

SELECCIÓN POR CRISTALIZACIÓN DE LA NUCLEARIDAD DE CLUSTERS Co(III)/Dy(III) : ROL DE LA LONGITUD DE LIGANDO

Ch. Bonnenfant; P. Alborés; F. D. Cukiernik*

¹ UBA/FCEN/DQIAQF y CONICET-UBA/INQUIMAE- Pabellón II- Cdad. Universitaria Nuñez - CABA – CI428EHA, Argentina.

* fabioc@qi.fcen.uba.ar

Una familia de compuestos que han mostrado propiedades magnéticas apropiadas para actuar como magnetos de molécula única (SMM) es la de complejos mixtos Co(III)-lantánido(III) con estructura “*butterfly*”, como $\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_6(\text{dea-C}_1)_2$ (piv = pivalato; dea- C_n = dietanolamina alquilada *c*/cadena de n átomos de C). [1] Con el propósito de mediano plazo de estudiar el posible efecto de transiciones de fase sobre las propiedades magnéticas de dichos compuestos, hemos sintetizado y caracterizado estructuralmente algunos derivados de cadena más larga: $n = 3, 6, 8$ y 10.

El derivado de dea- C_3 no cristalizó de acetonitrilo (ACN), pero sí de mezclas ACN/MeOH, y presentó la estructura *butterfly* esperada, con puentes metoxi y fórmula molecular $\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{MeO})_2(\text{piv})_6(\text{dea-C}_3)_2$. Los derivados de dea- C_6 y dea- C_8 , en cambio, cristalizaron directamente de ACN, y revelaron una estructura hexanuclear inesperada (Figura 1), de fórmula molecular $\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}^{\text{III}}_3(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_4(\text{NO}_3)(\text{piv})_7(\text{dea-C}_n)_3$. Para decidir si el factor decisivo era el solvente o la longitud de cadena del ligando dea- C_n , llevamos a cabo cristalizaciones de mezclas de ACN/MeOH; los cristales obtenidos resultaron también hexanucleares, como reveló la determinación de los parámetros de la c.u., idénticos a los obtenidos para cristales en ACN puro.

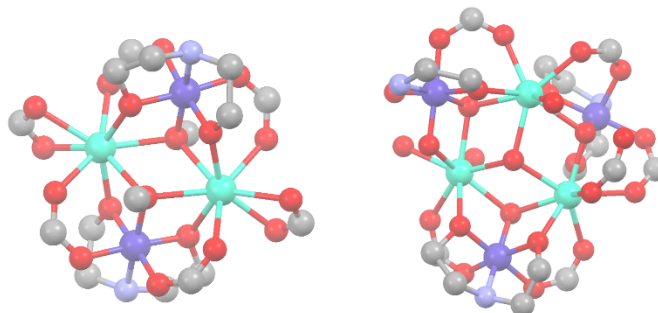


Figura 1: Representación esquemática de los cores de los clusters estudiados: izquierda: *butterfly*; derecha: hexanuclear

El derivado de dea- C_{10} no fue obtenido en forma de monocristales. Para determinar la estructura de su *core*, establecimos una correlación estructura-IR (región espectral de estiramientos de carboxilos) en base a los 3 compuestos cuya estructura resolvimos, la validamos con un compuesto análogo de estructura *butterfly* ya conocida, y la utilizamos para concluir que el derivado de dea- C_{10} también está compuesto por clusters hexanucleares.

El análisis de las interacciones no-covalentes presentes en los cristales de los derivados de dea- C_3 , dea- C_6 y dea- C_8 nos lleva a pensar que una variedad de clusters de diversas nuclearidades debe estar presente en solución, y que el proceso de cristalización actúa como mecanismo de selección, a través de las interacciones mencionadas.

Palabras clave: Single molecule magnets; clusters; nuclearidad.

[1] A. V. Funes, P. Alborés, Eur. J. Inorg. Chem., (2018), 2067-2089.