

IMANES ORGÁNICOS

INTRODUCCIÓN

La idea de obtener un "metal" orgánico con propiedades tales como la conductividad eléctrica, el ferromagnetismo o incluso la superconductividad surgió ya hace varias décadas como un sueño en la mente de algunos miembros destacados de la comunidad química. La idea era crear un conjunto de moléculas o de macromoléculas orgánicas, constituidas por elementos ligeros de la tabla periódica (C, H, N, O, S, etc.), que presentasen una movilidad electrónica elevada y/o un alineamiento paralelo de sus espines similar a la que presentan los metales u óxidos de los metales de transición. Esos destacados químicos soñaban con obtener compuestos que presentasen características diametralmente opuestas a las que mostraban por aquellos años los compuestos orgánicos que eran considerados como paradigmas de los aislantes eléctricos o de los materiales diamagnéticos. Es justo destacar aquí la primera mención de la que se tiene constancia en la literatura acerca de la posibilidad de obtener metales conductores orgánicos que fue realizada en el año 1911 por McCoy y Moore.¹ Fue necesario que transcurrieran más de 60 años para que ese bonito sueño se transformara en realidad y se obtuviese el primer ejemplo de un metal orgánico de naturaleza molecular, el complejo de transferencia de carga entre el tetratrafalvaleno y el tetraciano-*p*-quinoxidimetano, TTF-TCNQ, que fue descubierto en el año 1972.² Otro de los hitos importantes ocurrió unos 5 años más tarde cuando se describió el primer ejemplo de un polímero conductor, el poliacetileno dopado;³ por el que H. Shirakawa, A.G. McDiarmid y A.J. Heeger fueron galardonados con el Premio Nobel de Química del año 2000. Finalmente no fue hasta el año 1981 cuando K. Bechgaard y col. descubrieron el primer superconductor molecular orgánico a presión ambiente, la sal $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$, derivada de un aceptor electrónico similar al TTF.⁴

El campo del magnetismo molecular también ha tenido soñadores ejemplares y químicos geniales que han hecho posible su desarrollo de forma espectacular aunque este ha tenido lugar algo más tardíamente sin duda alguna por su mayor complejidad. Creo que por su



Jaume Veciana

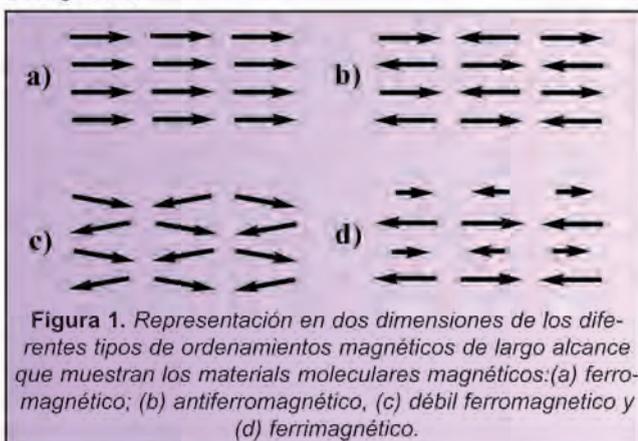
Institut de Ciència de Materials de
Barcelona (CSIC)
Campus Universitari de Bellaterra
08193-Cerdanyola, España
vecianaj@icmab.es

impacto en el campo debe destacarse a tres químicos pioneros. En primer lugar, a M. Gomberg ya que, en el año 1900 y con los primitivos medios de entonces pero con la genialidad que siempre le caracterizó, fue capaz de obtener el primer radical libre orgánico, el radical trifenílmetilo, que se ha empleado con múltiples modificaciones en muchos de los materiales orgánicos magnéticos de nuestros días.⁵ Otro de los pioneros del campo es H.M.

McConnell, aun en activo, que en el año 1963 escribió una comunicación científica,⁶ sobre un posible mecanismo de interacción magnética en compuestos orgánicos, que después de 40 años aun es fuente de inspiración para muchos autores y es citada con frecuencia. También merece ser destacado N. Mataga quien en 1968 propuso una estructura polimérica polirradicalaria⁷ que debería comportarse como un imán orgánico y que, a pesar de no haber sido aún obtenida, ha actuado como "musa" de muchos grupos de trabajo. Finalmente también hay que rendir homenaje a todos aquellos pioneros químico-físicos orgánicos que en los años 60 desentrañaron, luchando contra las fuerzas de la naturaleza, la manera de alinear paralelamente los espines de pequeñas moléculas orgánicas de capa electrónica abierta - carbenos, dirradicales tripletes, etc.⁸ Todas las contribuciones anteriores y muchas otras más, que por falta de espacio no es posible citar, han sido vitales para la obtención y el desarrollo de los imanes orgánicos.⁹ Finalmente quisiera destacar aquí uno de los aspectos más característicos de este campo que a veces no ha sido del todo bien entendido por la comunidad científica. Así, muchos colegas creen que el motor principal de este campo han sido las posibles aplicaciones prácticas que se esperan para este tipo de materiales orgánicos cuando en realidad lo que ha estimulado las investigaciones ha sido el propio reto de crear algo nuevo que no existía previamente en la naturaleza y, mas aún, el de domar las fuerzas de la naturaleza para sacar partido de ellas y con ello hacer salir a la luz una nueva fenomenología o un nuevo tipo de material.

Cuando uno se enfrenta al reto de diseñar y obtener un imán molecular se deben tener en cuenta dos aspectos básicos. En primer lugar uno debe considerar las

unidades repetitivas de capa electrónica abierta que formarán el polímero o el sólido molecular y que contendrán los electrones desapareados con sus espines asociados. En el caso de los materiales puramente orgánicos dichas unidades repetitivas serán radicales libres o iones-radicalarios mientras que en el caso de los compuestos metal-orgánicos esas unidades serán iones de metales de transición coordinados con ligandos orgánicos, pudiendo ser estos últimos de tipo diamagnético o paramagnético, como los radicales libres. El otro aspecto básico a tener en cuenta son los mecanismos de interacción magnética entre las unidades repetitivas con electrones desapareados localizados en sus orbitales moleculares semi-ocupados (SOMOs). Así, dependiendo de la simetría, degeneración y topología de los SOMOs y también del modo en que se disponen las moléculas en un cristal molecular, la interacción magnética resultante puede alinear los espines vecinos de forma paralela o anti-paralela. Según sean la naturaleza, magnitud relativa y dimensionalidad de las interacciones magnéticas entre todas las unidades repetitivas de capa electrónica abierta vecinas de un sólido, este podrá presentar un ordenamiento magnético de largo alcance -ferromagnético, antiferromagnético, ferrimagnético o de tipo débil ferromagnético- donde los espines se ordenan de la forma que se muestra en la **Figura 1**.



A continuación se discutirán brevemente los dos puntos básicos antes mencionados y se describirán los aspectos moleculares y supramoleculares más importantes de los imanes orgánicos. Seguidamente, se detallarán los resultados más destacados del campo y finalmente se resumirán algunas de las líneas de investigación en las que se está trabajando en la actualidad con mayor intensidad. Se desea destacar aquí que dentro de la categoría de imanes orgánicos en este artículo se englobarán todos aquellos compuestos donde alguno de los electrones desapareados del material reside en una molécula orgánica independientemente de que también los haya sobre metales de transición.

INTERACCIONES MAGNÉTICAS Y ORDENAMIENTOS MAGNÉTICOS.

Las interacciones magnéticas que controlan las propiedades magnéticas macroscópicas de los compuestos orgánicos por encima de 1 K son las inter-

acciones de canje magnético. Consecuentemente bajo un campo magnético externo nulo dichos sistemas pueden describirse mediante la aproximación del Hamiltoniano de espín efectivo, que puede adoptar la forma de la **Ecuación (1)**

$$H = -2 \sum_{ij} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (1)$$

donde J_{ij} representa el parámetro de interacción de canje efectivo entre los centros i y j -o unidades repetitivas con espín desapareados- que tienen números cuánticos de espín S_i y S_j , respectivamente, y donde el sumatorio se extiende a todos los pares adyacentes de centros del sólido. El parámetro J_{ij} es una magnitud escalar, que a veces se denomina como *parámetro de interacción isotrópica* o *constante de acoplamiento de canje* entre los centros i y j que interaccionan magnéticamente entre sí. Según la Ecuación (1) cuando la constante J_{ij} es positiva la configuración más estable es la que posee los dos espines paralelos y la interacción (o acoplamiento) se denomina como *ferromagnética*. En cambio, si la constante J_{ij} es negativa los dos espines son antiparalelos en el estado fundamental y la interacción se denomina *antiferromagnética*. Una interacción *ferromagnética* se produce cuando los SOMOs de dos unidades repetitivas vecinas tienen una energía muy parecida (o idéntica), comparten una misma región espacial y a su vez su integral de solapamiento es nula. Así pues uno de los requisitos fundamentales para que tenga lugar una interacción ferromagnética es que los orbitales SOMO que interaccionan sean ortogonales, ya sea por razones intrínsecas (simetría) o accidentales (geométricas). Bajo esas circunstancias la repulsión Coulombiana electrónica favorecerá la localización de cada uno de los dos electrones en cada uno de los dos SOMO pero con sus espines dispuestos paralelamente de acuerdo con la regla de Hund. Esto es precisamente lo que ocurre en el difenilcarbeno (**Figura 2**), en el que los dos SOMOs comparten la misma región -el mismo átomo de carbono- y tienen simetrías σ y π que son intrínsecamente ortogonales y de aquí que la interacción magnética entre los dos electrones sea ferromagnética y el estado fundamental de dicha molécula sea el triplete, es decir sus dos espines que se orientan paralelamente.



Por el contrario, si la energía de los dos SOMOs es muy distinta o la integral de solapamiento entre los dos

orbitales de unidades vecinas no es nula la alineación antiparalela de los espines estará favorecida, según la regla de Hund, calificándose a la interacción correspondiente como de *antiferromagnética*. Esta circunstancia es análoga, aunque de mucha menor intensidad, a cuando se produce un verdadero enlace covalente entre las dos unidades vecinas que genera un orbital enlazante donde se disponen los dos electrones con sus espines antiparalelos. El origen de esta orientación antiparalela también hay que buscarlo en la repulsión Coulombiana de los dos electrones que tiende a minimizarse cuando los dos residen simultáneamente en los dos centros y sus espines son antiparalelos. Existen otros mecanismos mediante los cuales es posible favorecer que dos electrones desapareados interactúen ferromagnéticamente si bien no son los principales por lo que el lector interesado en estos detalles concretos puede acudir a la literatura especializada.⁹

Es importante no confundir el término "*interacción o acoplamiento magnético*" con el de "*ordenamiento magnético*" ya que el primero hace referencia solo a la orientación relativa de los espines de dos unidades repetitivas vecinas mientras que el segundo término describe la orientación relativa conjunta de millones de espines dentro de un sólido. Así pues, para estudiar los acoplamientos magnéticos uno debe acudir a una técnica que proporcione solamente información local, como es una técnica espectroscópica (p.ej. la de Resonancia de Espín Electrónico, ESR) mientras que para estudiar el ordenamiento magnético de un sólido es necesario acudir a técnicas de medida extensivas, como por ejemplo la susceptibilidad magnética, magnetización, etc. Para entender en que consiste un ordenamiento magnético, es conveniente analizar lo que le ocurre a un sistema con interacciones magnéticas cuando varía la temperatura. Así, a altas temperaturas la mayoría de los materiales orgánicos muestran un comportamiento paramagnético donde todos sus espines se comportan de forma independiente unos de otros. Sin embargo, a medida que uno disminuye la temperatura del sistema estudiado, T , las interacciones de canje J_{ij} se vuelven comparables con la energía térmica del sólido -descrita por el término $k_B T$ - y los espines de unidades vecinas tienden a alinearse de acuerdo con el signo de sus parámetros J_{ij} no existiendo sin embargo ninguna correlación entre las orientaciones de los espines de más allá de unas pocas unidades vecinas; pudiéndose afirmar por lo tanto que a esta temperatura solo existe una correlación de corto alcance. Si continuamos bajando la temperatura hasta tal punto que la energía térmica se volviese comparable o inferior al término J_{ij} más pequeño del sólido, la correlación en el alineamiento de los espines se extenderá a regiones cada vez mayores del sólido hasta alcanzar un tamaño macroscópico. Así pues por debajo de una determinada temperatura, denominada temperatura crítica, T_C , el ordenamiento magnético de los espines del sólido abarcará una región macroscópica de este (**Figura 1**). Según la aproximación de campo medio, para un ordenamiento ferromagnético de largo

alcance el valor de T_C está relacionado con la constante de acoplamiento de canje media, J_{av} , y la magnitud del espín, S , de las unidades repetitivas según

$$T_C = 2J_{av}zS(S+1)/3k_B \quad (2)$$

donde z es el número de espines vecinos más próximos a cada unidad repetitiva y k_B la constante de Boltzmann. La **Ecuación (2)** nos proporciona una idea de los parámetros que influyen directamente en la magnitud de la temperatura crítica así como de los medios de que se dispone para incrementarla.

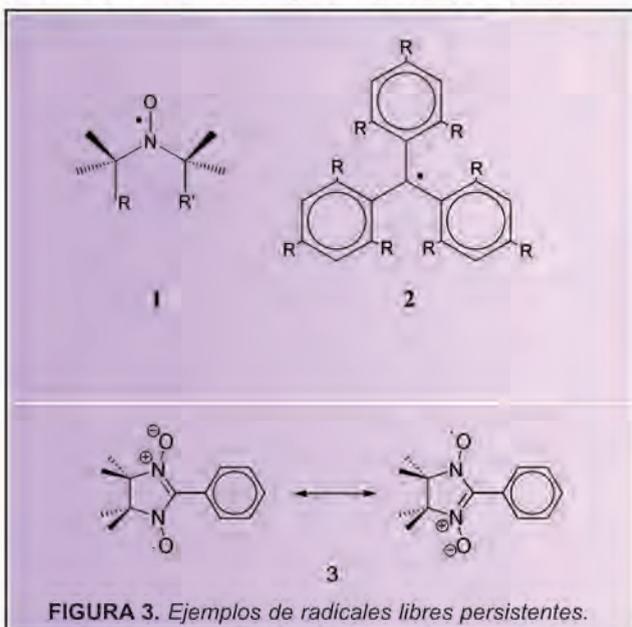
Otro aspecto importante en los imanes orgánicos es el que concierne a la anisotropía magnética. Los espines de la mayoría de los radicales orgánicos pueden considerarse como de tipo Heisenberg ya que se comportan de forma isotrópica y pueden describirse mediante factores de Landé, g , próximos al del electrón libre ($g = 2.0023$) con una anisotropía muy baja. Así pues no existe para los espines ninguna dirección privilegiada con respecto al entramado nuclear donde reside. Por ello, las interacciones de canje J_{ij} entre radicales libres sólo fijan la orientación relativa de los espines sin existir ninguna orientación privilegiada de ellos con respecto a los núcleos de las moléculas dado que todas las posibles orientaciones poseen la misma energía. Esta importante característica de las moléculas orgánicas de capa electrónica abierta explica que cuando se construye con ellas un imán orgánico, el momento magnético efectivo de este -suma de los momentos magnéticos individuales de todos los espines- no tenga ninguna dirección privilegiada con respecto a los núcleos y solo adoptará una dirección determinada bajo la influencia de una fuente de anisotropía magnética externa, como por ejemplo un campo magnético externo. De aquí que los imanes orgánicos se comporten como "imanes blandos" y muestren por lo general curvas de histéresis de su magnetización con un campo coercitivo muy pequeño o incluso nulo.

Aspectos moleculares y supramoleculares de los imanes orgánicos.

De lo expuesto anteriormente queda claro que tanto las características estructurales como las electrónicas de las moléculas radicalarias así como su capacidad para interactuar entre sí juegan un papel clave en los imanes orgánicos. De aquí que sea conveniente describir aunque sea brevemente dichos aspectos.

Los compuestos orgánicos presentan determinadas ventajas para ser empleados como unidades repetitivas de materiales moleculares dada la gran flexibilidad que poseen para modular sus estructuras y por consiguiente sus propiedades. Sin embargo también adolecen de inconvenientes como son su baja resistencia mecánica y su labilidad térmica. En el caso de los radicales libres orgánicos a ambos inconvenientes se les une la grave limitación de que son especies intermedias muy reacti-

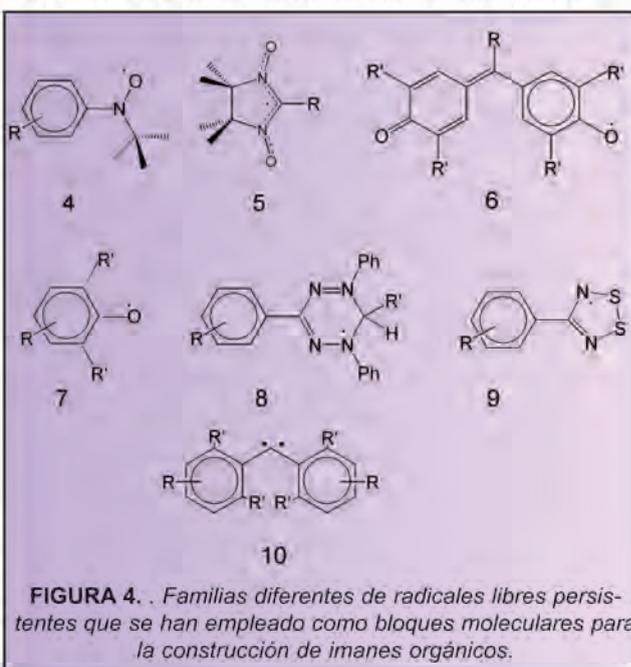
vas que se forman en procesos tales como las roturas de enlace homolíticas, las reacciones de adición radicalarias y en las reacciones de transferencia electrónica. Por ello, si se desea emplear los radicales libres orgánicos como unidades repetitivas para la construcción de imanes orgánicos debemos de ser capaces de aumentar considerablemente su vida media impidiendo que los radicales reaccionen consigo mismos y con las moléculas de su entorno (p. ej., O₂, disolventes, etc). Hoy en día se conocen varias estrategias que permiten incrementar la estabilidad cinética, y en alguna extensión también la termodinámica, de los radicales libres orgánicos haciendo que sean especies muy persistentes y se comporten casi como una molécula orgánica clásica. Una de ellas es proteger estéricamente los átomos del radical con mayor densidad de espín mediante el empleo de grupos u átomos voluminosos que impidan la formación de enlaces entre esos átomos con densidades de espín elevadas. Los grupos metilos en la posición *alfa* de los radicales aminoxilos **1** tienen esa misión haciendo que dichos radicales sean muy persistentes y pueda trabajarse con ellos como con cualquier otro compuesto orgánico. La protección estérea en los radicales libres es un recurso muy valioso pero que adolece de un grave inconveniente sino es utilizado con mesura, como es el de impedir que los lugares portadores de espín puedan interactuar magnéticamente con sitios similares de moléculas vecinas. Así, muchos radicales con grupos muy voluminosos, tal como ocurre en **2** (R = Cl), muestran en el estado sólido comportamientos paramagnéticos quasi-ideales lo que evidencia que sus constantes de acoplamiento son prácticamente nulas debido a la enorme protección estérica empleada. (Figura 3).



Otra estrategia empleada con frecuencia es sustituir en determinados radicales libres los centros atómicos de carbono por heteroátomos más electronegativos generando radicales centrados en heteroátomos. Una extensión de esa estrategia sería la introducción simultánea de cargas eléctricas y electrones desapareados

en una molécula neutra mediante un proceso redox generando iones-radicalarios. Debido a la repulsión Coulombiana entre las cargas del mismo signo de los iones-radicalarios estos se mantienen aparte unos de otros impidiendo su dimerización y aumentando con ello sus vidas medias. Otra estrategia muy efectiva para aumentar la persistencia de un radical libre es la de incrementar la deslocalización del electrón desapareado en amplias zonas de la molécula. Pero sin lugar a dudas el mejor recurso para estabilizar cinéticamente un radical es emplear a la vez todas las estrategias anteriores. El radical fenil α -nitronil aminoxilo **3** es un ejemplo de ello ya que por un lado sus cuatro grupos metilo y el anillo aromático le proporcionan una cierta protección estérea y por otro las cargas negativas sobre los dos átomos de oxígeno de los grupos NO, donde se encuentra mayoritariamente localizado el electrón desapareado, dificultan su aproximación a otros radicales. Por añadidura en el radical **3** existe una gran deslocalización del electrón desapareado entre los dos grupos NO que ayuda a su estabilización cinética.

La mayoría de los radicales que se han empleado para obtener imanes moleculares pertenecen a unas pocas familias cuyas estructuras básicas se muestran en la Figura 4. Todas esas familias presentan tres características destacadas que los diferencian de los compuestos de coordinación con metales de transición: (1) poseen densidades de espín distribuidas por amplias zonas de sus estructuras, (2) existen regiones con densidades de espín de signos opuestos, y (3) presentan generalmente anisotropías magnéticas muy bajas. Estas tres características moleculares hacen que tanto el diseño de los imanes puramente orgánicos como las propiedades magnéticas resultantes sean distintas de muchos de los imanes moleculares construidos con metales de transición como portadores de espines.



Las propiedades magnéticas de los imanes orgánicos están además íntimamente relacionadas con la disposi-

ción relativa en la red cristalina de las moléculas que contienen los espines. Por ello en su diseño debemos prestar atención a dos aspectos supramoleculares: (1) las diferentes disposiciones relativas que las moléculas adoptan en el estado sólido y las fuerzas intermoleculares que las gobiernan, y (2) la correlación que existe entre esas disposiciones moleculares relativas y las interacciones de canje magnéticas a que dan lugar dichas disposiciones. Como es obvio, los radicales libres orgánicos y los iones-radicalarios siguen las mismas leyes físicas que cualquier compuesto orgánico y, por ello, cuando se empaquetan para formar un cristal molecular lo hacen de tal forma que la energía total del cristal sea mínima. Para ello las moléculas establecen entre sí las interacciones intermoleculares más fuertes posibles y de gran direccionalidad (p. ej. los puentes de hidrógeno) para formar determinados motivos cristalinos (agrupaciones discretas como dímeros, cadenas o cintas de moléculas, planos moleculares, etc) que constituyen la *estructura primaria* del sólido molecular. Dicha estructura primaria se suele propagar en las 3 dimensiones del espacio mediante su auto-organización empleando interacciones menos específicas y menos direccionales que las responsables de la *estructura primaria*. Esta auto-organización da lugar a lo que se conoce como *estructuras secundarias, terciarias y cuaternarias* del sólido de acuerdo con el nivel de complejidad estructural. Como es obvio, todos esos niveles de organización estructural poseen una importancia vital en las propiedades magnéticas del sólido ya que estas últimas vienen determinadas por la disposición relativa de los SOMOs de moléculas vecinas incluyendo las de mayor complejidad estructural que hoy por hoy no pueden predecirse con los conocimientos actuales. En este punto podemos comprender fácilmente que el diseño total de un sólido molecular orgánico con una propiedad magnética predeterminada de antemano, como la de un imán orgánico, sea aún una quimera para el Químico de Materiales y por ello éste debe tener una gran dosis de serendipidad en su trabajo. Hoy por hoy tan solo es posible emplear algunas herramientas de lo que se conoce como "Ingeniería Cristalina" para organizar a voluntad la disposición relativa de los radicales libres según patrones preestablecidos donde, con un conocimiento profundo de las distribución del electrón desapareado y de los mecanismos de acoplamiento magnético adecuados, será posible prever solo algunas de las interacciones magnéticas intermoleculares resultantes.¹⁰ Un ejemplo de ello lo constituye el radical 4-hidroxifenil α -nitronil aminoxilo que se empaqueta formando planos moleculares, como estructura primaria, mediante una red de puentes de hidrógeno entre los grupos OH y CH₃ y los grupos NO que poseen cargas negativas; tal como se muestra en la **Figura 5**.¹⁰ Es de resaltar que en ese sólido molecular todos los acoplamientos magnéticos dentro de la estructura primaria son ferromagnéticos sin embargo las interacciones magnéticas entre capas son extraordinariamente débiles e impredecibles y por ello el sólido resultante no se ordena magnéticamente a bajas temperaturas.

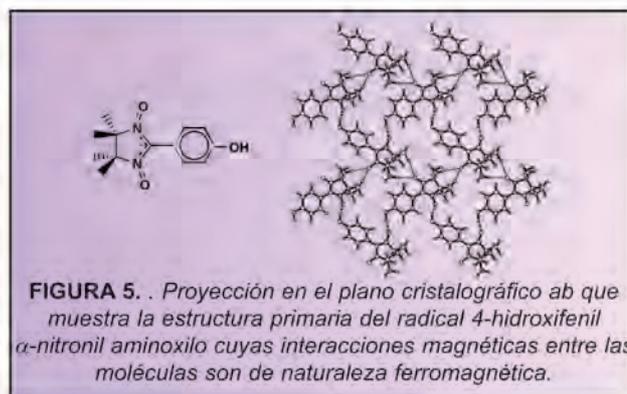


FIGURA 5. . Proyección en el plano cristalográfico *ab* que muestra la estructura primaria del radical 4-hidroxifenil α -nitronil aminoxilo cuyas interacciones magnéticas entre las moléculas son de naturaleza ferromagnética.

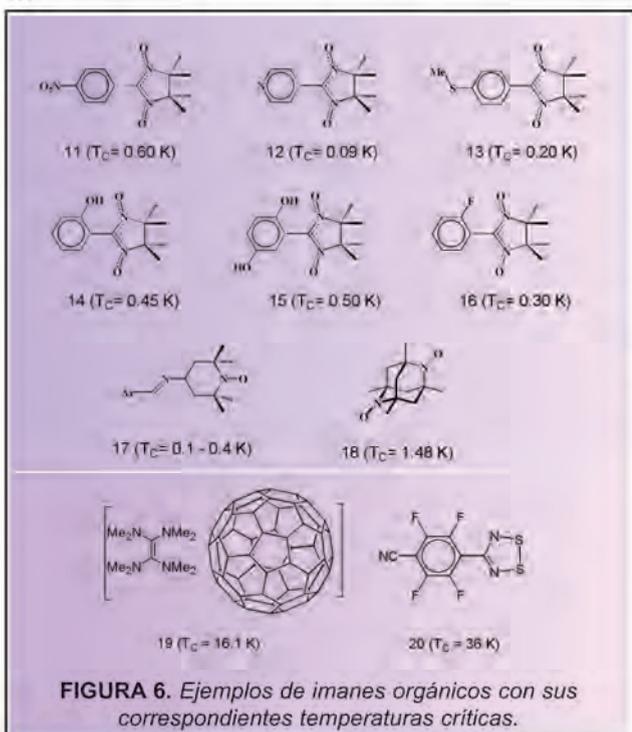
SÓLIDOS ORGÁNICOS CON ORDENAMIENTOS MAGNÉTICOS DE LARGO ALCANCE.

El primer ejemplo de un imán orgánico fue descubierto en Japón por M. Kinoshita y col. en el año 1991 al observar que los cristales de la fase β del radical 4-hidroxifenil α -nitronil aminoxilo (**11**) presentaban un ordenamiento ferromagnético tridimensional de largo alcance por debajo de 0.60 K.¹¹ A partir de esa fecha han sido varios los ejemplos de radicales aminoxilos (ver **Figura 6**) que se comportan como imanes orgánicos aunque todos ellos presentan temperaturas críticas muy bajas que siempre son inferiores a 2 K.¹² El origen de esas T_C tan bajas hay que buscarlo, según indica la **Ecuación (2)**, en la pequeña magnitud de las constantes de acoplamiento de canje media, J_{av} , de naturaleza ferromagnética que presentan los radicales orgánicos, al escaso número de vecinos próximos, es decir el bajo valor de z , con los que interacciona magnéticamente cada radical, así como al pequeño valor de S (1/2) de las unidades repetitivas radicalarias que generalmente se emplean.

Desgraciadamente no es fácil ni obtener especies orgánicas persistentes con estados fundamentales de alto espín, $S > 1/2$, con las que construir sólidos moleculares ni tampoco incrementar el valor de las constantes de acoplamiento de naturaleza ferromagnética entre los radicales orgánicos. Esto último es debido al hecho de que las interacciones ferromagnéticas no son precisamente lo que la naturaleza más favorece y de aquí que sus magnitudes sean siempre muy pequeñas. Así pues, de acuerdo con la **Ecuación (2)**, una de las pocas estrategias que le quedan al Químico para aumentar la T_C de los sólidos moleculares con interacciones ferromagnéticas es la de incrementar el número de vecinos más próximos que interaccionan magnéticamente entre sí. Esto solo es posible si en lugar de emplear como unidades repetitivas radicalarias moléculas planas con pocos sitios de interacción, como son los grupos NO de los radicales aminoxilos, se emplean radicales o iones-radicalarios con formas tridimensionales, capaces de interaccionar ferromagnéticamente con varios vecinos a lo largo de varias direcciones del espacio. El primero que entrevió esta estrategia fue F. Wudl al emplear como bloque molecular el C_{60} . Así, la sal de transferencia de carga $[C_{60}^{\cdot-}TDAE]$, **19**, entre el C_{60} y el

tetrakis(dimetilamino)etileno (TDAE) presenta una T_C de 16.1 K y constituye hasta la fecha el récord de temperatura crítica para los compuestos orgánicos con ordenamientos ferromagnéticos.¹³

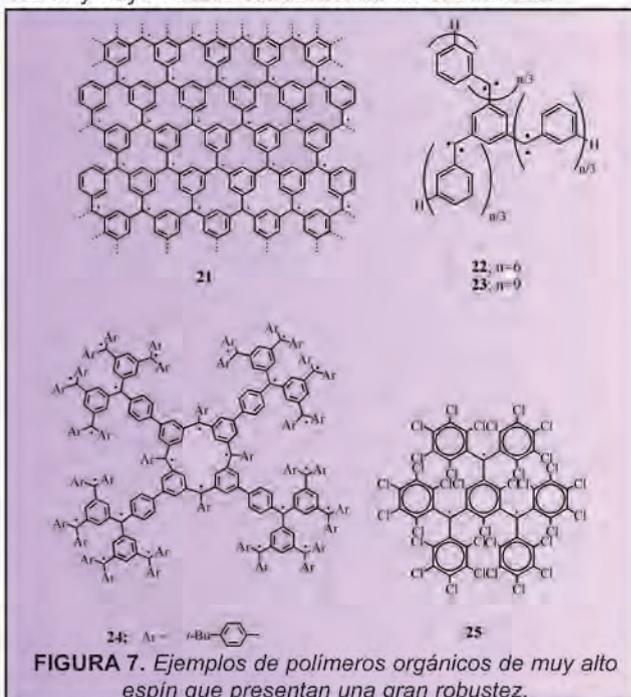
Finalmente resta por comentar la estrategia mas efectiva que se conoce hoy en día para incrementar las temperaturas críticas de los imanes orgánicos. Esta se basa en el empleo de interacciones antiferromagnéticas, que son siempre mucho mas intensas que las ferromagnéticas, de tal forma que debido a la presencia de una cierta anisotropía de los espines de los radicales empleados se produzca una falta de compensación total de los momentos magnéticos de las unidades vecinas dando lugar a una cancelación incompleta de los momentos que da lugar a un ferromagneto débil (ver **Figura 1**). Naturalmente para emplear esta estrategia es necesario utilizar radicales que presenten una anisotropía magnética y a su vez evitar la cancelación total de los espines; requisitos estos nada fáciles de conseguir experimentalmente y que solo se han producido en un ejemplo, donde la serendipidad desempeñó un papel destacado. Precisamente ese ejemplo fue la fase β del radical ditiazolilo sustituido **20** que se ordena como un ferromagneto débil por debajo de 36 K.¹⁴



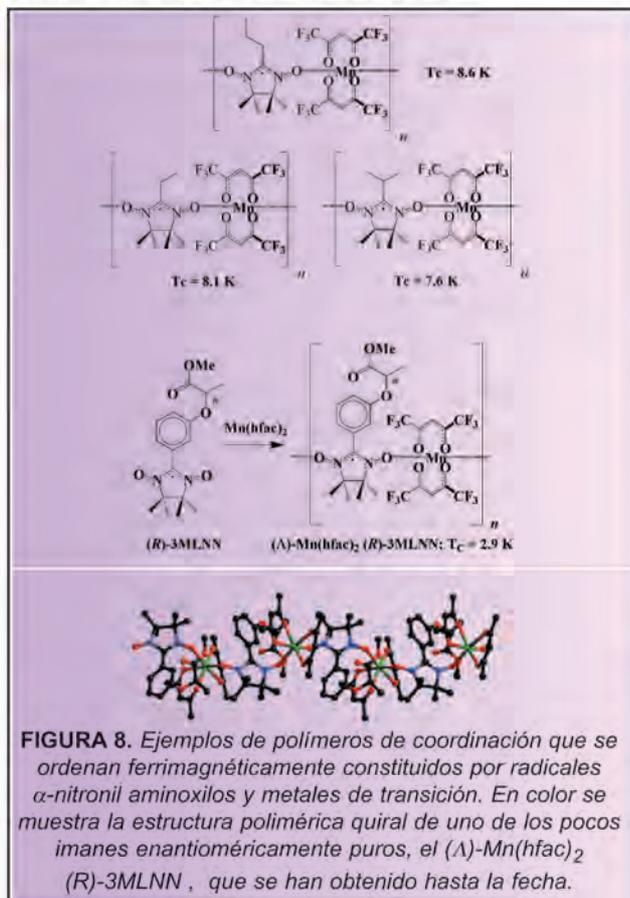
Polímeros con ordenamientos magnéticos de largo alcance.

Uno de los sueños aún irrealizados dentro del campo del Magnetismo Molecular es la obtención del imán polimérico puramente orgánico **21**, propuesto por Mataga en el año 1968, cuya estructura básica repetitiva estaría compuesta por un anillo bencénico sustituido en las posiciones 1, 3 y 5 por tres átomos de carbono trivalentes donde residirían mayoritariamente los elec-

trones desapareados.⁷ Dada la presencia en ese polímero de tantos SOMOs como centros radicalarios que estarían degenerados y serían ortogonales entre sí, sus espines estarían acoplados ferromagnéticamente esperándose un ordenamiento ferromagnético de largo alcance en el caso de que el polímero tuviese un tamaño infinito o fuese lo suficientemente grande. Desafortunadamente el reto sintético que supone la obtención de una macromolécula como esa sin defecto alguno es hoy por hoy inabordable. Por ello, la mayoría de los trabajos se han encaminado a preparar moléculas similares a ese polímero pero mas pequeñas en las que se han obtenido los acoplamientos ferromagnéticos esperados. Es de destacar que todas esas moléculas pequeñas presentan acoplamientos intramoleculares muy intensos que les hacen ser moléculas con estados fundamentales de alto espín. Además esas moléculas tienen estados excitados de menor espín que son inaccesibles térmicamente por lo que se las denomina moléculas de alto espín robustas. En la **Figura 7** se muestran las moléculas de alto espín robustas de mayor tamaño obtenidas hasta la fecha mediante esta vía, como son los policarbenos **22** y **23**, cuyos estados fundamentales poseen valores de $S = 6$ y 9 .¹⁵ También se ha obtenido el polirradical **24** cuyo valor promedio es de $S = 10$ en lugar del valor esperado de 12, debido a la presencia de defectos estructurales que rompen el acoplamiento entre todos los electrones desapareados, le hacen ser la molécula de alto espín robusta mayor sintetizada hasta la fecha.¹⁶ Es de destacar que tanto los policarbenos como los polirradicales antes descritos presentan persistencias muy bajas y además solo muestran comportamientos paramagnéticos debido a que sus tamaños son muy limitados lo que no permite que se produzca el fenómeno del ordenamiento magnético. Finalmente, también se muestra en la **Figura 7** la molécula de alto espín robusta, el polirradical **25** que presenta la mayor estabilidad cinética descrita hasta la fecha y cuyo estado fundamental es el cuartete.¹⁷

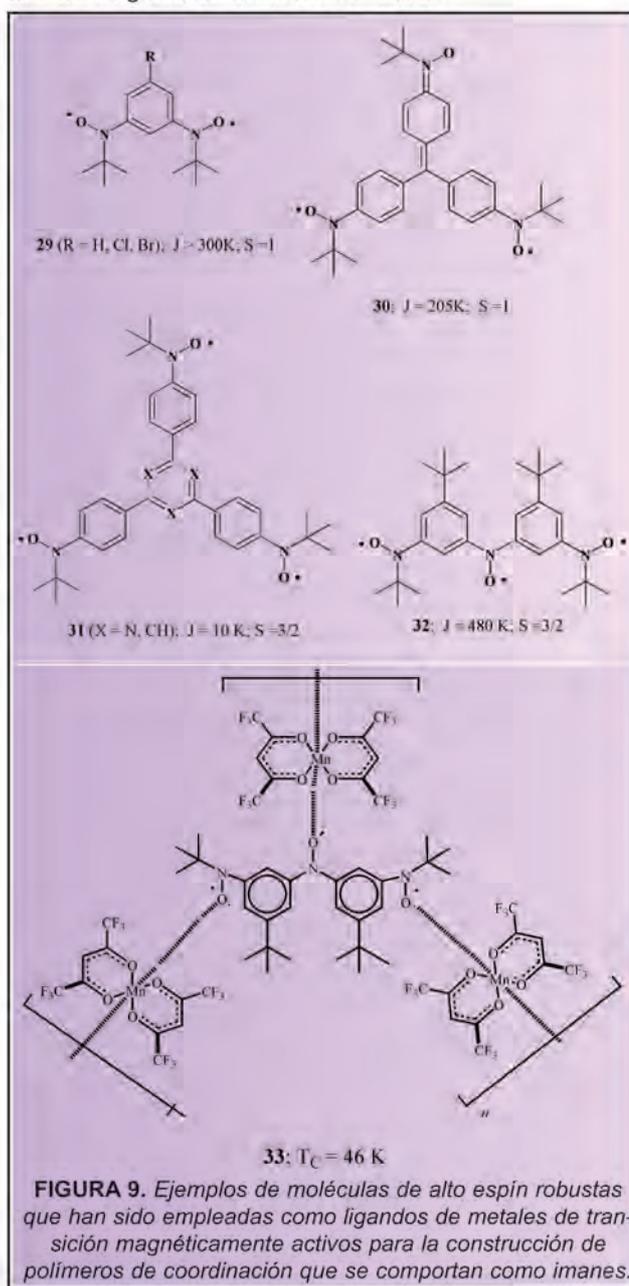


La ausencia de ordenamientos ferromagnéticos de largo alcance con los polímeros puramente orgánicos ha hecho que la mayoría de grupos de trabajo abandonasen la preparación de este tipo de macromoléculas polirradicalarias puramente orgánicas y se buscara una nueva aproximación que diese lugar a acoplamientos magnéticos intensos y que a su vez permitiera obtener macromoléculas de tamaños considerables -con muchos miles de unidades acopladas magnéticamente- que no tuviesen los defectos que interrumpen los acoplamientos magnéticos. Esta estrategia se ha denominado la "aproximación metal-orgánica" y consiste en emplear radicales o moléculas de alto espín robustas orgánicas como ligandos de metales de transición magnéticamente activos -Mn(II), Cu(II), etc- para obtener polímeros de coordinación.^{18,19} Dicha estrategia permite obtener redes mono-, bi- o tri-dimensionales con topologías muy variadas que no presentan demasiados defectos y a su vez tiene la ventaja adicional de que al emplear dos unidades magnéticas distintas -el radical orgánico y el metal de transición- ambas pueden poseer valores de *S* distintos. Esta última característica permite emplear interacciones antiferromagnéticas de intensidades considerables con las que los dos espines vecinos no se cancelan totalmente consiguiéndose ordenamientos ferrimagnéticos con temperaturas críticas bastante elevadas. Cuatro ejemplos de este tipo de polímeros de coordinación que se ordenan ferrimagnéticamente se muestran en la **Figura 8**.



En la **Figura 9** se muestran las moléculas de alto espín robustas que han sido utilizadas para preparar otros

polímeros de coordinación que se comportan como verdaderos imanes moleculares y presentan las temperaturas críticas más elevadas que hayan sido descritas.²⁰ Es de destacar en este sentido el complejo de coordinación **33** formado por el triradical **32** y el Mn(hfac)₂ -donde hfac representa el ligando auxiliar hexafluoroacetilacetato- que presenta una T_C de 46 K, la más alta conseguida en un imán molecular.



PRESPECTIVAS DE FUTURO.

Anteriormente se ha mencionado que el principal motor que promueve las investigaciones en el campo de los Materiales Magnéticos Moleculares es precisamente el reto de diseñar y obtener materiales moleculares avanzados completamente nuevos cuyas propiedades no sea posible obtenerlas empleando materiales clásicos como por ejemplo los metales u óxidos metálicos y las

cerámicas. Es precisamente este mismo motor el que personalmente creo que continuará estimulando las investigaciones en un futuro inmediato. A continuación mencionaré tres ejemplos que creo son representativos de lo que se está realizando en la actualidad. Muy probablemente casos similares a estos aparecerán en la literatura especializada en los años venideros. Así, empleando la aproximación metal-orgánica con metales que presentan una gran anisotropía magnética como el Co(II), Gatteschi y col. han sido capaces de obtener el primer ejemplo de un imán unidimensional molecular que presenta propiedades magnéticas análogas a la de los imanes clásicos pero cuyo origen radica en las características magnéticas intrínsecas de las cadenas. Otro ejemplo es el del polímero de coordinación (Λ) -Mn(hfac)₂ (R)-3MLNN cuya estructura y T_C se muestran en la **Figura 8** ya que es uno de los pocos ejemplos de un imán quiral enantioméricamente puro que presenta un interesante fenómeno magnético como es una avalancha de espines. Dicho imán molecular representa un ejemplo de una de las áreas de mayor actividad actual dentro del Magnetismo Molecular; la de los materiales magnéticos multifuncionales. Es decir de aquellos materiales moleculares que aparte de mostrar un ordenamiento magnético presentan simultáneamente otra propiedad física o química que les hacen ser totalmente singulares. Otro ejemplo interesante es el que se muestra en la **Figura 10** donde aparece la estructura nanoporosa de un polímero de coordinación obtenido recientemente en el *Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona* que se comporta como un imán y a su vez presenta las propiedades de una esponja magnética que libera e incluye moléculas de disolventes (EtOH, MeOH) de forma casi reversible.²² Dadas estas propiedades este nuevo material actúa como un sensor magnético de base molecular.

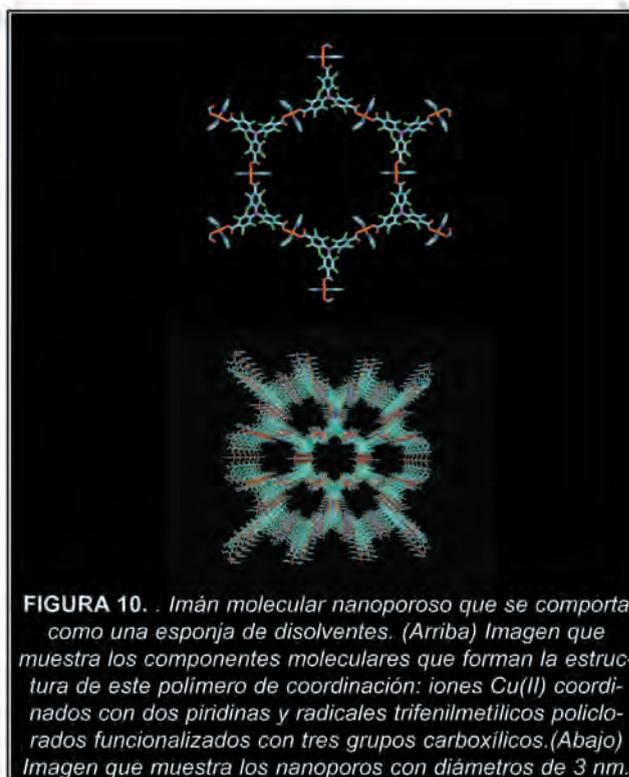


FIGURA 10. Imán molecular nanoporoso que se comporta como una esponja de disolventes. (Arriba) Imagen que muestra los componentes moleculares que forman la estructura de este polímero de coordinación: iones Cu(II) coordinados con dos piridinas y radicales trifenilmetílicos policlorados funcionalizados con tres grupos carboxílicos. (Abajo) Imagen que muestra los nanoporos con diámetros de 3 nm.

AGRADECIMIENTOS.

Finalmente desearía agradecer el esfuerzo y la dedicación que han tenido todos mis estudiantes y compañeros de laboratorio a lo largo de los últimos 10 años y que han hecho posible muchos de los resultados que hemos obtenido dentro del campo del Magnetismo Molecular. En especial quiero mencionar a Concepció Rovira, Pepe Vidal, David Amabilino, Daniel Ruiz y Nora Ventosa ya que sin su colaboración nada hubiese sido posible. También creo que es justo agradecer a todas las agencias catalanas, españolas y europeas por la financiación económica recibida a través de muchos proyectos de investigación que han permitido la realización práctica del trabajo.

REFERENCIAS

- [1] H.N. McCoy, W.C. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1911**, 33, 273.
- [2] a) J. Ferraris, D.O. Cowan, V.V. Walatka, J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3372. b) L. B. Coleman, M.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamagishi, A.F. Garito, A.J. Heeger, *Solid State Commun.* **1973**, 12, 1125.
- [3] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. McDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *JCS Chem Commun.*, **1977**, 578.
- [4] K. Bechgaard, K. Carneiro, F.B. Rasmussen, H. Olsen, G. Rindorf, C.S. Jacobsen, H. Pedersen, J.E. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2440.
- [5] M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, 22, 757.
- [6] H.M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 39, 1910.
- [7] N. Mataga, *Theor. Chim. Acta*, **1968**, 10, 372.
- [8] E. Wasserman, R.W. Murray, W.A. Yager, A.M. Trozzolo, G. Smolinski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 5076 y referencia citadas.
- [9] Para una revisión completa del campo de los imanes moleculares orgánicos ver: a) P.M. Lathi (Ed.) en *Magnetic Properties of Organic Materials*. Marcel Dekker, New York, **1999**; b) J. Miller y M. Drillon (Eds) en *MagnetoScience: Molecules to Materials*. Vols. 1-3, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**. c) J. Veciana (Ed.) en *IT-Electron Magnetism. From Molecules to Magnetic Materials. Structure and Bonding Series*, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 100, **2001**.
- [10] (a) E. Hernández, M. Mas, E. Molins, C. Rovira, and J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 882; (b) J. Cirujeda, E. Hernández-Gasio, C. Rovira, J.-L. Stanger, P. Turek, and J. Veciana, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 243; (c) J. Cirujeda, L. E. Ochando, J. M. Amigó, C. Rovira, J. Rius, and J. Veciana, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34 55; (d) J. Veciana, J. Cirujeda, C. Rovira, E. Molins, J. J. Novoa, *J. Phys. I France*, **1996**, 6, 1967.

REFERENCIAS

- [11] (a) M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, and M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 401; (b) Y. Nakazawa, M. Tamura, M. Shirakawa, D. Shiomi, M. Kinoshita, and M. Ishikawa, *Phys. Rev. B*, **1992**, *B46*, 8906.
- [12] Para un revisión exhaustiva de todos los imanes orgánicos basados en radicales aminoxilos, ver: D.B. Amabilino and J. Veciana, en *MagnetoScience: Molecules to Materials*, Vol. 1, edited by J. Miller and M. Drillon, Wiley-VCH, Weinheim **2000**.
- [13] Allemand, P.M., Khemani, K.C., Koch, A., Wudl, F., Holczer, K., Donovan, S., Gruner, G., Thompson, J.D., *Science*, **1991**, *253*, 301.
- [14] A J. Banister, N. Brinklebank, I. Lavender, J. M. Rawson, C. I. Gregory, B. K. Tanner, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, and F. Palacio, *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2433.
- [15] K. Matsuda, N. Nakamura, K. Takahashi, K. Inoue, N. Koga, and H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5550; K. Matsuda, N. Nakamura, K. Inoue, N. Koga, and H. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 1483.
- [16] A. Rajca, J. Wongsrirantanakul, S. Rajca, R. Cerny, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1229.
- [17] J. Sedó, N. Ventosa, D. Ruiz-Molina, M. Mas, E. Molins, C. Rovira, and J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 330.
- [18] A. Canceschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 392 y referencias citadas.
- [19] M. Minguet, D. Luneau, E. Lhotel, V. Villar, C. Paulsen, D.B. Amabilino, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 586.
- [20] (a) K. Inoue and H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3173; (b) H. Iwamura, K. Inoue, and T. Hayamizu, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 243; (c) D. C. Oniciu, K. Matsuda, and H. Iwamura, *J. Chem. Soc., Perkin II*, **1996**, 907; (d) H. Iwamura, K. Inoue, and N. Koga, *New J. Chem.* **1998**, 201; (e) A. S. Markosyan, T. Hayamizu, H. Iwamura, K. Inoue *J. Phys. Condens. Matter* **1998**, *10*, 2323.
- [21] A. Canceschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M.G. Pini, M. A. Novak. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1760.
- [22] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, N. Domingo, M. Cavallini, F. Biscarini, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana, *Nature Mater.* **2003**, *2*, 190.