

Invenția se referă la chimia compușilor coordinativi, și anume la un compus coordinativ al disproziului(III) cu liganzi din clasa hidrazonelor cu proprietăți de magnet monomolecular, care poate fi aplicat în dispozitivele spintronice, calculatoarele cuantice, pentru stocarea informației cu densitate mare.

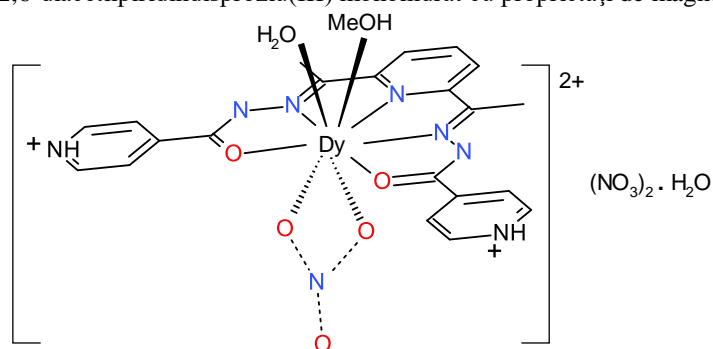
Interacțiunea ionilor de lantanide cu liganzi polidentati, care conțin atomi donori de oxigen și azot au atras un interes deosebit din cauza capacității acestora de a genera compuși coordinativi stabili cu numere de coordinare ridicate. În special, lantanidele, datorită spinului și momentului magnetic orbital mare, reprezintă candidați promițători pentru aplicații în proiectarea materialelor magnetice. Este cunoscut faptul că 2,6-diacetilpiridina este un precursor excelent pentru sinteza agenților de complexare, care acționează ca liganzi pentadentați planari, promovând astfel formarea compușilor complecși cu geometrie de bipiramidă pentagonală (Renaud Ruamps et al. Origin of the Magnetic Anisotropy in Heptacoordinate Ni^{II} and Co^{II} Complexes. Chemistry. A European Journal, 2013, vol. 19, nr. 3, p. 950 – 956; Fatemah Habib et al. Exposing the intermolecular nature of the second relaxation pathway in a mononuclear cobalt(II) single-molecule magnet with positive anisotropy. Dalton Transactions, 2015, vol. 44, nr. 11, p. 6368-6373; Amit Kumar Mondal et al. Influence of the Coordination Environment on Easy-Plane Magnetic Anisotropy of Pentagonal Bipyramidal Cobalt(II) Complexes. Inorganic Chemistry, 2018, vol. 57, nr. 16, p. 9999-10008; Yunes AbbasiTyula et al. Template synthesis of two new supramolecular zinc(II) complexes containing pentadentate N₃O₂ semicarbazone ligand: Nanostructure synthesis, Hirshfeld surface analysis, and DFT studies. Journal of Molecular Structure, 2017, vol. 1150, p. 383-394).

Recent, compușii coordinativi ai metalelor 4f, în special ionii cu spin înalt și anizotropie magnetică intrinsecă, împreună cu cuplarea orbitalică puternică, cum ar fi Dy(III), Tb(III) și Ho(III), au început să fie investigați pe scară largă pentru proprietățile lor de magneți monomoleculari (Daniel N. Woodruff et al. Lanthanide Single-Molecule Magnets. Chemical Reviews, 2013, vol. 113, nr. 7, p. 5110-5148; Sandeep K. Gupta și Ramaswamy Murugavel. Enriching lanthanide single-ion magnetism through symmetry and axiality. Chemical Communications, 2018, vol. 54, nr. 30, p. 3685-3696; Zhenhua Zhu et al. Molecular magnetism of lanthanide: Advances and perspectives. Coordination Chemistry Reviews, 2019, vol. 378, p. 350-364).

Dintre toți compușii, care conțin în componența lor fragmentul 2,6-diacetilpiridinic și manifestă proprietăți de magnet monomolecular, cel mai apropiat de compusul revendicat după structură, esența tehnică și rezultatul obținut este nitratul de diaquanitrato-*bis*(salicilohidrazonă)-2,6-diacetilpiridinindisproziu(III) (analogul proxim) [1]. Dezavantajul compusului constă în aceea că conform măsurătorilor magnetice acesta manifestă doar un singur fenomen de relaxare a magnetizării.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în stabilirea condițiilor metodei de sinteză și obținerea unui compus nou al Dy(III) cu *bis*(izonicotinoilhidrazon)-2,6-diacetilpiridină și extinderea numărului de materiale, care manifestă relaxare lentă a magnetizării, exprimată printr-un fenomen dublu de relaxare a magnetizării.

Esența invenției constă în faptul că se propune compusului nitrat de aquametanolnitrato-*bis*(izonicotinoilhidrazon)-2,6-diacetilpiridinindisproziu(III) monohidrat cu proprietăți de magnet monomolecular cu formula:

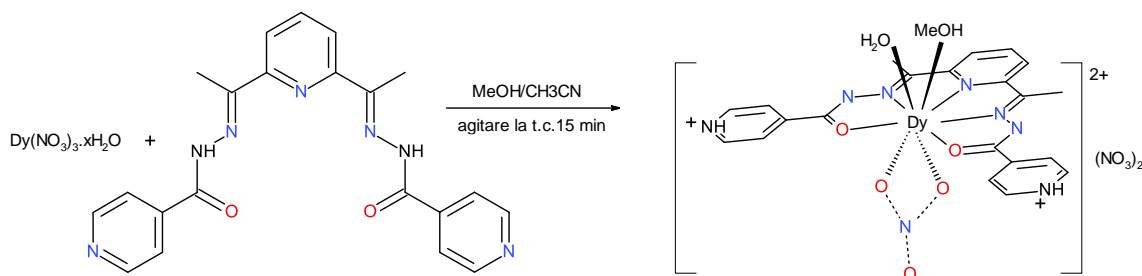


Rezultatul tehnic al invenției constă în obținerea unui compus coordinativ nou al Dy(III) cu *bis*(izonicotinoilhidrazon)-2,6-diacetilpiridină, care reprezintă un magnet monomolecular în baza disproziului, care se exprimă printr-un fenomen dublu de relaxare a magnetizării.

Compusul revendicat, proprietățile lui și procedeul de obținere nu sunt descrise în literatură.

Totodată, procedeul de obținere a compusului revendicat este simplu în executare, substanțele inițiale sunt accesibile, randamentul constituie peste 60% față de cel teoretic calculat. Complexul este stabil în contact cu aerul, puțin solubil în apă și alcoolii, este solubil în dimetilformamidă și dimetilsulfoxidă, practic insolubil în eter.

Metoda de preparare a complexului revendicat cuprinde următoarele etape: ligandul *bis*(izonicotinoilhidrazon)-2,6-diacetilpiridină se obține *in situ* într-un amestec de MeOH și CH₃CN (1:3, v:v); apoi la acesta se adaugă nitratul de disproziu(III) și amestecul de reacție se agită la temperatura camerei timp de 15 minute; soluția rezultată se filtrează și se lasă neperturbată. După câteva zile, precipitatul cristalin, care conține monocristale acceptabile pentru studiul prin difracția razelor X, se filtrează și se spală cu o cantitate mică de metanol. Reacția decurge conform următoarei scheme:



Mecanismul acestei reacții este legat de faptul că în timpul sintezei în amestecul reactant are loc coordinarea ligandului pentadentat O,N,N,N,O în stare neutră la ionul de disproziu(3+) prezent în soluție. Patru locuri de coordinare în sfera internă al ionului metallic îl ocupă atomii de oxigen care aparțin unui ion nitrat coordinat bidentat și câte o moleculă de apă și metanol, respectiv. Pentru compensarea sarcinii cationului complex în sfera exterioară se găsesc doi ioni nitrat.

Magneții monomoleculari (SMM – Single Molecule Magnet), care prezintă relaxarea lentă a magnetizării de origine pur moleculară sunt foarte atractivi datorită aplicațiilor lor potențiale în dispozitivele spintronice, stocarea informației cu densitate mare și calculatoarele cuantice. În mod special, magneții monomoleculari în baza lantanidelor joacă un rol important în avansarea acestui domeniu datorită anizotropiei mari a ionilor lantanidelor. Relaxarea lentă a magnetizării este generată de o barieră energetică ce conduce adesea la reorientarea momentului magnetic molecular. Timpul de relaxare este asociat cu valoarea inversă a frecvenței la care susceptibilitatea din afara fazei atinge nivelul maxim.

Avantajul invenției constă în faptul că proprietatea de magnet monomolecular a compusului revendicat este exprimată printr-un fenomen dublu de relaxare a magnetizării.

Invenția se explică prin următoarele desene:

Figura 1: Structura moleculară a compusului nitrat de aquametanolnitrat-*bis*(izonicotinoilhidrazon)-2,6-diacetilpiridinodisproziu(III) monohidrat, determinată cu ajutorul difracției razelor X pe monocristal;

Figura 2: Dependența susceptibilității AC reale ("in phase") χ_M' și imaginare ("out of phase") χ_M'' de frecvența câmpului magnetic la diferite câmpuri DC;

Figura 3: Dependența susceptibilității AC χ_M' ("in phase") și χ_M'' ("out of phase") de frecvența câmpului magnetic în câmpul $H_{dc}=2500$ Oe.

Exemple de realizare a invenției

Procedul de obținere a $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{L})(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

La soluția ce conține *bis*(izonicotinoilhidrazona)-2,6-diacetilpiridină obținută *in situ* la condensarea 2,6-diacetilpiridinei (41 mg, 0,25 mmol) cu hidrazida acidului izonicotinic (69 mg, 0,5 mmol) în 20 ml de MeOH și CH_3CN (1:3, v:v) se adaugă nitratul de disproziu(III) hidrat solid (144 mg, 0,25 mmol). Amestecul reactant a fost agitat la temperatura camerei timp de 15 min. Soluția obținută se filtrează și se lasă pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Peste câteva zile precipitatul cristalin format, care conține monocristale acceptabile pentru studiul cu raze X a fost separat, spălat cu apă și uscat în aer. Randament: 123 mg, (62%).

Analiza spectrelor în IR al compusului și ligandului corespunzător a arătat următoarele: bandă puternică $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la 1663 cm^{-1} din spectrul ligandului H_2L s-a deplasat la 1635 cm^{-1} , ceea ce poate fi rezultatul alungirii legăturii $\text{C}=\text{O}$ și coordinarea atomului de oxigen carbonilic la ionul de $\text{Dy}(\text{III})$. Comportamentul benzii de absorbție $\nu(\text{NH})$, care se observă în spectrul ligandului la 3184 cm^{-1} nu poate fi urmărit datorită benzii intense foarte late atribuite benzilor de absorbție $\nu(\text{OH})$ a moleculelor coordonate de CH_3OH și H_2O . Banda de la 1591 cm^{-1} atribuită vibrației de întindere $\nu(\text{C}=\text{N})$ din ligand de asemenea este deplasată la energii mai mici în complex (1549 cm^{-1}), indicând coordinarea atomului de azot al legăturii azometinice. Banda intensă de la 1384 cm^{-1} a fost atribuită ionilor nitrat.

Astfel, pentru stabilirea fără echivoc a compoziției și structurii compusului revendicat s-a efectuat studiul prin difracția razelor X pe monocristal. Cristalele sunt în formă de prisme dreptunghiulare, cu următorii parametri ai rețelei: celula elementară monoclinică, grupa spațială P-1, $a = 11,3648(6)$, $b = 11,5769(6)$, $c = 12,4968(5)$ Å, $\alpha = 71,368(4)^\circ$, $\beta = 88,169(4)^\circ$, $\gamma = 72,655^\circ$, $V = 1483,52(12)$ Å³, $R_1 = 0,0349$.

S-a stabilit că unitatea asimetrică a compusului $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ constă din entitatea DyN_3O_2 în care ligandul pentadentat neutru H_2L coordonează prin atomul de azot piridinic, atomii de azot hidrazonici și ambii atomi de oxigen ai grupei amide. Analiza lungimii legăturilor în fragmentul $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ arată că electronii π proveniți din deprotonarea grupării amido sunt delocalizați și formează un sistem conjugat, iar cei doi protoni sunt atașați la atomul de azot al inelului piridinic. Prin urmare ambele fragmente izonicotinoilhidrazonice din ligandul pentadentat se află în formă de zwitterion. Ionul central de disproziu(III) este deplasat din planul hidrazonice spre cei trei liganzi (Fig. 1). Geometria poliedrului de coordinare din jurul atomului de Dy poate fi descrisă ca o antiprismă pătrată monopiramidală.

Cercetarea sub microscop a compusului coordinativ sintetizat demonstrează că acesta posedă omogenitate fazică. Purity produsului sintetizat a fost demonstrată și cu ajutorul difracției cu raze X în pulbere a probei în masă, care se află în concordanță cu modelul simulat în baza datelor structurale pentru monocristal.

Măsurătorile de susceptibilitate magnetică

Măsurătorile de susceptibilitate magnetică de curent alternativ AC („alternating current”) ale nitrului de aquametanolnitrato-bis(izonicotinoilhidrazon)-2,6-diacetilpiridindisproziu(III) monohidrat au fost efectuate în intervalul de temperatură de 1,8...10,0 K într-un câmp AC de 3,5 Oe și câmp de curent continuu DC („direct current”) nul și mai înalte. Nu au fost observate maxime ale susceptibilității „in-phase” (χ_M') și „out-of-phase” (χ_M'') în câmp DC nul (Fig. 2), fapt ce poate fi atribuit în principal valorilor mici ale barierei energetice, sau din cauza tunelării cuantice a magnetizării (QTM), fenomen observat de multe ori în SMM-urile cu ionii de lantanide. În baza măsurătorilor AC la câmpuri variabile (T=2K) s-au depistat condițiile optime pentru supresiunea tunelării (Fig. 2). Astfel, suprimarea tunelării poate fi realizată prin aplicarea unui câmp magnetic static DC de 2500 Oe. Măsurătorile AC (Fig. 3) indică prezența a două maxime ale susceptibilității „out-of-phase” (χ_M''). Această observație este semnătura unei relaxări lente a magnetizării, caracteristică magneților monomoleculari și este adesea denumită comportament SMM indus de câmp.

Proprietățile compusului revendicat prezintă interes din punct de vedere al magnetismului molecular în aspectul extinderii numărului de materiale cu comportament de magnet monomolecular.