

MAGNEȚII MOLECULARI, UNA DIN DIRECȚIILE PRIORITARE MODERNE ALE CERCETĂRII

Acad. Constantin TURȚĂ

THE SINGLE MOLECULE MAGNETS IS ONE OF THE PRIORITY MODERN DIRECTIONS OF INVESTIGATIONS IN COORDINATION CHEMISTRY.

Currently, the literature reveals several classes of substances with ferromagnetic interaction between paramagnetic ions: clusters (d-f) with Schiff Bases; carboxylate clusters, heterometallic cyanides, homo- and heterometallic oxalates and oxalamides. Magnetization of individual molecules of some complexes of these substances' classes behaves analogous to ordinary magnets (type - ferrites). Clusters possessing such properties have been called Single Molecule Magnets (SMM). The "bioinorganic chemistry and nanocomposites" laboratory of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova' investigations have demonstrated that in the list of substance' classes with SMM_s properties the heteronuclear carboxy-clusters containing {Fe_xLn_y} fragment may be included.

Introducere

În ultimele trei decenii cercetătorii din domeniul chimiei anorganice au manifestat un interes deosebit față de clusterii cu proprietăți magnetice anormale, în special cele feromagnetice [1-6]. Mecanismul interacțiunii a doi 3d- ioni magnetici în speciile polinucleare beneficiază de o descriere adecvată [1,3,4]. O situație mai dificilă apare la descrierea proprietăților magnetice ale ionilor în cazul în care unul din ei se caracterizează printr-un moment magnetic orbital. În asemenea caz Hamiltonianul de spin fenomenologic, propus de Heisenberg-Dirac-Van-Vleck [7] pentru sistemele izotropice, nu poate fi utilizat. La ora actuală, literatura de specialitate pune în evidență câteva clase de substanțe cu interacțiune feromagnetică între ionii paramagnetici: *clusteri (d-f) cu Baze Schiff; clusteri din clasa carboxilaților; cianuri heterometallice; oxalați și oxamidați homo- și heterometalici.*

Clusteri (d-f) cu Baze Schiff cu interacțiune feromagnetică

Descrierea sistemelor dinucleare cu introducerea unui element de tip 4f (lantanidă) este mai puțin avansată. Acest moment se datorează prezenței ionilor de lantanidă care au o contribuție orbitală pronunțată, cu excepția ionului Gd (III) cu starea fundamentală $^8S_{7/2}$, pentru care contribuția orbitală este nulă.

În anul 1985, echipa savantului italian D.Gatteschi a sintetizat pentru prima dată două combinații complexe heterodinucleare d-f ale cuprului și gadoliniului (Cu-Gd) cu baze Schiff, obținute la condensarea etilendiaminei cu aldehida salicilică sau cu aldehida hidroxiacetofenonă care posedă proprietăți feromagnetice [5]. La fitarea rezultatelor experimentale a proprietăților magnetice ale acestor doi complecși, măsurate în intervalul de temperatură 300 – 2 K, au fost evaluate valorile parametrului de schimb magnetic J. El s-a dovedit a fi $J = 4,2 \text{ cm}^{-1}$ și $12,23 \text{ cm}^{-1}$ (Tab. 1).

În continuare, utilizând liganzi compartimentali polidentati de diferite tipuri, a fost sintetizat un set larg de combinații complexe dimerice conținând fragmentul 3d-4f [6,8-44], unde 3d = VO^{II} [25,35], Ni^{II}_{hs} [16,19,20,29], Co^{II} [14,32,33], Cr^{III} [27], Fe^{II} [34,36], Fe^{III} [24], 4f = Gd și alte lantanide. Multe dintre aceste substanțe sintetizate posedă proprietăți magnetice anormale cu interacțiune feromagnetică între ionii paramagnetici.

Tabelul 1

Constantele de cuplare la unii dimeri 3d-4f

Compusul	^a J ^{GdCu} (Hz)	J ^{CuCu} (Hz)
[(Cu(HAPen) ₂ Gd(H ₂ O) ₃](ClO ₄) ₃	-5.3	4.2
[(CuSALen) ₂ Gd(H ₂ O) ₃](ClO ₄) ₃	-7.4	12.2
[(CuSALtn) ₂ Gd(H ₂ O) ₃](NO ₃) ₂	-1.22	3.6
[Gd(hfac) ₃ CuSatnOH] ₂	-2.84	2.56

Semnul minus al constantelor de cuplare corespunde interacțiunii feromagnetice. (HAPen) = [N,N-etilenbis(o-hidroxiacetofenoniminat)], (SALen) = [N,N-etilenbis(salicilaldiminat)], SALtn = [N,N-propane-1,3-diylbis(salicilaldiminat)].

În această clasă de substanțe este strict necesar de a sintetiza un set de liganzi polidentati apropiați după structură și în baza lor de a obține un șir de compuși cu fragmentul (3d-4f), unde 3d- și 4f- sunt ioni dia- și paramagnetici, cu sau fără contribuție orbitală.

Totodată, este necesar ca acești complecși sintetizați să fie molecular izolați pentru a omite o interacțiune intermoleculară puternică.

Clusteri cu interacțiune feromagnetică din clasa carboxilaților

A doua clasă de combinații complexe polinucleare cu interacțiune intramoleculară feromagnetică sunt carboxilații diferitelor metale.

La studierea proprietăților magnetice (300-1,8 K) ale acetatului de mangan cu valență mixtă [46] și compoziția [Mn₁₂O₁₂(CH₃COO)₁₆(H₂O)₄].2MeCOO·H·4H₂O, structura căruia a fost determinată de Lis în 1982 [47] (Fig.1), s-a constatat că magnetizarea

moleculilor individuale se comportă asemănător cu cea a magneților obișnuiți (de tip *feriți*). La magnetizarea moleculei $\{\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}\}$ în câmp magnetic la 2 K această proprietate se păstrează în mărime de $\approx 40\%$ din valoarea respectivă la saturație după 2 luni. Clusterii ce posedă astfel de proprietăți au fost numiți magneți moleculari (Single Molecule Magnets - SMM). SMM se caracterizează prin:

- stare fundamentală cu spin înalt;
- prezența anizotropiei axiale în starea fundamentală cu constanta scindării în câmp zero, $D < 0$;
- prezența barierei energetice " U_{ef} ", ce caracterizează redirecționarea magnetizării moleculei mari.

Pentru clusterul $\{\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}\}$ este caracteristică starea de spin fundamentală $S_f = 10$ cu o anizotropie axială bine pronunțată [48, 49]. Coordinarea ionilor de mangan cu ionul O^{2-} duce la formarea unui câmp cristalin slab cu realizarea spinilor necuplați $\text{Mn}^{\text{IV}}(t_{2g}^3 e_g^0)$ și $\text{Mn}^{\text{III}}(t_{2g}^3 e_g^1)$ a clusterului $\{\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}\}$. Realizarea spinului fundamental al clusterului $S_f \sim 10$ poate fi obținută odată cu orientarea paralelă a spinilor ionilor Mn^{IV} din partea centrală a moleculei, care apare ca o structură de tip „cuban”, și cu orientarea spinilor a opt ioni Mn^{III} din jurul cubanului în direcție opusă orientării spinilor ionilor Mn^{IV} . Ca rezultat $S_f = |(4 \cdot 3/2) + 8(-2)| = |6 - 16| = 10$.

Din spectrele RES ale acestui complex la temperaturi joase reiese că parametrul de scindare în câmp zero, D , este negativ. În asemenea caz nivelele energetice ale valorilor M_s cu o valoare mai mare ($\pm M_{10}$) sunt cu o energie mai mică (Fig.2). Conform regulilor de selecție $\Delta M = \pm 1$ trecerea de pe nivelul $M_s = +10$ pe nivelul $M_s = -10$ poate fi realizată numai treptat.

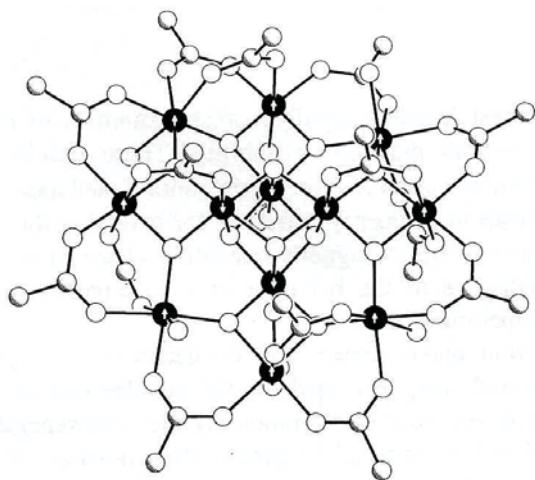


Fig. 1. Structura schematică a clusterului $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Ac})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ cu indicarea orientării spinilor pe atomii $\text{Mn}^{4+}(\downarrow)$ și $\text{Mn}^{3+}(\uparrow)$ după [51]

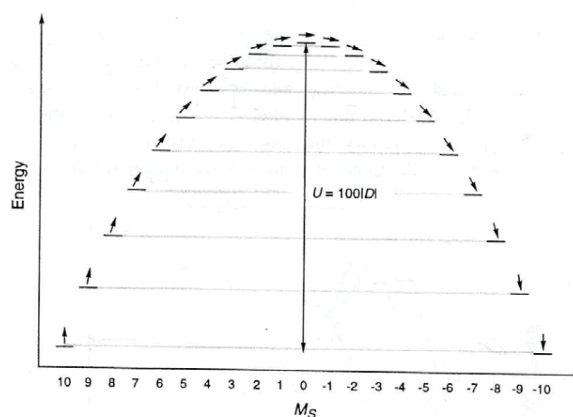


Fig.2. Scindarea nivelurilor energetice ale clusterului cu starea magnetică fundamentală $S_f = 10$ și $D < 0$ după [51]

Menționăm, că în caz când $D > 0$, cel mai jos nivel energetic va fi $M_s = 0$ și în consecință trecerea de la $M_s = 10$ spre $M_s = 0$ nu va necesita o trecere de barieră energetică. Valoarea U_{ef} poate fi determinată experimental din măsurătorile susceptibilității magnetice AC (χ_M'' emu/mol), folosind relația Arrhenius (eq.1).

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

Relaxarea lentă a magnetizării clusterului $\{\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}\}$ duce la formarea histeresisului magnetic [50] (Fig. 3). Particularitățile histeresisului observat față de histeresisul feromagneților ordonați au la origine deplasarea energiei relative a nivelelor magnetice M_s la schimbarea intensității câmpului magnetic, care duce la reducerea barierei termice a readresării direcției spinilor, accelerând prin aceasta procesul de relaxare.

După identificarea clusterului $\{\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}\}$ ca magnet molecular, au fost întreprinse încercări de a obține noi compuși cu temperatura de trecere (starea paramagnetică \leftrightarrow starea feromagnetică) mai înaltă. Ca rezultat, au fost obținuți noi clusteri ai manganului, fierului, nichelului, cromului și vanadiului cu proprietăți magnetice similare [51].

În tabelul 2 este prezentat un număr limitat de clusteri carboxilați, sintetizați pentru obținerea în baza lor a magneților moleculari. Este evident că au fost sintetizați de zeci de ori mai multe combinații coordinative. Majoritatea clusterilor se obțin într-o singură etapă și prin autoasamblare. Ca urmare, practic este imposibil de a prezice componența clusterului și starea de spin fundamentală a lui. Este clar însă, că descoperirea unor noi metalo-oxo magneți moleculari rămâne la etapa „serendipity” – a intuirii, sesizării unei descoperiri norocoase [52].

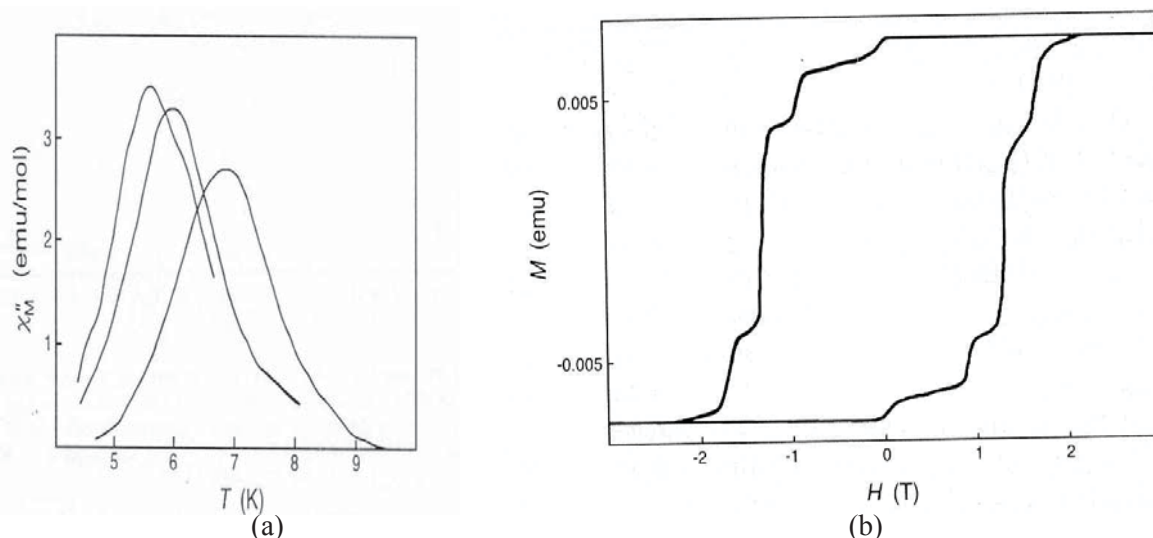


Fig. 3. (a) - Dependența de temperatură și de frecvența oscilațiilor AC a mărimii și (b) - curba magnetizării clusterului $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Ac})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ la 2 K după [51]

Tabelul 2

Lista magneților moleculari din clasa carboxilaților metalelor de tranziție

Compusul	S_f	$D(\text{cm}^{-1})$	$U_{\text{eff}}(\text{cm}^{-1})$
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_2\text{BrCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$	10		56
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CHCl}_2\text{CO}_2)_8(\text{Bu}^t\text{CH}_2\text{CO}_2)_8(\text{H}_2\text{O})_4]$	10	-0.45	50
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CHCl}_2\text{CO}_2)_8(\text{EtCO}_2)_8(\text{H}_2\text{O})_4]$	10	-0.42	49
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{MeCHCHCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$	10	-0.44	45
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{p-PhC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$	10	-0.44	45
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{p-MeC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$	10		44
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{MeCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$	10	-0.5	42
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{MeCO}_2)_8(\text{Ph}_2\text{PO}_2)_8(\text{H}_2\text{O})_4]$	10	-0.41	42
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{PhCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]^{1-}$	$19/2$	-0.44	40
$[\text{Mn}_{30}\text{O}_{24}(\text{OH})_8(\text{Bu}^t\text{CH}_2\text{CO}_2)_{232}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeNO}_2)_4]$	7	-0.79	39
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CHCl}_2\text{CO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$	10	-0.27	27
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{p-MeC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$	10		26
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_8\text{Cl}_4(\text{PhCO}_2)_8(\text{hmp})_6]$	7	-0.6	21
$[\text{Mn}_9\text{O}_7(\text{MeCO}_2)_{11}(\text{thme})(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	$17/2$	-0.29	19
$[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]^{8+}$	10	-0.19	15
$[\text{V}_4\text{O}_2(\text{EtCO}_2)_7(\text{bpy})_2]^{1+}$	3	-1.5	14
$[\text{Mn}_4(\text{MeCO}_2)_2(\text{pdmH})_6]^{2+}$	8	-0.24	12
$[\text{Mn}_4\text{O}_3(\text{p-MeC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4(\text{dbm})_3]$	$9/2$	-0.62	12
$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	9	-0.35	11
$[(\text{Me}_3\text{tacn})_6\text{MnMo}_6(\text{CN})_{18}]^{2+}$	$13/2$	-0.33	10
$[\text{Fe}_{19}\text{O}_6(\text{OH})_{14}(\text{metheidi})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{11+}$	$33/2$	-0.035	9.5
$[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{MeO})_3(\text{PhCO}_2)_2\text{L}_2(\text{MeOH})]^{2+}$	$7/2$	-0.77	9.2
$[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Br}(\text{MeCO}_2)_3(\text{dbm})_3]$	$9/2$	-0.50	8.3
$[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}(\text{MeCO}_2)_3(\text{dbm})_3]$	$9/2$	-0.53	8.2
$[\text{Ni}_{12}(\text{chp})_{12}(\text{MeCO}_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{THF})_6]$	12	-0.047	7
$[\text{Mn}_{10}\text{O}_4(\text{biphen})_4\text{Br}_{12}]^{4+}$	12	-0.037	4.9
$[(\text{tetren})_6\text{Ni}_6\text{Cr}(\text{CN})_6]^{9+}$	$15/2$		4.2
$[\text{Fe}_{10}\text{Na}_2\text{O}_6(\text{OH})_4(\text{PhCO}_2)_{10}(\text{chp})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCO}_2)_2]$	11		3.7
$[\text{Ni}_4(\text{MeO})_4(\text{sal})_4(\text{MeOH})_4]$	4		3.7
$[\text{Mn}_9(\text{O}_2\text{CEt})_{12}(\text{pdm})_2(\text{pdmH})_2(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4)_2]$	$11/2$	-0.11	3.1
$[\text{Ni}_{21}(\text{OH})_{10}(\text{cit})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{16-}$	3		2.9
$[\text{Fe}_4(\text{MeO})_6(\text{dpm})_6]$	5	-0.2	2.4
$[\text{Fe}_2\text{F}_9]^{3-}$	5	-0.15	1.5

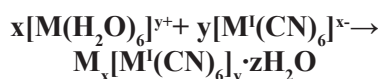
Clusteri cu ciano-punți

Ca alternativă, o altă clasă de substanțe, care au o structură controlată și proprietăți magnetice interesante, reprezintă clusterii cianometalici: M-C-N-M^I.

La cuplarea orbitalilor atomici (OA) ai metalului M cu OA ai M^I pot fi trei situații: cuplarea t_{2g} - (t_{2g})^I, e_g - (e_g)^I și t_{2g}-(e_g)^I, sau e_g-(t_{2g})^I. Primele 2 cuplări duc la o interacțiune antiferomagnetică, pe când cuplarea t_{2g}-e_g duce la o interacțiune feromagnetică.

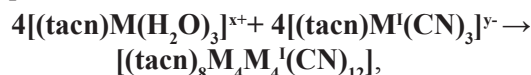
De regulă, grupele -C≡N- direcționează formarea segmentelor M-C≡N-M^I în geometrie liniară cu obținerea sistemelor de tip lanțuri. În asemenea caz tipul interacțiunilor magnetice între M-M^I poate fi prezis [53,54]. Interacțiunea de schimb depinde în mod decisiv și de gradul de suprapunere a OA ai metalelor cu OM ai grupei (CN). Ca rezultat, un grad de oxidare mai mic al metalului va contribui la o suprapunere mai prielnică, deoarece orbitalii de tip d- ai metalului vor fi mult mai extinși.

Compușii de tipul complexului “albastru de Berlin” se obțin în baza reacțiilor



În cadrul compusului obținut, ionul M^I are o înconjurare din 6 atomi de carbon cu formarea unui câmp cristalin puternic, iar ionul M are o înconjurare din 6 atomi de azot cu un câmp cristalin slab. Utilizarea acestei reguli a dat posibilitate cercetătorilor [55] să sintetizeze, folosind metoda de sinteză sol-gel, hexacianocromatul de potasiu și vanadiu (KV^{III}[Cr(CN)₆]₂·2H₂O cu o magnetizare ordonată la 376 K (T_c=376 K).

Construirea clusterilor cu un număr mare de ioni ai metalelor de tip d- sau f- este o necesitate de prim ordin pentru a obține MM. Prin interacțiunea compușilor coordinativi ai diferitelor metale cu diferiți liganzi în sfera internă (liganzi macrociclici și ciano grupe) este posibil de a construi clusteri de o anumită componență și cu o geometrie dirijată. De exemplu:



unde **tacn** – triazociclononan, M=M^I=Co; sau M, M^I=Cr, Ni etc.

În tab.3 sunt prezentați clusteri de tip metal – cianuri cu spin total înalt.

Tabelul 3

Lista cianurilor metalelor de tranziție cu proprietăți magnetice anormale [51]

Compusul	S _f	J(cm ⁻¹)
[(MeOH) ₂₄ Mn ^{II} ₉ Mo ^V ₆ (CN) ₄₈]	51/2	+
[(EtOH) ₂₄ Mn ^{II} ₉ W ^V ₆ (CN) ₄₈]	39/2	-
[(Me ₃ tacn) ₈ (H ₂ O) _x (MeOH) _y Ni ^{II} ₆ Cr ^{III} ₈ (CN) ₂₄] ¹²⁺	18	+
[(TrispicMeen) ₆ Mn ^{II} ₆ Cr ^{III} (CN) ₆] ⁹⁺	27/2	-4.0
[(dmptacn) ₆ Mn ^{II} ₆ Cr ^{III} (CN) ₆] ⁹⁺	27/2	-5
[(MeOH) ₂₄ Ni ^{II} ₉ M ^V ₆ (CN) ₄₈](M= Mo, W)	12	ca.+16
[(IM2-py) ₆ Ni ^{II} ₃ Cr ^{III} ₂ (CN) ₁₂]	9	+5
[(tetren) ₆ Ni ^{II} ₆ Cr ^{III} (CN) ₆] ⁹⁺	15/2	+8.4
[(IM2-py) ₆ Ni ^{II} ₃ Fe ^{III} ₂ (CN) ₁₂]	7	+3.4
[(Me ₃ tacn) ₆ Mn ^{II} Cr ^{III} ₆ (CN) ₁₈] ²⁺	13/2	-3.1
[(Me ₃ tacn) ₆ Mn ^{II} Mo ^{III} ₆ (CN) ₁₈] ²⁺	13/2	-6.7
[(bpy) ₆ (H ₂ O) ₂ Mn ^{II} ₃ W ^V ₂ (CN) ₁₆]	13/2	-6.0
[(HIM2-py) ₆ Ni ^{II} ₃ Cr ^{III} ₂ (CN) ₁₂]	6	+6.8
[(tach) ₄ (H ₂ O) ₁₂ Ni ^{II} ₄ Fe ^{III} ₄ (CN) ₁₂] ⁸⁺	6	+6.1
[(Me ₃ tacn) ₂ (cyclam) ₃ (H ₂ O) ₂ Ni ^{II} ₃ Mo ^{III} ₂ (CN) ₆] ⁶⁺	6	+8.5, +4.0
[(5-Brsalen) ₂ Mn ^{III} ₂ Fe ^{III} (CN) ₆] ¹⁻	9/2	+2.3
[(Tp) ₃ (H ₂ O) ₃ Fe ^{III} ₄ (CN) ₉]	4	+
[(Me ₃ tacn) ₂ (cyclam) ₃ Ni ^{II} Cr ^{III} ₂ (CN) ₆] ²⁺	4	+10.9
[(bpm) ₆ Ni ^{II} ₃ Fe ^{III} ₂ (CN) ₁₂]	4	+5.3, -1.7
[(bpm) ₆ Ni ^{II} ₃ Fe ^{III} ₂ (CN) ₁₂]	4	+3.9
[(Me ₃ tacn) ₂ (cyclam)Ni ^{II} Mo ^{III} ₂ (CN) ₆] ²⁺	4	+17.6
[(H ₂ L) ₂ Ni ^{II} ₂ Fe ^{III} ₃ (CN) ₁₈] ¹⁻	7/2	+2.1
[(tach) ₄ (H ₂ O) ₁₅ Ni ^{II} ₃ Fe ^{III} (CN) ₃] ⁶⁺	7/2	+0.8
[(dmbpy) ₄ (IM2-py) ₂ Cu ^{II} ₂ Fe ^{III} ₂ (CN) ₄] ⁶⁺	3	+4.9
[(edma) ₃ Cu ^{II} ₃ Cr ^{III} (CN) ₆]	3	+9.2

Oxamidele [56] și **oxalații** [57, 58] sunt, de asemenea, 2 clase de substanțe care dovedesc prezența interacțiunilor feromagnetice între ionii generatori de complecși.

Tunelarea cuantică a magnetizării

Specialiștii în domeniul fizicii acordă un interes deosebit studierii tunelării cuantice în magnetii moleculari. În 1996, câteva grupuri de cercetători au propus o explicație a treptelor pe curbele histerezisului magnetizării clusterului $\{Mn_{12}O_{12}\}$ [50, 59, 60] și $\{Fe_8O_2\}$.

Treptele observate (Fig.3b) au ca origine pierderea polarizării de spin datorită tunelării prin bariera energetică U_{ef} și nu prin activarea termică. Această tunelare are loc la coincidența rezonanță a două nivele M_s din stânga și din dreapta axei verticale ($M_s = 0$) din diagramă (Fig.2). Probabilitatea tunelării va crește cu trecerea la nivele care posedă o energie mai mare, deci deplasându-se spre $M_s = 0$. Cu mărirea intensității câmpului magnetic, nivelele energetice ale stărilor M se vor schimba: unele vor crește, iar altele vor scădea, până va dispărea bariera spin-rivers. Între aceste extreme există un număr anumit de valori ale intensității câmpului magnetic când are loc rezonanța ce permite tunelarea.

Laboratorul de Chimie bioanorganică și nanocompozite al Institutului de Chimie al AȘM.

Rezultatele cercetărilor

În Institutul de Chimie al AȘM cercetarea carboxi-clusterilor metalelor de tranziție are o istorie de lungă durată, practic din anii 1970. Dezvoltarea acestei direcții științifice a mers în pas cu cercetările desfășurate în cele mai dotate laboratoare științifice din lume. Firește că pentru demonstrarea proprietăților de magneți moleculari a acestei clase de compuși coordinativi cercetătorii institutului s-au încadrat activ cu investigații proprii. Unii din ei activează actualmente cu succes în diferite laboratoare din Occident (dr. G.Timco, V.Mereacre, S.Baca, D.Prodius, G.Novițkii), inclusiv teoreticienii (m.c.B.Țukerblat, dr.hab. L.Cibotaru, S. Klochișner, A.Palii ș.a.). De remarcat, în mod special, câteva realizări, obținute în colaborare cu echipele de cercetători de peste hotare în care activează discipolii noștri.

Astfel, în clasa carboxi-clusterilor, din 1995 până în prezent, a fost sintetizat și studiat un set larg de compuși ai metalelor de tranziție de tip nd. Rezultatele obținute au stat la baza a trei teze de doctor în chimie (V.Mereacre, D. Prodius, S.Melnic). În 2003, la interacțiunea clusterului heterotrinar $[Fe_2BaO(CCl_3COO)_6(THF)_6]$ cu nitratul de europiu(III), a fost obținut și caracterizat complexul tetranuclear cu compoziția $[Fe_3EuO_2(CCl_3COO)_8H_2O(THF)_3] \cdot THF$ (1), care, conform rezultatelor de studiu cu raze-X, are o struc-

tură de tip „fluture” [61]. Utilizând această procedură, au fost în total obținute încă 8 substanțe hetero(Fe, Ln) tetranucleare- $[Fe_3LnO_2(CCl_3COO)_8H_2O(THF)_3] \cdot THF$, unde ($Ln = Ce(III)$ (2), $Pr(III)$ (3), $Nd(III)$ (4)) și $[Fe_3LnO_2(CCl_3COO)_8H_2O(THF)_3] \cdot THFC_7H_{16}$ ($Ln = Sm(III)$ (5), $Gd(III)$ (6), $Ho(III)$ (7), $Y(III)$ (8) și $Lu(III)$ (9)), acestea fiind studiate cu ajutorul razelor X. [62]. Sfera coordinativă a ionilor de fier este un octaedru esențial distorsionat; ionii lantanidici au numărul de coordinare 8 și poliedrul lor coordinativ poate fi descris ca o prismă distorsionată „bicapped trigonal” (Fig.4). În complex observăm că 2 atomi ai fierului – $Fe(1)$, $Fe(3)$ sunt situați pe „aripe” și vor fi în continuare marcați ca Fe_w , iar un atom al fierului – $Fe(2)$ – și al lantanidei – $Pr(1)$ – situați pe corpul „fluturului” – vor fi marcați ca Fe_b și Pr_b (unde $w \equiv$ wing, $b \equiv$ body). Ionii metalelor sunt legați între ei prin liganzi punte de diferită natură: μ_3 -oxo (ionii $O^{2-} \equiv O(1)$, $O(2)$, care sunt liganzi tridentati și leagă trei ioni de metal); grupele carboxilice (COO^- , precum $O(4)$ - C (culoare neagră)- $O(3)$), care prin atomii de oxigen leagă în orientare syn-syn doi ioni de metal. Astfel de grupe sunt opt. Atomii de oxigen de la moleculele de apă sau din tetrahidrofuran (THF) completează numărul de coordinare – numărul de legături al generatorului de complex (fier) cu liganzii din înconjurarea nemijlocită – până la șapte, iar pentru prazeodim – până la opt.

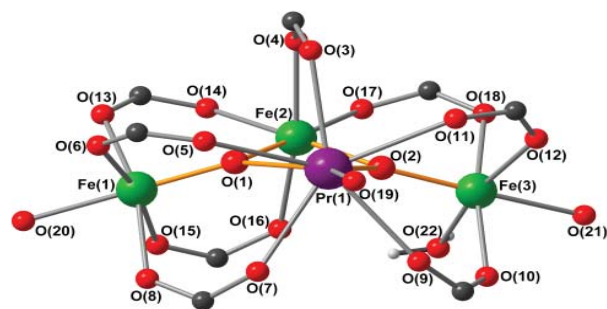


Fig.4. Carcasul complexului 3, care arată doar grupuri de „punte” și atomii de oxigen ai liganzilor

Pentru compușii 1-9 au fost măsurate dependențele susceptibilității magnetice de temperatură în intervalul 1.8-300 K și magnetizarea la 1.8 K. În toate cazurile, spinul ionului de Fe este $S = 5/2$. În compușii cu Y și Lu, care sunt diamagnetici, cei trei atomi de Fe formează un triunghi isoscel, cu interacțiuni antiferomagnetice $J_{Fe-Fe} = -50$ K dintre atomii de Fe_w și Fe_b și interacțiune neglijabilă dintre atomii Fe_w , rezultând starea de spin $S = 5/2$ pe cluster. În complecșii cu ionii lantanidelor paramagnetice, interacțiunea dintre triunghiul Fe_3 și centrul $Ln(III)$ este descrisă de o constantă de schimb eficientă, care este antiferomagnetică și de un ordin mai mică.

La temperatura camerei, spectrele Mössbauer (SM) ale acestor clusteri prezintă 2 picuri cu o intensitate puțin diferită și cu linii mult mai largi față de liniile carboxi-clusterilor fierului(III). O fitare bună a spectrelor experimentale a fost obținută la desfacerea lor în două dublete cu diferită intensitate și diferite valori ale despiciării cuadrupolare. Raportul intensităților dubletelor se apropie de 2:1 și corespunde raportului ionilor de fier $Fe_w : Fe_b$. Valorile parametrilor SM corespund ionilor de fier cu gradul de oxidare 3+ și spinul 5/2. Despicierea

cuadrupolară (DC) a SM atribuită ionilor Fe_w este mai mare față de DC a spectrului ionului Fe_b . Acest raport a fost lămurit, luând în considerație natura atomilor de oxigen din înconjurarea nemijlocită.

Din schema fig.5 observam că ionul $Fe(III)_b$ are în înconjurare doi ioni O^{2-} în poziția *cis*, ceea ce, probabil, duce la simetrizarea densității electronice în jurul nucleului față de ceilalți doi ioni $Fe(III)_w$, care au numai câte un ion O^{2-} în înconjurarea nemijlocită.

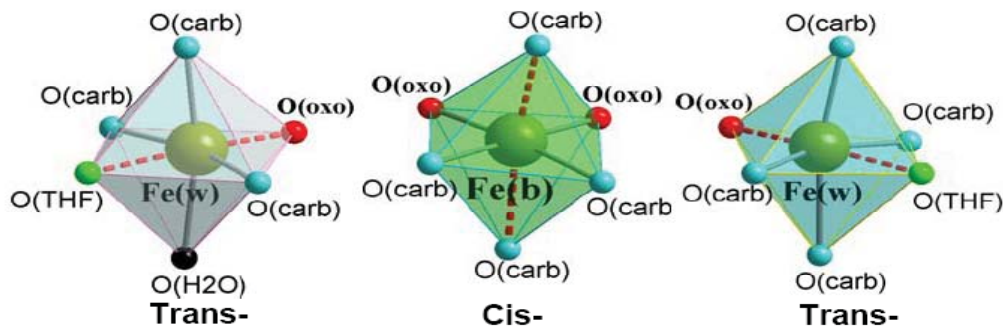


Fig.5. Reprezentarea schematică a sferei de coordinare a fiecărui ion de fier în clusterul $[Fe_3LnO_2(CCl_3COO)_8(H_2O)(THF)_3]$

O caracteristică specifică a SM constă în observarea sextetelor la temperaturi joase (fig.6a,b). Un asemenea tip de spectru se observă atunci când procesul de relaxare se blochează. Făcând o analogie cu blocarea relaxării în SMM, forma SM observată la temperaturi joase pentru clusterii cu fragmentele $\{Fe_3TbO_2\}$, $\{Fe_3DyO_2\}$ și $\{Fe_3HoO_2\}$ la 3 K ne sugerează ideea atribuirii lor la clasa de SMM. Ipoteza înaintată a fost controlată prin măsurători ai susceptibilității magnetice imaginare „AC” (χ'') (fig.6d), prin care s-a constatat că într-

adevăr acești complecși sunt SMM. Din dependența maximumului (χ'') de frecvență a fost estimată energia de activare a procesului Debye, E_a , care descrie inversarea magnetizării. $E_a \approx 8, 9$ și 10 K pentru $Ln = Tb, Dy$ și Ho respectiv, iar prefactorul $\tau_0 \approx 10^{-7}$ s [63]. Din modificarea parametrilor SM la $T=3$ K în prezența câmpului magnetic exterior a fost posibil de a demonstra ne echivalența ionilor de fier(III) în molecula clusterilor heterotetranucleari cu fragmentul $\{Fe_3TLnO_2\}$.

Interacțiunea antiferromagnetică în fragmentul

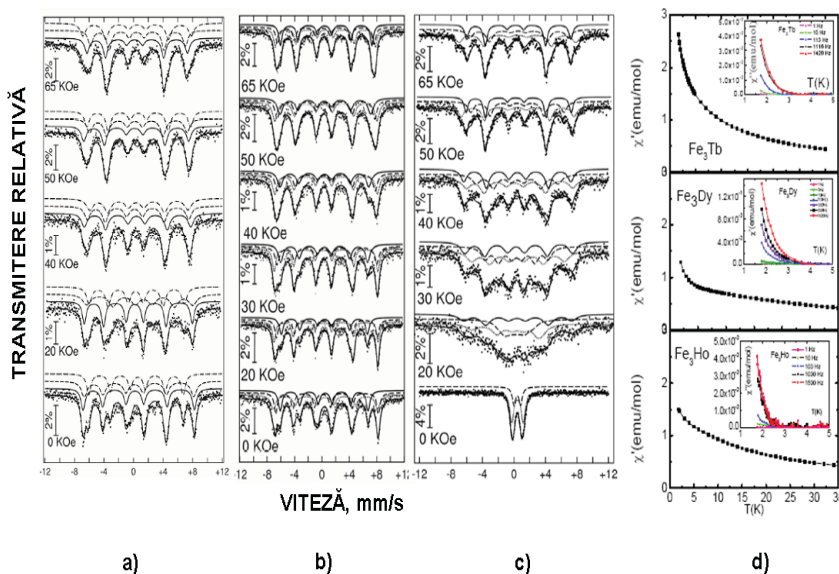


Fig.6. i) Spectrele Mössbauer pentru $\{Fe_3TbO_2\}$ (a), $\{Fe_3DyO_2\}$ (b), $\{Fe_3GdO_2\}$ (c) la 3 K cu și fără câmp magnetic exterior; ii) susceptibilitatea „AC” pentru clusterii (Fe_3Ln) , unde $Ln = Tb, Dy, Ho$, în funcție de frecvență; χ' , componenta reală. Inserare, χ'' , out-of-componente de fază (d)

$\{\text{Fe}_3\}$ al heteroteramerilor a fost direct confirmată prin tendința opusă a dependenței de câmp a valorilor H_{ef} a celor două sextete: Fe_w și Fe_b [63].

Un alt complex din seria celor cu fragmentele $\{\text{Fe}_n\text{Ln}_m\}$ este clusterul cu componența

$[\text{Fe}^{\text{III}}_7\text{Dy}^{\text{III}}_4\text{O}_4(\text{OH})_3(\text{tea})_2(\text{Htea})_3(\text{Piv})_7(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)\cdot 3\text{MeCN}$ (9), unde PivH – acidul pivalic, H_3tea – trietanolamina. Structura moleculară este prezentată în fig. 7.

Fragmentul Fe_7 comprimă 2 fragmente

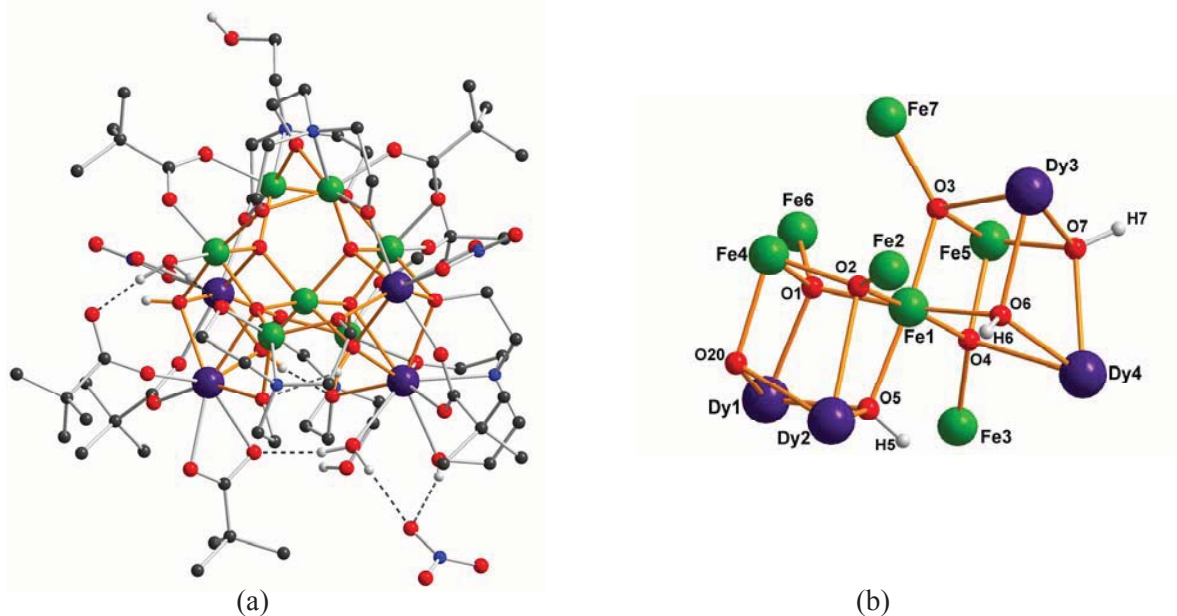


Figura 7. (a) – Structura moleculară a clusterului (9), (b) – geometria și înconjurarea nemijlocită a ionilor metalelor (în 9)

tetranucleare planare $\{\text{Fe}_4\text{O}_2\}$ de tip “butterfly”, care au un atom comun Fe(1). Aceste 2 plane formează un unghi dihedral $71.98(3)^\circ$ (Figura 7 b), iar doi μ_3 -oxo liganzi în fiecare unitate coordonează cu a câte un cation Dy(III), formând două heterocubane $\{\text{Fe}_2\text{Dy}_2\}$ legate prin ionul-vârf Fe(1). Alte punți între metale sunt formate de atomii de oxigen ai trietanolaminei și a grupelor OH. Legăturile periferice sunt asigurate de două molecule triplu deprotonate și trei dublu deprotonate ale moleculelor trietanolaminei și 7 grupe carboxilice ale pivalat ionilor coordonate în forma syn-syn, 2 grupe chelat a grupelor nitrat și două molecule de apă monodentate [64].

Susceptibilitatea magnetică a complexului a fost măsurată în domeniul de temperatură 1.8–300 K la un câmp magnetic 1000 Oe (Fig. 8). Produsul $\chi_M T$ se micșorează până la $59.4 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1} \text{ K}$ la 29 K, apoi crește rapid până la $81.2 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1} \text{ K}$ la 2.8 K și, în sfârșit, scade până la $79.8 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1} \text{ K}$ la 1.8 K. Datele experimentale confirmă că în domeniul 300 – 29 K între ionii paramagnetici are loc o interacțiune antiferomagnetică, în domeniul 29 – 2.8 K – o interacțiune feromagnetică. Spinul $S = 25 \text{ M.B.}$

În spectroscopia Mössbauer complexul cu abrevierea $\{\text{Fe}_7\text{Dy}_4\}$ arată o blocare a procesului de

relaxare la 3 K (anexa 1) a magnetizării. În analogie cu SM ale clusterilor cu fragmentul $\{\text{Fe}_3\text{Ln}\}$ putem conchide că și complexul nou posedă proprietăți de SMMs.

În concluzie, în familia de carboxi-clusteri heteronucleari cu proprietăți de SMMs pot fi introduse și combinațiile polinucleare cu fragmentele $\{\text{Fe}_7\text{Dy}_4\}$ și $\{\text{Fe}_3\text{Ln}\}$.

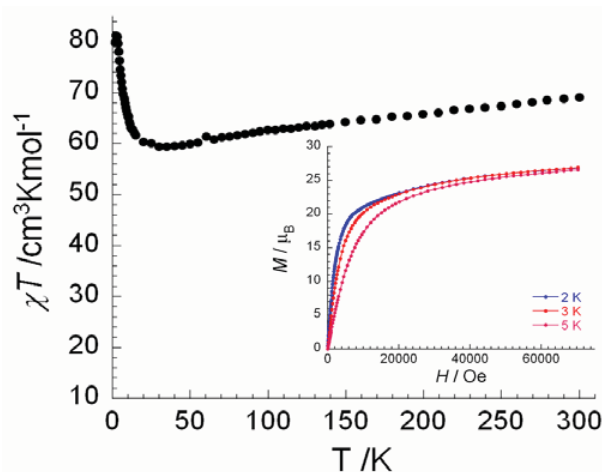
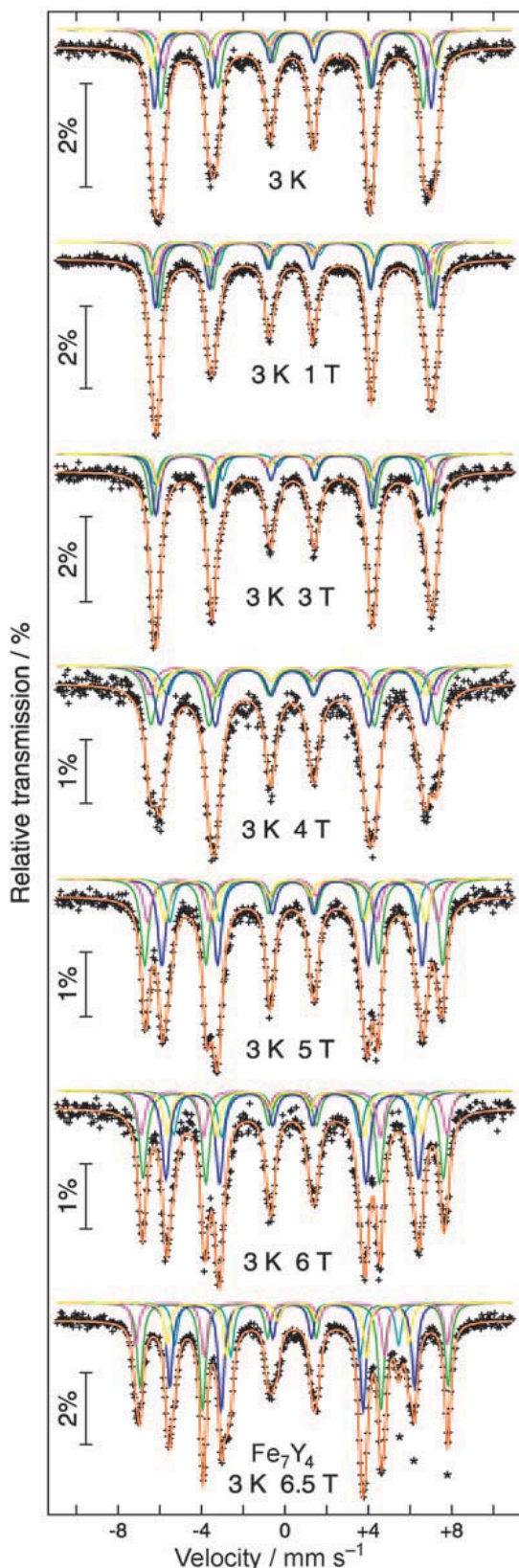


Figura 8. $\chi_M T = f(T)$ la un câmp 1000 Oe și magnetizarea $M = f(H, T)$ a clusterului $\{\text{Fe}_7\text{Dy}_4\}$



Anexa 1.

Spectrele Mössbauer ale clusterului cu fragmentul $\{Fe_7Dy_4\}$ și $\{Fe_7Y_4\}$ la 3 K în lipsa sau în prezența câmpului magnetic exterior

Utilizări posibile

Magneții moleculari pot fi utilizați la stocarea magnetică a informației. Având în vedere că fiecare moleculă cu un diametru de 1 – 2 nm v-a stoca un bit de informații, acest fapt va duce la posibilitatea stocării a $\approx 200\,000$ Gbits/in², deci de 10^3 mai mult decât este posibil la moment cu utilizarea diferitelor filme magnetice. Utilizarea proprietății MM de a se autoasambla în monostructuri va permite confecționarea unor procesoare cu o viteză extrem de mare. În această ordine de idei, chimiei i se rezervă un rol primordial de a obține MM cu o temperatură critică cât mai înaltă.

O altă perspectivă de utilizare a MM este de a obține componentele de memorie pentru computerele cuantice [65,66]. Se analizează posibilitatea de a utiliza MM și ca refrigerenți la temperaturi joase datorită efectului magnetocaloric [66, 67].

Bibliografia

1. Kahn, O. "Molecular magnetism" VCH Publishers Inc. New York, Weinheim, Cambridge, 1993, 380p.
2. Kahn, O. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, **24**, 834.
3. Цукерблат Б.С., Белинский М.И. «Магнетохимия и радиоспектроскопия обменных кластеров». Кишинев, «Штиинца» 1983. 280.
4. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. *Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии*. Изд-во "Наука", Москва, 1980, 301с.
5. Bencini, A.; Benelli, C.; Caneschi A.; Carlin, R. L.; Dei, A.; Gatteschi, D.; *J. Am. Chem. Soc.* 1985, **107**, 8128.
6. Benelli, C.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Guillou, O.; Pardi, L. *Inorg. Chem.* 1990, **29**, 1750.
7. Van Vleck J.H. *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. London, Oxford University Press, 1932.
8. Bencini, A.; Benelli, C.; Caneschi, A.; Dei, A.; Gatteschi, D.; *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 572.
9. Matsumoto, N.; Sakamoto, M.; Tamaki, H.; Okawa, H.; Kida, S. *Chem. Lett*, 1990, 893.
10. Sakamoto, M.; Hashimura, M.; Matsuki, K.; Matsumoto, N.; Inoue, K.; Okawa, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1991, **64**, 3699.
11. Guillou, O.; Bergerat, P.; Kahn, O.; Bakalbassis, E.; Boubekeur, K.; Batail P.; Guillot, M. *Inorg. Chem.* 1992, **31**, 110-114.
12. Andruh, M.; Ramade, J.; Coddjovi, E.; Guillou, O.; Kahn, O.; Trombe, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 1822.
13. Benelli, C.; Fabretti, A. C.; Giusti, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1993, 409.
14. Brayshaw P.A., Bunzli J.-C.G. Froidevaux P., Harrowfield J.M., Kim Z., Sobolev A.N. *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 2068.

15. Costes J.-P., Dahan F., Dupuis A., Laurent J.-P. *Inorg. Chem.* 1996, **35**, 2400.
16. Brecin E.K., Harris S.G., Parsons S., Winpenny R.E.P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1997, 1665.
17. Ramade I., Kahn O., Jeannin Yves, Robert F. *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 930.
18. Costes, J.-P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; Laurent, J.-P. *Inorg. Chem.* 1997, **36**, 3429.
19. Costes, J.-P.; Dahan F., Dupuis A., Laurent, J.P., *Inorg.Chem.*, 1997, 36, 4284.
20. Winpenny, R. E. P. *Chem. Soc. ReV.* 1998, **27**, 447.
21. Costes, J.P., Dupius A., Laurent, J.P., *Eur. J. Inorg.Chem.*, 1998, 1543.
22. Costes J.-P., Dahan F., Dupius A., Laurent J.-P. *C. R. Acad. Sci. Paris, t.I, Serie II c*, 1998, 417.
23. Gleizis A., Julve M., Cuzmina N. et all. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, 1169.
24. Costes J.-P., Dupius A., Laurent J.-P. *Eur. J.Inorg. Chem.* 1998. 1543.
25. Costes, J.-P.; Dupius A., Laurent, J.P., *J.Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998, 735.
26. Winpenny R.E.P. *Chem. Soc. Rev.* 1998. 27, 447.
27. Sanada T., Suzuki T., Zoshida T., Kaisaki S., *Inorg. Chem.* 1998. 37, 4712.
28. Lisowski J., Starynowicz P., *Inorg.Chem.*, 1999, 38, 1351.
29. Kahn, M. L.; Mathoniere, C.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* 1999, **38**, 3692.
30. Benelli, C.; Murrier, M.; Parsons, S.; Winpenny, R. E. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, 4125.
31. Costes, J.-P.; Dahan, F.; Dupuis, A. *Inorg.Chem.* 2000, **39**, 165-168.
32. Rigault S., Piguet C., Bernardinelli G., Hopfgartner G. *J. Chem.Soc., Dalton Trans.* 2000, 4587.
33. Ma B. Q., Gao S., Bai O., Sun H.L., Xu G.X. *J. Chem.Soc., Dalton Trans.* 2000, 1003.
34. Edder C., Piguet C., Bunzli J.-C.G, Hopfgartner G.*Chem.-Eur. J.*, 2001, 7, 3014.
35. Costes J.-P., Dahan F., Donnadieu B., Garcia-Tojal J., Laurent J.-P. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 363.
36. Costes, J.-P., Clemente-Juan J.M., Dahan F., Demestre F., Tuchagues J.-P. *Inorg.Chem.*, 2002, 41, 2886.
37. Benelli, C.; Murie, M.; Parsons, S.; Winpenny, R. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, 4125-4126.
38. Figuerola, A.; Diaz, C.; Fallash, M. S. E.; Ribas, J.; Maestro, M.; Mahfa, J. *Chem. Commun.* 2001, 1204-1205.
39. Liang, Y.; Cao, R.; Su, W.; Hong, M.; Zhang, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, **39**, 3304-3307.
40. Brewer, C.; Brewer, G.; Scheidt, W. R.; Shang, M.; Carpenter, E. E. *Inorg. Chim. Acta* 2001, **313**, 65-70.
41. Costes, J.-P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; Laurent, J.-P. *Inorg. Chem.* 2000, **39**, 169-173.
42. Costes, J.-P.; Dahan, F.; Dupuis, A. *Inorg.Chem.* 2000, **39**, 165-168.
43. Costes, J.-P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; Laurent, J.-P. *Inorg. Chem.* 1997, **36**, 3429-3433.
44. Sasaki, M.; Manseki, K.; Horiuchi, H.; Kumagai, M.; Sakamoto, M.; Sakiyama, H.; Nishida, Y.; Sakai, M.; Sadaoka, Y.; Ohba, M.; Okawa, J. *J. Chem.Soc., Dalton Trans.* 2000, 259-263.
45. Chen, Q. Y.; Luo, Q. H.; Zheng, L. M.; Wang, Z. L.; Chen, J. T. *Inorg. Chem.* 2002, **41**, 605.
46. Sessoli, R.; Gatteschi, D., Caneschi, A. and Novak, M. A.; *Nature (London)*, 1993, **365**, 141.
47. Lis, T., *Acta Crystallogr. B* 36, 1980, 2042.
48. Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R., Bara A. L., Brunel L. C. and Guillot M. J. *Am. Chem. Soc (1991)*, **113**, 5873.
49. Sessoli, R., Tsai, H. L., Schake, A. R.; Wang, S.; Vicent, J. B.; *J. Am. Chem. Soc.* (1993), **115**, 1804.
50. Thomas, L.; Lionti, F.; Ballou, R., Gatteschi, D.; Sessoli, R. and Barbara, B. *Nature* 1996, **383**, 145.
51. Jeffrey, R. Long Molecular cluster magnets in „Chemistry of Nanostructured Materials”; Yang, P. Ed.; World Scientific: Hong Kong, 2003 and referens herein.
52. Winpenny, R. E. P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 1-10.
53. Entley, W.R., Trentway, C.R. and Girolami, G.S. *Mol. Cris. Lig. Cris.* 1995, **273**, 153.
54. Weihe, H. and Güdel, H. U., *Comments Inorg. Chem.* 2000, **22**, 75.
55. Holmes, S. M. and Girolami, G.S., *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 5593.
56. Li Y.-T., Yan C.-W., and Miao S.-H. *Polish J. Chem.* 2001, **75**, 223 and referens herein.
57. Nuttali Ch. J., Carling S.G., Day P. *Mol. Cryst and Liq. Cryst.* (1999) **334**, 615-630.
58. Ovanesyan N.S., Shilov G.V., Sanina N.A., Pyalling A.A., Atovmyan L.O., and Bottyan L. *Mol. Cryst. And Liq. Cryst.* (1999) **335**, 91-104.
59. Friedman, J. R.; Sarachik, M. P.; Tejada, J.; Maciejewsky, J. and Ziolo, R. *J. Appl. Phys.* 1996, **79**, 6031.
60. Sangregorio, C.; Ohm, T.; Paulsen, C.; Sessoli, R. and Gatteschi, D. *Phys. Rev. Lett.* 1997, **78**, 4649.
61. Turta C. I., Prodius D., Mereacre V. M., Shova S. G., Gdaniec M., Simonov Yu. A., Kuncser V., Filoti G., Caneschi A., Sorace L. *Inorganic Chemistry Communications*, 2004, 7, № 4, p. 576-579.
62. Mereacre V., Prodius D., Turta C., Shova S., Filoti G., Bartolomé J., Clérac R., Anson C. E. and Powell A. K. *Polyhedron*, 2009, 28(14), p.3017-3025.
63. Bartolomé J., Filoti G., Kuncser V., Schinteie G., Mereacre V., Anson C., Powell A., Prodius D. and Turta C. *Physical Review B* 80, 2009, 014430-16.
64. Valeriu Mereacre, Denis Prodius, Yanhua Lan, Constantin Turta, Christopher E. Anson, and Annie K. Powell. *Chem. Eur. J.* 2010, (in press).
65. Leuenberger, M. N. and Loss D. *Nature* (2001), **410**, 789
66. Tejada, J.; *Polyhedron* (2001) **20**,1751.
67. Torres, F., Hernandez, J.M., Bohigas X. and Tajada J. *Appl. Phys Lett.* 2000, **77**, 3248.