

# Els imants moleculars

Joan Ribas

Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona. jribas@kripto.qui.ub.es

Els imants moleculars no han estat dissenyats per substituir els imants clàssics sinó per aprofitar-ne altres propietats fàcilment modulables. N'hi ha de dues classes: els *imants de base molecular*, formats per molècules o espècies de baixa dimensionalitat unides de forma tridimensional, i els nanoimants o *imants moleculars*, que són molècules d'espín gran i forta anisotropia que presenten un temps llarg de relaxació d'espín.

Molecular magnets have been designed not for substituting the classical magnets but for taking profit of their new properties, easily modifiable. There are two different classes: *the molecular-based magnets*, formed by molecules or low-dimensionality species linked tridimensionally and the nano-magnets or *molecular magnets*, which are high spin molecules with strong anisotropy and long spin relaxation time.

**H**i ha una certa confusió sobre la mateixa definició dels anomenats imants moleculars o també *imants de base molecular*. El primer cas quedaria restringit a les molècules d'alt espín i forta anisotropia que presenten un moment magnètic efectiu independent del camp magnètic extern.

Com veurem posteriorment, existeixen molt poques molècules d'aquest tipus dins del camp del magnetisme molecular. En canvi, s'anomenen *imants de base molecular* els imants que s'obtenen mitjançant ordenament tridimensional de molècules prèviament sintetitzades i que s'enllacen en la xarxa cristal·lina a través de diversos tipus d'enllaços. La possibilitat d'obtenir imants de base molecular depèn de la dimensionalitat de les espècies sintetitzades: una molècula aïllada sol presentar fenòmens magnètics d'ordenament a llarga distància a temperatures de milikelvins; en augmentar la dimensionalitat de l'espècie a mono- bi- o tridimensional, aquesta temperatura es va fent cada cop més alta. En aquests casos ja no es pot parlar de molècules sinó d'espècies polinuclears formades a partir d'una base molecular.

Abans de presentar i estudiar alguns exemples d'ambdós tipus d'imants (de base molecular i imants moleculars) caldrà recordar alguns conceptes importants del magnetisme molecular.

## Moment magnètic

Tot àtom o ió amb electrons desaparellats presenta un cert moment magnètic. Aquest moment magnètic prové de diversos conceptes quàntics que només esmentarem de forma molt elemental: hi ha una component orbital (l'electró es troba en una òrbita determinada i concreta) i una component d'espín (l'electró «gira» sobre si mateix). És difi-

cil sistematitzar el component orbital, però és molt fàcil sistematitzar el component d'espín. Suposant —fet molt freqüent en determinats casos— que només hi ha el component d'espín, el valor d'aquest espín per a cada electró és  $S=1/2$ . Aquest valor és una *magnitud vectorial*. Per tant, per a dos electrons, la suma vectorial pot ser 1 i 0; per a tres electrons,  $3/2$  i  $1/2$ ; per a quatre electrons, 2, 1 i 0, i així successivament. En presència d'un camp magnètic extern, aquests electrons s'orienten segons determinades direccions úniques i privilegiades que responen als principis de la química quàntica: segueixen els valors de  $M_s$  que van des de  $-S$  fins a  $+S$  d'unitat en unitat.

## Direccionalitat del moment magnètic: tipus d'acoblament magnètic

Tant en una molècula polinuclear aïllada com en un sòlid tridimensional, els moments magnètics dels diversos nuclis tendeixen a correlacionar entre ells i donar diversos tipus d'acoblament. L'origen d'aquesta correlació cal buscar-lo en els enllaços químics i en la repulsió dels electrons situats a prop els uns dels altres. Si representem cada moment magnètic com un vector, hi haurà dues possibilitats: vectors iguals o diferents de forma alternada. En ambdós casos, poden orientar-se de forma paral·lela o antiparal·lela (fig. 1). Finalment, les orientacions antiparal·leles poden ser inclinades o no. En el cas d'inclinació es parla del fenomen del *canting* (en terminologia anglesa) que, com veurem més endavant, és una de les causes de possible formació d'imants de base molecular. Els espins paral·lels originen l'anomenat *acoblament ferromagnètic*; els espins antiparal·lels originen l'acoblament *antiferromagnètic*, si són vectors de la mateixa magnitud i acoblament *ferrimagnètic*, si són de

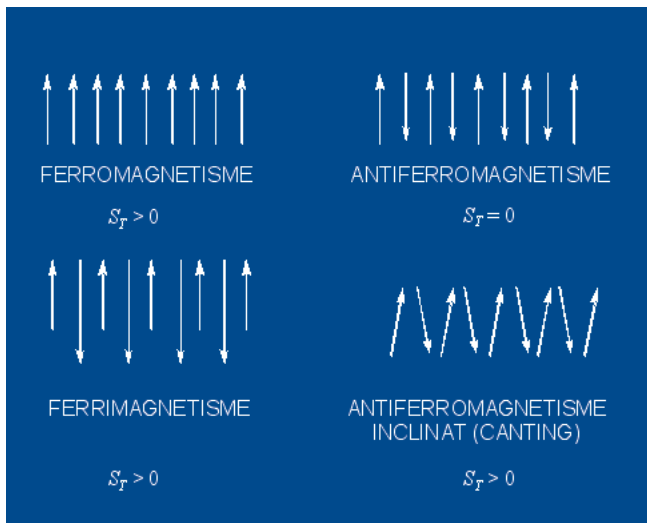


FIGURA 1. Principals tipus d'acoblament magnètic.

magnitud diferent. En la fig. 1 s'han representat totes aquestes possibilitats.

## Paramagnetisme i ferromagnetisme

Encara que molt simplificat, es pot dir que un camp magnètic extern tendeix a orientar els valors dels espins de forma paral·lela al camp com a forma de mínima energia potencial, i, per tant, la més estable. El camp magnètic extern és, per tant, una *força orientadora dels espins*. Si anem augmentant el valor del camp magnètic, estem obligant tots els espins a orientar-se de forma paral·lela entre ells i amb el camp. El moment total serà la suma dels moments individuals de cada espècie i com que el nombre d'espècies és molt gran, el moment magnètic total és molt apreciable. Ara bé, en tot això no s'ha tingut encara en compte la *temperatura*. Així com el camp magnètic és una força orientadora dels espins, la temperatura és una força de distribució a l'atzar d'aquests espins. Aquest fet vol dir que el valor del component  $M_s$  dels vectors  $S$  pot tenir tots els valors quàntics possibles (de  $S$  a  $-S$ ) d'una forma estadística. Tenint en compte que treballem amb quantitats gairebé infinites (el número de Avogadro, per exemple, és  $6,02 \times 10^{23}$ ), l'estadística ens demostra que el valor *total* de la suma vectorial dels espins és nul ja que hi ha una compensació vectorial entre tots aquests espins (fig. 2).

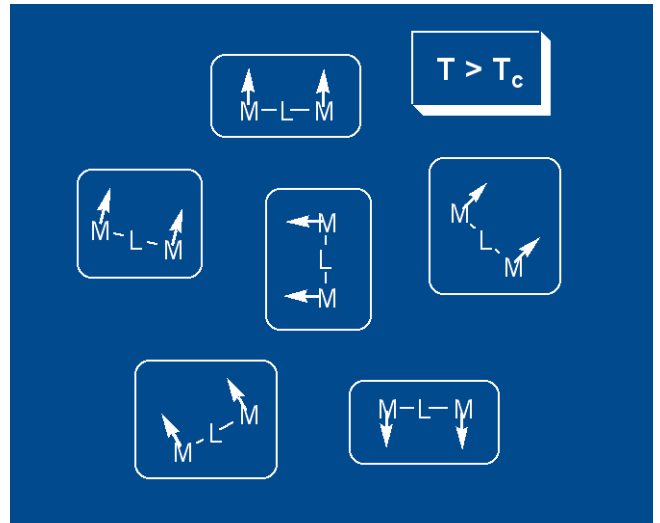


FIGURA 2. Ordenació a l'atzar dels espins totals en una fase paramagnètica.

El camp magnètic ordena paral·lelament els espins, la temperatura desordena l'orientació dels espins

Per tant, quan apliquem un camp magnètic extern suficientment fort, a una temperatura determinada, tots els espins queden aparellats i el valor del moment magnètic total és el màxim possible (fig. 3). Es diu que hi ha *correlació tridimensional dels espins a llarga distància*.

Què passarà quan eliminem el camp magnètic extern? Hi ha dues possibilitats:

a) Que els espins es distribueixin de forma aleatòria donant un moment magnètic total nul. Aleshores es diu que estem davant d'una fase *paramagnètica*. El compost estudiat ha deixat de tenir propietats magnètiques cooperatives a llarga distància (fig. 2).

b) Que els espins es quedin *bloquejats*, de forma paral·lela amb un valor del moment total màxim. Aleshores es diu que estem davant d'una fase *ferromagnètica* o, el que és el mateix, es tracta d'un *imant* (fig. 3).

Perquè això tingui lloc cal que hi hagi una força interna en el sòlid que «obligui» els espins a restar orientats. Aquesta força només pot derivar dels enllaços químics que, d'alguna manera, impedeixen que els espins es reorientin desordenadament i s'anul·lin mútuament. Ara bé, la temperatura segueix tenint un paper important: si estem en la fase ferromagnètica i s'escalfa, sempre s'arribarà a una tempera-

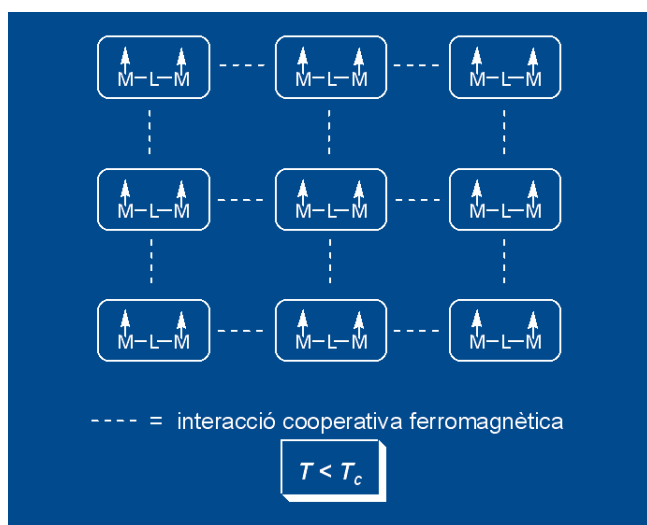


FIGURA 3. Ordenació paral·lela dels espins total en una fase ferromagnètica.

tura en la qual el desordre tèrmic guanya a l'ordre magnètic i es passa a una fase paramagnètica; viceversa, si estem en una fase desordenada paramagnètica i es refreda suficientment, sempre s'arribarà a una temperatura —per baixa que sigui— on els espins queden orientats. Aquesta temperatura per la qual es passa de la fase paramagnètica a la fase ferromagnètica s'anomena temperatura de Curie o de transició ( $T_c$ ).

Per a qualsevol acoblament d'espècies iòniques o moleculars magnèticament actives, sempre tindrà lloc un reordenament magnètic tridimensional a una temperatura finita ( $T_c$ ). Aquesta temperatura dependrà de les forces intermoleculars que estiguin presents en el cristall: quan les forces són només de Van der Waals, la  $T_c$  sol ser molt baixa, de l'ordre de  $10^{-2}$  K; quan hi ha presents enllaços d'hidrogen, la  $T_c$  augmenta fins a uns pocs kelvins; amb enllaços iònics o moleculars (xarxes 3-D) la  $T_c$  pot ser molt alta i arribar fins i tot a temperatura ambient.

## Imants de base molecular

Quan les forces que uneixen les entitats discretes són d'origen iònic o metàl·lic les espècies finals formades seran els clàssics imants de tipus iònic (ferrites, magnetita, etc) o metàl·lics (Co, Fe, aliatges, etc.).

El magnetisme de base molecular estudia les propietats magnètiques d'entitats moleculars i/o iòniques paramagnè-

tiques que poden ser, perfectament, orgàniques o inorgàniques. D'entre aquestes últimes —les més abundants i estudiades—, cal destacar-ne els complexos d<sup>n</sup> dels elements de transició. La distinció entre l'anomenat magnetisme molecular i el magnetisme «clàssic», o físic, és molt subtil i moltes vegades la diferenciació és impossible o no té cap sentit. En la pedra imant ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) o magnetita, per exemple, la naturalesa ha ajuntat ions  $\text{Fe}^{\text{III}}$  i  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dins d'un empaquetament d'ions  $\text{O}^{2-}$  (oxo) i ho ha fet de tal manera que els moments magnètics de cada ió ferro se sumen fins i tot a temperatura ambient, i fan que presenti un elevat moment magnètic total que li dona les característiques d'imant. En un imant de base molecular, se sintetitza un complex metàl·lic (ja sigui molecular o iònic) i s'intenta que les interaccions en la xarxa cristal·lina siguin el més fortes possibles. De la naturalesa d'aquestes interaccions, en dependrà que la  $T_c$  sigui més o menys alta. Dit amb altres paraules, en la magnetita es consideren ions ferro (II i III) aïllats i envoltats d'ions oxo de manera tridimensional infinita; en un imant molecular s'ha de sintetitzar prèviament una espècie discreta o de baixa dimensionalitat i enllaçar-la amb les altres entitats mitjançant unions de Van der Waals ( $T_c$  molt baixa), enllaços d'hidrogen ( $T_c$  baixa) o altres tipus d'enllaços més forts (covalents).

Un dels primers imants de base molecular es va obtenir als EUA per J. S. Miller (1986). La seva estructura resulta de l'associació de dos tipus d'elements iónicomoleculars: el catió decametilferroceni,  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+$  i l'aníon tetracianoetilè,  $[\text{C}_2(\text{CN})_4]^-$ , i cada espècie porta un electró desaparellat. A temperatura molt baixa ( $< 4,8$  K), tots els espins 1/2 associats als electrons desaparellats s'ordenen en la mateixa direcció i el compost es comporta com un veritable imant: presenta cicle d'histèresi amb un camp coercitiu i una imantació romanent. És a dir, quan s'aplica un camp magnètic al material i posteriorment s'anul·la, queda en el material una certa imantació romanent. Per anul·lar-la, cal aplicar un camp magnètic en sentit contrari a l'inicial (camp coercitiu). Les raons per les quals té lloc aquest fenomen no són del tot clares, i s'han proposat diversos mecanismes fora de l'abast d'aquest article.

El mateix any, 1986, Olivier Kahn (París) descriu un altre imant de base molecular que permet extreure diverses conclusions sobre el tema. Kahn es va basar en una estratègia molt senzilla: jugar amb dos tipus d'espins, un molt més gran que l'altre i realitzar una perfecta alter-

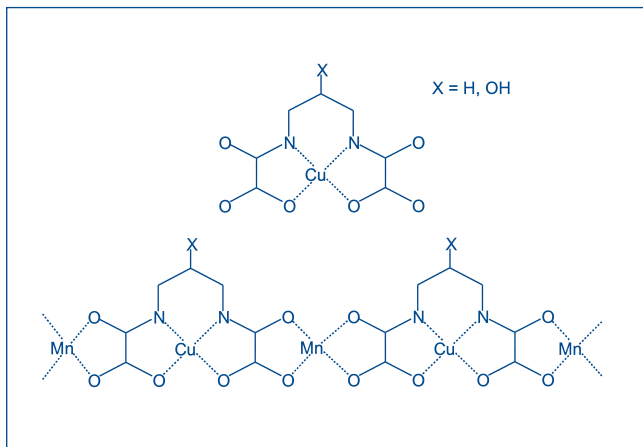


FIGURA 4. Monòmer de Cu<sup>II</sup> i polímer antiferromagnètic Cu<sup>II</sup>-Mn<sup>II</sup>.

nança entre ells. La tendència espontània antiparal·lela (antiferromagnetisme) domina localment, però a causa de la no-compensació dels espins, l'edifici final posseeix un espín resultant no nul (ferrimagnetisme). Els espins grans venen donats per ions Mn<sup>II</sup> ( $S = 5/2$ ) i els petits per ions Cu<sup>II</sup> ( $S = 1/2$ ). El compost està format per cadenes que presenten una alternança perfecta entre ions Mn<sup>II</sup> i Cu<sup>II</sup>, de tal forma que dos ions veïns estan units per ponts amb una gran aptitud per a transmetre els efectes electrònics (fig. 4).

El que és excepcional prové del fet següent: quan es parteix del lligand 1,3-propilen-bis(oxamato)cuprat(II) (fig. 4, X = H), no es forma cap imant molecular, mentre que si es parteix del derivat 2-hidroxo-1,3-propilen-bis(oxamato)cuprat(II) (fig. 4, X = OH), el resultat final és un imant de base molecular. Tot depèn de l'organització en la xarxa cristal·lina (fig. 5): en el primer cas, els enllaços de Van der Waals entre cadenes orienten els ions Cu<sup>II</sup> d'una cadena de forma antiparal·lela als ions Cu<sup>II</sup> de l'altra cadena i així successivament. El mateix passa amb els ions Mn<sup>II</sup>. L'estat fonamental té espín total nul,  $S_T = 0$ . En canvi, amb el segon lligand (el derivat hidroxilat) es formen enllaços d'hidrogen que fan que en les direccions *perpendiculars* a les cadenes (donant lloc a un pla), el veï més pròxim a un àtom de manganès d'una cadena és un àtom de coure de l'altra. Aquesta disposició afavoreix una estructura d'espín en la que tots els espins grans ( $5/2$ ) estan alineats en una direcció i tots els espins petits ( $1/2$ ) estan alineats en l'oposada. Entre ells es compensen de forma ferrimagnètica ( $5/2 - 1/2 = 2$ ).

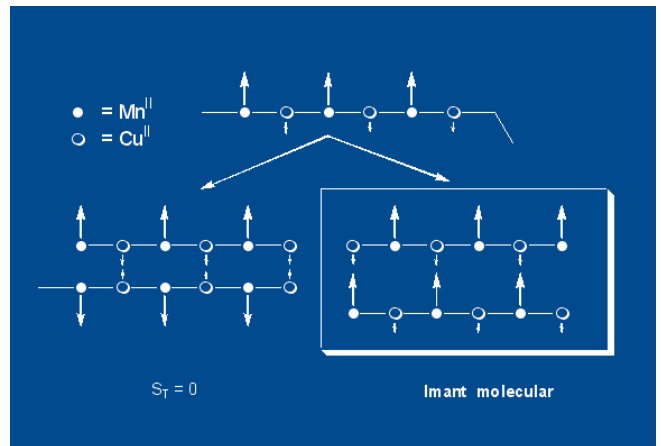


FIGURA 5. Ordenació de les cadenes Cu<sup>II</sup>-Mn<sup>II</sup> per a donar un  $S_T = 0$  (fase antiferromagnètica) o una fase ferromagnètica.

Per finalitzar, cal indicar que l'estructura 2-D (bidimensional) formada mitjançant els enllaços d'hidrogen s'estén tridimensionalment en la xarxa cristal·lina. Si no fos així, no podria formar-se l'imant de base molecular. A causa que els enllaços bi i tridimensional són febles (enllaços d'hidrogen i van der Waals) la temperatura crítica d'aquest imant molecular és molt baixa (4,6 K).

Un fet interessant que demostra la importància dels enllaços tridimensionals en la formació d'imants de base molecular és el següent: els ions Cu<sup>II</sup> duen una molècula d'aigua de coordinació. Aquesta molècula d'aigua pot eliminar-se de forma suau per escalfament. Una vegada eliminada la molècula d'aigua, la  $T_c$  ha pujat fins a 30 K. Encara que no es coneix l'estructura de la forma anhidra, és de suposar que la deshidratació ha creat un acostament de les cadenes i, per tant, les interaccions d'intercadenes han augmentat.

Una diferència encara més espectacular es dona en el compost dinuclear Cu<sup>II</sup>-Mn<sup>II</sup> format per [Cu(obze)]<sup>2+</sup> (fig. 6) i Mn<sup>II</sup>. L'estructura cristal·lina demostra que es tracta d'un compost dinuclear senzill on el Mn<sup>II</sup> està coordinat a quatre molècules d'aigua i dos oxígens de l'obze. El comportament magnètic és el típic d'un parell Cu<sup>II</sup>-Mn<sup>II</sup> acoblats antiferromagnèticament. Quan el compost dinuclear es manté al buit a temperatura ambient, es perden les molècules d'aigua i es forma un polímer. Això proporciona una interacció ferrimagnètica entre el Cu<sup>II</sup> d'una molècula i el Mn<sup>II</sup> de la molècula veïna. El comportament magnètic ha variat completament: s'ha passat d'una fase paramagnètica amb acobla-

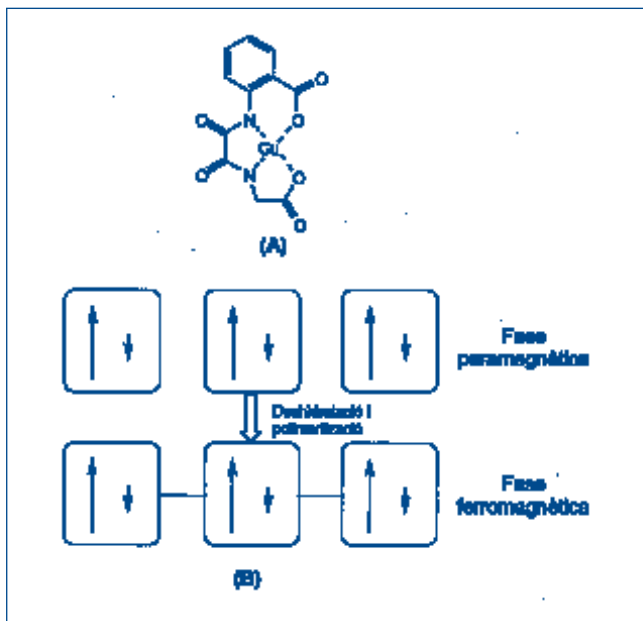


FIGURA 6. Esquema de les fases paramagnètica i ferromagnètica del compost  $[MnCu(obze)]$ .

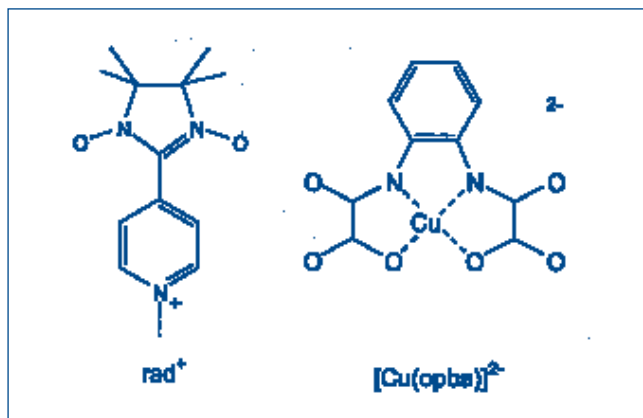


FIGURA 7. Catió radical i anió, la unió dels quals dona lloc a una fase ferromagnètica

ments intramoleculars antiferromagnètics a una fase ferromagnètica amb  $T_c = 4,2$  K (fig. 6b).

Altres compostos de coordinació similars als anteriors, amb interaccions intramoleculars ferrimagnètiques i ordenament ferromagnètic a llarga distància, són les sals:



$(rad)_2Mn_2[Cu(opba)]_3(DMSO)_2(H_2O)_2$  en què  $PPh_4$  és el catió tetrafenilfosfoni;  $rad$  és el radical orgànic 2-(4-N-metilpiridoni)-4,4,5,5-tetrametilimidazoline-1-oxil-3-òxid (fig. 7) i  $opba$  és l'anion *orto*-fenilebis (oxamat) (fig. 7).

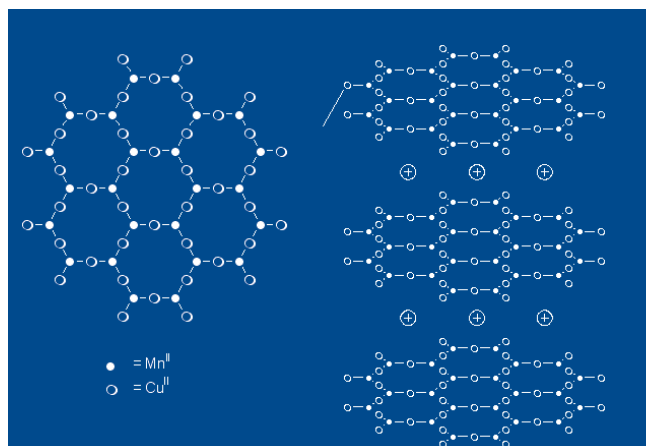


FIGURA 8. Estructura bidimensional del  $(PPh_4)Mn_2[Cu(opba)_3]$ .

De l'estructura dels dos compostos, se'n poden extreure conclusions vàlides per a tots els tipus d'imants de base molecular: la unió entre el compost aniónic mononuclear de  $Cu^{II}$  i el catió  $Mn^{II}$  dona lloc, en ambdós casos, a agrupacions bidimensionals tipus «bresca» o «tela de galliner» (fig. 8). En el cas de la sal de tetrafenilfosfoni es forma una xarxa bidimensional amb els cations entre les capes (fig. 8 b). Aquests cations voluminosos originen una tridimensionalitat iònica dèbil; en el cas de la sal del radical orgànic les capes estan interpenetrades de forma perpendicular 3-D i entre elles es troben els cations radicals units de forma covalent als ions  $Cu^{II}$  de les capes. Es tracta, doncs, d'una estructura molt més tridimensional. En passar d'una estructura bidimensional a una altra totalment tridimensional, la  $T_c$  passa de 11 K a 22,5 K. Encara que són temperatures molt baixes, la major dimensionalitat ha permès doblar el valor de  $T_c$ .

A partir de 1990 s'han descrit diversos exemples d'imants de base molecular de naturalesa bidimensional, similars als anteriors però amb lligand pont oxalat,  $[M'M(ox)_3]^-$  ( $M' = Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}$  i  $Cu^{II}$ ;  $M = Fe^{III}, Cr^{III}$ ). Aquests compostos presenten un ordre magnètic tridimensional en l'interval de temperatures 5-44 K. Quan  $M = Cr^{III}$ , la interacció entre els ions metàl·lics és de tipus ferromagnètic i els compostos s'anomenen ferro-imants; quan  $M = Fe^{III}$ , les interaccions són de tipus antiferromagnètiques no compensades (ferrimagnètiques) i els compostos s'anomenen *ferrimagnètics*. Aquests últims són els que presenten temperatures de transició més altes.

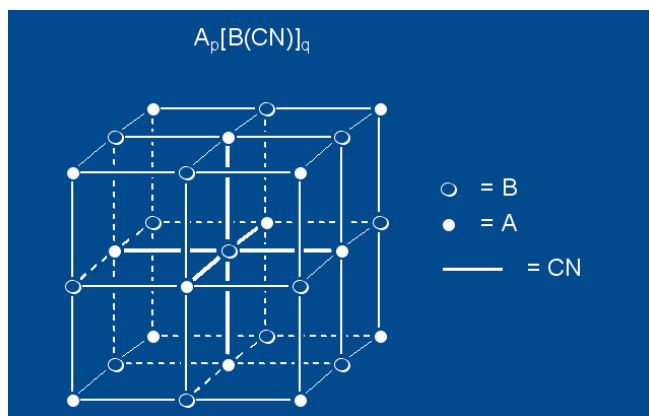


FIGURA 9. Esquema estructural del blau de Prússia i similars.

En l'àrea dels imants de base molecular, els millors resultats s'han obtingut, sens dubte, amb els compostos bimetàl·lics amb pont cianur de la família del blau de Prússia, de fórmula general  $A_p[B(CN)_q]_q \cdot nH_2O$ . El blau de Prússia és el  $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 15H_2O$ , un compost amb estructura cúbica en la qual els ions hexacianometal·lats i els cations metàl·lics ocupen posicions alternades en els vèrtexs dels cubs, i en els quals la distància A-NC-B és al voltant de 5 Å (fig. 9).

El blau de Prússia presenta un ordenament ferromagnètic a llarga distància a una temperatura crítica de 5,5 K. En aquest cas, la temperatura crítica és molt baixa perquè només els ions  $Fe^{III}$  són paramagnètics i la interacció entre ells té lloc a través d'un lligand diamagnètic NC- $Fe^{II}$ -CN. Quan ambdós ions metàl·lics són paramagnètics, augmenta considerablement la  $T_c$ . Aquesta ha estat l'estratègia seguida als darrers anys per Babel, Girolami i Verdaguer. La recerca sistemàtica canviant A i B ha permès a M. Verdaguer arribar a temperatures crítiques de 315 K: es tracta, per tant, d'imants de base molecular a temperatura ambient.

En els anàlegs al blau de Prússia, els dos ions metàl·lics es troben en un entorn octaèdric on els orbitals  $d$  estan desdoblats en els orbitals de grup  $t_{2g}$  i  $e_g$  (degeneració 3 i 2 respectivament). Com el lligand cianur és de camp fort l'ió B és d'espín baix i, fins a 6 electrons, només ocupa els orbitals  $t_{2g}$ . El comportament magnètic global dependrà de l'ió A. Si tots els electrons desaparellats d'A es troben en els orbitals  $t_{2g}$ , la contribució  $t_{2g}$ - $t_{2g}$  és, per naturalesa, antiferromagnètica i, com a conseqüència de l'estructura 3-D, el compost és un *ferri-imant*, sempre que no hi hagi compensació total entre els electrons d'A i de B, cas en el que l'espín total seria nul ( $S_T = 0$ ). Si els electrons desaparellats d'A ocupen

TAULA 1. Propietats magnètiques de cianurs de metalls de transició

Compost	
$V[Cr(CN)_6]_{0,86} \cdot 2,8H_2O$	315
$Cr_3[Cr(CN)_6]_2$	240
$(Et_4N)_{0,5}Mn_{1,25}[V(CN)_6] \cdot 2H_2O$	230
$Cs_{0,75}[Cr_{2,125}(CN)_6] \cdot 5H_2O$	190
$Cs_2Mn[V(CN)_6]$	125
$CsNi[Cr(CN)_6] \cdot 2H_2O$	90
$CsMn[Cr(CN)_6]$	90
$(NMe_2)Mn[Cr(CN)_6]$	59
$Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_6]$	48,7
$CsMn[Mn(CN)_6] \cdot 0,5H_2O$	41
$K_2Mn[Mn(CN)_6]$	41
$Mn_3[Mn(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$	37
$(NMe_2)Mn[Mn(CN)_6]$	28,5
$Ni_3[Fe(CN)_6]_2$	23,6
$Cu_3[Fe(CN)_6]_2$	20
$Co_3[Fe(CN)_6]_2$	14
$Mn_3[Fe(CN)_6]_2$	9

alguns orbitals  $t_{2g}$  i alguns  $e_g$ , la interacció global serà també antiferromagnètica, però menys marcada que en el cas anterior, i el compost serà també un *ferri-imant* amb temperatura crítica més baixa. Finalment, quan els electrons desaparellats d'A ocupen només orbitals  $e_g$ , la interacció serà ferromagnètica, i el compost serà un *ferro-imant*. Cal destacar que, fins ara i experimentalment, tots els *ferri-imants* presenten  $T_c$  més altes que els *ferro-imants*.

D'una forma general, es pot dir que la  $T_c$  augmenta a mesura que ho fan: a) l'estequiometria, essent la millor una relació estequiomètrica al voltant de 1; b) el valor absolut del paràmetre d'intercanvi magnètic entre A i B. Per això els ions  $Cr^{III}$ ,  $V^{II}$  i  $V^{III}$ , en tenir orbitals  $t_{2g}$  difosos i amb energia similar als  $\pi$  antienllaçants dels cianurs originen  $T_c$  altes; c) el nombre d'electrons desaparellats en A i B.

Quan s'utilitza com a contracció de l'hexacianometal·lat un catió més voluminós que el  $K^+$  (com una sal de tetraalquilamonium) que no pot ocupar els forats tetraèdrics de l'estructura cúbica, o quan s'empra un heptacianometal·lat, com el  $[Mo(CN)_7]^{4-}$ , s'obtenen compostos de menor simetria que els anàlegs al blau de Prússia i més fàcilment cristal·litzables.

Un resum dels principals compostos d'aquesta família, en ordre decreixent de  $T_c$ , ve esquematitzat a la taula 1.

És important recordar que a mesura que augmenta la dimensionalitat, tendeix a disminuir el caràcter molecular. Per aquesta raó, hi ha una certa controvèrsia acadèmica sobre si aquests compostos són de base molecular o són, més aviat, espècies semblants als òxids ferrimagnètics de caràcter iònic. Com que aquests imants de base molecular es preparen a temperatura ambient i en solució a partir d'espècies moleculars, es pot considerar que retenen llurs característiques moleculars.

Més recentment, s'han preparat espècies bimetal·liques amb pont cianur genuïnament moleculars. Per a obtenir aquests sistemes moleculars amb lligand pont cianur, la millor estratègia és utilitzar en lloc d'un aqua-complex amb totes les posicions de coordinació làbils, altres complexos amb lligands que no puguin ser desplaçats pel bloc cianometal·lat, però amb determinades posicions de coordinació vacants i/o accessibles al lligand cianur. Seguint aquest sistema, s'ha obtingut recentment una gran varietat d'imants de base molecular, amb simetria més baixa que els blaus de Prússia, amb estructures molt particulars i interessants propietats magnètiques. Per poder sintetitzar complexos d'aquest tipus, s'han emprat lligands macrocíclics amb Ni<sup>II</sup>; lligands bases de Schiff amb Mn<sup>III</sup>; lligands polidentats amb Ni<sup>II</sup> i Cu<sup>II</sup>. En tots els casos, hi ha dos lligands H<sub>2</sub>O o Cl en posicions *cis* o *trans* i aquestes dues posicions làbils són substituïdes pels grups cianurs dels [M(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>. En tots aquests complexos, existeixen subtils equilibris entre contribucions oposades antiferro- i ferromagnètiques, de forma que petits canvis geomètrics locals (dels ions metàl·lics) o de la geometria del fragment M-CN-M' poden conduir a canvis significatius o, fins i tot, a la inversió de l'acoblament.

És molt difícil —per no dir impossible— en l'estat actual d'aquesta investigació poder preveure l'ordenament tridimensional que donarà lloc a un imant de base molecular. S'observa una tendència general a la formació de compostos bidimensionals que s'ordenen magnèticament de forma 3-D mitjançant enllaços d'hidrogen o Van der Waals. A més, s'ha observat una clara tendència que els compostos bidimensionals presentin interaccions ferromagnètiques *dins* de cada capa i interaccions antiferromagnètiques *entre* capes, la qual cosa fa que es comportin com els anomenats *meta-imants*, que són compostos que presenten una transició induïda pel camp magnètic des d'un estat antiferromagnètic a un ferromagnètic. Aquest *metamagnetisme* el podem incloure com a possible precursor d'imants moleculars. En la

TAULA 2. Imants de base molecular a partir de [M(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> i cations amb lligands bloquejants

Compost	Estructura	T <sub>c</sub>
[Ni(ciclam)] <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O	2D	7,7 (M)
[Fe(ciclam)][Fe(CN) <sub>6</sub> ] · 6H <sub>2</sub> O	1D	5,5 (M)
[Ni(ciclam)] <sub>3</sub> [Mn(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O	2D	17 (M)
{[Mn(saltmen)] <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]}ClO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	2D	4,5
[NEt <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [Mn(acen)][Fe(CN) <sub>6</sub> ]	2D	1,9
[Ni(en) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	1D	18,6 (M)
[Ni(pn) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	2D	9,9 (M)
[Ni(1,1dmen) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	2D	9,5
[Ni(1,1dmen) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]BzO · 6H <sub>2</sub> O	2D	9,3
[Ni(1,1dmen) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]N <sub>3</sub> · 4H <sub>2</sub> O	2D	9,7
[Ni(tren)] <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	3D	8
[Mn(en) <sub>3</sub> ][Cr(CN) <sub>6</sub> ] · 4H <sub>2</sub> O	3D	69

(M = meta-imant)

taula 2 s'han inclòs els principals imants de base molecular obtinguts fins ara amb aquests principis.

Totes les situacions descrites fins ara corresponen a alineaments d'espins de forma paral·lela (ferromagnetisme) o antiparal·lela descompensada (ferrimagnetisme). Pot existir un altre ordenament dels espins: en l'estat magnètic ordenat els espins no estan ni de forma perfectament paral·lela ni antiparal·lela, sinó que estan inclinats uns respecte dels altres. Ja hem comentat aquesta possibilitat al començament d'aquest article. S'ha de suposar sempre que es tracta d'una lleugera pertorbació que se superposa a la interacció antiferromagnètica dominant. Aquesta situació és molt freqüent, encara que molt poc previsible, i dóna lloc a nous imants de base molecular. És a dir, dóna lloc a un moment magnètic net com a resultant de la suma vectorial de dos vectors oposats, però no de forma completament antiparal·lela sinó amb un cert angle.

Un exemple característic d'aquest tipus de substàncies és la nova espècie bidimensional [Ni(2,2-dimetil-1,3-propanodiamina)(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (fig. 10).

Els àtoms de Ni<sup>II</sup> estan coordinats octaèdricament amb dos nitrògens de l'amina bidentada, un lligand N<sub>3</sub><sup>-</sup> terminal i tres lligands N<sub>3</sub><sup>-</sup> pont que són compartits per tres altres Ni<sup>II</sup>, i que donen l'estequiometria [Ni(N<sub>3</sub>)(N<sub>3</sub>)<sub>3/3</sub>(Me<sub>2</sub>tn)]. Es tracta d'una nova i inesperada coordinació del lligand azidur que

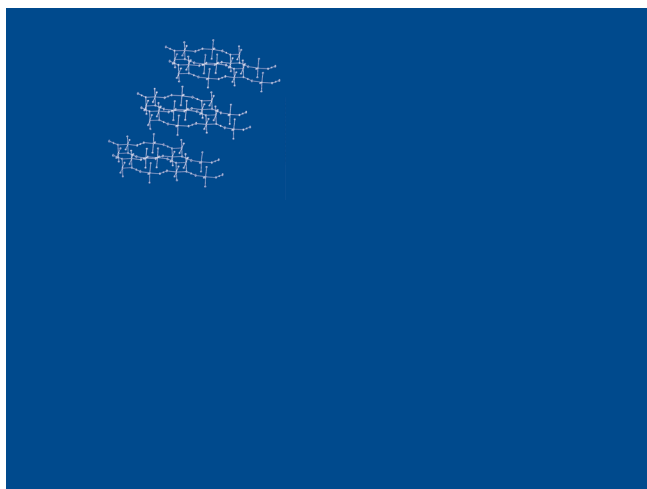


FIGURA 10. Estructura laminar del compost  $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{Me}_2\text{tn})]$ .

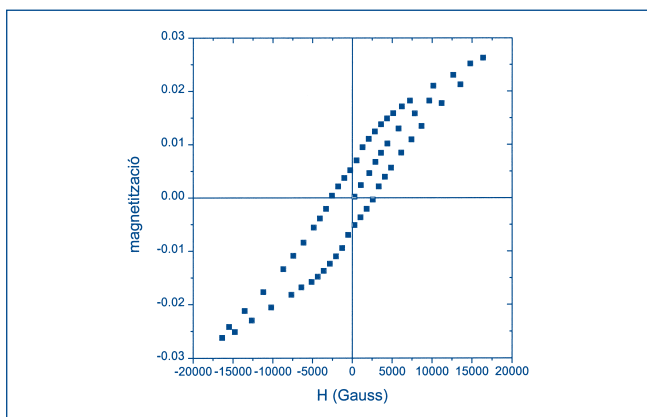


FIGURA 11. Corba d'histeresi del compost  $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{Me}_2\text{tn})]$ .

estabilitza un polímer bidimensional format per una espècie de metal·lomacrocicles que es repeteixen al llarg i ample de la capa. Les mesures magnètiques fins a uns 60 K són les típiques d'un compost antiferromagnètic, però al voltant de 60 K es troba un pic abrupte en la corba de la susceptibilitat que indica la formació d'una fase ferromagnètica. Les corbes de magnetització a baixa temperatura confirmen clarament la presència del dèbil ferromagnetisme. Quan la mostra se sotmet a un camp magnètic cíclic des de 20 a -20 KGs, s'obté una típica corba d'histeresi amb un camp coercitiu de 2.800 Oe (fig. 11).

## Imants moleculars (single-molecule magnets)

Certs clústers moleculars formats a partir d'ions de metalls de transició han demostrat ser molt interessants magnèti-

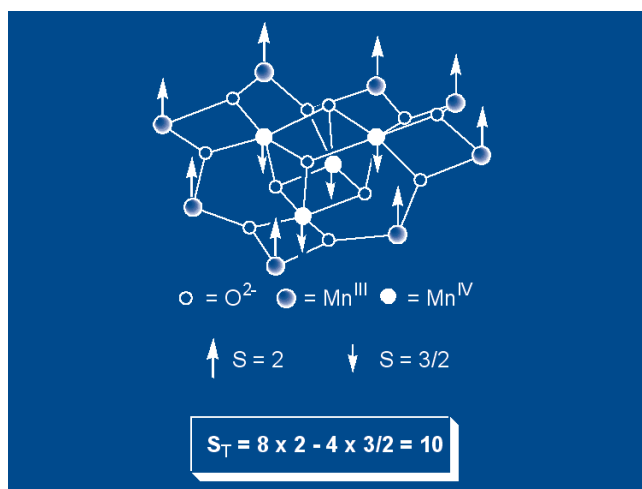


FIGURA 12. Estructura esquemàtica del compost  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{carboxilat})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ .

cament ja que es comporten com a *single-molecule magnets* o *nano-magnets*. Un nanoimant o imant molecular és una molècula que té una apreciable barrera d'energia potencial quan es vol invertir la direcció del moment magnètic. Això vol dir que el vector magnetització, una vegada eliminat el camp magnètic extern que l'ha orientat paral·lelament al camp, resta estable durant un cert temps (com si fos un imant clàssic, magnetita, per exemple). El primer clúster que va presentar aquesta lenta relaxació en la magnetització (2 mesos a baixa temperatura) és el  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ , (a partir d'ara  $\text{Mn}_{12}\text{Ac}$ ) (fig. 12).

Com es veu a la fig. 12, el compost polinuclear conté 4 ions  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  que formen un cubà intern, envoltats de 8 ions  $\text{Mn}^{\text{III}}$  perifèrics en forma pràcticament d'anell. Ambdós tipus d'ions manganès estan units per ponts acetat, no dibuixats en la fig. 12. Els quatre ions  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  estan acoblats ferromagnèticament, el mateix que els 8 ions  $\text{Mn}^{\text{III}}$ . L'acoblament entre els dos tipus d'ions es antiferromagnètic, i fa que l'espín total sigui  $S_T = 10$ , un dels més alts descrits a la bibliografia.

En aquest clúster, el bloqueig de la relaxació o relaxació lenta vol dir que experimenta una gran dificultat per passar de  $M_S = -10$  fins a  $M_S = +10$ . Això és perquè la barrera d'energia que ha de superar el vector de magnetització per relaxar és molt gran (fig. 13).

L'alçada d'aquesta barrera ( $\Delta E$ ) ve relacionada amb l'espín de l'estat fonamental de la molècula en qüestió ( $S_T = 10$ ) i de l'anisotropia magnètica global ( $|D|$ ).



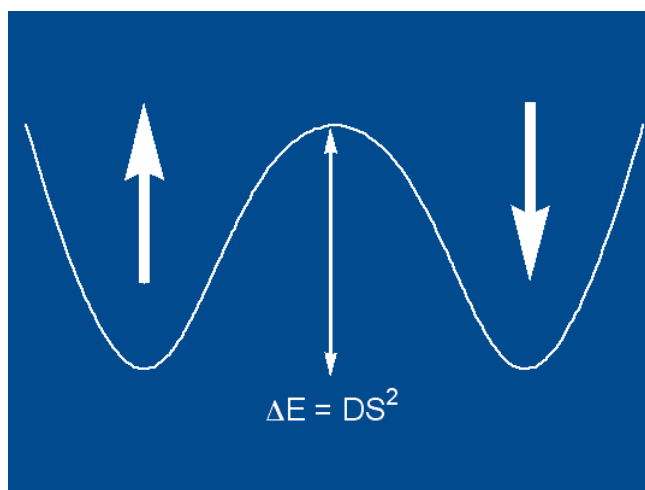


FIGURA 13. Orientació paral·lela i antiparal·lela dels espins segons un camp magnètic i barrera energètica que es crea.

$$\Delta = |D| \cdot S^2$$

Està demostrat que l'anisotropia global està associada amb el desdoblament a camp nul de l'estat fonamental, que prové de la pròpia anisotropia local dels ions  $Mn^{III}$  (efecte Jahn-Teller fort). La presència de la forta barrera d'energia origina el fenomen macroscòpic de la histèresi magnètica per sota d'una temperatura crítica (en aquest cas per sota de 4K), similar a l'observada en els imants clàssics o els imants de base molecular estudiats abans. La característica més important d'aquest compost  $Mn_{12}Ac$  és que la seva histèresi té un origen molecular, ja que s'observa en estat sòlid, en solucions congelades i en films polimèrics, la qual cosa elimina qualsevol possibilitat de comportament magnètic cooperatiu.

Posteriorment, s'han preparat altres derivats del  $Mn_{12}Ac$  per substitució de l'anió acetat per altres anions carboxilats, derivats d'àcids carboxílics amb caràcter àcid més fort. Destaquem, per exemple, el benzoat, propionat, 2-halobenzoat, etc. Tots ells presenten les mateixes característiques magnètiques. Per reducció parcial, s'han pogut preparar sals de tetraquilamoni en les que un  $Mn^{III}$  ha estat substituït per un  $Mn^{II}$ .  $S_T$  varia lleugerament, però el comportament global és idèntic. Això confirma que el magnetisme és totalment molecular, ja que en aquests casos els clústers  $[Mn_{12}X]^-$  de les espècies (catió) $^+ [Mn_{12}X]^-$  estan molt separats i aïllats pels cations tetraquilamoni.

Aquests  $Mn_{12}X$  són molt estables en solucions no aquoses. Això suggereix que poden ser punt de partida per a intents

de síntesi de nous clústers amb major nuclearitat, major  $S_T$  o major anisotropia. En qualsevol cas, és evident que per aconseguir aquests nous nanoimants, s'ha d'arribar a un valor gran de  $S_T$ , la qual cosa es pot aconseguir per agregació de diverses espècies polinuclears amb acoblaments ferro o ferrimagnètics. El segon requisit és l'anisotropia global del clúster; per això cal partir d'ions que posseïxin un valor de  $D$  (desdoblament a camp nul) apreciable, com  $Ni^{II}$  o  $Mn^{III}$ . De fet, el desdoblament a camp nul del clúster està relacionat amb el desdoblament a camp nul de cada ió aïllat, així com de les interaccions espín-espín que poden, a la vegada, ser de naturalesa dipolar o d'intercanvi.

Amb aquestes idees s'han aconseguit sintetitzar uns quants clústers nous amb propietats similars a les del  $Mn_{12}X$ . Destaquem el compost  $[Mn_4(O_2CCMe)_2(Hpdm)_6][ClO_4]_2$  amb  $S_T = 8$  ( $hpdm = 2,6$ -dimetanolpiridina); una sèrie de cubans  $Mn_4O_3Cl$  i uns pocs clústers de ferro, entre ells el compost de  $Fe^{III}$ ,  $[Fe_4(OCH_3)_6(dpm)_6]$  ( $dpm =$  dipivaloilmetà), amb  $S_T = 5$ . Els ions  $Fe^{III}$  ( $S = 5/2$ ) són molt prometedors per a donar espècies d'alt espín, però la naturalesa del seu estat fonamental (provenint d'un  $^6S$ ) no pot originar una gran anisotropia. Tot i això, és ben conegut que les pròpies distorsions de la geometria octaèdrica regular poden donar lloc a un paràmetre  $D$  suficientment gran com  $D=0.3 \text{ cm}^{-1}$ . Aquesta és, segurament, la raó del comportament nanomagnètic del compost de ferro aquí esmentat.

## Per què els imants moleculars?

En arribar al final d'aquest article cal fer un breu comentari sobre la importància d'aquests compostos en el camp de la ciència de materials i les seves possibles aplicacions. No cal pensar, en absolut, que aquests nous imants hagin de substituir els imants ja perfectament coneguts en els camps de la física i química de materials: ferrites, aliatges, etc. Allò que s'ha de buscar són nous tipus d'aplicacions. Per exemple, al contrari que els imants clàssics, que no són transparents a la llum, aquests nous imants permeten que la llum passi a través d'ells. La possibilitat de modular les propietats magnètiques mitjançant mètodes químics pot permetre establir correlacions útils entre estructura i rotació del pla de polarització de la llum en una fase magnèticament ordenada.

Una altra aplicació potencial d'aquests imants és que solen cristal·litzar en grups no centrosimètrics, i donen lloc a pro-

pietats òptiques i, encara més interessant, a efectes òptics no lineals. Això pot donar aplicacions en el camp de la magnetoòptica.

Finalment, els imants realment moleculars poden ser, en un futur pròxim, peces fonamentals dels anomenats ordinadors quàntics, dels quals se'n parla tant en l'actualitat. Efectivament es tracta de *molècules biestables* que poden donar una resposta totalment binària (sí o no) en funció d'un estímul extern (un camp magnètic).

La conclusió final que se'n deriva és que s'està encara molt lluny de poder treure tot el profit pràctic d'aquestes sèries de compostos. Llevat d'alguns casos excepcionals, tots aquests imants de base molecular i, especialment, els moleculars, presenten temperatura de transició molt baixa. S'està treballant molt per a comprendre millor aquests edificis moleculars i augmentar la temperatura de transició. Es pot dir que el magnetisme molecular té un paper important en el desenvolupament actual de l'electrònica molecular, i busca obtenir dispositius electrònics amb molècules que puguin substituïr en un futur els xips de silici o d'arsenur de gal·li. Trigarem molt a veure imants de plàstic, fulls flexibles i transparents i/o pintures magnètiques?

## Bibliografia

- GATTESCHI, D. «Molecular Magnetism: A Basis for New Materials». *Advanced Materials*, 6 (1994), p. 635.
- KAHN, O. *Molecular Magnetism*. Nova York: VCH, 1993. [És l'únic llibre sobre magnetisme molecular. El capítol 12 tracta específicament sobre els imants moleculars.]
- KAHN, O. «Los Imanes Moleculares». *Mundo Científico*, 145 (abril 1994).
- MILLER, J. S.; EPSTEIN, A. J. «Organic and Organometallic Molecular Magnetic Materials», *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 33 (1994), p. 384.

## Autor

*Joan Ribas és doctor en química per la Universitat de Barcelona (1974), i catedràtic de química inorgànica a la mateixa universitat des de 1986. Va realitzar una estada postdoctoral al Laboratori de Química de Coordinació de Tolosa (França) i altres estades a Orsay (París) i Bloomington (EUA).*

*Els temes d'interès en la recerca són, actualment, la síntesi de sistemes moleculars amb propietats magnètiques que permetin desenvolupar correlacions magnetoestructurals i/o duguin a la formació dels anomenats imants de base molecular.*