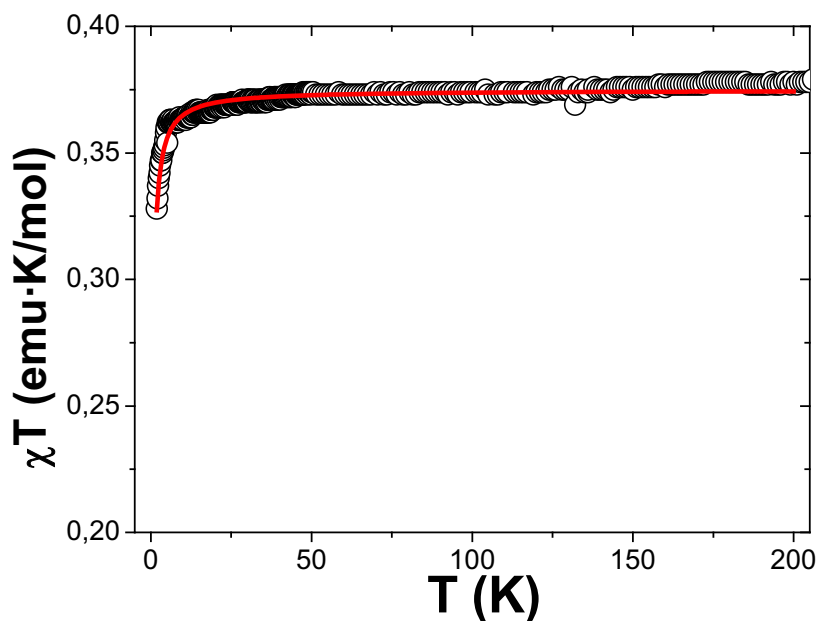


Figura II.A.13 Moment magnètic efectiu de cristalls de PTMDC en la seva fase γ , mesurats amb un camp de $H = 1$ kOe. La línia contínua ens mostra l'ajust de les dades amb la funció de Curie-Weiss amb $\theta_W = -0.27(1)$ K i $C = 0.374(1)$ cm³·K·mol⁻¹.

En aquest cas, les interaccions continuen sent antiferromagnètiques i comparades amb el cas anterior, l'estructura dels enllaços que inclou més molècules de dissolvent sembla que reforça una mica més les interaccions antiferromagnètiques, per les quals l'ajust de la funció de Curie Weiss ens dóna un valor per la constant de Weiss de $\theta_W = -0.27(1)$ K.

II.B Materials nanoporosos magnètics metal-orgànics

Tal com hem comentat abans, l'aproximació metal·lorgànica per la obtenció de materials moleculars nanoporosos té el seu màxim interès en les possibilitats que desperta d'incorporar propietats magnètiques interessants que es combinin amb les estructurals per formar *sistemes moleculars magnètics i nanoporosos*.

En aquest sentit, els radicals PTM funcionalitzats amb un, dos o tres grups carboxílics en la posició *para*, poden actuar com a lligands orgànics de grans dimensions entre ions metàl·lics, separant-los a través de l'espai. Per un cantó, aquests radicals poden coordinar-se per més d'una posició per tal de formar estructures híbrides inorgàniques-orgàniques, a les quals, tal com hem vist i com comprovarem i gràcies a la seva geometria, són capaços de conferir una enorme porositat. I per altra banda, la seva naturalesa paramagnètica pot ajudar a augmentar la dimensió magnètica del sistema, ajudant a transmetre les interaccions de superintercanvi entre els ions metàl·lics a través dels seus grups carboxílics.

La família de materials magnètics metal·lorgànics que el grup del Prof. Veciana ha conseguit sintetitzar es pot dividir en dos grups. En el primer, tenim una sèrie de monòmers sintetitzats amb el radical PTMMC, d'un sol grup carboxílic, coordinat amb un metall de la primera sèrie de transició.²⁵ Aquestes estructures en forma de trímer ens han permès investigar quantitativament la interacció magnètica entre els radicals PTM i els diferents ions metàl·lics utilitzats. En una segona línia, trobem els materials moleculars sintetitzats a partir de la utilització dels radicals PTM di- i trisubstituïts (PTMDC i PTMTC) coordinats també amb metalls de transició formant estructures

tridimensionals poroses i magnètiques. Seguint la nomenclatura ja iniciada en aquest camp, aquests nous materials es designaran amb les sigles MOROF (Metal-Organic Radical Open Frameworks).

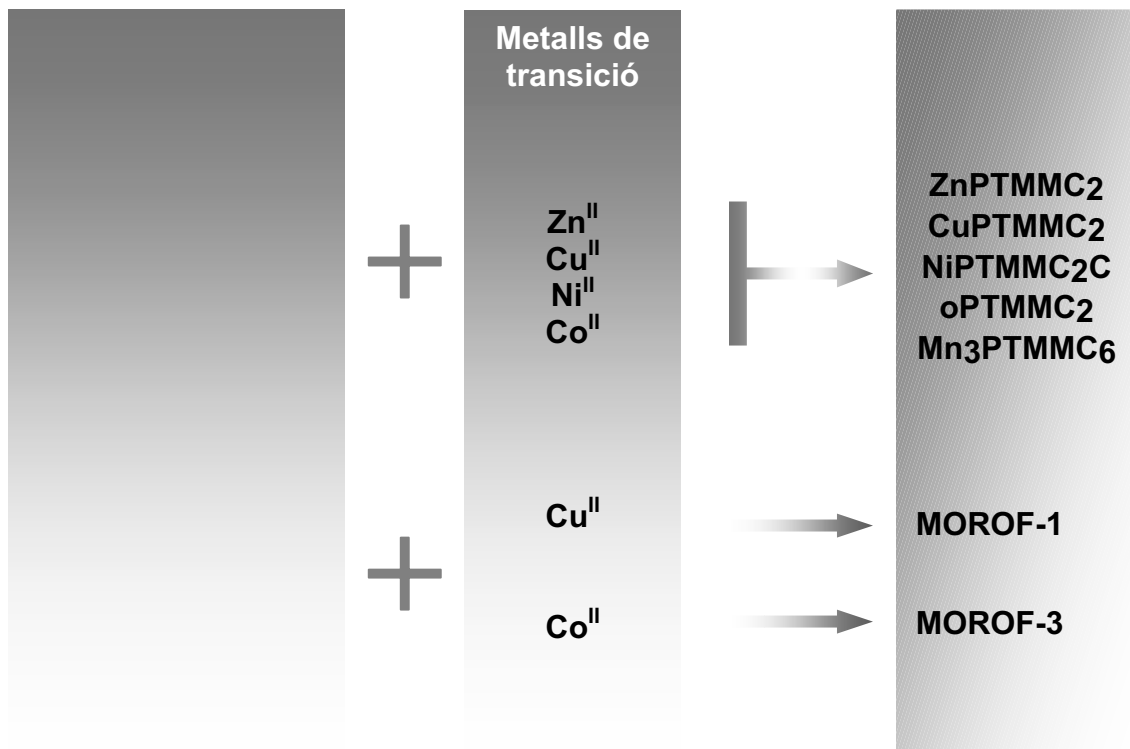


Figura II.B.1 Esquema dels sistemes metal·lorgànics magnètics formats a partir del radical PTM funcionalitzat amb diferents grups carboxílics que es presenten en aquesta tesi.

En els següent capítol d'aquesta tesi, presentaré l'estudi del magnetisme dels sistemes metal·lorgànics d'aquesta família que han presentat unes propietats magnètiques més interessants. Partint de l'anàlisi quantitatiu dels resultats dels monòmers de PTMMC coordinats amb ions de metalls de transició, passarem a la presentació dels resultats obtinguts per dos de les estructures metal·lorgàniques nanoporoses formades a partir del radical PTMTC (MOROF-1 i MOROF-3) i que han mostrat unes propietats magnètiques realment sorprenents.

II.B.1 Monòmers de PTMMC i metalls de transició

II.B.1.1 Descripció dels complexos de PTMMC

Per tal d'amplificar l'estudi dels radicals PTM com a lligands paramagnètics en l'aproximació metal·lorgànica per la síntesis de nous materials nanoporosos magnètics híbrids inorgànics-orgànics, resulta clau la síntesis d'una família completa de complexos més senzills, composta per la combinació del radical PTMMC amb els ions de metalls de la primera sèrie de transició amb diferents valors pel nombre d'espín, com són $S = 0$ [Zn(II)], $S = 1/2$ [Cu(II)], $S = 1$ [Ni(II)] and $S = 3/2$ [Co(II)]. D'aquesta manera, obtenim els següents complexos isomorfs, formats per dos PTMMC coordinats a un ió central metàl·lic: [Zn(PTMMC)₂(pi)₂(H₂O)₂]·EtOH (complex **9**), [Cu(PTMMC)₂(pi)₃]·2.5hexà (complex **10**), [Ni(PTMMC)₂(pi)₂(H₂O)₂]·hexà·2THF (complex **11**) and [Co(PTMMC)₂(pi)₂(H₂O)₂]·hexà·2THF (complex **12**). La síntesis d'aquests complexos es va dur a terme seguint dos rutes sintètiques diferents que es poden consultar en les referències citades.

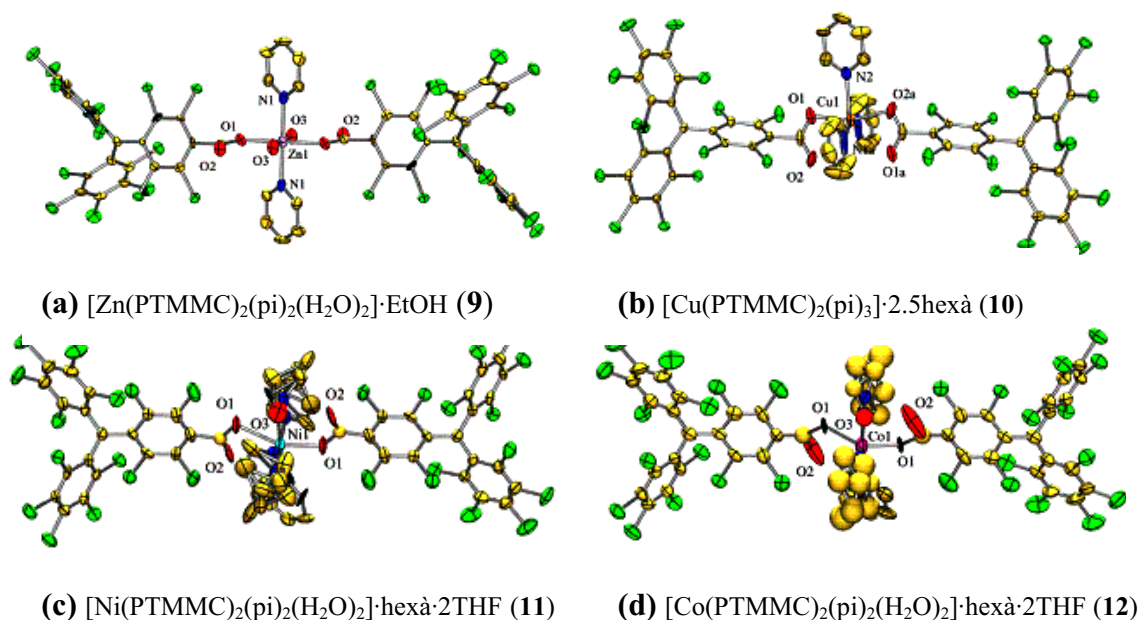
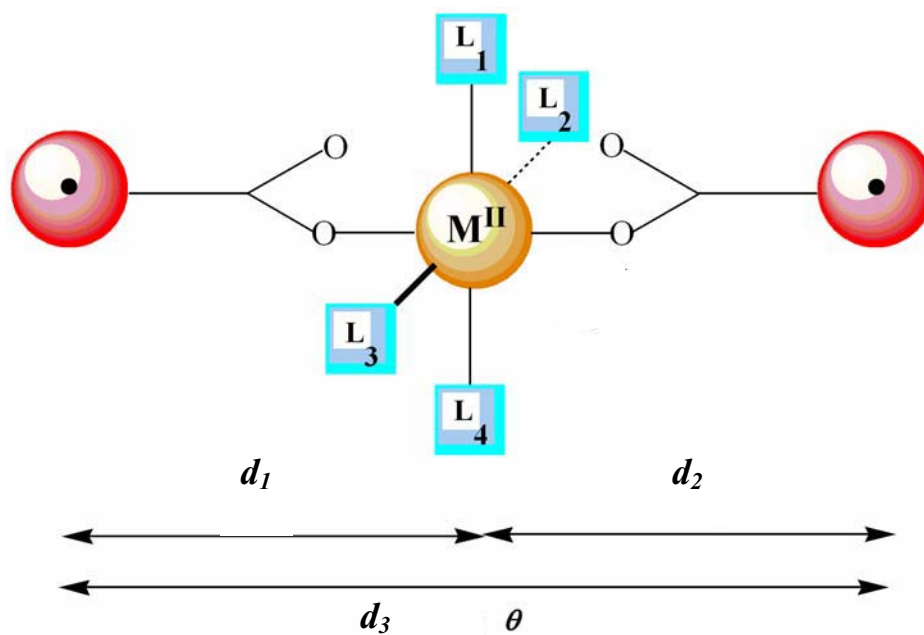


Figura II.B.2 Estructura cristal·lina dels complexos **9**, **10**, **11** i **12** resolta per raig X.



Complex	9	10	11	12
Ió Metàl·lic	Zn	Cu	Ni	Co
L₁	pi	pi	H ₂ O	H ₂ O
L₂	H ₂ O	pi	pi	pi
L₃	H ₂ O	pi	pi	pi
L₄	pi	-	pi	pi
d₁	8.6	8.5	8.6	8.5
d₂	8.6	8.3	8.7	8.5
d₃	17.1	16.7	17.3	17.0
θ	180	170	174	171
Cl...Cl	3.34-3.50	3.33-3.60	3.33-3.60	3.33-3.60

Taula II.B.1 Representació esquemàtica dels detalls de l'estructura dels trímers corresponents als complexos **9**, **10**, **11** i **12**. Les sigles L₁₋₄ corresponen als lligands que completen l'esfera de coordinació. Els valors d₁ i d₂ corresponen a la distància entre l'oxigen coordinant del grup carboxílic del radical PTMMC i l'ió metàl·lic. Els valors d₁ i d₂ corresponen a la distància entre el carboni metàl·lic del radical PTMMC (que és on es concentra la major densitat d'espí) i l'ió metàl·lic, mentre que d₃ correspon a la distància entre aquests dos carbonis metàl·lics. Finalment, el valor de θ correspon a l'angle entre els dos carbonis metàl·lics i l'ió metàl·lic. Les distàncies es donen en Å, mentre que els angles en °. Les abreviacions pi i pirim corresponen a les molècules de piridina i pirimidina, respectivament.

La figura II.B.2 mostra l'estructura de raig X cristal·lina d'aquests 4 complexos, resolta pel doctor Klaus Wurst de la Universitat de Innsbruck. Els detalls estructurals es poden consultar a la taula II.B.1. Tal com podem comprovar, els impediments estèrics provocats pels àtoms de clor (especialment per aquells situats a la posició *orto* respecte el grup carboxílic) provoquen que el radical PTMMC tendeixi a formar complexos metàl·lics mononuclears amb el ió metàl·lic central coordinat de forma octaèdrica pels complexos **9**, **11** i **12**, i pentacoordinat pel complex **10**, amb dos radicals PTMMC monodentats en posicions coordinants oposades, i amb els corresponents grups carboxílics disposats perpendicularment als anells de benzè policlorats.²⁶ La resta de posicions coordinants dels ions metàl·lics centrals estan ocupades per molècules d'aigua, etanol o piridina. Així doncs, es tracta d'un sistema lineal PTMMC – ió metàl·lic – PTMMC, amb un angle entre els àtoms del carboni metàl·lic dels radicals (que és on es concentra la densitat d'espí més elevada) i el ió metàl·lic central pròxim als 180°, i una distància entre els àtoms del carboni metàl·lic dels dos radicals d'uns 17 Å.

Aquests trímers es troben empaquetats tridimensionalment per contactes Cl⋯Cl i altres interaccions dèbils π - π . Des del punt de vista cristal·logràfic, els complexos **10**, **11** i **12** són isoestructurals, i en aquest cas, l'empaquetament per contactes Cl⋯Cl entre ells forma canals unidimensionals rectangulars de 3 Å per 7 Å (si considerem els radis de van der Waals), que s'omplen amb molècules d'hexà etanol i THF. Aquest empaquetament es mostra a la figura II.B.3.

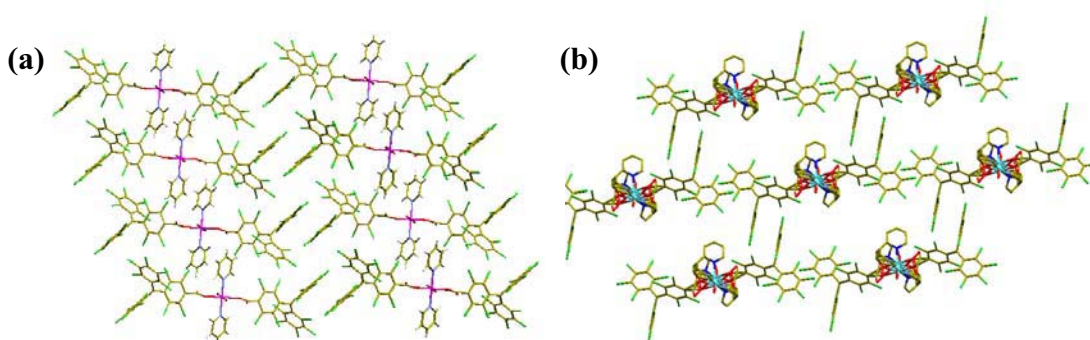


Figura II.B.3 Visió dels empaquetaments cristal·lins dels complexos a) $[\text{Zn}(\text{PTMMC})_2(\text{pi})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (complex **9**) d'on s'ha omès l'etanol de l'estructura, i b) $[\text{Ni}(\text{PTMMC})_2(\text{pi})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (complex **11**), mostrant l'estructura sense disolvents, amb els canals monodimensionals rectangulars de 3 Å per 7 Å. Recordem que aquest complex és isomorf al complex **10** i **12**, que també mostren uns canals monodimensionals.

II.B.1.2 Caracterització magnètica dels complexos de PTMMC

L'estudi de les propietats magnètiques d'aquests complexos s'ha dut a terme en un magnetòmetre SQUID en un rang de temperatures que va des de 1.8 K fins a 300 K. Tal com ja hem vist a partir de l'anàlisi estructural, podem representar els complexos **9**, **10**, **11** i **12** seguint el model de trímer magnètic quasi-lineal de la figura II.B.4. Degut a la simplicitat d'aquests models, podem analitzar de forma quantitativa les dades sense massa dificultat i obtenir així els valors de les interaccions d'intercanvi magnètiques entre els radicals PTMMC i els ions metàl·lics, per tal de poder-les comparar entre elles i contrastar amb els altres sistemes metal·lorgànics tridimensionals, el model dels quals resulta molt més complicat. Cal mencionar que algunes de les dades de magnetisme que es presentaran aquí estan mesurades a la Universitat de València per José Maria Martínez del grup del Prof. Eugenio Coronado.

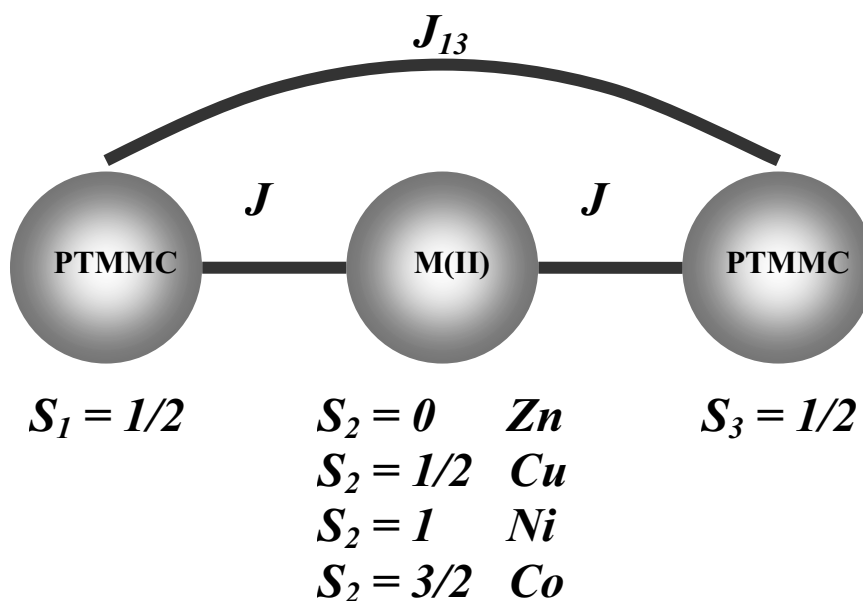


Figura II.B.4 Esquema magnètic dels monòmers de PTMMC amb ions metàl·lics centrals en forma de trímer lineal.

II.B.1.2.1 Model de dímer magnètic. Complex Zn(II).

En el cas del complex **9**, on l'espí del ió central metàl·lic és $S = 0$, podem simplificar encara més la descripció del sistema ajustant-lo a un dímer que considera només les unitats dels radicals PTMMC. Així, podem escriure el Hamiltonià per aquest sistema com:

$$H = -2J_{13}S_1 \cdot S_3 \quad (\text{II.2})$$

on S_1 i S_3 són els espins dels dos radicals i J_{13} és la interacció d'intercanvi entre aquestes dues unitats. A partir d'aquest Hamiltonià, obtenim la següent expressió per la susceptibilitat magnètica coneguda amb el nom de Bleany Bowers,²⁷ on a més a més, tenim en compte les interaccions intermoleculares a partir d'un paràmetre θ extret de l'aproximació de camp mig molecular per aquestes interaccions.

$$\chi_{\text{dímer}} = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{k_B(T-\theta)} \left[3 + \exp\left(\frac{-2J}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (\text{II.3})$$

La figura II.B.5 ens mostra la dependència tèrmica producte de la susceptibilitat magnètica molar per la temperatura.

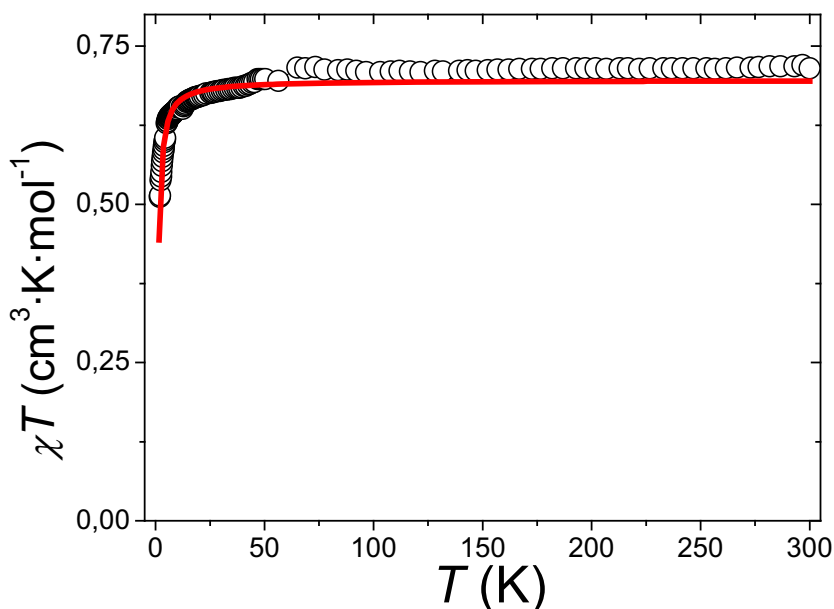


Figura II.B.5 Dependència tèrmica del producte de la susceptibilitat magnètica amb la temperatura $\chi_M T$ pel complex **9**. La línia contínua vermella representa l'ajust de les dades per la funció de Bleany-Bowers amb els paràmetres de la taula II.B.2

El valor del $\chi_M T$ a 300 K és de $0.715 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, valor que està en perfecte acord amb el valor teòric de $0.750 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ degut a dos espins $S = 1/2$ no interactuants. Per temperatures decreixents, podem comprovar que el complex **9** segueix un comportament de Curie fins a 15 K, a partir d'on podem començar a veure l'efecte d'interaccions magnètiques molt febles barrejades amb la pèrdua de l'aproximació de Curie degut als alts camps i les baixes temperatures. L'ajust de la funció de Curie Weiss a les dades en aquest rang ens dona un valor per la constant de Curie de $C = 0.721 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ i una temperatura per la constant de Weiss de $\theta_w = -1.62 \text{ K}$.

Partint de la hipòtesis que el valor de g pels radicals PTMMC correspon al valor mesurat a partir d'EPR d'aquests radicals lliures ($g = 2.0023$), l'ajust per mínims quadrats de l'expressió de Bleany-Bowers a les dades ens dona els valors dels paràmetres que es mostren en la taula II.B.2. L'anàlisi de l'estructura ens mostra que l'origen d'aquestes petites interaccions antiferromagnètiques és molt probablement de naturalesa intermolecular, es a dir entre diferents trímers, ja que les distàncies intramoleculares extremadament altes ajuden a descartar la hipòtesis que les interaccions entre els radicals PTMMC puguin ser destacables. A més, aquestes interaccions antiferromagnètiques febles entre diferents monòmers són totalment coherents amb altres observades per cristalls orgànics de PTM,^{19b} degudes únicament als contactes Cl...Cl.

Ió metàl·lic central	S_{eff}	$2J/k_B$ (K)	$2J_{13}/k_B$ (K)	θ (K)	g_M	R
Zn	0	-	$-2.1 \cdot 10^{-6} \pm 0.43$	-1.05 ± 0.28	-	$6.6 \cdot 10^{-4}$
Cu	1/2	-40.86 ± 0.17	-	-0.95 ± 0.03	-2.112 ± 0.003	$2.7 \cdot 10^{-4}$
Ni	1	-45.51 ± 4.31	-	-0.50 ± 4.05	-2.321 ± 0.011	$1.3 \cdot 10^{-4}$
Co	1/2	-15.16 ± 0.59	-	0.98 ± 0.23	-4.351 ± 0.055	$4.3 \cdot 10^{-3}$

Taula II.B.2 Paràmetres obtinguts pels diferents compostos en els ajustos als valors experimentals de $\chi_M T$ de les equacions obtingudes per cada un d'ells partir de l'expressió de Van Vleck.

Per tal de calcular la bondat de l'ajust respecte les dades experimentals, utilitzem el paràmetre $R = \left\{ \sum (\chi_{calc} T - \chi_{exp} T)^2 / \sum (\chi_{exp} T)^2 \right\}$

II.B.1.2.2 Model de trimer magnètic

Per tal de descriure els estats electrònics fonamentals dels complexos de Cu(II) **10**, Ni(II) **11**, i Co(II) **12**, i obtenir així l'expressió per la susceptibilitat magnètica per un trimer amb espins $S_1 = S_3 = 1/2$ pels radicals i $S_2 = 1/2$ pel ió de Cu, $S_2 = 1$ pel ió de Ni i $S_2 = 3/2$ pel ió de Co, partirem del següent Hamiltonià de Heisenberg seguint el model de la figura II.B.4

$$H = -2J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) - 2J_{13}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 \quad (\text{II.4})$$

A partir de l'anàlisi dels resultats pel cas anterior, on hem obtingut un valor pràcticament nul del paràmetre $J_{13} \sim 0$ K, i considerant que les interaccions entre els radicals i els ions metàl·lics per aquest sistema han de complir la condició $|J_{13}/J| \ll 1$, fixarem directament el paràmetre $J_{13} = 0$ en tots els casos següents. Podem escriure la susceptibilitat magnètica del sistema a partir de l'expressió de Van Vleck com:

$$\chi_M = \frac{N\mu_B^2}{3k_B(T-\theta)} \frac{\sum_{S,S_{13}} g_{S,S_{13}}^2 S(S+1)(2S+1) \exp\left[-\frac{E(S,S_{13})}{k_B T}\right]}{\sum_{S,S_{13}} (2S+1) \exp\left[-\frac{E(S,S_{13})}{k_B T}\right]} \quad (\text{II.5})$$

on S és l'espín total de la molècula, i S_{13} és el nombre quàntic associat a la suma $\mathbf{S}_{13} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_3$ pels radicals de PTM, que ha de complir les condicions $0 \leq S_{13} \leq S_1 + S_3$ i $|S_{13} - S_2| \leq S \leq S_{13} + S_2$. A l'igual que en el cas anterior, incloem un paràmetre extra θ que tingui en compte les possibles interaccions intermoleculares.²⁸ El factor $g_{S,S_{13}}$ està relacionat amb el factor g del ió metàl·lic g_M i dels radicals de PTM g_{PTM} mitjançant l'expressió:²⁹

$$g_{S,S_{13}} = \frac{\{g_{PTM} [S(S+1) + S_{13}(S_{13}+1) - S_2(S_2+1)] + g_M [S(S+1) - S_{13}(S_{13}+1) + S_2(S_2+1)]\}}{2S(S+1)} \quad (\text{II.6})$$

A partir de la diagonalització del Hamiltonià podem obtenir els nivells electrònics fonamentals descrits a través dels nombres quàntics S i S_{13} i els valors d'energia corresponents en unitats de J , que substituïts en l'expressió de Van Vleck ens han de

donar una funció $\chi(J)$. Ajustant aquesta equació a les dades experimentals podrem obtenir els valors per l'interacció d'intercanvi.

Propietats magnètiques del complex de Cu(II)

El complex format pels monòmers de PTMMC coordinats a un ió central de Cu(II), mesurat en part a València, es pot aproximar per un trímer d'espins $S = 1/2$. Així, el valor esperat del producte de $\chi_M T$ per tres espècies paramagnètiques no interactuants amb espín $S = 1/2$ seria $1.125 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, que es correspon perfectament amb el valor de $1.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ mesurat a 250 K, on suposem que encara no hi ha interaccions. En la figura II.B.6 podem veure com a baixes temperatures el $\chi_M T$ s'estabilitza a un valor de $0.31 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ per 5 K, corresponent a un estat fonamental doblet amb $S = 1/2$. Ajustant una funció de Curie-Weiss a les dades en el rang de temperatures que va de 50 K a 250 K obtenim un valor per la constant de Curie de $1.23 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, i un valor per la temperatura de Weiss de $\theta_w = -25.6 \text{ K}$, que ens indica de forma inequívoca la presència d'interaccions antiferromagnètiques.

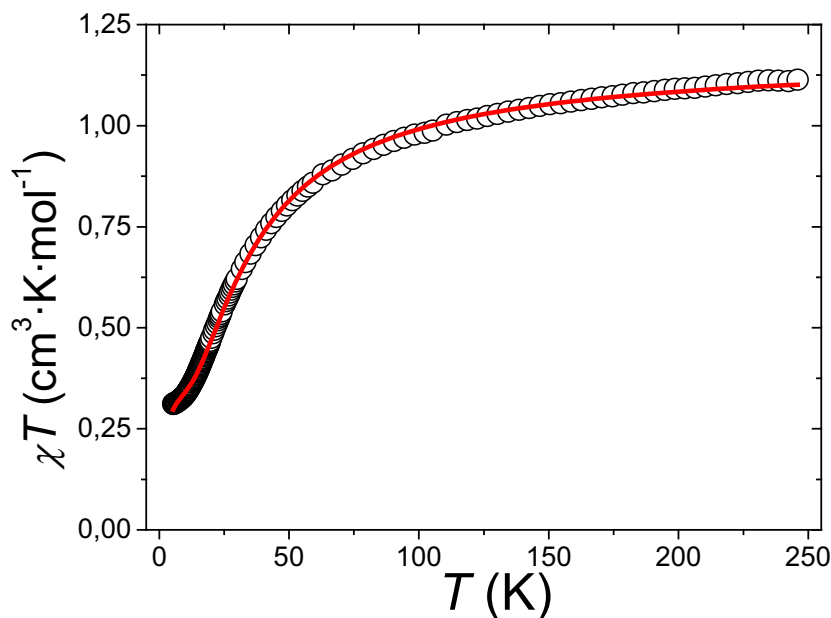


Figura II.B.6 Dependència tèrmica del producte de la susceptibilitat magnètica amb la temperatura $\chi_M T$ pel complex **10**, amb el ió metàl·lic central de Cu. La línia contínua vermella representa l'ajust a les dades de l'equació obtinguda a partir de la funció de Van Vleck, un cop substituïts els paràmetres de la taula II.B.3

Complex 10 Cu(PTMMC) ₂ (S ₂ = 1/2)		
<i>S</i>	<i>S</i> ₁₃	<i>E</i> (<i>S</i> , <i>S</i> ₁₃) [-2 <i>J</i>]
1/2	1	0
3/2	0	1
	1	3/2

Taula II.B.3. Valors obtinguts de la diagonalització del Hamiltonià del complex **10**, pels nombres quàntics d'espín que descriuen els nivells del sistema amb els seus corresponents valors per l'energia. Els valors de l'energia estan donats en unitats de $-2J/k_B$.

En la taula II.B.3 es mostren els valors obtinguts per la diagonalització del Hamiltonià de les energies i els estats electrònics descrits pels parells $|S_{13}, S\rangle$. Substituint-los a l'expressió de Van Vleck, obtenim la següent equació per la susceptibilitat del complex **10**:

$$\chi_{CuPTMMC} = \frac{N\mu_B^2}{3k_B(T-\theta)} \frac{\frac{3}{2} \cdot \left(\frac{4}{3} g_{PTM} - \frac{1}{3} g_{Cu}\right)^2 + \frac{3}{2} \cdot g_{Cu}^2 e^{2J/T} + 15 \cdot \left(\frac{2}{3} g_{PTM} + \frac{1}{3} g_{Cu}\right)^2 e^{3J/T}}{2 + 2e^{2J/T} + 4e^{3J/T}} \quad (\text{II.7})$$

Els resultats obtinguts pels paràmetres a partir de l'ajust per mínims quadràtics d'aquesta equació a les dades experimentals, fixant els valors per g_{PTM} , es mostren a la taula II.B.2. El valor de $2J/k_B = -40.85$ K observat pel complex **10**, ens dóna la primera prova de l'habilitat dels grups carboxílics per tal de transmetre interaccions magnètiques entre els radicals PTM i els ions metàl·lics als que es troben coordinats.

Propietats magnètiques del complex de Ni(II)

La figura II.B.7 ens mostra la dependència tèrmica del producte $\chi_M T$ pel complex **11**. El valor observat per $\chi_M T$ a 300 K és de $1.93 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, molt proper al valor esperat de $2.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ que s'obtingria de considerar la contribució aïllada d'un ió de Ni(II) amb $S = 1$ i $g = 2.32$ (valor obtingut a partir de l'ajust), i dos radicals PTM amb $S = 1/2$ i $g = 2.0023$. L'ajust de la llei de Curie-Weiss en el rang de 50 K a 300 K, amb una constant de Weiss negativa de $\theta_w = -49.5 \text{ K}$ i una constant de Curie igual a $C = 2.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Aquest comportament ja ens mostra d'entrada que les interaccions antiferromagnètiques són les predominants en el sistema. Per temperatures decreixents, el valor de $\chi_M T$ decreix suaument fins a 100 K, a partir d'on comença a decaure fins assolir un valor de $0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 1.8 K, que correspondria al valor esperat per un estat fonamental amb $S = 0$, però amb els factors g descompensats entre el Ni i els radicals PTM.

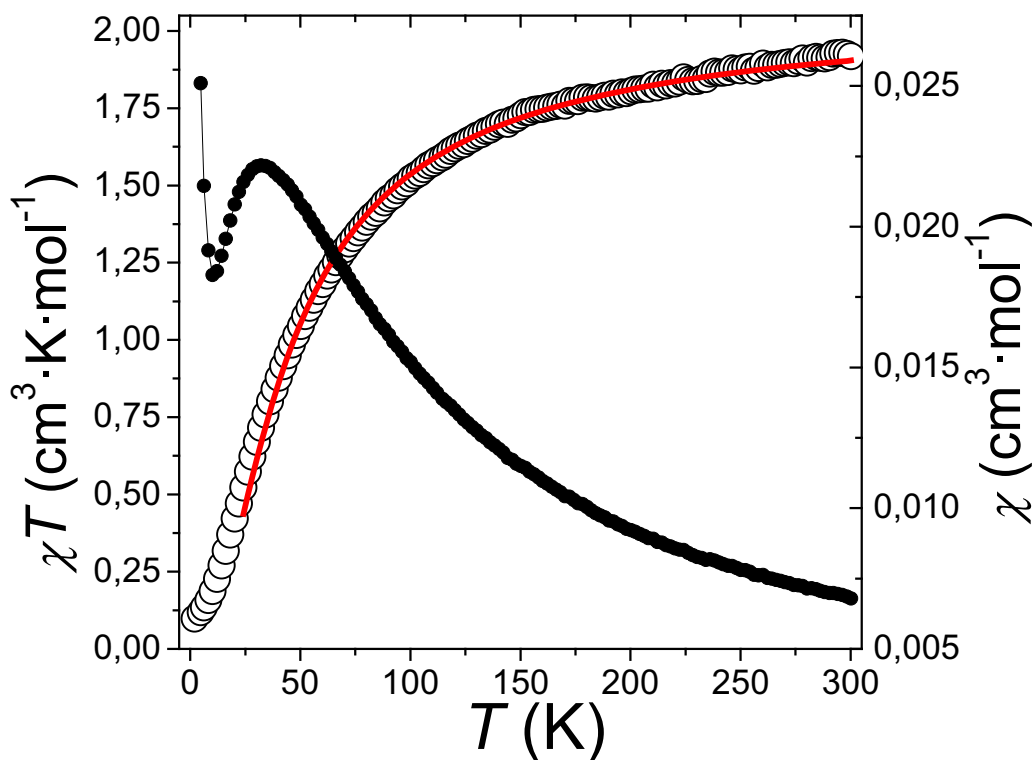


Figura II.B.7 Dependència tèrmica del producte $\chi_M T$ pel complex **11**, amb el ió metàl·lic central de Ni (cercles negres buits), referits a l'eix de l'esquerra. La línia contínua vermella representa l'ajust de les dades amb l'equació obtinguda a partir de la funció de Van Vleck, un cop substituïts els paràmetres de la taula II.B.4. Els cercles negres plens mostren la mesura de la χ_M en funció de la temperatura, referida a l'eix de la dreta.

Complex 11 Ni(PTMMC) ₂ (S ₂ = 1)		
	S ₁₃	E (S, S ₁₃) [-2J]
0	1	0
1	0	2
	1	1
2	1	3

Taula II.B.4. Valors obtinguts de la diagonalització del Hamiltonià del complex **11**, pels nombres quàntics d'espín que descriuen els nivells del sistema amb els seus corresponents valors per l'energia. Els valors de l'energia estan donats en unitats de $-2J/k_B$.

La taula II.B.4 ens mostra els valors obtinguts de la diagonalització del Hamiltonià pels nombres quàntics S_{13} i S , amb els corresponents valors de l'energia associats a cada estat $|S_{13}, S\rangle$. Per aquest complex, trobem que efectivament l'estat fonamental és l'antiferromagnètic $|S_{13} = 1, S = 0\rangle$ amb energia total 0 en unitats de $-2J$, sent el primer estat excitat l'estat $|S_{13} = 1, S = 1\rangle$. La substitució d'aquests valors a l'expressió de Van Vleck ens porten a la següent equació vàlida pel trimer de Ni(II):

(II.8)

$$\chi_{NiPTMMC} = \frac{N\mu_B^2}{3k_B(T-\theta)} \frac{6 \cdot \left(\frac{1}{2}g_{PTM} + \frac{1}{2}g_{Ni}\right)^2 e^{2J/T} + 6 \cdot g_{Ni}^2 e^{4J/T} + 30 \cdot \left(\frac{1}{2}g_{PTM} + \frac{1}{2}g_{Ni}\right)^2 e^{6J/T}}{1 + 3e^{2J/T} + 3e^{4J/T} + 5e^{6J/T}}$$

L'ajust de les dades experimentals entre 300 i 25K a aquesta equació, fixant els valors per g_{PTM} ens dona els resultats pels paràmetres que es mostren en la taula II.B.2. El valor de $2J/k_B = -45.5$ K és molt similar a l'observat pel complex **10**, cosa que ens confirma l'habilitat dels grups carboxílics per tal de transmetre interaccions antiferromagnètiques.

Propietats magnètiques del complex de Co(II)

Les mesures de la susceptibilitat magnètica per aquest últim monòmer es van dur a terme en el mateix rang de temperatures. Els resultats de la dependència tèrmica tant per la susceptibilitat com pel producte de la susceptibilitat per la temperatura es mostren en la figura II.B.8. El valor observat per $\chi_M T$ a 300 K de $4.65 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ és molt més alt que el valor esperat per un ió aïllat de Co(II) amb espín $S = 3/2$ i dos radicals amb $S = 1/2$, i només es pot explicar en termes d'un factor $g_{Co} = 3$, que es relativament freqüent en la literatura. En decreixer la temperatura, $\chi_M T$ decreix de forma continua fins a $0.23 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 1.8 K, valor bastant coherent amb l'estat fonamental antiferromagnètic amb $S = 1/2$ que esperem obtenir.

Per tal d'evitar la contribució orbital dels ions octaèdrics de Co(II) a altes temperatures que freqüentment presenten una interacció espín-òrbita molt pertorbativa, varem ajustar les dades en el rang de temperatures que va de 1.8 K a 30 K. En aquest rang però, degut al alt valor de desdoblament a camp zero que presenten els ions de Co(II), podem considerar que només els nivells fonamentals amb $S = 1/2$ estan poblats i per tant aquest ió actua de forma efectiva amb espín $S_{\text{ef}}(\text{Co}, T < 30 \text{ K}) = 1/2$. Així, el càlcul dels nivells electrònics fonamentals pel complex **12** seguint el mateix procediment que pels complexos anteriors ens porta a obtenir els mateixos valors que pel complex amb el ió metàl·lic de Cu(II), el complex **10**, mostrats en la taula II.B.3. Podem comprovar doncs, que l'estat fonamental també és un estat antiferromagnètic definit per $|S_{13} = 1, S = 1/2\rangle$ amb energia total nul·la, mentre que el primer estat excitat és el $|S_{13} = 0, S = 1/2\rangle$. Òbviament l'equació resultant un cop substituïts aquests valors a l'expressió de Van Vleck i fixant $g_{PTM} = 2.0023$ serà la mateixa que pel cas del complex **10**, l'equació (II.7).

(II.9)

$$\chi_{CoPTMMC} = \frac{N\mu_B^2}{3k_B(T-\theta)} \frac{\frac{3}{2} \cdot \left(\frac{4}{3} g_{PTM} - \frac{1}{3} g_{Co}\right)^2 + \frac{3}{2} \cdot g_{Co}^2 e^{2J/T} + 15 \cdot \left(\frac{2}{3} g_{PTM} + \frac{1}{3} g_{Co}\right)^2 e^{3J/T}}{2 + 2e^{2J/T} + 4e^{3J/T}}$$

Els valors obtinguts pels ajustos per mínims quadrats de les dades a aquesta equació també es mostren a la taula II.B.2. En aquest cas, trobem un valor per l'interacció d'intercanvi de $2J/k_B = -15$ K, que resulta una mica petit considerant el que hauriem d'esperar tenint en compte els resultats prèvis pels altres complexos. D'altra banda, cal destacar que el valor de $g_{Co} = 4.35$ obtingut a partir de l'ajust, tampoc resulta extravagant en la literatura pel io de Co(II).

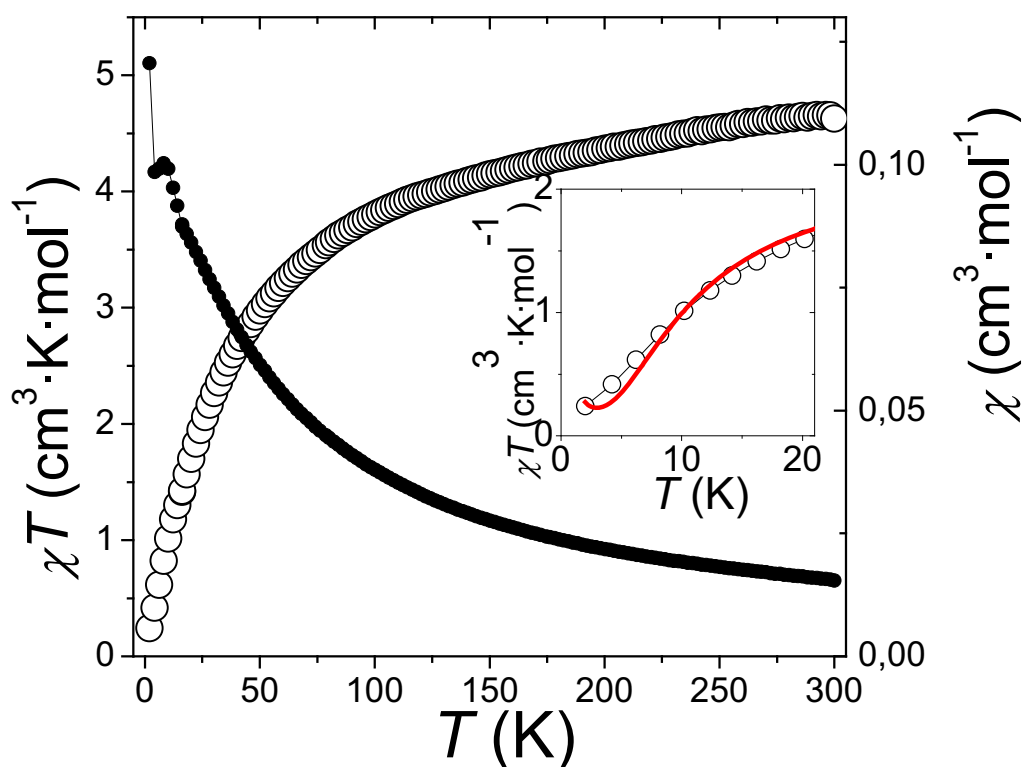


Figura II.B.8 Dependència tèrmica del producte de la susceptibilitat magnètica amb la temperatura $\chi_M T$ pel complex **12**, amb el ió metàl·lic central de Co (cercles negres buits), referits a l'eix de l'esquerra. Els cercles negres plens mostren la mesura de la χ_M en funció de la temperatura, referida a l'eix de la dreta. L'insert, ens mostra una ampliació de la funció $\chi_M T$ en el rang de baixes temperatures amb la línia contínua vermella representant l'ajust de les dades amb l'equació obtinguda a partir de la funció de Van Vleck, un cop substituïts els paràmetres de la taula II.B.3.

II.B.2 Sistemes metal·lorgànics nanoporosos de PTMTC i metalls de transició

En l'apartat anterior hem pogut comprovar amb èxit la capacitat dels radicals de PTM d'interaccionar magnèticament amb ions metàl·lics de la primera línia de transició coordinats a ells a través dels grups carboxílics amb que es troben funcionalitzats. Per altra banda, en el primer capítol d'aquest bloc, també hem pogut observar l'habilitat d'aquests radicals per formar estructures poroses amb canals de grans dimensions, gràcies a la seva configuració trigonal amb els grups coordinants separats per un angle de 120° . Aquestes estructures nanoporoses són també els primers representants de xarxes magnètiques amb ordenament tridimensional. Així doncs, ens queda per estudiar què passa quan combinem els radicals PTM funcionalitzats amb més d'un grup carboxílic, amb ions de metalls de transició. A partir de l'anàlisi dels resultats anteriors, esperem obtenir tant estructures extenses poroses com sistemes magnètics que presentin un augment de la dimensionalitat, ja sigui a 2D o a 3D.³⁰ Una vegada més, el Dr. Daniel Maspoch en el seu treball d'investigació predoctoral en el grup del Prof. Jaume Veciana de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), ha aconseguit sintetitzar una bona col·lecció de membres d'aquesta família,³¹ a partir de la combinació de radicals PTMDC i PTMTC principalment amb ions de Cu i Co. La utilització del radical PTMDC com a lligand bidentat angular de 120° per la formació d'estructures extenses ens porta a l'obtenció d'arquitectures de cadena en forma de zig-zag, i per tant de sistemes magnètics que en primera aproximació esperem que siguin unidimensionals, com a mínim fins a temperatures de l'ordre del mK. En el moment d'escriure aquesta tesi, encara no s'ha pogut efectuar un estudi magnètic complet dels compostos obtinguts, de manera que no en podem presentar els resultats. En canvi, la utilització del radical PTMTC com a exemple de lligand trigonal, amb els seus tres grups coordinants formant un angle de 120° entre ells, esperem que origini estructures bidimensionals amb una topologia hexagonal típica. En aquest apartat, estudiarem les propietats magnètiques de dos d'aquests compostos obtinguts, formats per la combinació de radicals PTMTC coordinats amb ions de Cu i de Co respectivament. Presentem únicament aquests dos compostos degut a l'interès del seu comportament magnètic, ja que l'estudi exhaustiu de l'evolució de les interaccions entre aquests dos ions combinats amb els tres radicals (PTMMC, PTMDC i PTMTC) que ens hauria

agradat poder presentar no ha sigut possible realitzar-lo a temps perquè alguns d'aquests compostos són de síntesi recent i el volum de material que inclou aquesta tesi, és ja considerable.

II.B.2.1 L'esponja magnètica; MOROF-1

La combinació del radical tricarboxílic PTMTC com a lligand orgànic entre nodes formats per ions de Cu(II) ha permès obtenir el primer sistema metal·lorgànic bidimensional i amb ordenament magnètic, amb una porositat impressionant i una estructura cristal·lina molt flexible que presenta un comportament reversible davant la pèrdua i reabsorció de solvent. És per això que parlem de sistema esponja. Però el més impressionant d'aquest comportament és que les propietats magnètiques del sistema són perfectament capaces de seguir-lo, reflectint en cada moment l'estat de l'estructura degut al contingut de solvent d'aquesta.

II.B.2.1.1 Descripció de l'estructura del MOROF-1

La síntesis d'aquest compost es troba explicada en les referències citades, i es basa en la difusió d'una dissolució de piridina en etanol sobre una dissolució del radical PTMTC i acetat de coure hidratat en etanol i aigua. Si considerem l'estructura prèvia obtinguda pel POROF-2 a partir de l'autoorganització dels radials PTMTC, podem pensar ja que la base de la geometria de repetició serà un hexàgon. Efectivament podem descriure el MOROF-1 com una estructura bidimensional (6,3)³² formada per una sèrie d'hexàgons en forma de bresca de rusc d'abelles. En el vèrtex de cada hexàgon trobem un radical PTMTC mentre que en el mig de cada un dels costats de l'hexàgon, trobem un ió metàl·lic de Cu pentacoordinat que uneix dos grups carboxílics dels dos radials PTMTC situats en els vèrtex continus i del qual pengen dues molècules de piridina i una d'aigua o etanol. El gran volum de les molècules que formen aquest hexàgon, fa que les dimensions dels forats siguin de 31 x 28 Å, tenint en compte els radis de van der Waals. Aquest fet, junt amb l'empaquetament mitjançant interaccions febles dels plans *ab* amb un lleuger desplaçament, seguint una topologia ABAB, permet no només la formació de canals monodimensionals extraordinàriament grans al llarg de l'eix *c*, sinó també la formació de canals de 5 x 5 Å i 3 x 7 Å al llarg de l'eix *a*, generant un volum buit accessible pel dissolvent del 65% del volum total de la cel·la.³³

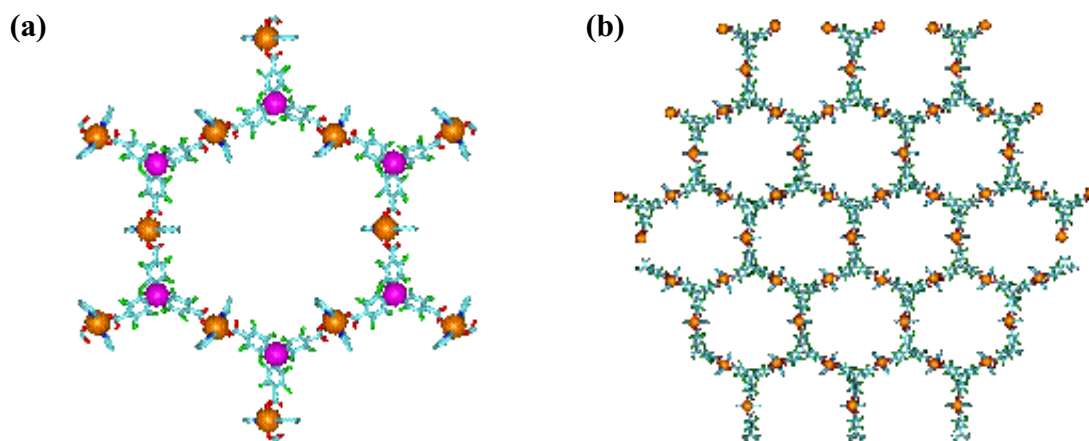


Figura II.B.9 Estructura cristal·lina del sistema MOROF-1
a) La unitat repetitiva és un hexàgon amb les molècules del radical PTMTC en els vèrtex (punts rosats) i els ions de coure en el mig dels costats (punts granates). b) L'estructura del pla *ab* està formada per la combinació d'hexàgons en forma de bresca de rusc d'abelles.

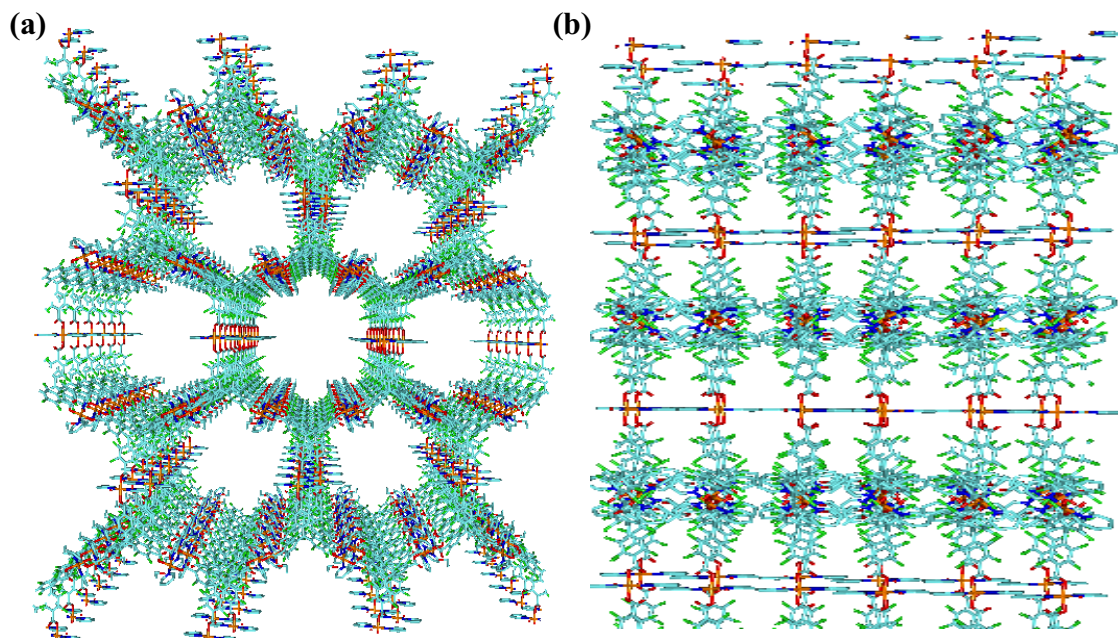


Figura II.B.10 Empaquetament dels diferents plans *ab* hexagonals del MOROF-1 a) Al llarg de l'eix *c* formant canals de 31 x 28 Å i b) al llarg de l'eix *a* formant canals de 5 x 5 Å i 3 x 7 Å.

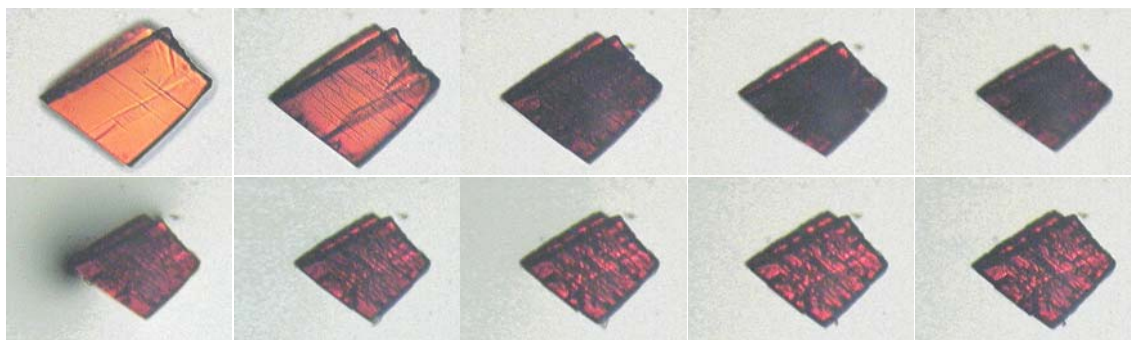


Figura II.B.11 Imatges per microscòpia òptica amb llum normal d'un monocristall durant la pèrdua i reabsorció de solvent. La primera fila mostra la pèrdua de dissolvent a l'exposar la mostra a l'ambient en imatges preses als 0, 2, 8, 15 i 40 segons. Observem una clara contracció del cristall. La segona fila mostra les imatges en deixar caure un gota d'etanol sobre el cristall al cap de 0, 2, 6, 14 i 25 segons. Es pot comprovar com el cristall experimenta una dilatació.

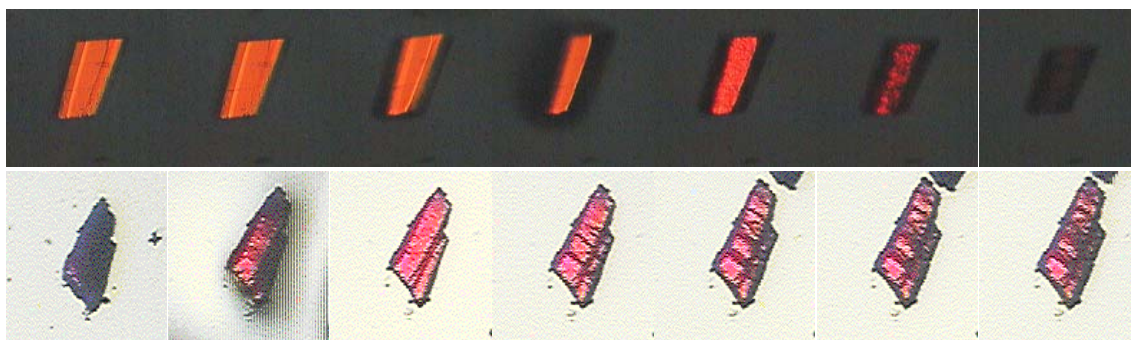


Figura II.B.12 Imatges per microscòpia òptica amb llum polaritzada de l'evolució de la cristal·linitat del monocristall davant la pèrdua i reabsorció de solvent. La primera fila mostra les imatges a l'exposar la mostra al ambient al cap de 0, 1, 3, 5, 8, 14 i 20 segons. La segona fila mostra l'evolució de la mostra amorfa en contacte amb una gota d'etanol al cap de 0, 2, 10, 20, 40 i 60 segons. Podem observar que la recuperació de la cristal·linitat no es pot donar sense un gran nombre de fractures.

Tot i ser un sistema extraordinàriament porós,³⁴ fins i tot més que les zeolites, l'estructura del MOROF-1 no és una estructura robusta i perd la cristal·linitat quan s'exposa la mostra a l'ambient, convertint-se en un material totalment amorf. L'anàlisi elemental d'una mostra del complex en aquestes condicions revela que aquest pateix una pèrdua total del dissolvent, que inclou les molècules d'etanol i d'aigua coordinants. Tal com hem introduït abans, el més sorprenent resulta que gràcies a la flexibilitat d'aquesta estructura, es tracta d'un procés totalment reversible, es a dir, l'exposició del complex al contacte amb etanol fa que aquest recuperi totalment la mateixa estructura cristal·lina original. Aquest procés s'ha pogut enregistrar mitjançant tres tècniques: difracció de raig X (veure figura 3 article II.B.4), microscòpia òptica amb llum natural (figura II.B.11) i microscòpia òptica amb llum polaritzada (figura II.B.12). L'observació

del comportament d'un monocristall amb un microscopi òptic permet veure com a l'exposar el monocristall a l'ambient, aquest es contrau perdent aproximadament un 30% del volum en un temps d'un minut, mentre que al posar-lo en contacte amb etanol, recupera fins al 90% del volum inicial en el mateix període de temps. En aquest efecte d'esponja, la recuperació de la cristal·linitat del material es pot comprovar utilitzant llum polaritzada, que ens permet observar l'aparició de nombroses fractures a la superfície del que era el monocristall. A més, sembla que la reversibilitat d'aquest procés també resulta selectiva al solvent utilitzat, ja que després de fer un ampli estudi emprant diferents dissolvent, només es va observar per etanol i metanol.

II.B.2.1.2 Caracterització magnètica del MOROF-1

La caracterització magnètica del MOROF-1 es va dur a terme en un magnetòmetre SQUID en el rang de temperatures de 1.8 K a 300 K. A partir de l'estructura cristal·lina resolta podem esquematitzar l'estructura magnètica a partir d'hexàgons amb espins amb $S = 1/2$ tant en els vèrtex com al mig dels costats. D'aquí, determinem la unitat elemental magnètica formada per tres ions de Cu(II) i dos radicals lliures de PTMTC.

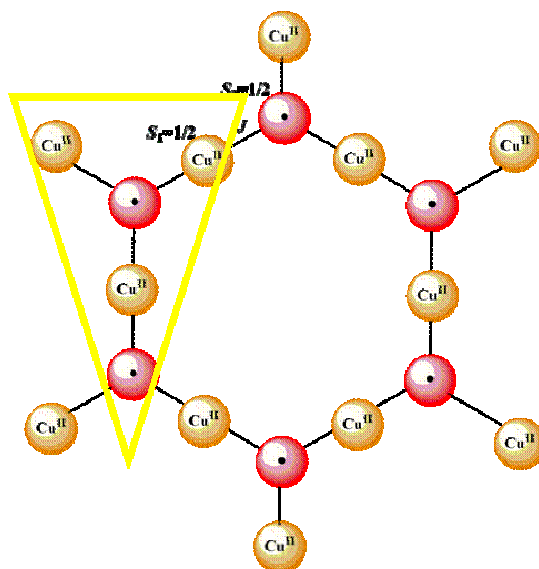


Figura II.B.13 Esquema de la configuració magnètica del MOROF-1. Els punts carbassa són ions de Cu amb $S = 1/2$ i els punts vermells són radicals lliures de PTMTC amb $S = 1/2$. El triangle senyala la unitat elemental magnètica.

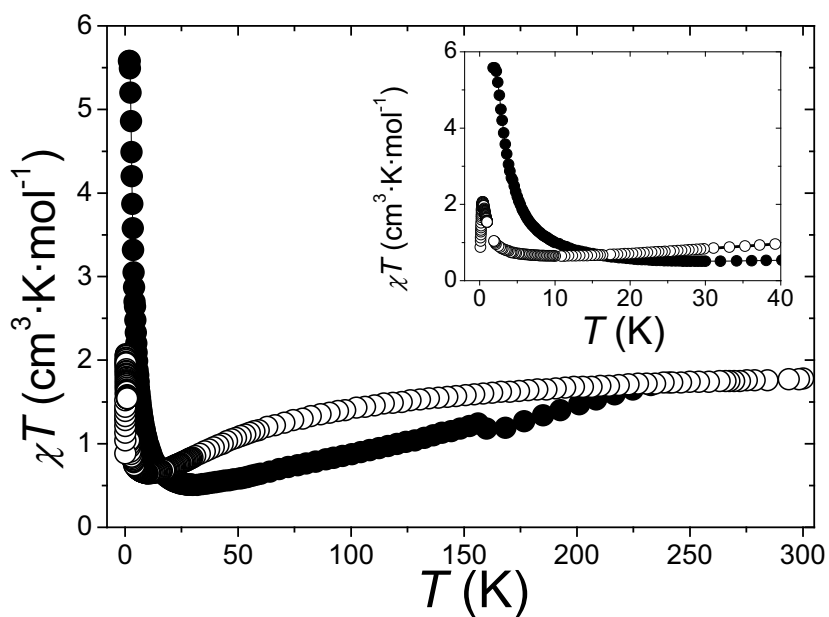


Figura II.B.14 Gràfics del moment magnètic efectiu quadrat del complex MOROF-1, mesurats amb un camp de $H = 1000$ Oe. Els cercles plens corresponen a la mostra amb dissolvent, mentre que els cercles buits corresponen a la mostra evacuada.

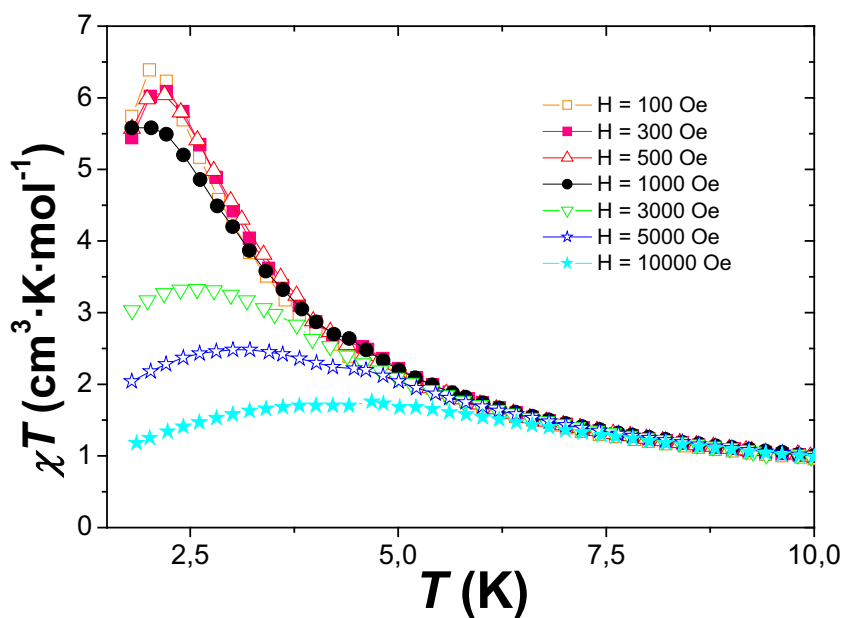


Figura II.B.15 Gràfics del moment magnètic efectiu quadrat del complex MOROF-1 en dissolvent, mesurats amb varis camps.

Les mesures del moment magnètic efectiu, es a dir, el producte de la susceptibilitat per la temperatura, d'una mostra del complex de MOROF-1 acabat de sintetitzar i en un entorn d'aigües mares, ens dona un valor de $1.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a temperatura ambient, que es correspon perfectament amb el valor corresponent a cinc espècies paramagnètiques amb espín $S = 1/2$, obtingudes a partir de la contribució dels ions de Cu(II) i els radicals lliures amb una relació estequiomètrica de 3:2. Per temperatures decreixents, el valor del moment efectiu es manté més o menys constant fins als 250 K a partir d'on comença a decreixer fins arribar a un mínim de $0.450 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ al voltant dels 30 K. Si continuem disminuint la temperatura, observem un augment molt pronunciat del moment magnètic efectiu, amb un màxim que depèn del camp magnètic aplicat al voltant dels 5 K. La falta d'un model teòric no ens permet analitzar aquestes dades de forma quantitativa i ens hem de limitar a fer un anàlisi qualitatiu a partir del comportament típic d'un ferrimagnet. Així, podem explicar el mínim en el producte de la susceptibilitat per la temperatura degut a la presència d'interaccions antiferromagnètiques entre els ions de Cu(II) i els radicals lliures, que degut a la diferent estequiometria no poden arribar a compensar-se. El valor d'aquest mínim a més és proper al valor esperat de $0.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ corresponent a un espín total $S = 1/2$. El màxim que observem a baixes temperatures marcat per efectes de saturació en funció del camp aplicat, insinua un augment de la longitud de correlació de les interaccions que podrien portar a un ordenament magnètic del sistema de llarg abast, ja sigui dins el pla bidimensional com també a través dels diferents plans *ab* en un ordenament tridimensional.³⁵

Per confirmar aquesta hipòtesi, realitzem una sèrie de mesures de la susceptibilitat ac en aquest rang de temperatures, amb i sense camp magnètic dc aplicat. En la susceptibilitat fora de fase per les mesures amb camp dc aplicat nul $H_{dc}=0$ tenim un sol punt a la mínima temperatura amb una senyal diferent de zero. Per tal d'afavorir l'augment de la longitud de correlació de les interaccions, apliquem un camp dc de $H_{dc}=1000 \text{ Oe}$, que provoca un desplaçament del pic cap a més altes temperatures de manera que ens permet observar clarament una senyal fora de fase lleugerament dependent de la freqüència en la component fora de fase de la susceptibilitat ac. Per altra banda, la semblança entre les estructures de coordinació dels ions de Cu amb els radicals PTMTC en el MOROF-1 i entre aquests ions i els radicals PTMMC en els monòmers exposats en el capítol anterior, d'on hem pogut obtenir un valor de $J = -41 \text{ K}$ per la interacció

magnètica, ens permet extrapolar aquest comportament al del MOROF-1 donant suport a la interpretació dels resultats.

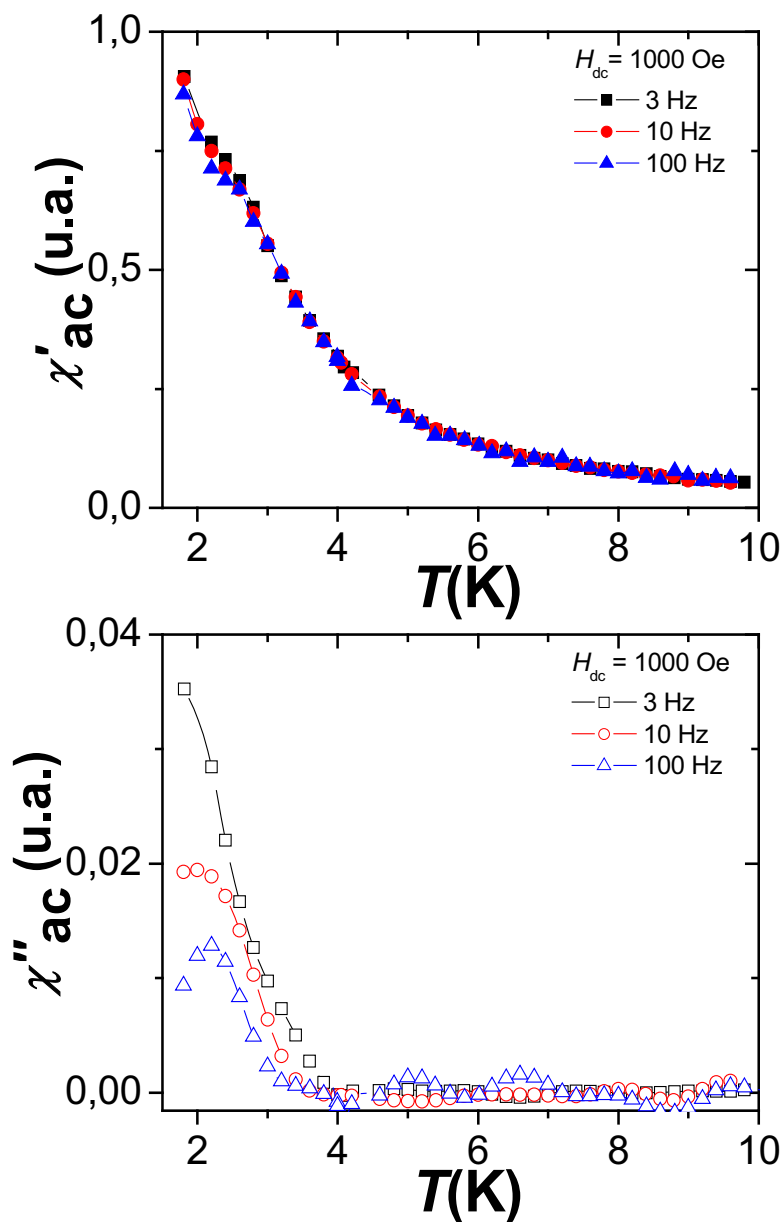


Figura II.B.16 Mesures de la susceptibilitat *ac* del complex MOROF-1, amb una freqüència d'oscil·lació de 3 Hz (quadrats), 10 Hz (cercles) i 100 Hz (triangles) i amb un camp aplicat $H_{dc} = 1000$ Oe.

Un cop caracteritzat el material en estat cristal·lí, es a dir, sense treure'l de les aigües mares en que s'ha sintetitzat, vam exposar la mostra a l'ambient i vam mesurar les seves propietats magnètiques de la mostra en estat amorf, es a dir, en absència de dissolvent tant en els porus com en l'estructura. Per començar, les mesures del moment magnètic efectiu a temperatura ambient coincideixen amb el valor de $1.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ de la mostra cristal·lina corresponent al comportament paramagnètic dels ions de Cu(II) i radicals PTMTC amb una relació estequiomètrica de 3:2 i sense interactuar. Per

temperatures decreixents, observem també un decreixement del producte de la susceptibilitat per la temperatura més suau que en el cas anterior, que arriba a un mínim d'uns $0.65 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ al voltant dels 10 K. A partir d'aquest mínim, observem un lleuger creixement de la senyal fins a 1.8 K, la temperatura més baixa a la qual pot treballar el SQUID. Per tal de completar la caracterització ens cal doncs arribar a temperatures inferiors per la qual cosa procedim a continuar les mesures en un criòstat de dilució d' $\text{He}^3\text{-He}^4$ que pot assolir temperatures del mK, en el qual hi tenim incorporat un magnetòmetre SQUID manufacturat i unes bobines capaces d'aplicar camps de fins a 10 kOe. Els resultats ens confirmen la presència d'un pic en el moment magnètic efectiu al voltant dels 400 mK que té el seu màxim al voltant dels $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Sorprenentment, tot i la pèrdua de cristal·linitat, observem que el comportament magnètic es manté qualitativament. El desplaçament tant del mínim del $\chi_M T$ com del pic per la mostra evacuada cap a temperatures inferiors ens indica que les interaccions magnètiques tot i afeblir-se, es mantenen presents en l'estructura. Aquest afebliment en les interaccions també es pot comprovar en les corbes de la magnetització en funció del camp aplicat, per una temperatura de 1.8 K.

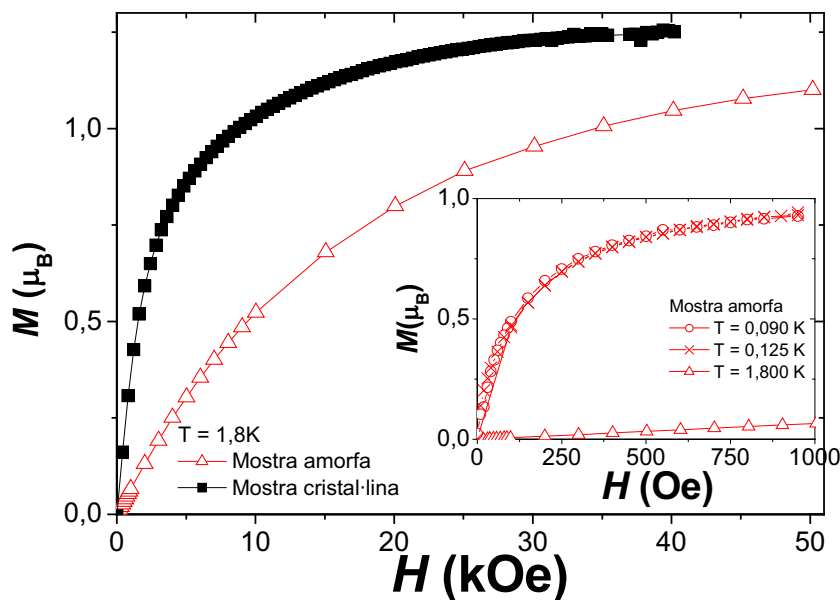


Figura II.B.17 Dependència de la magnetització amb el camp magnètic aplicat per la mostra de MOROF-1 en dissolvent (quadrats plens) i la mostra evacuada (triangles buits), mesurats a 1.8 K. L'inserit mostra les corbes de la magnetització amb el camp aplicat de la mostra evacuada a baixes temperatures: 90 mk (circles buits) i 125 mK (creus)

En les corbes de magnetització de la figura II.B.17, podem comprovar que mentre la mostra que manté la cristal·linitat en aigües mares arriba pràcticament a la saturació per un camp d'uns 35 kOe, la mostra amorfa continua sense saturar-se fins almenys 50 kOe. No obstant, les mesures de les corbes de magnetització per la mostra amorfa a baixes temperatures, per sota del pic del $\chi_M T$, ens mostren un ràpid creixement de la magnetització amb el camp aplicat, que arriba a la saturació amb només 2000 Oe.

Tal com hem explicat en l'apartat anterior, el complex MOROF-1 presenta unes propietats estructurals úniques quant a la recuperació de la cristal·linitat per part de la mostra evacuada quan es torna a posar en contacte amb un dissolvent, ja sigui etanol o metanol. Hem pogut observar aquesta evolució mitjançant dues tècniques diferents. Per altra banda, acabem de comprovar que també hi ha un canvi entre les propietats magnètiques de la mostra cristal·lina i la mostra evacuada consistents en un afebliment de les interaccions magnètiques que tot i així no desapareixen. Amb aquests antecedents, el següent pas és comprovar l'evolució de les propietats magnètiques del complex des de l'estat amorf a l'estat recristal·litzat que obtenim al tornar a posar la mostra en contacte en etanol.

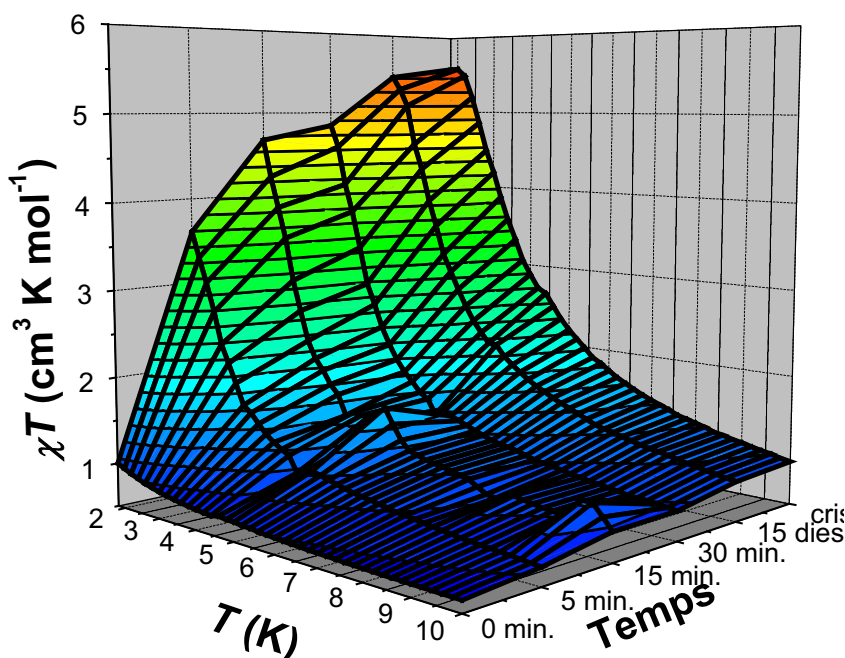


Figura II.B.18 Evolució de la dependència tèrmica del moment magnètic efectiu del complex MOROF-1 amb el temps, al recuperar el dissolvent en funció del temps, des d'una mostra evacuada amorfa als 0 min a una mostra completament cristal·lina.

Les limitacions experimentals, ens han portat a seguir aquesta evolució únicament amb mesures realitzades en el magnetòmetre SQUID comercial MPMS2 en un rang de temperatures de 1.8 K a 300 K. La figura II.B.18 mostra l'evolució del pic del producte de la susceptibilitat per la temperatura $\chi_M T$ mesurant amb un camp aplicat de 1000 Oe al cap de diferents espais de temps des de la recuperació del solvent per part de la mostra. Podem observar perfectament com les propietats magnètiques ens permeten seguir els canvis en l'estructura durant la recristal·lització. Paral·lelament, les mesures de les corbes de la magnetització en funció del camp, també ens mostren com la saturació de la mostra va augmentant conforme evoluciona el temps pels mateixos espais temporals que les mesures dels $\chi_M T$.

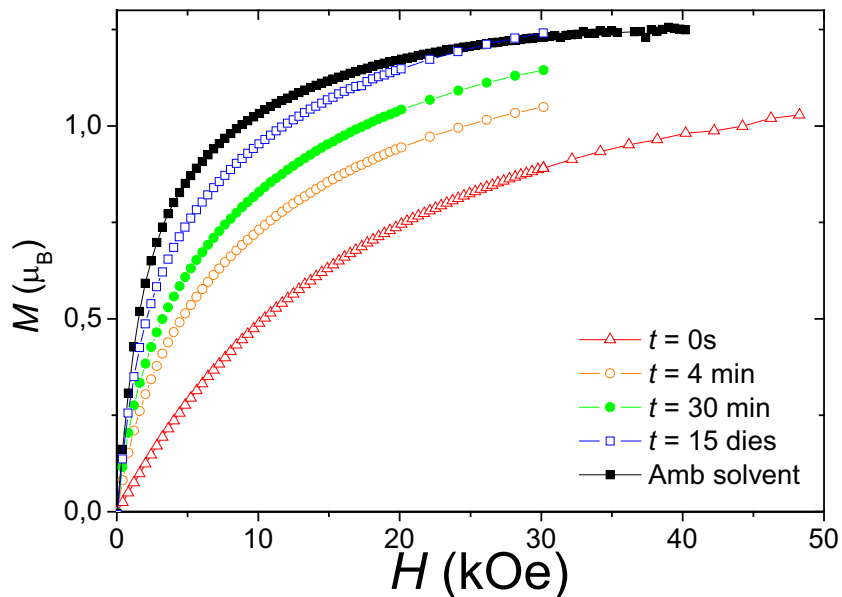


Figura II.B.19 Evolució de les corbes de magnetització en funció del camp en diferents temps des de l'estat amorf a l'estat cristal·lí mentre reabsorbeix el solvent.

II.B.2.2 Article:
A nanoporous molecular magnet
with reversible solvent-induced mechanical and magnetic properties

Nature Materials 2 (2003) 190

A nanoporous molecular magnet with reversible solvent-induced mechanical and magnetic properties

DANIEL MASPOCH¹, DANIEL RUIZ-MOLINA¹, KLAUS WURST², NEUS DOMINGO³, MASSIMILLIANO CAVALLINI⁴, FABIO BISCARINI⁴, JAVIER TEJADA³, CONCEPCIÓ ROVIRA¹ AND JAUME VECIANA^{*1}

¹Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus Universitari de Bellaterra, 08193-Cerdanyola, Spain

²Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie, Universität Innsbruck, Innrain 52a, A-6020 Innsbruck, Austria

³Facultat de Física, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, 08028-Barcelona, Spain

⁴CNR-Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati (CNR), Via P. Gobetti 101, I-40129-Bologna, Italy

*e-mail: vecianaj@icmab.es

Published online 16 February 2003; doi:10.1038/nmat834

Interest in metal–organic open-framework structures has increased enormously in the past few years because of the potential benefits of using crystal engineering techniques to yield nanoporous materials with predictable structures and interesting properties. Here we report a new efficient methodology for the preparation of metal–organic open-framework magnetic structures based on the use of a persistent organic free radical (PTMTC), functionalized with three carboxylic groups. Using this approach, we create an open-framework structure $\text{Cu}_3(\text{PTMTC})_2(\text{py})_6(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$, which we call MOROF-1, combining very large pores (2.8–3.1 nm) with bulk magnetic ordering. MOROF-1 shows a reversible and highly selective solvent-induced ‘shrinking–breathing’ process involving large volume changes (25–35%) that strongly influence the magnetic properties of the material. This magnetic sponge-like behaviour could be the first stage of a new route towards magnetic solvent sensors.

The exceptional characteristics of nanoporous materials have prompted their technological applications in different fields such as molecular sieves, sensors, ion-exchangers and catalysis. In this context, zeolites and metal phosphates have been the predominant class of porous solids used so far¹. However, in the past few years, the use of polyfunctional organic linkers has become an attractive alternative strategy for achieving new metal–organic open frameworks^{2–4}. The assembly of metal ions with several types of polytopic organic linkers^{5–8} has yielded a large variety of extended porous frameworks with a considerable range of pore sizes and functionalities. Furthermore, the construction of open frameworks from transition metal ions opens the possibility of designing functional nanoporous materials with additional physical properties. Among these, the search for magnetic open-framework structures using diamagnetic polyfunctional carboxylic acids is a great challenge^{9–13}. One new nanoporous metal coordination polymer¹⁴ uses the 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (BTC), which has a three-dimensional structure with a pore size of 9 Å and a cooperative antiferromagnetic behaviour. A more recent example has a Kagomé-like open framework with microscopic pores (9 Å) and a spin-canting effect¹⁵.

But there are enormous difficulties in expanding pore sizes without compromising the strength of magnetic exchange interactions. Indeed, magnetic coupling between transition metal ions takes place through a superexchange mechanism involving ligand orbitals, a mechanism that is strongly dependent on their relative orientation and especially on the distance between interacting ions. Although a systematic approach has been described for the design of pore size and functionality based on the use of organic polyfunctional diamagnetic carboxylate ligands with different lengths and topologies^{16,17}, such modifications are expected to decrease, or in the worst case disrupt, the superexchange pathway. To overcome this inconvenience, alternative methodologies are being developed^{9,18}. Examples are molecular magnets based on hybrid organic–inorganic structures with long-range ferromagnetism; these

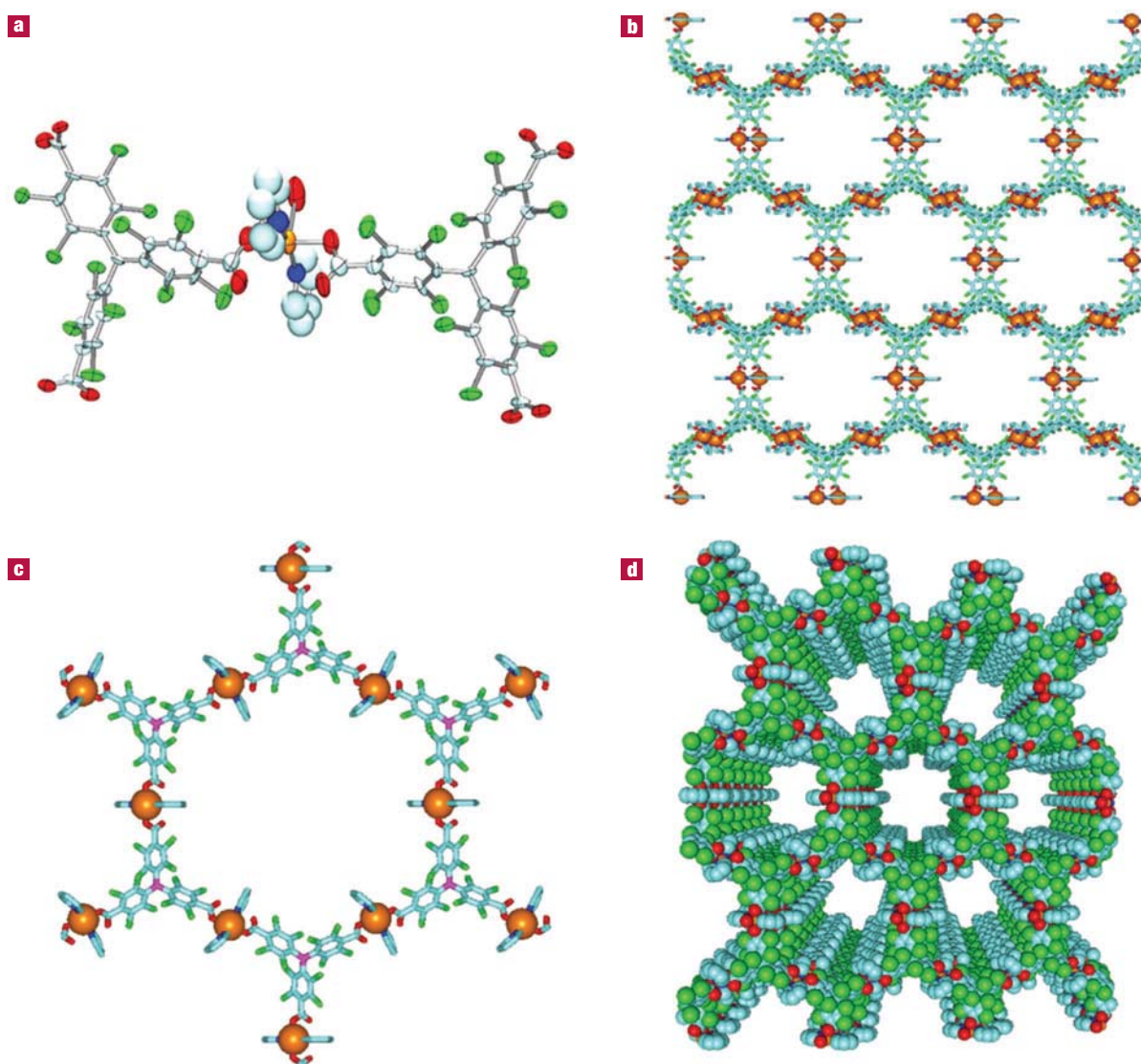


Figure 1 Crystal structure of MOROF-1. The structure has the formula $\text{Cu}_3(\text{PTMTC})_2(\text{py})_6(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ **a**, ORTEP (Oak Ridge thermal ellipsoid plot) of copper(II) tricarboxylate building block. **b**, Honeycomb arrangement of layers in an ABAB disposition along the *a-b* plane. The minimum distance between Cu(II) ions of neighbouring layers is 8.53 Å. **c**, Hexagonal pores: the carbon atoms depicted in violet, which have most of the spin density of PTMTC radicals, are located in the vertices of hexagons. Cu(II), depicted in orange, are located in the middle of hexagon sides. **d**, A view in the [001] direction, showing the distribution of the nanopores of the open framework. Cu, orange; C, light blue; O, red; Cl, green; and N, dark blue. Guests and hydrogen atoms are omitted for clarity.

materials are potentially porous, depending on the distance between the layers¹⁹.

Here we present a new, efficient and reliable synthetic strategy for obtaining metal–organic open-framework materials with very large pores and relatively strong magnetic exchange interactions that become ordered at low temperature. Our approach is based on the combination of magnetically active transition metal ions with persistent polyfunctionalized organic radicals as polytopic ligands. The open-shell character of organic radical ligands is particularly appealing because they are expected to interact magnetically with transition metal ions, increasing the magnetic interactions of the nanoporous material. Therefore, metal–organic radical open-frameworks (MOROF) structures are expected to have larger magnetic couplings and dimensionalities than systems made up of diamagnetic polyfunctional coordinating ligands. For this synthetic approach we

chose polychlorinated triphenylmethyl (PTM) radicals, in which the central carbon atom, where most of the spin density is localized, is sterically shielded by six bulky chlorine atoms. This encapsulation produces a remarkable increase in the lifetime and thermal and chemical stability of the radical²⁰. We used as our polytopic ligand a PTM radical functionalized with three carboxylic groups (TC) at the *para* position of phenyl rings with respect to the central carbon (D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, C. Rovira and J. Veciana, manuscript in preparation). The conjugated base of this PTMTC radical can be considered an expanded version of the BTC^{3-} ligand, where the benzene-1,3,5-triyl unit has been replaced by an sp^2 hybridized carbon atom decorated with three 4-substituted 2,3,5,6-tetrachlorophenyl rings. Therefore, given their related trigonal symmetries and functionalities, PTMTC^{3-} is also expected to yield open-framework structures similar to those of BTC^{3-} but with larger pore sizes.

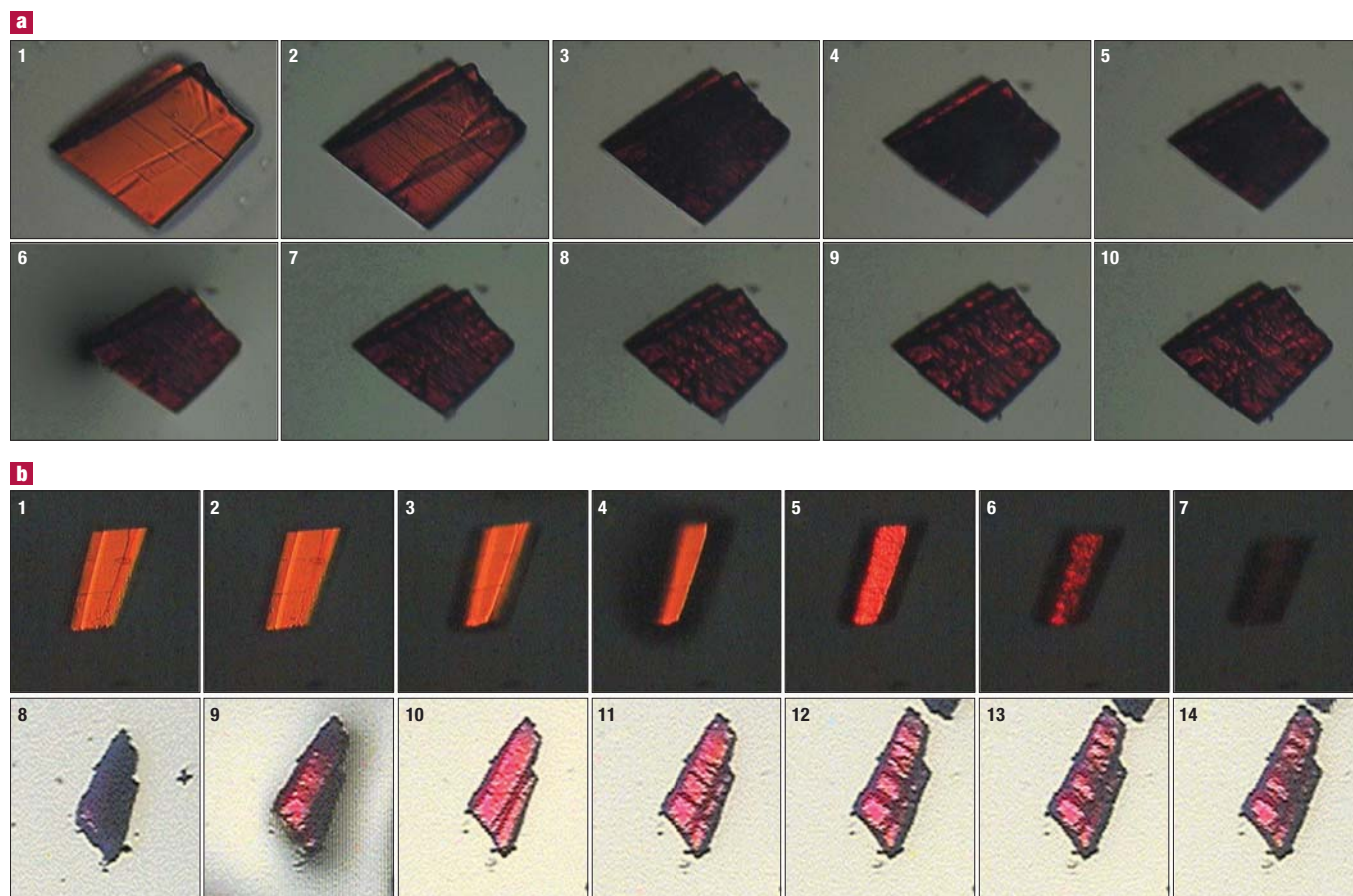


Figure 2 Real images of crystals of MOROF-1 followed with an optical microscope. **a**, Initially, the crystal was in contact with ethanol solvent. The top series of images (1–5) were taken at 0, 2, 8, 15 and 40 seconds after the crystal was removed. In (1) ethanol solvent, which moistens the crystal, is partially evaporated; in (2), after only 2 s, solvent is completely evaporated and the crystal begins to reduce rapidly in volume, becoming dark. A drop of ethanol was then placed on the crystal, and the lower series of images (6–10) were taken at 0, 2, 6, 14 and 25 s. **b**, Crystal changes viewed under polarized light. Upper series of images (1–7) were taken at 0, 1, 3, 5, 8, 14 and 20 s after the exterior solvent had completely evaporated. The crystal begins to contract and darken within seconds. In the lower series of images, image 8 shows a different amorphous dark crystal in contact with air atmosphere. In 9, at 0 s, a drop of ethanol was placed on the crystal. Immediately we begin to recover the brightness. Images 10–14 were taken at 2, 10, 20, 40 and 60 s after this.

In the reaction, an ethanol solution (20 ml) containing pyridine (3 ml) was layered onto a solution of $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.053 g, 0.143 mmol) and PTMTC radical (0.075 g, 0.095 mmol) in ethanol (15 ml) and water (5 ml). Slow diffusion over 14 days yielded red needle crystals of $\text{Cu}_3(\text{PTMTC})_2(\text{py})_6(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ (referred to as MOROF-1). The MOROF-1 complex is completely insoluble in water and most common organic solvents. Single-crystal structure analysis revealed that the electrically neutral polymer framework of MOROF-1 is composed of Cu^{2+} units with a square pyramidal coordination polyhedron formed by two monodentate carboxylic groups and two pyridine ligands (see Fig. 1). The remaining positions on the coordination sites of the metal centres are occupied by coordinative solvent molecules of ethanol or water, in a relationship of 2:1, as occurs in a related Cu^{2+} complex²¹. Moreover, because each Cu^{2+} ion is coordinated to two neighbouring PTMTC³⁻ ions and each PTMTC³⁻ binds to three Cu^{2+} units, the stoichiometry of the network is $\text{Cu}^{2+}:\text{PTMTC}^{3-} = 3:2$, which generates a two-dimensional layer extending along the a - b plane with a honeycomb structure. Simultaneously, different layers arrange themselves between them, by means of weak $\pi \cdots \pi$ and van der Waals interactions, forming an open-framework structure (Fig. 1). A view along the [001] direction of the monoclinic cell of MOROF-1 reveals the presence of hexagonal

nanopores, each composed of a ring of six metal units and six PTMTC radicals, which measure 3.1 and 2.8 nm between opposite vertices. To our knowledge, these are some of the largest nanopores yet reported for a metal–organic open-framework structure^{22,23}. Moreover, the MOROF-1 complex shows square and rectangular channels in the [100] direction with estimated sizes of 0.5×0.5 and 0.7×0.3 nm, respectively. The larger pores in the [001] direction together with those pores in the [100] direction produce solvent-accessible voids in the crystal structure that amount to 65% of the total unit cell volume ($21,805 \text{ \AA}^3$). Therefore, in addition to the two coordinating solvent molecules of ethanol and one of water, X-ray analysis revealed additional ten guest molecules of ethanol and six of water per formula unit, hydrogen-bonded with the inner-walls of the pores. Further disordered guest molecules that could not be located in the crystal structure analysis fill the inner pore channels.

Single crystals of MOROF-1 removed from the solution lost solvent molecules very rapidly at room temperature, becoming an amorphous material, which recovered its structural integrity when re-immersed in liquid ethanol, as confirmed by X-ray powder diffraction (XRPD) patterns. Indeed, thermogravimetry/mass spectroscopy (TG-MS) analysis for the amorphous MOROF-1 confirmed that it does not contain any ethanol and water solvent molecules in its structure.

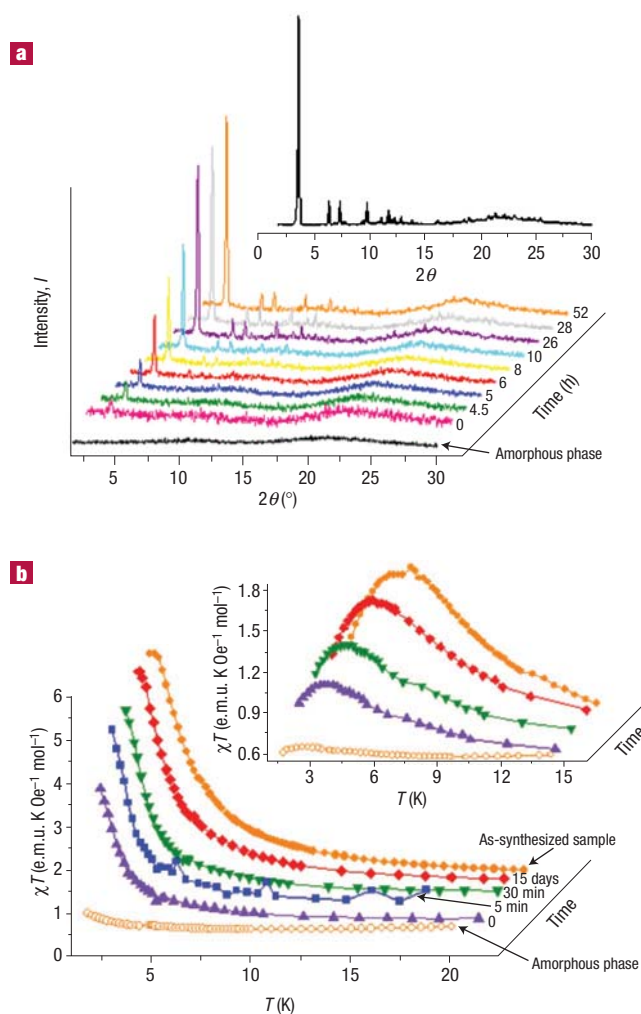


Figure 3 Guest exchange studies followed by magnetic and XRPD measurements. **a**, Powder X-ray diffractograms of MOROF-1, showing the steps of transformation of the amorphous, evacuated phase in contact with ethanol vapours. Inset: powder X-ray pattern of as-synthesized sample of MOROF-1. **b**, Reversible magnetic behaviour of the amorphous and evacuated phase in contact with ethanol liquid, as observed by plotting χT as a function of temperature T at a field of 1,000 Oe. Inset: similar behaviour at 10,000 Oe.

Thus, all solvent molecules including those coordinating the Cu^{2+} ion are completely lost at room temperature. Our interest in compound MOROF-1 increased after noticing the large and reversible structural transformations that follow the loss and retrieval of solvent molecules. As shown in Fig. 2a, a few single crystals of MOROF-1 were removed from the solution and their time evolution in air at room temperature was followed with an optical microscope. After a few seconds, a rapid volume contraction of the crystals was observed, the contraction being completely stabilized after 1 minute with a total volume reduction of 25–35%. Even more interesting, the contracted sample of MOROF-1 experiences a mechanical transformation, recovering up to 90% of their original size after exposure to liquid ethanol. Solvent-induced expansion/contraction processes in open-framework metal-organic polymers have been very recently reported^{24–26}, although the large volume changes shown by MOROF-1 (25–35%) have not been seen before. Similar time-dependent experiments followed with polarized light confirmed that the solvent-induced mechanical ‘shrinking–breathing’ process is accompanied by a gradual loss and recovery of crystallinity (Fig. 2b).

To give more insight into this unprecedented guest exchange phenomenon, an evacuated sample of MOROF-1, which did not show any XRD pattern, was exposed to ethanol vapour (or liquid) and allowed to stand for few days at room temperature, during which period we measured the powder XRD patterns (see Fig. 3a) and the magnetic susceptibility (χ) and its temperature (T) dependence (see Fig. 3b) at different intervals of time. The XRD patterns show an increase of crystallinity with time, which tends to stabilize after a few hours. The observed patterns are essentially identical to those observed for a few single crystals of an as-synthesized MOROF-1 sample in contact with the mother liquor, indicating a large degree of reversibility for the solvent-induced mechanical ‘shrinking–breathing’ process. The solvent-induced structural changes are clearly reflected in the magnetic properties of the sample, as shown in Fig. 3b, confirming the reversibility of the guest exchange phenomenon.

In addition to ethanol solutions, evacuated MOROF-1 samples were also exposed to water and to a representative range of organic solvents, such as hexane, dichloromethane, benzene, chlorobenzene, toluene, tetrahydrofuran, acetonitrile, methanol, isopropanol, 1-propanol, 1,2-ethandiol, 1,2-propandiol, 2-propen-1-ol, 1-octanol and benzylic alcohol. Interestingly, MOROF-1 shows a high selectivity, only regenerating its framework and crystallinity after exposure to ethanol and methanol. This parallels the selectivity towards alcohols observed in another open-framework complex, which does not, however, show a complete loss of crystallinity on solvent evacuation²⁷.

We measured the magnetic properties of as-synthesized crystals of MOROF-1 in contact with ethanol. Plots of the product of the magnetic susceptibility and temperature (χT) as a function of temperature are shown in Fig. 4. At room temperature, the value of χT is equal to 1.8 e.m.u. K mol⁻¹. As the temperature is lowered, χT remains constant down to about 250 K, whereupon it decreases smoothly, reaching a minimum value at 31 K. Then, as temperature is further decreased, the χT curve increases very rapidly up to a maximum value around 2 K.

The χT value of 1.8 e.m.u. K mol⁻¹ at room temperature is in good agreement with that expected for non-interacting Cu^{2+} ions and PTMTC^{3-} radicals, with a 3:2 stoichiometry and local spins $S(\text{Cu}^{2+}) = S(\text{PTMTC}^{3-}) = 1/2$. The smooth decrease of the χT value below 250 K, arising from a depopulation of the high-spin excited states of the irregular spin-state structure of this complex, is a clear signature of the presence of an antiferromagnetic coupling between nearest-neighbouring Cu^{2+} and PTMTC^{3-} ions within the honeycomb layers. In this case, the minimum of χT corresponds to a state with short-range order where the spins of adjacent magnetic centres are antiparallel, provided there is not a net compensation due to the 3:2 stoichiometry of the $\text{Cu}(\text{II})$ ions and PTMTC^{3-} radical units. This spin system can be considered as a new two-dimensional system composed of two different quantum spins that show antiferromagnetic interactions with a particular hexagonal topology for whose magnetic behaviour there is still no theoretical model. Nevertheless, the strength of the effective antiferromagnetic exchange coupling between $\text{Cu}(\text{II})$ ions and PTMTC^{3-} radical units has already been modelled and studied in a related discrete monomeric complex, formed by one $\text{Cu}(\text{II})$ ion and two PTM radicals functionalized with one carboxylate group, whose structure around the coordination sphere of $\text{Cu}(\text{II})$ is similar to MOROF-1. For this discrete radical complex a magnetic exchange coupling between the two radical units and the metal of $J/k_{\text{B}} = -22$ K was found (where J is the magnetic exchange coupling constant and k_{B} is the Boltzmann constant; see Supplementary Information)²⁸. However, to give more insight into the origin of the antiferromagnetic interactions within the two-dimensional honeycomb layer, we obtained an isostructural complex to MOROF-1, where the open-shell ligand PTMTC^{3-} has been replaced by its non-radical hydrocarbon counterpart (MOOF-1; see Methods), and studied its magnetic properties. Whereas the χT value of an as-synthesized sample of MOROF-1 decreases smoothly below 250 K, the χT plot of the

isostructural non-radical counterpart MOOF-1 shows quasi-ideal paramagnetic behaviour down to very low temperatures (see Supplementary Information). This result confirms the importance of using an open-shell ligand to enhance the strength of magnetic interactions within the metal–organic open framework, as the magnetic exchange interaction between Cu(II) ions through a superexchange mechanism within this diamagnetic ligand is negligible.

The low-temperature data suggest that MOROF-1 shows long-range magnetic ordering. Indeed, the huge increase of χT at low temperatures can be explained by an increase of the correlation length of antiferromagnetically coupled units of Cu²⁺ and PTMTC³⁻ as randomizing thermal effects are reduced, either through in-plane long-range antiferromagnetic coupling or through interplane magnetic interactions. The latter are probably originated by dipolar–dipolar magnetic interactions between the large magnetic moments developed on the neighbouring layers at these temperatures, as occurs for many low-dimensional molecular systems^{29–32}. Moreover, the value of χT shows a considerable dependence on the applied external magnetic field, as shown in Fig. 4b. Such a behaviour, saturation effects aside, is also characteristic of two-dimensional bimetallic complexes with oxalate bridges that show long-range magnetic ordering at low temperatures²⁹.

Magnetic properties of an evacuated amorphous sample of MOROF-1 were also measured. Remarkably, the temperature dependence of χT is similar to that of as-synthesized crystals of MOROF-1 (see Fig. 4a). This fact confirms that even though the volume of the sample can be reduced by up to 30%, the nature of the magnetic interactions—antiferromagnetic coupling—does not change. Two main points, however, deserve mention: first, from the distinct positions of the χT minima for as-synthesized and evacuated MOROF-1 samples (31 K and 11 K, respectively), it can be inferred that the effective strength of the interactions depends on the presence or absence of included solvent molecules. Such interactions decrease for the evacuated sample of MOROF-1, although the lack of its X-ray structure prevents us extracting any magneto-structural conclusion. Nevertheless, from a qualitative point of view, slight structural alterations around the coordination sphere of Cu(II) ions are expected to have a large influence on the magnetic exchange coupling²⁹. Second, the magnetic response of the filled MOROF-1 sample at low temperature, where the long-range magnetic ordering is attained, is much larger (up to one order of magnitude) than that of the evacuated MOROF-1 material (see Figs 3b and 4a). Moreover, the maximum of the χT curve is shifted to lower temperatures, 400 mK, which is why a d.c.-SQUID placed in a dilution cryostat was used.

Further information on the three-dimensional magnetic ordering is provided by the a.c. magnetic responses and field dependence of the magnetization measurements (see Supplementary Information). We collected a.c. susceptibility measurements for an as-synthesized sample of MOROF-1, in contact with ethanol, between 1.8 and 10 K in a 1-G a.c. field oscillating at 3–100 Hz. Under these conditions, both the in-phase and out-of-phase a.c. magnetic susceptibilities present a maximum that depends very slightly on the frequency of the oscillating field. We also measured the field dependence of the magnetization at 2 K of evacuated crystals of MOROF-1 and of as-synthesized crystals (see Supplementary Information). In the latter case, the magnetization increases very rapidly for low external magnetic fields, as expected for a bulk magnet, then increases much more slowly at higher fields up to a saturation value of $1.2\mu_B$, close to that expected for a $S = 1/2$ magnetic ground state. Interestingly, the field dependence of the magnetization at 2 K for as-synthesized MOROF-1 does not show any significant hysteresis, as occurs for molecular soft magnets^{29,31}. This result is in accordance with the low magnetic anisotropic nature of Cu(II) ions and PTM radical units. On the other hand, the field dependence of the magnetization at 2 K of evacuated crystals of MOROF-1 shows a smooth increase up to an external field of 4 T, at which the saturation value is still not reached. The reason for such different behaviour is that,

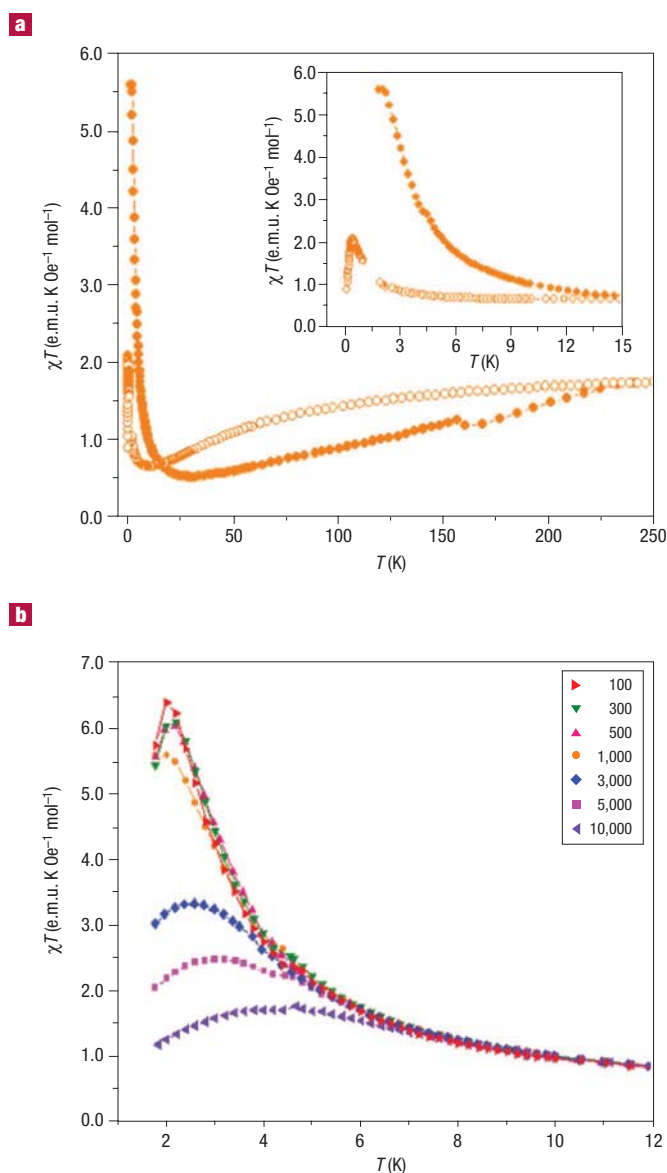


Figure 4 Magnetic properties. **a**, Value of χT as a function of the temperature for MOROF-1 (orange filled circle, MOROF-1; open circle, evacuated MOROF-1). The jump observed along this decay around 160 K, for the as-synthesized crystals in contact with ethanol, corresponds to the phase change of the solvent from liquid to glass. **b**, Value of χT as a function of temperature for filled MOROF-1 at different applied fields H (Oe).

whereas the as-synthesized sample of MOROF-1 shows long-range magnetic order below 2 K, the evacuated sample still behaves as a paramagnet in this temperature range.

Finally, the increased magnetic response of a filled sample compared with an evacuated sample of MOROF-1, together with the reversible solvent-induced structural changes in this sponge-like material, open the door to the possible development of magnetic sensors based on open-framework molecular magnets. The most striking point is that the structural evolution of the material during solvent inclusion can be completely monitored by the magnetic properties. Figure 3b shows the evolution of the χT curve with time, once an evacuated sample of MOROF-1 has been exposed to a solvent in either liquid or vapour phase (see also Supplementary Information for evolution of field dependence

of magnetization with time). A fast recovery up to 60% of the signal can be seen during the first minutes, after which the recovery of magnetic signal seems to be linear with the logarithm of time. Moreover, of more than 15 different solvents so far used, including several alcohols, the reversible behaviour has only been observed for ethanol and methanol, showing the selectivity of the sponge-like magnetic sensor.

METHODS

STRUCTURAL STUDIES

All the intensity data were collected on a Nonius KappaCCD diffractometer with a graphite monochromatic MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) radiation. Each crystal of MOROF-1 was measured at room temperature in a glass capillary, which was partially filled with mother liquors. The diffraction images showed considerable background scattering (diffuse scattering) caused by the disordered molecules of water and ethanol in the channels of the crystal lattice. A Cu(py) $_2$ (H $_2$ O)-unit, lying in a special position (mirror plane), was 1:1 disordered into two positions connecting to the oxygen atoms O5 or O6. The pyridine rings show overlapping positions and could only be refined as rigid groups (fixed coordinates) with fixed and estimated thermal parameters. Crystal data are as follows: C $_{78}$ H $_{44}$ Cl $_2$ Cu $_2$ N $_6$ O $_{15}$ ·6H $_2$ O·10C $_2$ H $_4$ O, relative molecular mass $M_r = 2,915.39$, monoclinic crystal system, space group C2/m, $a = 29.841(4) \text{ \AA}$, $b = 48.069(8) \text{ \AA}$, $c = 16.360(2) \text{ \AA}$, $\beta = 111.698(4)^\circ$, $V = 21,804.5(54) \text{ \AA}^3$, formula units per cell $Z = 4$, conventional discrepancy index $R_i = 0.0967$ and weighted $wR_2 = 0.2564$, calculated with $I > 2\sigma(I)$. The structure was refined with SHELXL93. Single-crystal XRD data are available as Supplementary Information. The coordinates are on deposit with the Cambridge Structural Database, deposit number CCDC194815.

A non-radical analogue complex of MOROF-1 was obtained using the non-radical counterpart of PTMTC—a polychlorinated triphenylmethane derivative substituted with three carboxylic groups, HPTMTC—as the organic ligand under similar experimental conditions. This procedure yielded an isostructural complex with MOROF-1, Cu $_2$ (HPTMTC) $_2$ (py) $_4$ (CH $_2$ CH $_2$ OH) $_2$ (H $_2$ O), named as MOOF-1 (space group C2/m, $a = 29.843(1) \text{ \AA}$, $b = 48.40(1) \text{ \AA}$, $c = 16.34(1) \text{ \AA}$, $\beta = 110.87(3)^\circ$, $V = 22,055(20) \text{ \AA}^3$). Comparison of XRPD spectra of MOROF-1 and MOOF-1 is available as Supplementary Information.

Analysis of nanopore sizes of the MOROF-1 crystal structure was done with a commercial software package (CERIUS). Hexagonal nanopores measure 3.4 and 3.2 between opposite sites, and an effective size of 2.8 and 3.1 nm is obtained when van der Waals radii are considered. Taking into account the Cl atoms located at the walls of the hexagonal channels, the medium effective size of the cavities is estimated to be 2.5 \times 2.3 nm. The distances between Cu(II) atoms of opposite sites of the pore are 3.1 and 2.8 nm. The closest contacts between opposite sites correspond to pyridine molecules with distances of 2.2 and 2.4 nm and effective size of 1.8 \times 2.0 nm. The solvent accessible volume was calculated using the A.M.C.T. PLATON (A. L. Spek, Utrecht University, 1998).

THERMAL STUDIES

The thermal stability of MOROF-1 was studied with TG-MS. The results showed that a sample of MOROF-1 that had been evacuated at room temperature only lost mass at 453 K, which corresponded to the formation of CO $_2$, and few side-reaction decomposition products. No peaks attributable to the presence of ethanol or of water were observed, indicating that all solvent molecules have already been lost at room temperature. This result was in agreement with elemental analysis.

MICROSCOPY

The study of 'shrinking and breathing' of MOROF-1 crystals was done using an optical polarized microscope with an incorporated colour CCD camera (Panasonic Industrial, model GP-KR222E). Videos of the structural transformation of crystals of MOROF-1 are available as Supplementary Information. The mean volume contraction of MOROF-1 crystals was calculated from the external dimensions of several crystals as observed with the optical microscope. Because only two dimensions could be directly observed, the volume contraction was calculated by fixing the unobserved direction and giving it a minimum value of 25%. Along with the large volume contraction, several cracks were produced in the crystal. These fractures originated from the large stress occurring during the structural rearrangement, which cannot be released because of the lack of flexibility of the organic radical ligand within the open-framework structure.

X-RAY POWDER DIFFRACTION

Guest-exchange studies with MOROF-1 were followed by X-ray powder diffraction experiments with a diffractometer (INEL CPS-120) of Debye-Scherrer geometry. For this purpose, evacuated crystals of MOROF-1 were placed in a capillary and exposed to vapours of different solvents.

MAGNETIC MEASUREMENTS

Magnetic measurements were done with a commercial SQUID magnetometer (MPMS2) in the temperature range 1.8 to 300 K. For temperatures down to millikelvins, a d.c.-SQUID placed in a dilution cryostat was used. The MPMS2 magnetometer has sensitivity down to 10 $^{-7}$ e.m.u., a precision of 1 Oe for the applied magnetic field, and relative error in temperatures of less than 5%. The evacuated MOROF-1 samples had a powdery appearance and were measured by placing the sample in a small hermetically sealed plastic bag. The filled MOROF-1 samples had to be kept in ethanol during measurements, so they were placed in a cylindrical Teflon container filled with ethanol, which was closed hermetically with a screw-on lid to prevent evaporation of the solvent due to the low pressure inside the sample chamber. The temperature and field dependence of the sample holder with ethanol were measured alone and data were subtracted from the results.

MOOF-1 complex shows a quasi-ideal paramagnetic behaviour down to 5 K with an effective magnetic moment of 2.8 μ_B per formula unit (where μ_B are Bohr magnetons) which corresponds to the value expected for a system with three non-interacting Cu(II) ions ($S = 1/2$) per formula unit.

Received 24 October 2002; accepted 16 January 2003; published 16 February 2003

References

- Cheetham, A. K., Férey, G. & Loiseau, T. Open-framework inorganic materials. *Angew. Chem. Int. Edn* **38**, 3269–3292 (1999).
- Yaghi, O. M., Li, H., Davis, C., Richardson, D. & Groy, T. L. Synthetic strategies, structure patterns, and emerging properties in the chemistry of modular porous solids. *Acc. Chem. Res.* **31**, 474–484 (1998).
- Zaworotko, M. Nanoporous structures by design. *Angew. Chem. Int. Edn* **39**, 3052–3054 (2000).
- Noro, S. L., Kitagawa, S., Kondo, M. & Seki, K. A new, methane adsorbent, porous coordination polymer [(CuSiF $_6$ (4,4'-bipyridine) $_2$)] $_n$. *Angew. Chem. Int. Edn* **12**, 2081–2084 (2000).
- Xu, X., Nieuwenhuysen, M. & James, S. L. A nanoporous metal-organic framework based on bulky phosphane ligands. *Angew. Chem. Int. Edn* **41**, 764–767 (2002).
- Bennett, M. V., Beauvais, L. G., Shores, M. P. & Long, J. R. Expanded prussian blue analogues incorporating [Re $_6$ Se $_6$ (CN) $_6$] $^{3-4-}$ clusters: adjusting porosity via charge balance. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8022–8032 (2001).
- Pschirer, N. G., Ciurtin, D. M., Smith, M. D., Bunz, U. H. F. & zur Loye, H.-C. Noninterpenetrating square-grid coordination polymers with dimensions of 25 \times 25 \AA^2 prepared by using N,N'-type ligands: the first chiral square grid coordination polymer. *Angew. Chem. Int. Edn* **41**, 583–586 (2002).
- Chen, B., Eddaoudi, M., Hyde, S. T., O'Keefe, M. & Yaghi, O. M. Interwoven metal-organic framework on a periodic minimal surface with extra-large pores. *Science* **291**, 1021–1023 (2001).
- Barthelet, K., Marrot, J., Riou, D. & Férey, G. A breathing hybrid organic-inorganic solid with very large pores and high magnetic characteristics. *Angew. Chem. Int. Edn* **41**, 281–284 (2002).
- Wynn, C. M., Albrecht, A. S., Landee, C. P., Turnbull, M. M. & Dodrill, B. Resonance in the nonlinear susceptibilities of Co $_2$ BTCA $_2$ (H $_2$ O) $_6$, a molecular-based magnet. *J. Solid State Chem.* **159**, 379–384 (2001).
- Forster, P. M. & Cheetham, A. K. Open-framework nickel succinate, [Ni $_2$ (C $_4$ H $_4$ O $_6$)(OH) $_2$ (H $_2$ O) $_2$] \cdot 2H $_2$ O: a new hybrid material with three dimensional Ni-O-Ni connectivity. *Angew. Chem. Int. Edn* **41**, 457–459 (2002).
- Cotton, F. A., Lin, C. & Murillo, C. A. Supramolecular arrays based on dimetal building units. *Acc. Chem. Res.* **34**, 759–771 (2001).
- Price, D. J., Tripp, S., Powell, A. K. & Wood, P. T. Hydrothermal synthesis, X-ray structure and complex magnetic behaviour of Ba $_2$ (C $_2$ O $_4$) $_2$ Cl $_2$ {[Fe(C $_2$ O $_4$)(OH)] $_2$ }. *Chem. Eur. J.* **7**, 200–208 (2001).
- Chui, S. S.-Y., Lo, S. M.-F., Charmant, J. P. H., Orpen, A. G. & Williams, I. D. A chemically functionalizable nanoporous material [Cu $_2$ (ZMA) $_2$ (H $_2$ O) $_2$] $_n$. *Science* **283**, 1148–1150 (1999).
- Moulton, B., Lu, J., Hajndl, R., Hariharan, S. & Zaworotko, M. J. Crystal Engineering of a nanoscale Kagomé lattice. *Angew. Chem. Int. Edn* **41**, 2821–2824 (2002).
- Kim, J. et al. Assembly of metal-organic frameworks from large organic and inorganic secondary building units: new examples and simplifying principles for complex structures. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8329–8347 (2001).
- Eddaoudi, M. et al. Systematic design of pore size and functionality in isorectical MOFs and their application in methane storage. *Science* **295**, 469–472 (2002).
- Beauvais, L. G. & Long, J. R. Co $_3$ [Co(CN) $_3$] $_2$: A microporous magnet with ordering temperature of 38 K. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12096–12097 (2002).
- Laget, V., Hornick, C., Rabu, P., Drillon, M. & Ziesler, R. Molecular magnets hybrid organic-inorganic layered compounds with very long-range ferromagnetism. *Coordin. Chem. Rev.* **178**, 1533–1553 (1998).
- Ballester, M. Inert free radicals: a unique trivalent carbon species. *Acc. Chem. Res.* **12**, 380 (1985).
- Pech, R. & Pickardt, J. Catena-triaqua- μ -[1,3,5-benzenetricarboxylato(2-)]-copper(II). *Acta Cryst. C* **44**, 992–994 (1988).
- Abourahma, H., Moulton, B., Kravtsov, V. & Zaworotko, M. J. Supramolecular isomerism in coordination compounds: nanoscale molecular hexagons and chains. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 9990–9991 (2002).
- Min, K. S. & Suh, M. P. Self-assembly and selective guest binding of three-dimensional open-framework solids form a macrocyclic complex as a trifunctional metal building block. *Chem. Eur. J.* **7**, 303–313 (2001).
- Lu, J. Y. & Babb, A. M. An extremely stable open-framework metal-organic polymer with expandable structure and selective adsorption capability. *Chem. Commun.* 1340–1341 (2002).
- Kitagawa, S. et al. Novel flexible frameworks of porous (II) coordination polymers that show selective guest adsorption based on the switching of hydrogen-bond pairs of amide groups. *Chem. Eur. J.* **8**, 3587–3600 (2002).
- Biradha, K. & Fujita, M. A springlike 3D-coordination network that shrinks or swells in a crystal-to-crystal manner upon guest removal or re-adsorption. *Angew. Chem. Int. Edn* **41**, 3392–3395 (2002).
- Li, H., Davis, C. E., Groy, T. L., Kelley, D. G. & Yaghi, O. M. Coordinatively unsaturated metal centers in the extended porous framework of Zn $_2$ (BDC) $_2$ ·6H $_2$ O (BDC = 1,4-benzene dicarboxylate). *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 2186–2187 (1998).
- Maspoch, D., Ruiz-Molina, D., Wurst, K., Rovira, C. & Veciana, J. A very bulky carboxylic perchlorotriphenylmethyl radical as a novel ligand for transition metal complexes. A new spin frustrated metal system. *Chem. Commun.* 2958–2959 (2002).
- Larionova, J., Mombelli, B., Sanchiz, J. & Kahn, O. Magnetic properties of the two-dimensional bimetallic compounds (NBu $_4$)[M II Ru III (ox)] $_2$ (NBu $_4$ = Tetra-*n*-butylammonium; M = Mn, Fe, Cu; ox = oxalate). *Inorg. Chem.* **37**, 679–684 (1998).
- Kahn, O. in *Molecular Magnetism* (ed. Kahn, O.) 251–332 (VCH, New York, 1993).
- Caneschi, A., Gatteschi, D., Lalioti, N., Sangregorio, C. & Sessoli, R. Supramolecular interactions and magnetism of metal-radical chains. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3907–3912 (2000).
- Ivamura, H. & Inoue, K. in *Magnetism: Molecules to Materials* Vol. III (eds Miller, J. S. & Drillon, M.) 61–108 (Wiley-VCH, Weinheim, 2001).

Acknowledgements

This work was supported by the Programa Nacional de Materiales de la Dirección General de Investigación (Spain), under project MAGMOL. D.M. is grateful to the Generalitat de Catalunya for a predoctoral grant. We thank P. Gerbier of the Université Montpellier for TG-MS experiments and X. Alcobé of the Universitat de Barcelona for X-ray powder diffraction measurements. Correspondence and requests for materials should be addressed to C.R. or J.V. Supplementary Information is available on the *Nature Materials* website (<http://www.nature.com/naturematerials>).

Competing financial interests

The authors declare that they have no competing financial interests.

II.B.2.3 Nous fenòmens de relaxació lenta en magnetisme: el complex MOROF-3

La combinació del radical PTMTC amb ions de Co(II) anàlogament al cas anterior, ens permet obtenir una estructura altament porosa basada en una coordinació entre els radicals PTMTC i els ions de Co(II) de geometria també hexagonal però conformant un sistema tridimensional molt més complex i original que el MOROF-1, i amb unes propietats magnètiques totalment novadores caracteritzades per fenòmens de relaxació lenta amb una dependència inusual tant amb el camp magnètic aplicat com amb la freqüència. Tant la síntesi com dades més detallades de la seva estructura i altres caracteritzacions es poden consultar en l'article annex.

II.B.2.3.1 Descripció de l'estructura del MOROF-3

L'estructura del complex MOROF-3 és la primera de la qual tenim constància formada per una xarxa de coordinació helicoidal (6,3)³² amb canals no interpenetrats³⁶ que actua com un ferromagnet molecular.³⁷ Es tracta d'una estructura tridimensional formada per set ions de Co(II) octaèdrics en posicions cristal·logràfiques diferents, tot i que els entorns de coordinació són pràcticament iguals. Dos d'aquests ions es troben coordinats de forma bidentada amb dos grups carboxílics de dos radicals PTMTC diferents, mentre que la resta es coordinen de forma monodentada. La resta de posicions dels centres metàl·lics els ocupen molècules de piridina, aigua i etanol, en funció de cada cas.

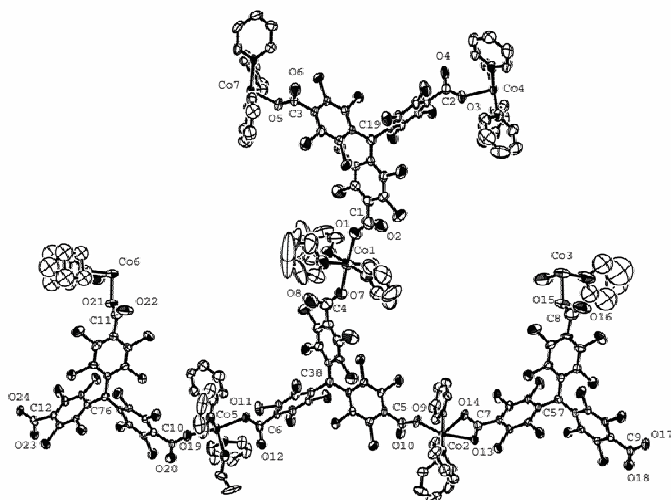
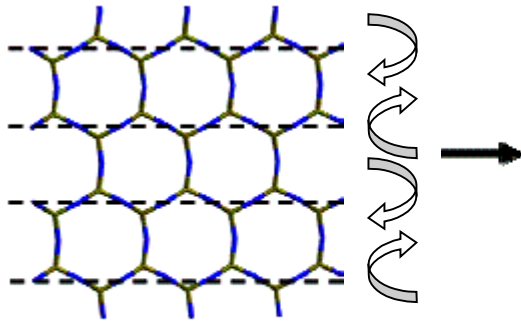


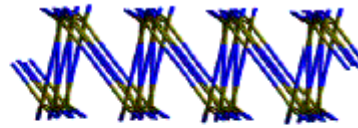
Figura II.B.20 Representació ORTEP de la unitat asimètrica del MOROF-3 formada per 7 ions de Co(II) amb posicions cristal·logràfiques diferents.

Xarxa bidimensional d'hexàgons (6,3)



Xarxa helicoidal (6,3) pseudo-hexagonal

Vista lateral



Vista superior

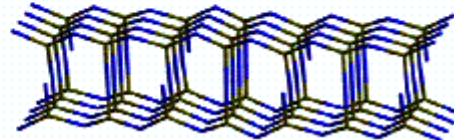


Figura II.B.21 Representació esquemàtica de les xarxes hexagonal (6,3) i helicoidal (6,3). La torsió en l'angle de 180° entre els ions de Co(II) (blaus) i els radicals PTMTC (verds) de la xarxa hexagonal a angles entre 130° i 141° , permet la formació de plects en configuració de zig-zag d'aquests plans (tal com mostra la visió lateral de les parets del MOROF-3) que configuren l'estructura de xarxa (6,3) helicoidal de pseudo-hexagons (visió superior de les parets del MOROF-3) característica del MOROF3.

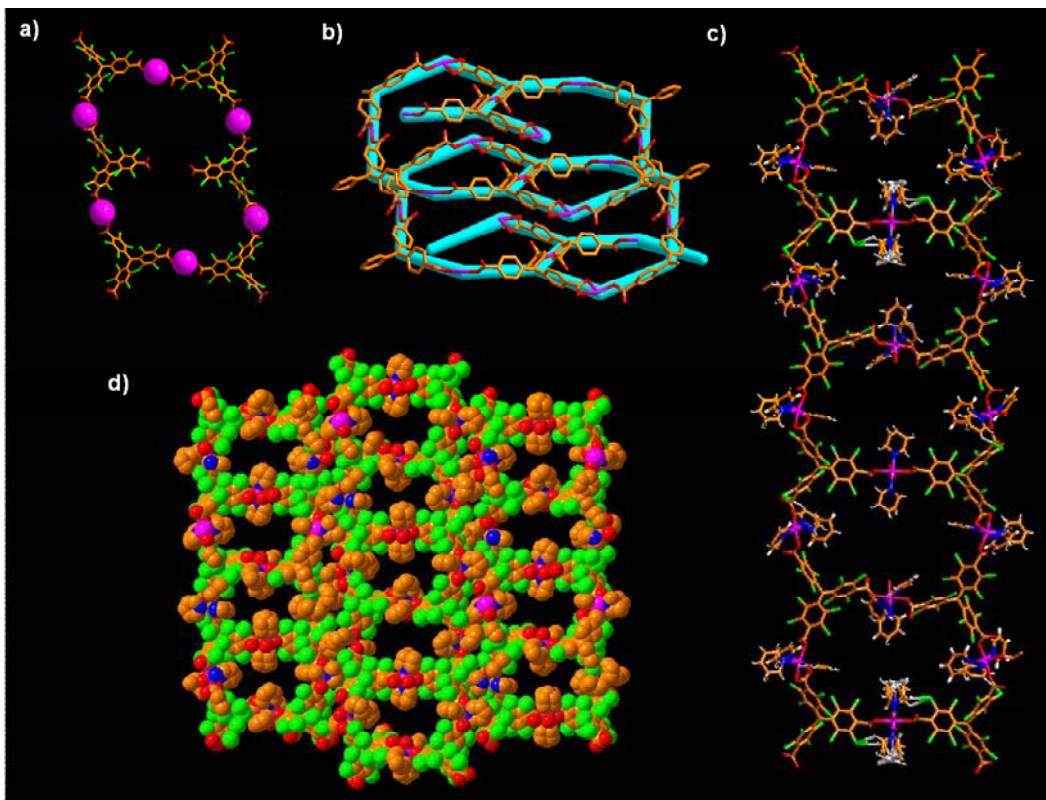


Figura II.B.22 Estructura cristal·lina del MOROF-3 a) Hexàgon amb dos vèrtex plegats en forma de zig-zag, format per la coordinació de sis PTMTC en els vèrtex i sis ions de Co(II) en el mig dels costats. Aquest plegament forma dos pseudo-hexàgons de quatre ions de Co(II) cadascun que constitueixen un pas de volta d'helicitat oposada de dues hèlices contigües que generen la xarxa. b) Hèlices contigües de quiralitat oposada la unió de les quals forma la xarxa (6,3) helicoidal no interpenetrada no quiral. c) Xarxa vista des de la direcció [100] de creixement de les hèlices (coincideix amb la vista superior de la imatge anterior). En aquí es pot observar clarament la configuració pseudo-hexagonal de les hèlices formada per quatre ions de Co(II) d) Empaquetament tridimensional de les parets formades per les xarxes d'hèlices. Podem comprovar la formació de canals monodimensionals en l'eix de les hèlices.

La conformació tridimensional de l'estructura resulta altament complexa, però es pot intentar visualitzar a partir d'una estructura més senzilla: al examinar les connexions entre els radicals PTMTC i els ions de Co(II), observem que configuren una xarxa bidimensional formada per una sèrie d'hexàgons en forma de bresca de rusc d'abelles anàloga a l'estructura del MOROF-1. En el vèrtex de cada hexàgon trobem un radical PTMTC mentre que en el mig de cada un dels costats de l'hexàgon, trobem un ió metàl·lic de Co octaèdric que uneix dos grups carboxílics dels dos radials PTMTC situats en els vèrtex continus i del qual pengen les molècules de dissolvent. Efectuant un plec en quatre dels sis costats dels hexàgons, utilitzant els ions de Co(II) com a nodes, podem plegar la xarxa bidimensional en forma de zig-zag tal com s'indica en la figura XX i generar així l'estructura helicoïdal (6,3)³² en la qual es presenta aquest complex. Els angles entre els quatre Co(II) que actuen com a nodes i els carbonis metàl·lics centrals dels grups carboxílics als que es troben units estan en el rang de 130° a 141°, enlloc dels 180° necessaris per formar la xarxa bidimensional d'hexàgons plana que trobem en el MOROF-1.

Aquesta configuració helicoïdal també es veu afavorida per la torsió present entre els tres anells aromàtics policlorats dels radicals PTMTC degut al gran volum dels àtoms que els formen.³⁸ Així, en el fons, podem parlar d'aquesta estructura com una xarxa d'hèlices pseudo-hexagonals no quiral que creix en la direcció [100], en les que cada pas de volta conté quatre ions de Co(II). Aquestes hèlices no interpenetrades, conformen un complex de nanocanals monodimensionals de 17.5 Å x 6.8 Å, mesurats tenint en compte els radis de van der Waals, que donen al material un volum buit de 38.1% del volum de la cel·la.³³

L'empaquetament tridimensional en la direcció [011] en la qual aquestes parets constituïdes com una col·lecció d'hèlices pseudo-hexagonals són finites, es dona mitjançant interaccions no covalents tipus contactes Cl...Cl i interaccions $\pi - \pi$.

II.B.2.3.2 Caracterització magnètica del complex MOROF-3

A partir de la descripció de l'estructura de l'apartat anterior, veiem que en un principi podem descriure el complex MOROF-3 magnèticament en termes similars al complex MOROF-1, ja que l'estudi de les coordinacions entre ions i PTMTC ens dibuixa el mateix sistema bidimensional format per hexàgons en forma de rusc d'abelles, amb radicals PTMTC en els vèrtex i ions metàl·lics, en aquest cas de Co(II) en el mig dels costats. És més, a partir de la caracterització magnètica que presentarem a continuació, també s'insinua la ordenació magnètica del complex tot i que a molt baixes temperatures. En aquest cas però, la relació estequiomètrica entre les espècies magnètiques de Co(II) i els radicals de PTMTC és de 6:4.

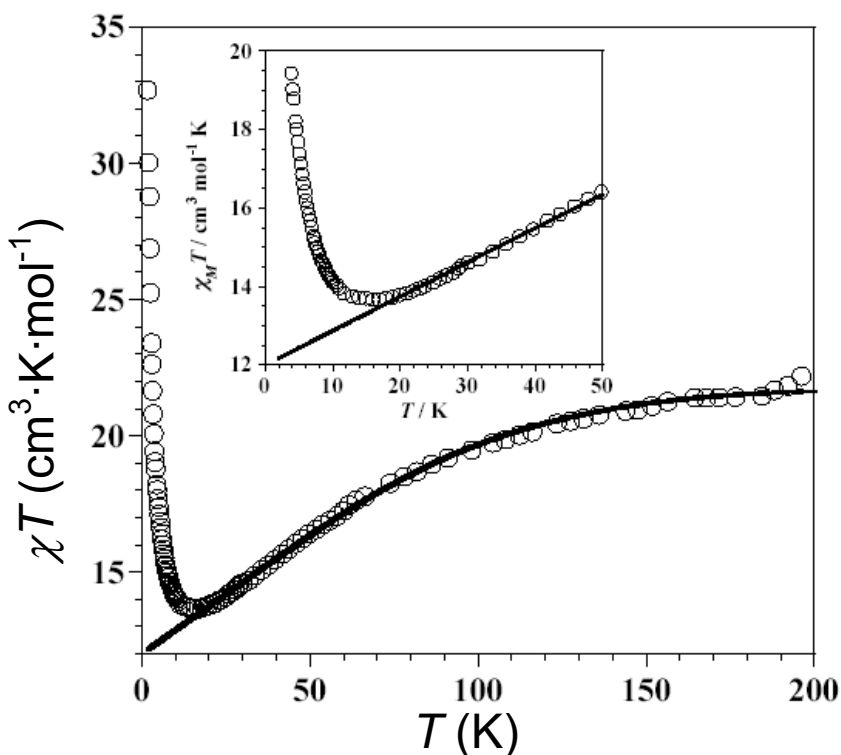


Figura II.B.23 Gràfic del moment magnètic efectiu quadrat del complex MOROF-3, mesurats amb un camp de $H = 1000$ Oe (cercles buits). La línia contínua mostra l'ajust de l'equació II.13 obtinguda amb els paràmetres de la taula II.B.5.

La variació tèrmica de la susceptibilitat magnètica d'una mostra cristal·lina acabada de sintetitzar del complex MOROF-3 s'ha mesurat en un magnetòmetre SQUID seguint el procediment habitual en el rang de temperatures que va des de 1.8 K fins a 300 K. En termes del moment magnètic efectiu calculat com el producte de la susceptibilitat per la temperatura $\chi_M T$, trobem que el valor que pren a temperatura ambient de $22 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ difereix notablement del valor de $12.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ corresponent a la contribució paramagnètica de sis ions de Co(II) amb $S = 3/2$ i quatre radicals PTMTC amb $S = 1/2$ prenent com a factor isotròpic $g = 2$. Aquest fet ja ens indica que els ions de Co(II) tenen el moment angular no bloquejat i per tant el magnetisme es veurà afectat inevitablement per contribucions degut a la interacció espín-òrbita que aquests causen. Així, podem explicar el decreixement del moment magnètic efectiu al decreixer la temperatura fins arribar a un mínim de $13.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ al voltant dels 16 K en termes de la despoblació dels doblets de Kramer de més alta energia dels ions de Co(II). De fet, l'estat fonamental 4T_1 d'aquests ions metàl·lics es desdobla degut a la interacció espín-òrbita en un sextet, un quartet i un doblet de Kramer.³⁹ Així, podem escriure el Hamiltonià que descriu la interacció espín-òrbita com:

$$\mathbf{H}_{so} = -Ak\lambda\mathbf{LS} \quad (\text{II.10})$$

on k és el factor de reducció d'òrbita i λ és el factor d'acoblament espín-òrbita, mentre que el terme A és una constant que varia entre 1 en el límit de camps cristal·lins forts i $3/2$ en el cas de camps cristal·lins febles, i que està relacionada amb l'isomorfisme T-P que distingeix entre la base de les funcions d'ona utilitzades per calcular els elements de la matriu. Per altra banda, tenim que els sis ions de Co(II), tot i haver-hi set posicions cristal·logràfiques diferents tenen un entorn de coordinació molt similar, amb dos PTMTCs diferents coordinats en les seves posicions axials. Així podem considerar que tots sis pateixen una distorsió axial que divideix el triplet de l'estat fonamental orbital 4T_1 en un singlet 4A_2 i un doblet 4E , els nivells dels quals estan separats per D . El hamiltonià que descriu aquesta distorsió és:

$$\mathbf{H}_{ax} = D \left[\mathbf{L}_z^2 - \frac{1}{3} L(L+1) \right] \quad (\text{II.11})$$

Combinant l'efecte de la interacció espín-òrbita, el desdoblament per distorsió axial i a més a més el corresponent efecte Zeeman per la interacció dels moments magnètics amb el camp aplicat, obtenim el següent hamiltonià pels ions de Co:

$$\mathbf{H}_{Co} = \mathbf{H}_{SO} + \mathbf{H}_{ax} + \mathbf{H}_{Ze} = -Ak\lambda\mathbf{LS} + D\left[\mathbf{L}_Z^2 - \frac{1}{3}L(L+1)\right] + \mu_B(-Ak\mathbf{L} + g_e\mathbf{S})H \quad (\text{II.12})$$

La diagonalització d'aquest hamiltonià ens permet obtenir una expressió analítica per la susceptibilitat magnètica dels ions de Co(II) considerant que no interactuen amb els radials de PTMTC. D'aquí, podem obtenir la susceptibilitat magnètica total com:

$$\chi_{MOROF-3} = 4\chi_R + 6\chi_{Co} \quad (\text{II.13})$$

on χ_R descriu la susceptibilitat magnètica dels radicals PTMTC amb $S = 1/2$ i factor $g_R = 2$ que vé donada per:

$$\chi_R = \frac{N\mu_B^2 g_R^2}{4k_B T} \quad (\text{II.14})$$

L'ajust a les dades experimentals en el rang de 30 K a 300 K de l'expressió obtinguda ens dóna els valors per cada paràmetre que es mostren en la taula II.B.5.

A	k	λ (cm ⁻¹)	D (cm ⁻¹)
1.47(1)	0.96(2)	-110(5)	< 100

Taula II.B.5. Valors obtinguts pels paràmetres que descriuen el hamiltonià dels ions de Co a partir dels ajustos a les dades experimentals entre 30 i 300 K.

Cal destacar que els valors obtinguts per tots els paràmetres s'ajusten adequadament als valors que es poden trobar en la literatura per ions octaèdrics de Co(II) d'alt espín.⁴⁰ El paràmetre D no s'ha pogut precisar amb detall i tant el signe com la magnitud són ambigus, probablement degut a una distorsió axial molt lleu, de manera que l'ajust mostrat en la figura correspon a un valor de $D = 0$ cm⁻¹.

L'ajust adequat a les dades experimentals del hamiltonià que acabem de descriure, en el qual no es contempla cap mena d'interacció entre els radicals PTMTC i els ions de Co(II), ens indica que a diferència del cas anterior pel MOROF-1, on el mínim en el moment magnètic efectiu s'atribueix a la presència d'interaccions antiferromagnètiques, l'origen del mínim en el χ_{MT} pel MOROF-3 es deu únicament a la interacció espín-òrbita dels ions de Co(II).

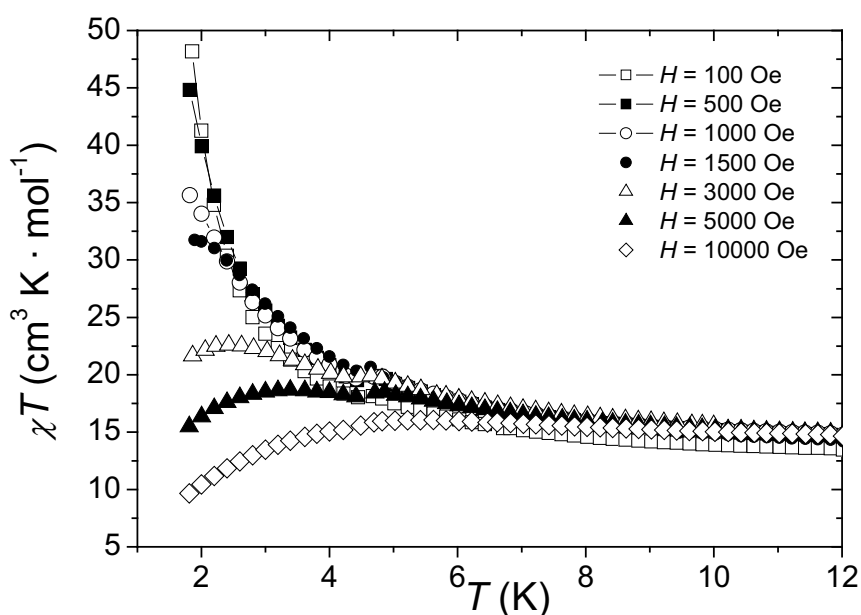


Figura II.B.24 Gràfics del moment magnètic efectiu quadrat del complex MOROF-1 en dissolvent, mesurats amb varis camps.

Estudiant el comportament magnètic del MOROF-3 a més baixes temperatures per sota del mínim del $\chi_M T$, trobem que el moment magnètic efectiu experimenta un creixement molt acusat fins assolir un màxim de $32.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a la temperatura mínima de mesura de 1.8 K, mesurada amb un camp aplicat de $H = 1000 \text{ Oe}$. Així mateix, en aquesta zona, la susceptibilitat també mostra efectes de saturació a l'esdevenir dependent del camp magnètic aplicat per la mesura. Aquest increment del moment magnètic efectiu si que es pot explicar per la presència d'interaccions entre els ions de Co (II) i els radicals de PTMTC de naturalesa ferromagnètica, que augmenten la seva longitud de correlació conforme va disminuint el desordre per efectes tèrmics.

La presència d'aquestes interaccions es confirma amb el fort increment de la magnetització amb el camp magnètic aplicat tal com es pot apreciar en les corbes de la dependència de la magnetització amb el camp magnètic a baixes temperatures, tot i que per 5 T encara no s'arribi a la saturació i s'obtingui un valor de $12.2 \mu_B$. A aquestes temperatures, de forma similar al cas dels monòmers de Co i PTMMC, considerem que només el doblet de Kramer de més baixa energia es troba poblat tèrmicament i per tant els ions de Co(II) tenen un espín efectiu de $S = 1/2$. Tenint en compte aquest fet i el fet que la constant g pels ions pren el valor $g_{Co} = (10+2Ak)/3$, es pot calcular la contribució

al moment magnètic efectiu per cada ió de Co(II) que pren un valor al voltant dels $2.1 \mu_B$. Així, el moment magnètic efectiu de saturació considerant el cas en que tots els ions interactuen ferromagnèticament seria de $16 \mu_B$, mentre que si considerem que totes les interaccions són antiferromagnètiques, el valor de saturació es redueix a la meitat, i seria de $8 \mu_B$. El valor experimental endemig que obtenim ens suggereix la possibilitat tant que hi hagi algun efecte del que en anglès s'anomena “*spin canting*” degut a la falta d'alineació total dels espins, com que alguna de les interaccions entre els ions de Co(II) i els radicals PTMTC no sigui de naturalesa ferromagnètica sinó antiferromagnètica. Aquesta última opció es podria fonamentar en la diferència entre els angles amb que es troben units els ions de Co (II) amb els grups carboxílics dels radicals PTMTC en cada hexàgon, que podria originar aquesta diversitat d'interaccions en entorns en principi similars tal i com es pot trobar en la bibliografia. De totes maneres, tal com en el cas del MOROF-1, des del punt de vista teòric es difícil intentar calcular els valors dels paràmetres de les diferents interaccions J entre cada un dels ions de Co(II) i els radicals PTMTC, així que a la llum d'aquestes mesures no podem discernir exactament la naturalesa exacta que origina aquests resultats.

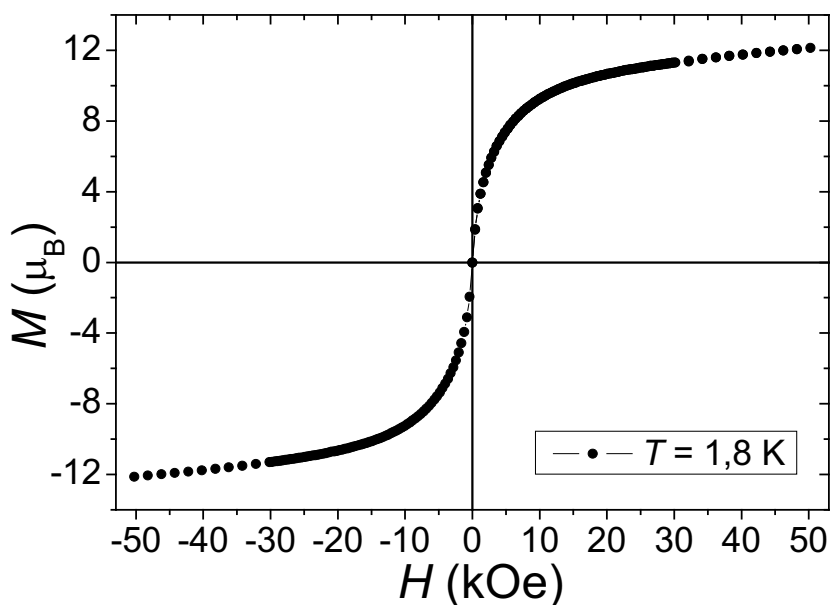


Figura II.B.25 Dependència de la magnetització amb el camp magnètic aplicat per la mostra MOROF-3 en dissolvent, mesurada a una temperatura de 1.8 K.

L'absència d'histèresis en els cicles de la magnetització per temperatures fins a 1.8 K, verifica la falta d'ordenament magnètic total, almenys en aquestes temperatures. Per altra banda, mesures de la susceptibilitat ac en aquest rang de baixes temperatures amb un camp magnètic aplicat dc mostra un pic en la component fora de fase de la susceptibilitat dc dependent de la freqüència, que podria confirmar la presència d'ordenament ferromagnètic a temperatures més baixes.

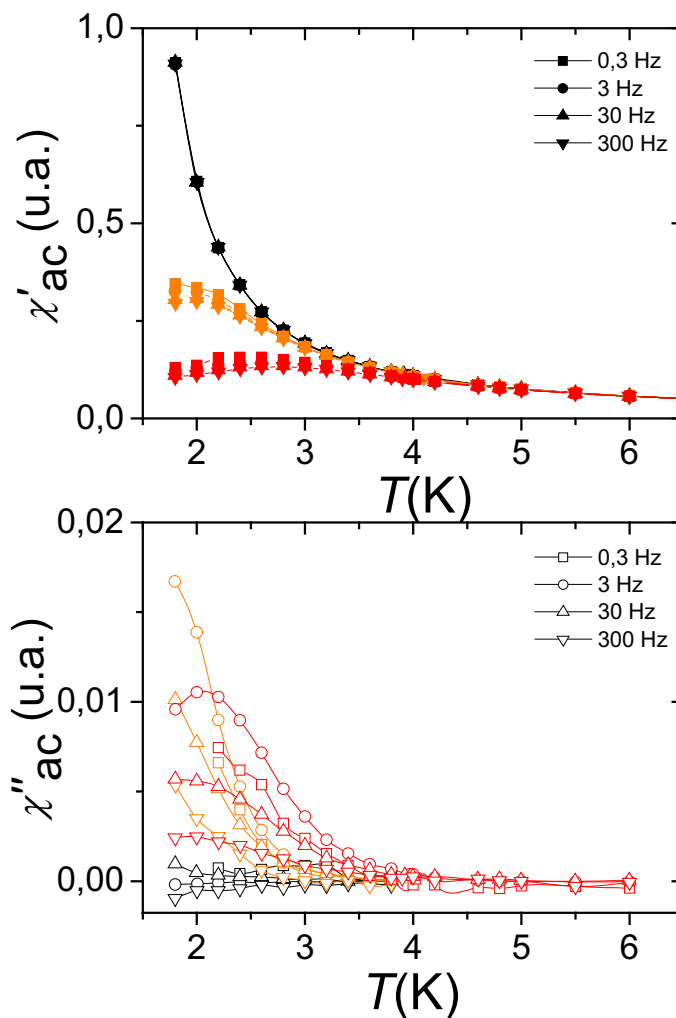


Figura II.B.25 Susceptibilitat ac per una mostra de MOROF-3 a baixes temperatures per quatre freqüències diferents entre 0.3 Hz i 300 Hz, mesurades amb un camp dc aplicat de $H_{DC} = 0$ Oe (negre), 500 Oe i 1500 Oe.

Però aprofundint en l'estudi de la resposta dinàmica de la magnetització amb mesures de la susceptibilitat ac amb camps magnètics aplicats dc, descobrim un fenomen de relaxació lenta de la magnetització amb unes dependències poc usuals tant amb la temperatura i la freqüència d'oscil·lació del camp magnètic aplicat per fer la mesura⁴¹ com amb el camp dc,⁴² que fa d'aquest complex un sistema encara més original i atractiu.

En les mesures de la dependència tèrmica de la susceptibilitat ac sense camp magnètic dc aplicat, observem l'absència total de pics tant en la component de la susceptibilitat fora de fase com en la component en fase. En canvi, en la susceptibilitat ac mesurada en presència d'un camp magnètic dc apareixen una sèrie de pics amplis en la component en fase de la susceptibilitat, χ_M' , amb una dependència amb la freqüència molt semblant a la del comportament de bloqueig del superparamagnetisme, o la de transició de vidres d'espín. Si intentem avaluar la variació relativa de la temperatura a la qual es presenta el màxim en funció de la freqüència mitjançant el paràmetre K :⁴³

$$K = \Delta T_f / [T_f \Delta \ln(f)] \quad (\text{II.15})$$

amb T_f calculada a partir de la derivada de la susceptibilitat χ_M' , com la temperatura per la qual $d\chi_M'K/dT = 0$, i f és la freqüència d'oscil·lació del camp, obtenim un valor de $K \sim 10^{-2}$. Aquest valor resulta més proper als valors típics trobats per vidres d'espín, ja que els valors calculats per superparamagnets acostumen a ser de l'ordre de 10^{-1} .⁴³ Cal destacar que aquests pics de la component en fase de la susceptibilitat ac χ_M' , presenten també efectes de saturació per camps magnètics aplicats creixents i desplaçament de la posició del màxim cap a temperatures més altes per camps majors.

Els màxims observats en la mesura de la component en fase de la susceptibilitat van acompanyats per senyals en la component fora de fase creixents per temperatures decreixents, però que no mostren un pic ni un màxim ben definit. Així, tot i que aquest comportament dependent de la freqüència indiqui l'existència de processos de relaxació lenta del sistema, resulta convenient estudiar en detall la seva naturalesa i característiques ja que difereix clarament del comportament magnètic habitual en processos de relaxació del magnetisme.⁴⁴

Per fer-ho, mesurem la susceptibilitat magnètica ac en funció de la freqüència, a diferents temperatures i per diferents camps magnètics aplicats. Sorprenentment, el sistema mostra una ressonància per una freqüència de 1.5Hz, i la forma de la senyal de la component fora de fase de la susceptibilitat $\chi_M''(\omega)$ és asimètrica respecte el seu màxim. A més a més, la freqüència d'aquest màxim de la component fora de fase de la susceptibilitat $\chi_M''(\omega)$, tot i ser independent del camp dc aplicat, es desplaça cap a freqüències més baixes per temperatures creixents.

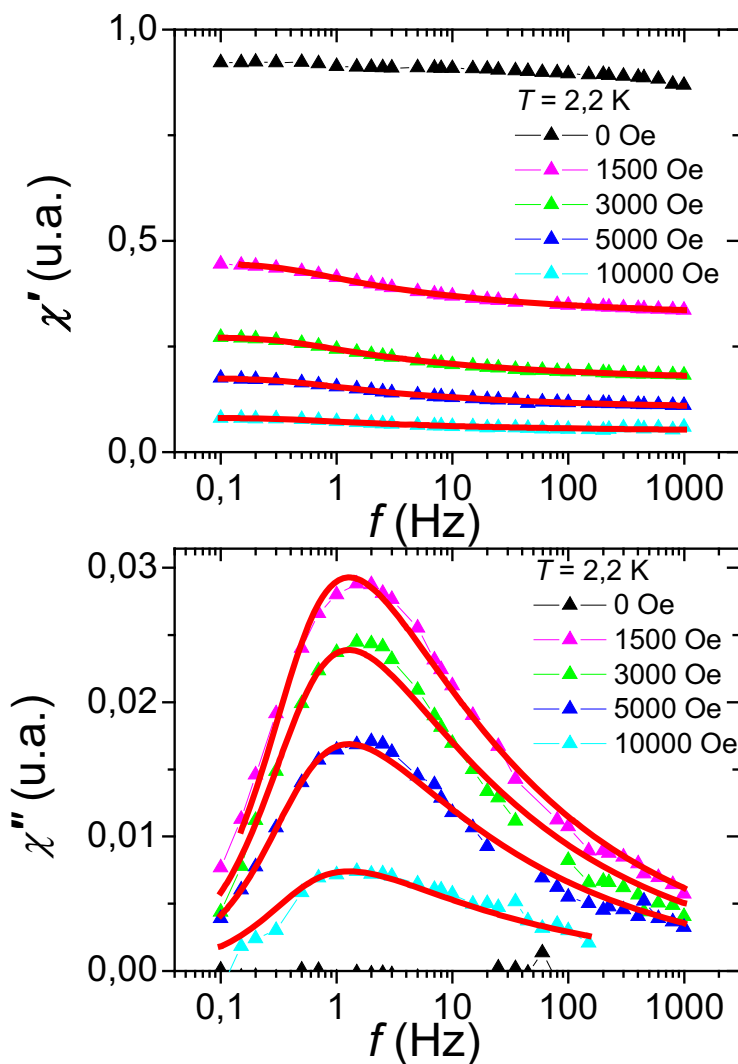


Figura II.B.26 Mesura de la susceptibilitat ac en funció de la freqüència a una temperatura de 2.2 K per cinc camps dc aplicats, de $H_{DC} = 0$ Oe, 1500 Oe, 3000 Oe, 5000 Oe i 1 kOe. Les línies contínues vermelles mostren els ajustos de les funcions II.17 i II.18 amb els paràmetres $\tau = 0.4$ i $n = 0.72$ compartits per totes les corbes del gràfic, fent l'ajust de forma simultània.

Típicament l'anàlisi de dades de processos de relaxació que presenten una distribució ampla de temps de relaxació es fa mitjançant l'expressió fenomenològica del model experimental de Cole-Cole, que comparat amb l'expressió de Debye que considera un únic temps de relaxació, introdueix una funció de distribució per aquests temps de relaxació al voltant d'un màxim.⁴⁵ Aquest model, estudiant el gràfic d'Argand corresponent en que es dibuixa la component fora de fase de la susceptibilitat en funció de la component en fase, es caracteritza per dibuixar un semicercle amb un cert angle de rotació respecte l'eix de les abscisses. En el nostre cas, al fer el gràfic d'Argand de les dades, observem una pendent constant en el límit de altes freqüències enlloc d'un segment de semicercle, de manera que les característiques d'aquesta senyal ens porten a

considerar la utilització del model de Davidson-Cole per tal d'analitzar les dades.⁴⁵ Segons aquest model, podem escriure de funció complexa de la susceptibilitat ac com:

$$\chi^* = \chi_s + \frac{\chi_0 - \chi_s}{(1 + i\omega\tau_c)^{1-n}} \quad (\text{II.16})$$

on χ_0 i χ_s representen la susceptibilitat adiabàtica ($\omega \rightarrow \infty$) i la susceptibilitat isotèrmica ($\omega \rightarrow 0$) respectivament, i τ_c és el temps de relaxació de tall pel qual es caracteritza la distribució de temps de relaxació que considera aquest model. El factor n mesura l'amplada de la distribució prenent valors entre 0 i 1, amb $n = 0$ quan hi ha un sol temps de relaxació obtenint així l'equació de Debye, i $n = 1$ en el límit d'una distribució infinita. Si descomponem aquesta equació en la part real i imaginària, obtenim les següents expressions per les components en fase i fora de fase de la susceptibilitat:

$$\chi_M' = \chi_s + (\chi_0 - \chi_s) \frac{\cos((1-n) \cdot \arctan(\omega\tau_c))}{(1 + \omega^2 \tau_c^2)^{1/2(1-n)}} \quad (\text{II.17})$$

$$\chi_M'' = (\chi_0 - \chi_s) \frac{\sin((1-n) \cdot \arctan(\omega\tau_c))}{(1 + \omega^2 \tau_c^2)^{1/2(1-n)}} \quad (\text{II.18})$$

Les mesures experimentals ens mostren que les posicions dels pics de les components fora de fase semblen independents del camp magnètic dc aplicat, i l'únic que sembla variar amb el camp aplicat és la magnitud de la senyal, que depèn únicament de la diferència entre la susceptibilitat adiabàtica i la isotèrmica. Així, per tal d'obtenir els valors de $\tau_c(T)$ i $n(T)$, optem per ajustar totes les corbes mesurades per una mateixa temperatura i camps dc aplicats entre 1.5 kOe i 10 kOe de forma simultània, amb els paràmetres en qüestió compartits. Repetint aquest procediment per totes les temperatures mesurades entre 2 K i 5 K, obtenim la dependència tèrmica de $\tau_c(T)$ que es mostra en la figura II.B.29 i constatem que el paràmetre $n \neq n(T)$ és independent de la temperatura i pren el valor $n = 0.72$. Sorprenentment, observem que el temps de relaxació de tall τ_c agafa valors molt alts de l'ordre de dècimes de segon que resulten físicament complicats d'entendre, alhora que presenta un creixement exponencial amb la temperatura. Ajustant aquest comportament a una llei d'Arrhenius del tipus $\tau = \tau_0 \exp(U / k_B T)$, obtenim que la barrera segueix una dependència tèrmica del tipus $U \sim T^2$, l'origen físic de la qual ens resulta desconegut fins aquest moment.

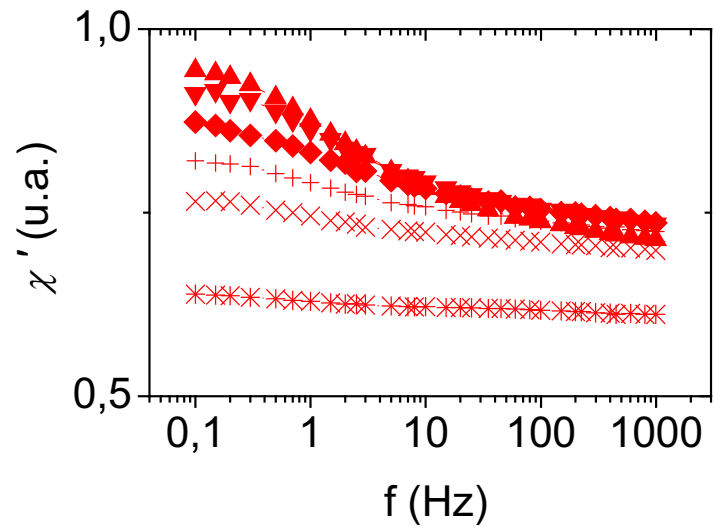


Figura II.B.27 Mesura de la susceptibilitat ac en funció de la freqüència a sis temperatures diferents entre 2.2 K i 3.5 K, amb un camp dc aplicat de $H_{DC} = 1500$ Oe.

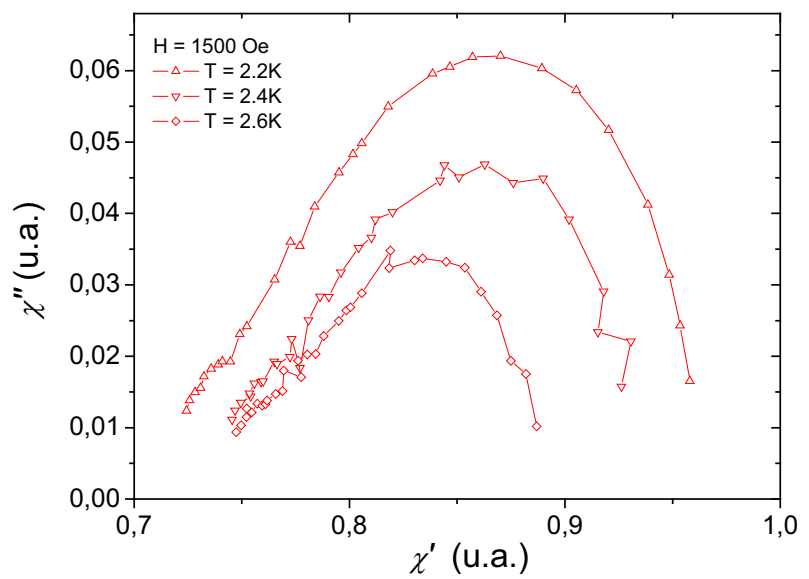
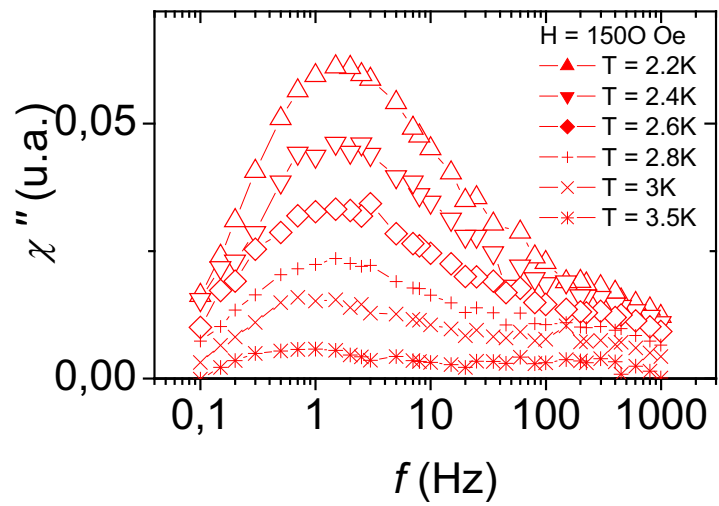


Figura II.B.28 Gràfica d'Argand del MOROF3 per $H_{DC} = 1500$ Oe a tres temperatures diferents.

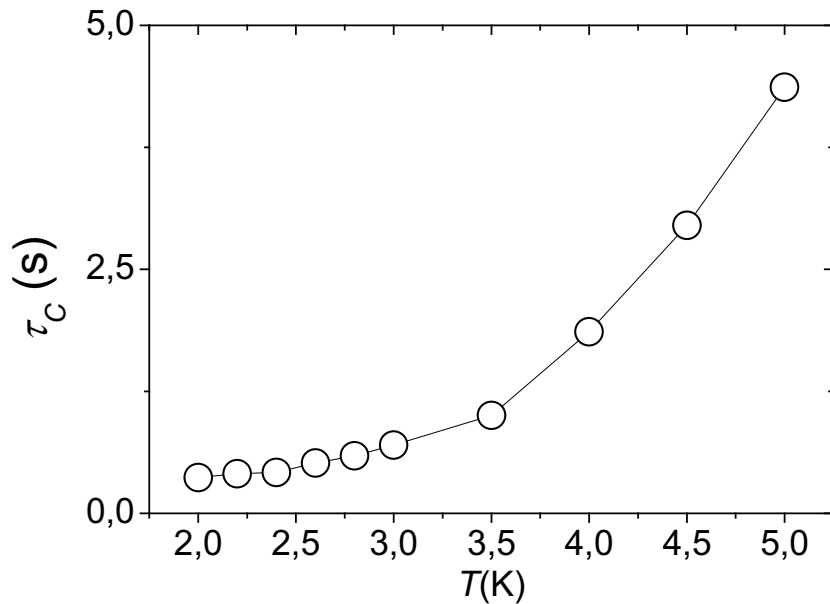


Figura II.B.29 Gràfica dels valors dels paràmetres τ_C obtinguts pels ajustos de les equacions II.17 i II.18 a les dades de la susceptibilitat en funció de la freqüència, fixant el mateix paràmetre per totes les corbes a una temperatura donada amb diferents camps de aplicats (veure figura II.B.26).

Per tal de completar la caracterització d'aquest sistema, estudiem en detall la dependència de la susceptibilitat complexa amb el camp magnètic de aplicat. La resposta en aquest cas, mostra un comportament característic metamagnètic amb camp crític nul, ja que la senyal de la component fora de fase és zero a camp zero i comença a créixer pel camp més petit aplicat. Aquesta component, també mostra un màxim en funció del camp independent de la freqüència de mesura, que es desplaça cap a camps més grans, com més alta és la temperatura de mesura.

Així doncs, ens trobem davant d'un sistema que a part de ser la primera estructura nanoporosa formada per una xarxa helicoidal (6,3) no interpenetrada de la qual tenim constància, és també el primer sistema en principi ferromagnètic que presenta uns fenòmens de relaxació lenta de la magnetització caracteritzats per una distribució de temps de relaxació tipus Davidson-Cole, amb una barrera tèrmica del tipus $U \sim T^2$, l'origen físic de la qual desconeixem fins al moment.

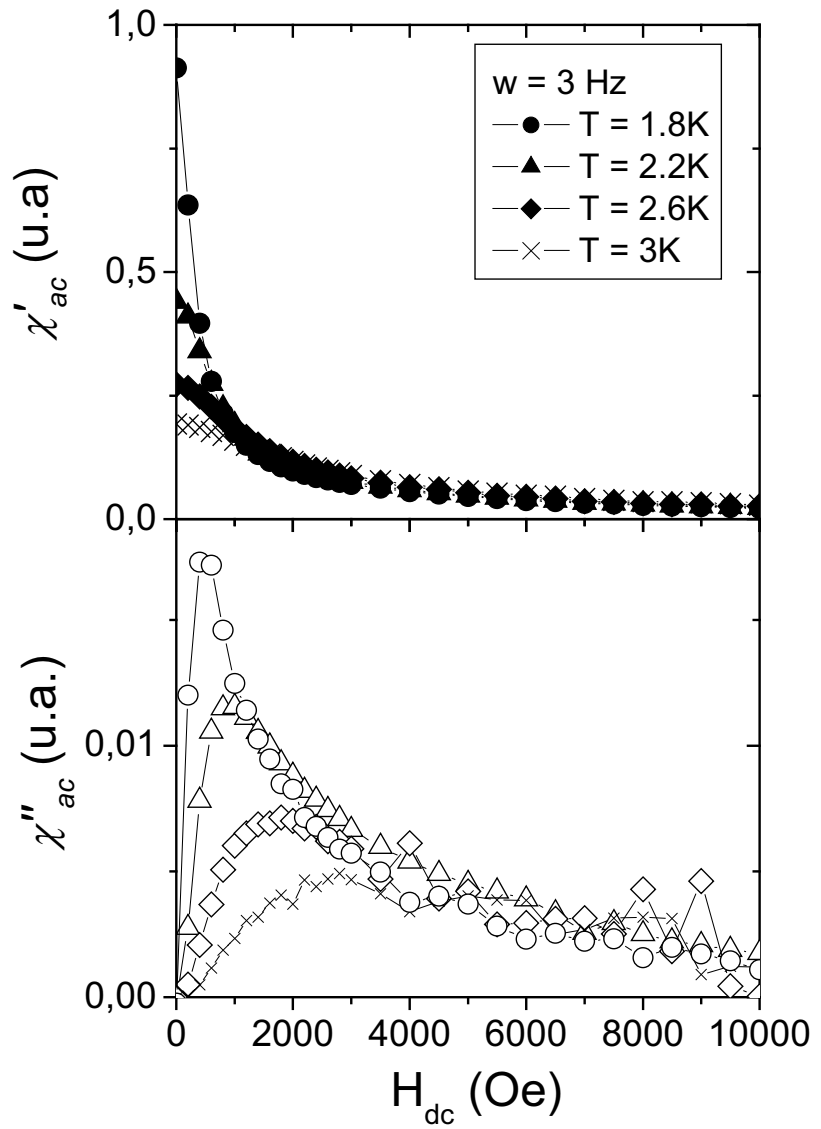


Figura II.B.30 Mesures de la susceptibilitat ac en funció del camp dc aplicat, per una freqüència de 3 Hz a quatre temperatures diferents.

II.B.2.4 Article:
**A Nanochannel-like (6,3)-Helical Network Exhibiting
Ferromagnetism based on a Tricarboxylic
Perchlorotriphenylmethyl Radical**

(enviat al Angewandte)

A Metal-organic Radical-based (6,3)-Helical Network exhibiting Nanochannels and Magnetic Ordering.**

Daniel Maspoch, Neus Domingo, Daniel Ruiz-Molina,* Klaus Wurst, Joan-Manel Hernández, Gavin Vaughan, Concepció Rovira, Francesc Lloret, Javier Tejada and Jaume Veciana.*

[*] Prof. Jaume Veciana, Dr. Daniel Ruiz-Molina, Prof. Concepció Rovira, Dr. Daniel Maspoch
Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus Universitari de Bellaterra E-08193, Cerdanyola (Spain).
Fax: +34 935805729
E-mail: vecianaj@icmab.es
Prof. Javier Tejada, Dr. Joan-Manel Hernández, Neus Domingo.
Facultad de Física, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, E-08028 Barcelona (Spain).
Dr. Klaus Wurst
Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie, Universität Innsbruck, Innrain 52a, A-6020, Innsbruck (Austria)
Prof. Francesc Lloret
Departament de Química Inorgànica, Facultat de Química de la Universitat de València, Dr. Moliner 50, E-46100 Burjasot, València (Spain).
Dr. Gavin Vaughan
European Synchrotron Radiation Facility (E.S.R.F.), B. P. 220, F-38043 Grenoble cedex (France).

[**] This work has been supported by the European Community under a Marie Curie Research Training Network (contract "QUEMOLNA", number MRTN-CT-2003-504880), the European Synchrotron Research Facility by providing synchrotron radiation beam time (experiment CH-1236, on the ID.11 beam line), the Dirección General de Investigación (Spain), under project "NanoMultiFun" (MAT2003-04699), and Generalitat de Catalunya (2001SGR00362). D. M. is grateful to the Generalitat de Catalunya for a predoctoral grant. N. D. is also grateful to the Ministerio de Educación Cultura y Deportes (Spain) for the predoctoral grant N°.AP2000-1842 of the FPU program.

Rapid development in the self-assembly of transition metal ions and multitopic organic ligands has yielded a wide variety of one-, two- and three-dimensional metal-organic architectures that have specific properties.^[1] For instance, in the field of porous metal-organic materials, the endless versatility of molecular chemistry to design new polytopic ligands has become an excellent tool to obtain a long list of open-framework structures^[2] with different topologies^[3] and surprising porosity properties.^[4] Furthermore, along with the typical applications of porous solids in molecular sieves, sensors, ion-exchangers and catalysis, the recent construction of open-frameworks from paramagnetic transition metal ions also opens the possibility to design porous materials with additional electrical,^[5] optical^[6] or magnetic properties. Among them, attainment of magnetic metal-organic porous solids has attracted considerable efforts in the last few years because of their potential applications as magnetic sensors and/or low-density magnetic materials.

So far, different polytopic ligands that allow not only control of pore sizes but also favour magnetic exchange interactions have been used.^[7] In our group, we have recently described a new strategy for the preparation of nanoporous materials with enhanced magnetic properties consisting in the use of purely organic radicals as "spacer" paramagnetic ligands.^[8] We have designed and synthesized a polytopic open-shell perchlorinated triphenylmethyl radical with three carboxylic groups (PTMTC; Scheme 1).^[9] In terms of topology, PTMTC is a trigonal bridging ligand that can be considered an expanded version of well-known trimesic acid.^[10] Moreover, the presence of a rigid structure with bulky chlorine atoms, in addition to provide high thermal and chemical stability, prevent interpenetration phenomena.^[11] Finally, it is expected that radicals may interact magnetically with the coordinated transition metal ions enhancing the magnetic

dimensionality of the porous material, in comparison with those obtained from diamagnetic polytopic ligands, as occur in metal-organic complexes with nitroxide radicals.^[12] Success of this approach has been initially demonstrated by the preparation of a Cu(II) non-interpenetrated (6,3)-honeycomb porous molecular sponge-like magnet (MOROF-1)^[8] and a Co(II) nanoporous network with an unprecedented $(6^3) \cdot (6^9 \cdot 8^1)$ topology (MOROF-2).^[13]

-Insert Scheme 1 here-

In a further step, herein we report a new metal-organic radical open-framework material, named as MOROF-3, $[\text{Co}_6(\text{PTMTC})_4(\text{py})_{17}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{EtOH})]$ formed by the self-assembly of 3-connected bridging PTMTC radicals and a transition metal ion with large magnetic anisotropy like Co(II). This is, to our knowledge, the first example of a nanochannel-like structure that in addition to exhibit an unusual (6,3)-helical coordination network acts as a molecular magnet.

Red needle-like crystals of MOROF-3 were obtained by slow diffusion of an ethanol solution of pyridine onto a solution of $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and PTMTC in ethanol and water. Single-crystal X-ray analysis^[14] of MOROF-3 reveals a three-dimensional framework build from seven different crystallographic octahedral Co(II) units,^[15] which slightly differ in their coordination sphere (Figure 1a). Indeed, although each Co(II) unit is coordinated by two PTMTC radicals, variations on the coordination mode of the carboxylates and nature of counter-ligands are found. Two carboxylate groups of two different PTMTC moieties coordinate to Co(II) ions in a bidentate mode, whereas each of the other carboxylate groups coordinate Co(II) ions in a monodentate fashion. Two or three pyridine molecules and two or one water or ethanol molecules occupy the remaining positions on the metal centers.

-Insert Figure 1 here-

An examination of the connectivity of the extended architecture of MOROF-3 shows that the shortest circuit contains six PTMTC radicals and six Co(II) atoms (Figure 1b). Thus, the network can be classified as a (6,3)-helical net,^[16] if the Co(II) are considered spacers and the moieties of PTMTC to be 3-connected nodes. To better understand the structural conformation of such a pseudo "3-D" (6,3)-helical network (with one finite direction), a comparison with a representative 2-D (6,3)-honeycomb network is recommended. In principle, the (6,3)-helical network can be created from a 2-D honeycomb network by converting four of six planar sides of each hexagon to angular nodes with the appropriate orientation to bend each plane in a zigzag form, as shown in Figure 2.

-Insert Figure 2 here-

This is indeed the unusual topological situation that takes place in MOROF-3. The angles between trigonal nodes (associated to the central methyl carbons [C(19), C(38), C(57) and C(76)] of each PTMTC radical and four of six Co(II) ions [Co(2), Co(4), Co(5) and Co(7)] range from 130 to 141°, which considerably differ from the angle of 180°, required for the formation of pure 2-D honeycomb layers. Accordingly, these Co(II) ions act as angular twofold nodes to originate 1-D zigzag-type folds along each honeycomb layer, generating the (6,3)-helical network exhibited by MOROF-3. The helical nature is also favored by the propeller-shape conformation of PTMTC radicals that provides torsion angles of 45 to 56° between the mean planes of the three polychlorinated aromatic rings and the reference plane, formed by the three bridgehead C atoms and the methyl one, that amount 45 to 56°. Thus, this arrangement can be regarded as a non-chiral helical network, growing in a pseudo-hexagonal topology along the [100] direction (Figure 3a and b). Each helical strand is composed of four Co(II) units per turn with a pitch of 9 Å and a distance of 22-24 Å between opposite Co(II) units. Without interpenetration, this leads the formation of

monodimensional nanochannels with minimum dimensions of 17.5 x 6.8 Å when van der Waals radius are considered (Figure 3c). The resulting cavities are large enough to endow this material with a total void volume of 38% of the cell volume. In absolute terms, it represents a volume of 5492 Å³ per 14412 Å³ of the unit cell.^[17] Such a volume is occupied by disordered ethanol and water solvent molecules that can be evacuated (see Supporting Information). The overall structure thus formed could be regarded as the packing of individual channel-like (6,3) nets along the [011] direction (Figure 3d). The infinite nets are stacked with a (0,b/4,c/4) displacement and connected by noncovalent interactions such as non-classical H-bonds, face-to-face π - π interactions and Cl-Cl contacts.

-Insert Figure 3 here-

Thermal variation of magnetic susceptibility for a crystalline as-synthesized sample of MOROF-3 was measured on a SQUID magnetometer in the temperature range of 1.8-300 K, under external applied magnetic fields of 0.1 to 10 kG. Figure 4a shows the temperature dependence of the product of molar magnetic susceptibility with temperature ($\chi_m \cdot T$). The value of 22 cm³·K·mol⁻¹ at room temperature differs from the expected spin-only value of 12.75 cm³·K·mol⁻¹ (g=2) expected for six Co(II) ions and four PTMTC radicals with local spins $S_{Co}=3/2$ and $S_{PTMTC}=1/2$, respectively, indicating a large magnetic orbital contribution of the six-coordinating Co(II) ions. Upon lowering the temperature, $\chi_m \cdot T$ smoothly decreases until it reaches a minimum value of 13.7 cm³·K·mol⁻¹ around 16 K. This decrease is related to the depopulation of the higher energy Kramer's doublets of the Co(II) centers with a ⁴T₁ term as ground state. In fact, this magnetic behaviour can be theoretically modeled in the temperature range of 30-300 K, as a non-interacting system of six octahedral Co(II) ions with strong spin-orbit coupling and four magnetically isotropic PTMTC radicals.

The Hamiltonian describing the Co(II) ions is given by Eq. 1,

$$\mathbf{H} = -Ak\lambda\mathbf{LS} + D\left[\mathbf{L}_z^2 - \frac{1}{3}L(L+1)\right] + \beta(-Ak\mathbf{L} + g_e\mathbf{S})H \quad (1)$$

from where using matrix diagonalization techniques we can obtain the following values for the parameter $A = 1.47(1)$ (factor due to T-P isomorphism), $\lambda = -110(5) \text{ cm}^{-1}$ (spin-orbit coupling parameter), $k = 0.96(2)$ (orbital reduction parameter), and $-100 < D < +100 \text{ cm}^{-1}$ (see Supporting Information).^[18]

-Insert Figure 4 here-

Given that these parameters are able to reproduce the experimental data for temperatures over 20 K (see Figure 4a), no significant magnetic coupling between magnetic centres is expected above this temperature. However, below 16 K, the $\chi_m \cdot T$ value increases rapidly, similarly as in other examples,^[19] indicating the presence of predominant ferromagnetic interactions between the Co(II) ions and PTMTC radicals. As the temperature is further decreased, the $\chi_m \cdot T$ value abruptly increases up to a value of $32.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ at 1.8 K under an applied magnetic field of 1000 G. Moreover, such maximum becomes field dependent (Figure 1S, see Supporting Information) probably due to an increase of the correlation length of ferromagnetically-coupled units as randomising thermal effects are reduced, most likely via an in-helical (6,3) net long-range magnetic ordering.

The predominant ferromagnetic interactions in MOROF-3 can be also evidenced from the field-dependent magnetization at 1.8 K (inset of Figure 4a). The magnetization rapidly increases with the applied field up to a value of $12.2 \mu_B$ at 5 T, although a complete saturation is not reached at this applied magnetic field. Indeed, this value is much lower than the expected value of

22 μ_B , corresponding to a spin ground state $S = 11$ [$S = 6(3/2) + 4(1/2)$] with $g = 2$. This difference is due to the fact that only the ground state of the Kramers doublet of each Co(II) is populated at 1.8 K, to which an effective spin $S_{\text{eff}} = 1/2$ with a $g = (10 + 2Ak)/3$ can be associated. So, the maximum value for MOROF-3 would be ca. 16.6 μ_B (about 2.1 μ_B for each of the six Co(II) and 4 μ_B for the four radicals). In the case of an antiferromagnetic interaction between the Co(II) ions and radicals a value of 8 μ_B (12 $\mu_B - 4 \mu_B$) would be expected for MOROF-3. This last value is much smaller than the experimental one (12.2 μ_B), discarding thus the possibility of an antiferromagnetic interaction.

No evidence of hysteresis loop was observed at 1.8 K although an incipient out-of-phase signal of the ac magnetic susceptibility, χ_m'' , under an external field of 1 G, appears below 3 K. When a dc magnetic field greater than 500 G is applied, both components of ac susceptibility show weak frequency dependent peaks over a range of 0.3-300 Hz (Figure 4b), suggesting that a bulk magnetic order occurs below 1.8 K.

In summary, MOROF-3 exhibits an unusual (6,3)-helical structure which is closely related with the typical (6,3)-honeycomb observed in MOROF-1.^[8] This new architecture, formed by the linkage of Co(II) ions through helical PTMTC ligands, confirms the huge coordinating versatility and ability of this open-shell ligand to build nanostructured networks with combined large pores, empty volume and magnetic ordering. Further experimentation aimed to the use of different paramagnetic metal ions and the design of new molecular multifunctional magnetic materials via incorporation of functional guest molecules, such as conducting or fluorescent molecules, is currently underway.

[1] a) G. R. Desiraju, *Nature* **2001**, *412*, 397; b) C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781.

- [2] Recent reviews on metal-organic open-frameworks: a) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, 423, 705; b) M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2001**, 1; c) R. Robson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3735; d) A.J. Blake, N.R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder, M.A. Withersby, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 183, 117; e) C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaighyanathan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1466; f) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334.
- [3] Most common structural motifs include diamantoid, honeycomb, grid, zigzag chain, 1D helix, ladder, brick wall, herringbone, and octahedral topologies. For different examples see: B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1629.
- [4] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334 and references cited therein.
- [5] G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science* **2002**, 298, 1762.
- [6] G. Seward, W-L. Jia, R-Y. Wang, G. D. Enright, S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2933.
- [7] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2713 and references cited therein.
- [8] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, N. Domingo, M. Cavallini, F. Biscarini, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana, *Nature Mater.* **2003**, 2, 190.
- [9] D. Maspoch, N. Domingo, D. Ruiz-Molina, G. Vaughan, K. Wurst, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1828.
- [10] a) C. J. Kepert, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5158; b) M. R. Cavellec, C. Albinet, J. M. Grenèche, G. Férey, *J. Mat. Chem.* **2001**, 11, 3166; c) F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. Lin, C. A. Murillo, *Chem. Commun.* **1999**, 9, 841; d) R. Pech, J. Pickardt, *Acta Cryst.* **1988**, C44, 992.
- [11] K. Kobayashi, T. Shirasaka, A. Sato, E. Horst, N. Furukawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3483.
- [12] a) A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, 39, 331; b) H. Iwamura, K. Inoue, T.

- Hayamizu, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 243; c) H. Iwamura, K. Inoue, N. Koga, T. Hayamizu, in *Magnetism: A Supramolecular Function*, (Ed.: O. Kahn) NATO ASI Series, Kluwer, Dordrecht, **1996**, C484, pp. 157-179.
- [13] D. MasPOCH, D. Ruiz-Molina, K. WurSt, C. Rovira, J. Veciana, *Chem. Commun.* **2004**, 1164.
- [14] All the intensity data were collected on a Kuma diffractometer with a CCD area detector and silicon monochromatic synchrotron radiation ($\lambda = 0.53378 \text{ \AA}$) radiation. Crystal of MOROF-3 was measured at room temperature in a glass-capillary, which was partially filled with mother liquors. Crystal data are as follows: $C_{183}H_{127}Cl_{48}Co_6N_{17}O_{35}$, relative molecular mass $M_r = 5179.20 \text{ g mol}^{-1}$, triclinic crystal system, space group P-1, $a = 9.0119(9) \text{ \AA}$, $b = 34.547(7)$, $c = 46.453(9)$, $\alpha = 89.623(4)$, $\beta = 85.250(9)$, $\gamma = 89.862(11)$, $V = 14412(4) \text{ \AA}^3$, formula units per cell $Z = 2$, $\theta_{\max} = 16^\circ$, conventional discrepancy index $R_1 = 0.1077$ and weighted $wR_2 = 0.2922$, calculated with $I > 2\sigma(I)$. The structure was refined with SHELXL-97 (G. M. Sheldrick: SHELXL-97, Program for Crystal Structure refinement, University of Göttingen, Germany 1997). The guest molecules inside the channels were highly disordered in such a manner they can not be readily solved. CCDC-260718 contains the supplementary crystallographic data for MOROF-3. These data can be obtained charge of free via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the Cambridge crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK; fax (+44)1223-336-033; or deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [15] Note that two of these Co(II) ions [Co(3) and Co(6)] are localized on a symmetric centre.
- [16] From a structural point of view, brick wall, herringbone and honeycomb motifs are also examples of (6,3) nets. See Ref. [3] for examples.
- [17] A.M.C.T. PLATON, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, A.L. Spek, 1998.

- [18] B. N. Figgis, M. Gerloch, J. Lewis, F. E. Mabbs, G. A. Webb, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2086.
- [19] F. Lloret, G. Demunno, M. Julve, J. Cano, A. Caneschi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 135.

Figure Captions.

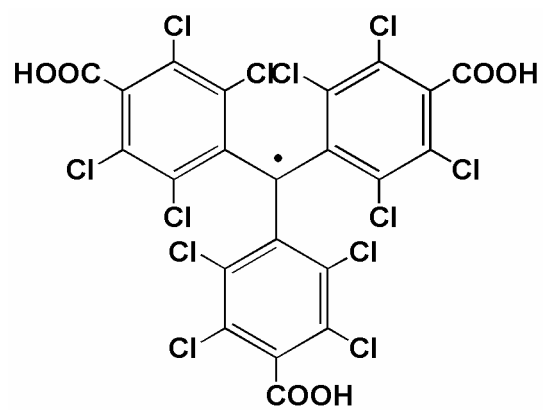
Figure 1. a) ORTEP view of the asymmetric unit of MOROF-3 (thermal ellipsoids set at 30% probability). All H atoms are omitted for clarity. b) Shortest circuit composed of six PTMTC moieties and six Co(II) ions. The latter are represented by solid spheres.

Figure 2. Ideal generation of the (6,3)-helical network from the (6,3)-honeycomb planar network. *Left:* A schematic representation of the modification (denoted by the arrows) of the four angles (from 180° to 120-150°) between the trigonal nodes (green) and the metal ions (blue), required to form the zigzag-type folds along one direction of the (6,3)-honeycomb plane, in order to form the (6,3)-helical network. *Right:* Side and front views of the resulting (6,3)-helical network, exhibited by MOROF-3.

Figure 3. The crystal structure of MOROF-3. a) Adjacent infinite helices viewed along $[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$. Note the opposite handedness of the adjacent helices, which build the non-chiral (6,3) net. b) Illustration of the (6,3) net viewed along $[100]$. c) Space-filling representation of the crystal packing of (6,3) nets viewed along $[100]$, showing the nanochannels. Co, purple; C, orange-brown; O, red; Cl, green; N, blue; H, white. Pyridine, water and ethanol molecules acting as ligands, as well as the guest solvent molecules, are omitted for clarity.

Figure 4. Magnetic properties. a) Experimental and calculated χT value as a function of the temperature for an as-synthesized sample of MOROF-3 at $H = 1000$ G. Theoretical

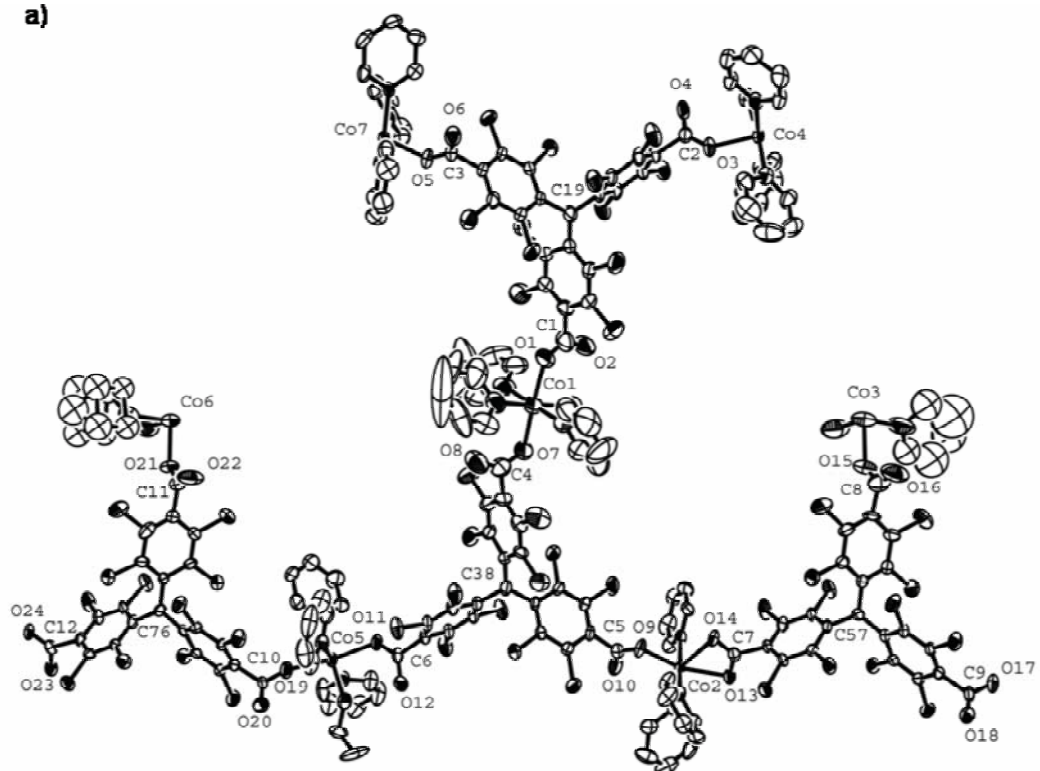
curve is calculated with the parameters given in the text for the case of $D = 0 \text{ cm}^{-1}$. The inset shows the magnetic field dependence of the magnetization at 1.8K. b) AC magnetic susceptibility measurements as a function of the temperature at $H_{ac} = 3.8 \text{ Oe}$, at different frequencies for different external applied magnetic fields $H_{dc} = 0 \text{ G}$ (black) and $H_{dc} = 500 \text{ G}$ (red): (●) 300 Hz, (○) 30 Hz, (●) 3 Hz, (○) 0.3 Hz. Full symbols stand for in-phase component while empty symbols stand for the out-of-phase component.



PTMTC

Scheme 1

a)



b)

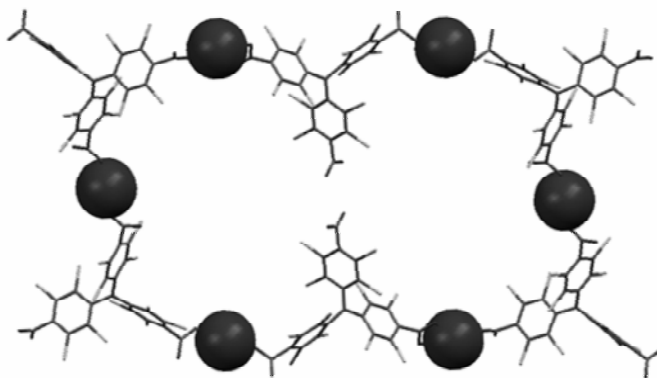
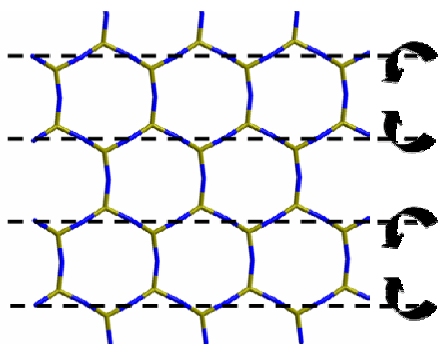


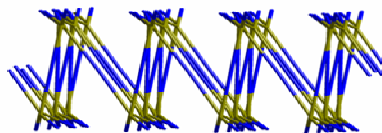
Figure 1

(6,3)-Honeycomb Network



(6,3)-Helical Network

Side view



Front view

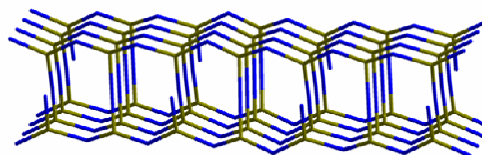


Figure 2

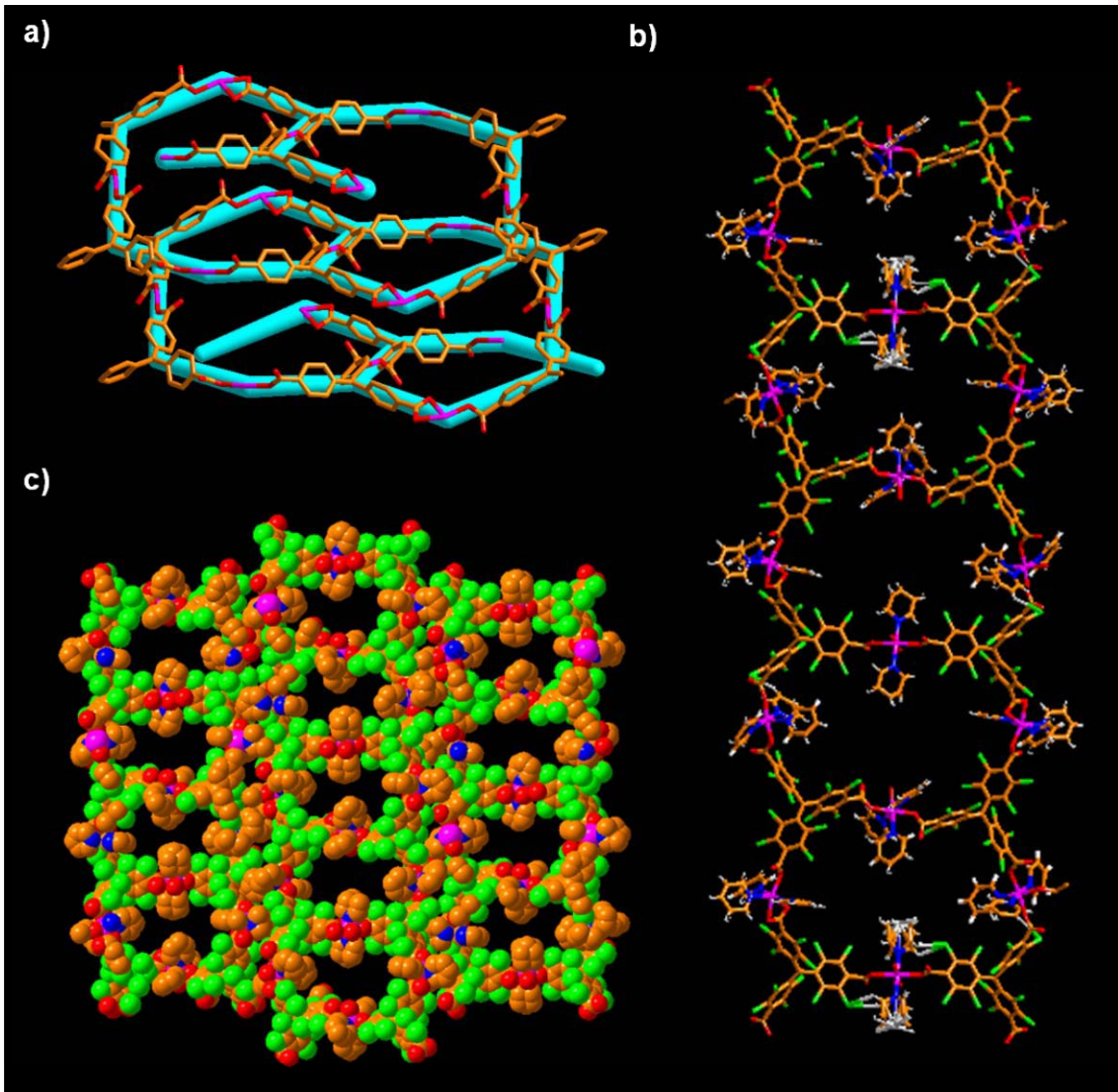


Figure 3

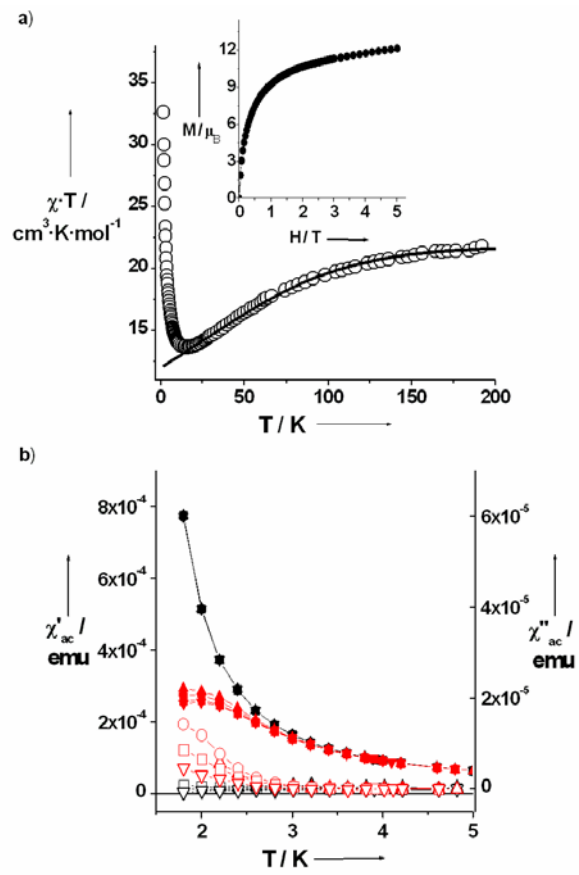


Figure 4

SUPPORTING INFORMATION

**A Metal-organic Radical-based (6,3)-Helical
Network exhibiting Nanochannels and Magnetic
Ordering.**

Daniel Maspoch, Neus Domingo, Daniel Ruiz-Molina,* Klaus
Wurst, Joan-Manel Hernández, Gavin Vaughan, Concepció
Rovira, Francesc Lloret, Javier Tejada and Jaume Veciana*

Synthesis and characterization of MOROF-3

Slow diffusion of a solution of pyridine (0.5 mL) in ethanol (2 mL) onto a solution of $\text{Co}(\text{ClO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0684 mmol) and PTMTC (0.0456 mmol) in ethanol (1.6 mL) and water (0.4 mL). After 28 days, red needle crystals of MOROF-3 were extract from the solution. Crystals of MOROF-3 appears to lose solvent and crystallinity slowly in the absence of solvent. Purity of crystalline sample was confirmed by X-ray powder diffraction. IR (KBr, cm^{-1}): 3422, 1603, 1488, 1446, 1399, 1347, 1321, 1040, 757, 723, 699, 579, 528. Guest solvent molecules of as-synthesized MOROF-3 are slowly evacuated at room temperature for 12 hours, as confirmed by thermogravimetric and elemental analysis of the resulting solid. The X-ray powder diffraction of evacuated solid only presents four highly broad discernible diffraction lines, in accordance with the loss of crystallinity and degradation at long range. However, the fact that FT-IR of evacuated solid shows identical absorption bands to those of the as-synthesized MOROF-3 and that no other weight loss is observed up to 200 °C suggested the sustenance of the connectivity and framework of each (6,3) network. A comparable magnetic behaviour for the as-synthesized and evacuated/amorphous MOROF-3 also corroborates this hypothesis.

Magnetic measurements of MOROF-3

Due to the fact that MOROF-3 slowly loses crystallinity in contact with the air, an as-synthesized crystalline sample of MOROF-3 had to be kept in pyridine and ethanol during magnetic measurements. So it was placed in a cylindrical Teflon container filled with pure pyridine and drops of ethanol, which was closed hermetically with a screw-on lid to prevent evaporation of the solvent due to the low pressure inside the sample chamber. Then, magnetic properties of an evacuated amorphous sample of MOROF-3 (exposed to the air for 24 hours) were also measured. The temperature dependence of $\chi_m \cdot T$ is almost the same as for the as-synthesized sample; as shown in Figure 2S.

Magnetic behavior of MOROF-3 at high temperatures.

For Co(II) complexes, the decrease of $\chi_m \cdot T$ value at high temperature may be due to the depopulation of the higher energy Kramer's doublets of the Co(II) centers with a 4T_1 term as ground state. The 4T_1 ground state is split into a sextet, a quartet and a Kramer's doublet by spin-orbit coupling (see B. N. Figgis, M. Gerloch, J. Lewis, F. E. Mabbs, G. A. Webb, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2086). The Hamiltonian describing the spin-orbit coupling is given by Eq. 1,

$$\mathbf{H}_{SO} = -Ak\lambda\mathbf{LS} \quad (1)$$

where k and λ are the orbital reduction factor and spin-orbit coupling, respectively. The inclusion of the A factor is due to the use of T-P isomorphism. That is, A appears to distinguish between the matrix elements of the orbital angular momentum operator calculated with the wavefunctions of the ground 4T_1 term and those calculated with the use of P-basis ($|1, -1\rangle$, $|1, 0\rangle$ and $|1, -1\rangle$). So, A can be defined by the symbolic equation: $\mathbf{L}(T_1) = -A\mathbf{L}(P)$. In the weak crystal-field limit, one obtains that $A = 3/2$ (a value used in most of the studies dealing with the magnetism of Co(II) compounds) whereas in the strong crystal-field limit one gets $A = 1$.

In order to analyze the magnetic interactions between the Co(II) ions and radicals in MOROF-3, we studied, firstly, the magnetic behaviour at high temperature assuming that no magnetic interaction between the different spin carriers occurs.

There are seven crystallographic different octahedral Co(II) units in MOROF-3. However, the coordination environments for all the sites are very similar, with two carboxylate groups of two different PTMTC moieties coordinated in axial positions (trans positions). In a first approach, we can consider the six-coordinated Co(II) ions identical and axially distorted. Under an axial distortion, the triplet orbital 4T_1 ground state splits into a singlet 4A_2 and a doublet 4E levels with an energy gap of

D ($D > 0$ means that 4A_2 is lower in energy). The one-center operator responsible for an axial distortion can be expressed as in Eq. 2,

$$\mathbf{H}_{\text{ax}} = D \left[\mathbf{L}_z^2 - \frac{1}{3} L(L+1) \right] \quad (2)$$

The full Hamiltonian involving the spin-orbit coupling, axial distortion and Zeeman interaction is given in Eq. 3.

$$\mathbf{H} = -Ak\lambda\mathbf{LS} + D \left[\mathbf{L}_z^2 - \frac{1}{3} L(L+1) \right] + \beta(-Ak\mathbf{L} + g_e\mathbf{S})H \quad (3)$$

From this Hamiltonian, the magnetic susceptibility for a six-coordinated Co(II) axially distorted, χ_{Co} , can be calculated. No analytical expression for the magnetic susceptibility, which depends on A , k , λ and D , can be derived from Eq. 3 and we must use matrix diagonalisation techniques to obtain it.

Because of MOROF-3 contains six Co(II) ions and four radicals, in absence of any magnetic interaction between the different spin carriers, the magnetic susceptibility (χ_m) can be calculated as with Eq. 4,

$$\chi_m = 6\chi_{\text{Co}} + 4\chi_R \quad (4)$$

where χ_R corresponds to the magnetic susceptibility per radical is given by Eq. 5.

$$\chi_R = \frac{N\beta^2 g_R^2}{4k_B T} \quad (5)$$

Matrix diagonalization techniques allowed us to determine the values of the different parameters implied in Eq. 4. The best-fit parameters using the experimental data for $T > 30$ K are: $A = 1.47(1)$, $\lambda = -110(5)$ cm^{-1} , $k = 0.96(2)$, and $D < |100|$ cm^{-1} . The value of g_R was fixed to 2.0 to avoid over-parametrization. The calculated curve matches well the experimental data in the temperature range $30 \leq T \leq 300$ K. The values of the parameters obtained are within the range of those reported for high-spin octahedral Co(II) complexes. The energy gap between the orbital singlet, 4A_2 , and the orbital triplet, 4E , must be very small ($D < |100|$ cm^{-1}), indicating a low distortion, in

agreement with the high magnetic moment at room temperature. Both the sign and magnitude of D are not unambiguous and similar fits are obtained for values of D in the range $-100 < D < +100 \text{ cm}^{-1}$. For our calculation, the theoretical curve corresponds to $D = 0$.

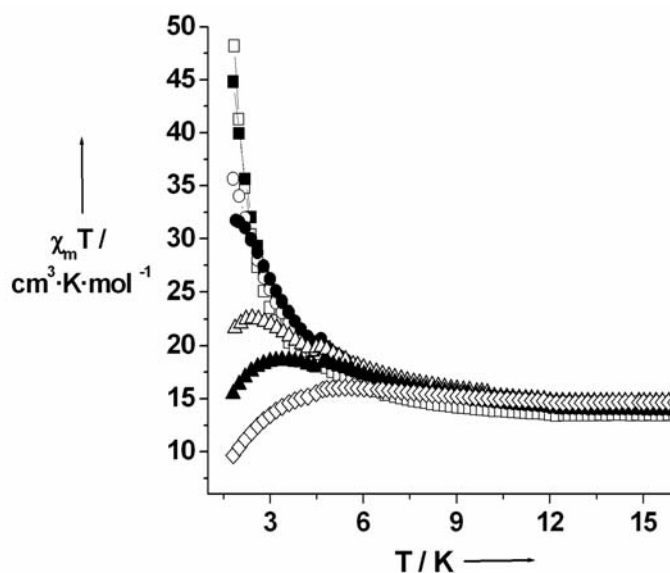


Figure 1S. Magnetic properties of as-synthesized MOROF-3. χT value as a function of the temperature for MOROF-3 at different applied magnetic fields: () 100 G, (●) 500 G, (○) 1000 G, (●) 1500 G, (Δ) 3000 G (●) 5000 G and (◇) 10000 G.

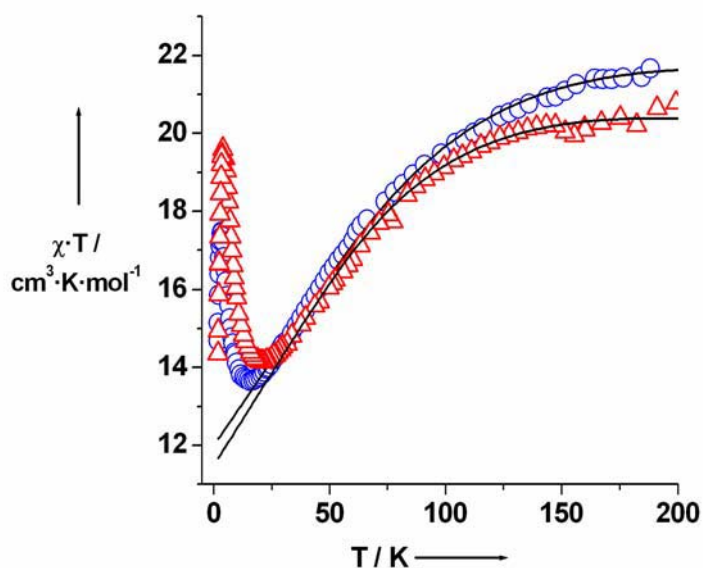


Figure 2S. Comparison of the magnetic properties of an as-synthesized (o) and evacuated/amorphous (Δ) samples of MOROF-3. χT value as a function of the temperature for MOROF-3 at 5000 G. Theoretical curves are calculated with the parameters given in the text for the case of $D = 0 \text{ cm}^{-1}$.

Referències Bloc II

- ¹ (a) J. V. Smith, *Chem. Rev.* **88** (1988) 149; (b) A. Corma, *Chem. Rev.* **97** (1997) 2373.
- ² A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 3269.
- ³ (a) P. J. Langley, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* **28** (1999) 279; (b) O. M. Yaghi, M. O'Keefe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **423** (2003) 705.
- ⁴ K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 281.
- ⁵ D. MasPOCH, Tesi Doctoral (Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra 2004)
- ⁶ (a) B.T. Ibragimov, S. A. Talipov, *J. Incl. Phenom. Mol. Rec.* **17** (1994) 317; (b) A. T.Ung, D. Gizachew, R. Bishop, M. L. Scudder, I. G.Dance, D. C. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 8745; (c) P. Brunet, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 2737; (d) P. Sozzani, A. Comotti, R. Simonutti, T. Meersman, J. W. Logan, *Angew. Chem, Int, Ed.* **39** (2002) 2695.
- ⁷ C. Livage, C. Egger, M. Nogués, G. Férey, *J. Mat. Chem.* **8** (1998) 2743; Antiferromagnètics: (a) C. Serre, F. Millaje, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Loüer, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 13519; (b) F. Millaje, C. Serre, G. Férey, *Chem. Commun.* (2002) 822; (c) L. Long, X. Chen, M. Tong, Z. Sun, Y. Ren, R. Huang, L. Zheng, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2001) 2888; (d) K. Barthelet, D. Riou, M. Bagues, G. Férey, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 1739; (e) K. Barthelet, K. Adil, F. Millaje, C. Serre, D. Riou, G. Férey, *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 2208. Ferrimagnètics: (a) C. Livage, C. Egger, G. Férey, *Chem. Mater.* **11** (1999) 1546; (b) N Guillou, C. Livage, W. Van Beek, M. Noguès, G. Férey, *Ang. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 644; (c) S. O. H. Gutschke, D. J. Price, A. K. Powell, P. T Wood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 1920. Metamagnètics: A. Rujiwatra, C. J. Kepert, M. J. Rosseinky, *Chem. Comun.*

(1999) 2307. Ferromagnètics: A. Rujiwatra, C. J. Kepert, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, H. Kumagai, M. Kurmoo, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 10584.

⁸ (a) S. S. Y. Chui, S. M. L. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **283** (1999) 1148; (b) S. O. H. Gutschke, M. Moliner, A. K. Powell, P. T. Wood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **36** (1997) 991; (c) S. O. H. Gutschke, D. J. Price, A. K. Powell, P. T. Wood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 1088; (d) B. Moulton, J. Lu, R. Hajndl, S. Hariharan, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 2821; (e) N. Guillou, C. Livage, M. Drillon, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 5314.

⁹ O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **31** (1998) 474.

¹⁰ (a) M. Eddaoudi, H. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 1391; (b) M. Eddaoudi, J. Kim, J. B. Wachter, H. K. Chae, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 4368.

¹¹ (a) M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* (2001) 1; (b) M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000) 3052.

¹² R. Robson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3735.

¹³ K. Uemura, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Fukui, R. Kitaura, H. C. Chang, T. Mizutani, *Chem. Eur. J.* **8** (2002) 3586.

¹⁴ S. R. Batten, B. F. Hoskin, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 5185.

¹⁵ (a) G. Bonavia, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *J. Solid State Chem.* **126** (1996) 292; (b) M. Cavellec, D. Riou, G. Férey, *Inorg. Chim. Acta* **291** (1999) 317; (c) M. Riou-Cavellec, J. M. Greneche, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **148** (1999) 150; (d) A. Choudhury, S. Natajara, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **155** (2000) 62.

¹⁶ Recopilació de l'aproximació purament orgànica als materials moleculars magnètics: J. Veciana, H. Iwamura, *MRS Bulletin* **25** (2000) 41.

¹⁷ Recopilació de l'aproximació metall-radical als materials moleculars magnètics: A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.* **22** (1989) 392.

¹⁸ M. Ballester, *Acc. Chem. Rev.* **18** (1985) 380.

¹⁹ (a) M. Ballester, J. Riera, J. Castañer, C. Rovira, O. Armet, *Synthesis* (1986) 64; (b) M. Ballester, J. Veciana, J. Riera, J. Castañer, C. Rovira, O. Armet, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 2472.

²⁰ (a) M. Ballester, J. Riera, J. Castañer, C. Rovira, J. Veciana, C. Onrubia, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 3716 (b) J. Veciana, C. Rovira, M. I. Crespo, O. Armet, V. M. Domingo, F. Palacio, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 2552; (c) J. Veciana, C. Rovira, N.

- Ventosa, M. I. Crespo, F. Palacio, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 57; (d) J. Bonvoisin, J.P. Launay, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** (1994) 2106; (e) J. Sedó, D. Ruiz, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, J. Bonvoisin, J. P. Launay, J. Veciana, *Adv. Mater.* **8** (1996) 748; (f) I.Ratera, D. Ruiz-Molina, J. Vidal-Gancedo, K. Wurst, N. Daro, J. F. Létard, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 919.
- ²¹ S. V. Kolotuchin, P. A. Thiessen, E. E. Fenlon, S. R. Wilson, C. J. Loweth, S. C. Zimmerman, *Chem. Eur. J.* **5** (1999) 2537.
- ²² (a) T. Akita, K. Kobayashi, *Adv. Mater.* **9** (1997) 346; (b) C. Stroh, F. M. Romero, N. Kyritsakas, L. Catala, P. Turek, R. Ziessel, *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 875. (c) D. MasPOCH, L. Catala, Ph. Gerbier, D. Ruiz-Molina, J. Vidal-Gancedo, K. Wurst, C. Rovira i J. Veciana, *Chem. Eur. J.* **8** (2002) 3635
- ²³ (a) M. Ballester, J. Castañer, J. Riera, A. Ibáñez, J. Pujades, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 259; (b) V. M. Domingo, J. Castañer, J. Riera, A. Labarta, *J. Org. Chem.* **59** (1994) 2604.
- ²⁴ F. H. Allen, J. E. Davies, J. J. Galloy, O. Jonson, O. Kennard, C. F. Macrae, E. M. Mitchell, G. F. Mitchell, J. M. Smith, D. G. Watson, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **31** (1991) 187.
- ²⁵ (a) D. MasPOCH, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, C. Rovira i J. Veciana, *Chem. Commun.* (2002) 2958; *Polyhedron* **22** (2003) 1929
- ²⁶ J.M. Moorthy, R. Natajaran, P. Mal, P. Venugopalan, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 6530
- ²⁷ B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **214** (1952) 451.
- ²⁸ Y. Ishimaru, M. Kitano, H. Kumada, N. Koga and H. Iwamura, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 2273.
- ²⁹ Y. Journaux, Ph.D. Thesis (Université de Paris-Sud, Orsay, France, 1985)
- ³⁰ (a) H. Abourahma, B. Moulton, V. Kravtsov, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 9990; (b) J. Dai, X. Wu, Z. Fu, S. Hu, W. Du, C. Cui, L. Wu, H. Zhang, R. Sun, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 1391; (c) C. J. Kepert, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *J. Sol. State Chem.* **152** (2000) 261.
- ³¹ D. MasPOCH, J. Vidal-Gancedo, D. Ruiz-Molina, C. Rovira, J. Veciana, *J. Phys. Chem. Sol.* **Xx** (2003) ;D. MasPOCH, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, C. Rovira, J. Veciana, *Chem. Commun.* (2004) 1164.

- ³² La topologia d'aquests sistemes metal·lorgànics s'ha estudiat segons la nomenclatura esposada en: A. F. Weels, *Three-dimensional nets and polyhedra* 1977, John Wiley & Sons, New York.
- ³³ A.M.C.T. PLATON, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, Spek, A.L. 1998.
- ³⁴ M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science* **295** (2002) 469.
- ³⁵ (a) O. Kahn, *Molecular Magnetism*. 1993, VCH Publishers. (b) A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000) 3907. (c) J. S. Miller, M. Drillon, *Magnetism : Molecules to Materials*, Vols. I, II, and III. 2001, Wiley-VCH Publishers.
- ³⁶ K. Kobayashi, T. Shirasaka, A. Sato, E. Horn, N. Furukawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 3483.
- ³⁷ N. Guillou, C. Livage, M. Drillon, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 5314.
- ³⁸ (a) O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Castañer, E. Molins, J. Rius, C. Miravittles, S. Olivella, J. Brichtfeus, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 5608; (b) J. Sedó, N. Ventosa, M^aA. Molins, M. Pons, C. Rovira, J. Veciana, *J. Org. Chem.* **66** (2001) 1567.
- ³⁹ B.N. Figgis, M. Gerloch, J. Lewis, F.E. Mabbs, G.A. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **A** (1968) 2086
- ⁴⁰ F. Lloret, G. Demunno, M. Julve, J. Cano, A. Caneschi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 135
- ⁴¹ (a) K. Matsuhira, *et al.*, *J. Phys.: Cond. Mater.* **13** (2001) L737; (b) D.P. Almond i D. Vainas, *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999) 9081–9093; (c) E. Tuncer, B. Nettelblad i S.M. Gubañski, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 4612 (d) D. Gómez i A. Alegria, *J. Non-Cryst. Sol* **287** (2001) 246
- ⁴² S. Gao, G. Su, T. Yi i B. Ma, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 054431
- ⁴³ T. Mori i H. Mamiya, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 214422
- ⁴⁴ T. Saito, A. Suto i S. Takenaka, *J. Mang. Mang. Mater.* **272-276** (2004) 1319
- ⁴⁵ A. Bello, E. Laredo i M. Grimau, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 12764

Conclusions generals

Conclusions BLOC I: Magnetisme en molècules d'alt espín

Seguint la temàtica dels treballs presentats, podem concloure una sèrie de punts respecte els resultats obtinguts en el primer bloc d'aquesta tesi, en el camp dels imants moleculars.

- ☑ S'ha constatat la versatilitat de les molècules basades amb Mn_{12} per formar diferents complexos amb diferents embolcalls orgànics mantenint en general les seves propietats magnètiques bastant estables. Aquest aspecte, els ofereix l'habilitat de poder-se adaptar a diferents entorns mitjançant la selecció del lligand orgànic adequat i així mateix, de convertir-se en sistemes multifuncionals al poder combinar les seves propietats magnètiques amb altres propietats físico-químiques com són propietats elèctriques, òptiques, de quiralitat o altres.
- ☑ S'ha comprovat que en general la substitució de l'embolcall orgànic d'acetat del primer complex descobert d'aquesta família de magnets moleculars, el Mn_{12} acetat (complex **1**) per altres embolcalls orgànics, porta a l'aparició d'una isomeria de Jahn-Teller que dona lloc a la presència d'un isòmer del nucli de Mn_{12} , caracteritzat per una rotació de les elongacions de Jahn-Teller d'alguns dels ions de Mn(III) del nucli. Aquest isòmer apareix en diferents proporcions que hem pogut quantificar en cada cas segons el lligand utilitzat, i es caracteritza per una barrera efectiva d'energia d'anisotropia magnètica inferior, que també hem calibrat en cada una de les mostres analitzades.

- ☑ La combinació d'un nucli de Mn_{12} amb un embolcall conformat per 16 lligands radicalaris amb caràcter de capa electrònica oberta i per tant amb propietats magnètiques pròpies, s'ha comprovat que porta a l'acoblament antiferromagnètic entre les parts, que fa disminuir l'estat fonamental d'espín del sistema global enlloc d'incrementar-lo com estàvem buscant.
- ☑ Per tal d'augmentar les perspectives de les possibles aplicacions tecnològiques d'alt nivell d'aquestes molècules, s'ha comprovat que és possible sintetitzar pel·lícules basades en polímers adequats per aplicacions com és ara la gravació magnètica d'alta densitat o possibles futures aplicacions com a qubits magnètics, amb partícules de Mn_{12} , concretament de Mn_{12} p-fenilbenzoat (complex **4**), sense que aquestes perdin les propietats magnètiques que presenten en estat cristal·lí.
- ☑ És possible adreçar molècules de forma individual o com a petits agregats moleculars a la superfície de pel·lícules polimèriques de Mn_{12} p-fenilbenzoat. Així mateix, s'ha comprovat que les molècules tenen tendència a orientar-se amb l'eix de fàcil imantació dins el pla de la pel·lícula, possiblement degut a les característiques físico-químiques del mètode de síntesis d'aquestes pel·lícules.
- ☑ La combinació del nucli de Mn_{12} amb embolcalls quirals confereix unes propietats de quiralitat a la molècula que s'ha pogut caracteritzar a través de les mesures de dicroisme circular natural. Malauradament, no hem estat capaços de detectar propietats d'anisotropia magnetoquiral en aquestes molècules com a efecte de segon ordre amb el camp, degut a la combinació de les propietats magnètiques de la molècula amb propietats de quiralitat.
- ☑ S'ha demostrat que la dissolució de molècules en solvents orgànics pot afectar les seves propietats magnètiques augmentant els efectes d'anisotropia de Jahn-Teller d'aquests complexos.
- ☑ S'ha demostrat que les mesures de dicroisme circular magnètic resulten una nova i eficaç tècnica per la caracterització de la dinàmica d'espín dels magnets moleculars.
- ☑ I per últim, s'ha mesurat per primera vegada l'efecte túnel de la magnetització a través de la barrera d'anisotropia magnètica en magnets moleculars amb una tècnica magnetoòptica com és el dicroisme circular magnètic.

Conclusions BLOC II: Materials nanoporosos magnètics

La caracterització magnètica de la família de materials nanoporosos magnètics, tant purament orgànics com híbrids metal·lorgànics, la síntesi dels quals va presentar el Dr. Daniel Maspoch en la seva memòria del treball de tesi doctoral, ens ha portat als següents resultats:

- ☑ La utilització dels radicals trifenilmetílics policlorats funcionalitzats amb un o més grups carboxílics (PTMMC, PTMDC i PTMTC) per la síntesi de materials nanoporosos magnètics ha esdevingut clau i encertada degut a les seves característiques geomètriques i magnètiques per la formació d'aquests materials. Així, el seu caràcter paramagnètic i els enllaços que és capaç de formar a través dels grups carboxílics amb els quals es pot funcionalitzar, permet que transmeti interaccions magnètiques de llarg abast.
- ☑ La autoorganització de radicals PTMTC porta a la formació del primer sistema purament orgànic amb elevades propietats de porositat i amb comportament ferromagnètic per sota de 125 mK. Obtenim així el primer ferromagnet nanoporós purament orgànic del qual tenim constància en la literatura.
- ☑ La formació de cristalls de radicals PTM polifuncionalitzats utilitzant solvents no polars, genera una ampla gama de sintons moleculars, caracteritzats per diferents conformacions de les interaccions supramoleculares entre els grups carboxílics dels diferents radicals. Pel que hem pogut comprovar, aquests diferents sintons no defineixen de forma unívoca la naturalesa de les interaccions que presentarà el cristall, ja que hem pogut trobar tant

ordenaments ferromagnètics com ordenaments antiferromagnètics en presència d'un mateix tipus de sintons.

- ☑ La formació de cristalls de radicals PTM polifuncionalitzats utilitzant solvents polars, porta al trencament dels sintons supramoleculars citats anteriorment degut a la presència de molècules de solvent polars enmig d'aquests. Aquesta conformació trenca les interaccions magnètiques de llarg abast que s'establien pel cas anterior, i només permet la presència d'interaccions magnètiques molt febles de naturalesa antiferromagnètica, probablement d'origen dipolar.
- ☑ És possible combinar diferents radicals PTM funcionalitzats amb grups carboxílics amb ions metàl·lics de la primera sèrie de transició.
- ☑ La combinació de radicals PTMMC amb ions metàl·lics de la primera sèrie de transició dona lloc a la formació de trímers gairebé lineals formats per un ió metàl·lic central i un radical PTMMC en cada un dels extrems. L'ajust de la funció de la susceptibilitat magnètica calculada per cada un d'aquests compostos ens ha permès quantificar les interaccions magnètiques que s'estableixen entre aquests radicals i els ions metàl·lics en cada un dels casos, que es caracteritzen per ser de naturalesa antiferromagnètica en tots ells. Cal destacar que l'empaquetament tridimensional d'aquests trímers continua formant sistemes nanoporosos.
- ☑ La combinació de radicals PTMTC amb ions metàl·lics de Cu porta la formació del sistema MOROF-1 (Metal Organic-Radical Open Framework) anomenat també *esponja magnètica* degut a les propietats magnètiques i poroses tan espectaculars que presenta. A part de ser un sistema amb un volum buit de fins al 65 % de volum total de la cel·la unitat, amb uns porus d'alguns nanòmetres, presenta la propietat de reversibilitat davant la pèrdua de cristal·linitat degut a la pèrdua de solvent. El més espectacular de tot però, resulta la possibilitat de seguir l'estat cristal·lí i per tant de presència de solvent en el sistema amb les propietats magnètiques d'aquest, que evolucionen també de forma reversible entre la configuració de monocristall i una configuració amorfa de la mostra assecada.
- ☑ Per últim, la combinació dels radicals PTMTC amb ions metàl·lics de Co porta a la formació del sistema MOROF-3 que encara presenta unes propietats estructurals i magnètiques fins i tot més espectaculars que els sistema

anterior. Per un cantó, estem davant de la primera estructura formada per una xarxa de coordinació helicoïdal (6,3) amb canals no interpenetrats que actua com a ferromagnet molecular. Per altra banda, presenta un fenomen de relaxació lenta de la magnetització molt inusuals, i dependents del camp magnètic aplicat. Aquesta relaxació es caracteritza per seguir una distribució de temps de relaxació determinada pel model de Davidson-Cole, cosa de per si ja poc usual, i per tenir una barrera amb una dependència tèrmica de l'ordre de T^2 , la naturalesa física de la qual encara desconeixem.

Basant-nos en els resultats obtinguts en aquesta tesi i presentats en els diferents punts d'aquest capítol, la majoria dels quals també han estat publicats en revistes científiques del més alt nivell, podem concloure que tant el camp dels magnets moleculars com el camp dels materials nanoporosos magnètics són punters en la recerca en magnetisme molecular i física fonamental. Aquests camps ofereixen un ampli ventall de possibilitats que poden ser origen tant de noves aplicacions ja sigui en tecnologia d'alt nivell o altres àmbits de recerca, com de nous fenòmens de física fonamental.

Neus Domingo Marimon

Barcelona, 23 de febrer del 2005