

# Diseño de Imanes Moleculares basados en el Boro

Alcoba D.R.<sup>1, 2</sup>, Oña O.B.<sup>3</sup>, Oliva-Enrich J.M.<sup>4</sup>, Massaccesi G.E.<sup>5</sup>, Torre A.<sup>6</sup>, Lain L.<sup>6</sup>, Melo J.I.<sup>1, 2</sup>, Peralta J.E.<sup>7</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, <sup>2</sup>Instituto de Física de Buenos Aires, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, <sup>3</sup>Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Universidad Nacional de La Plata, CCT La Plata, <sup>4</sup>Instituto de Química Física Rocasolano, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, <sup>5</sup>Departamento de Ciencias Exactas, Ciclo Básico Común, Universidad de Buenos Aires, <sup>6</sup>Departamento de Química Física, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, <sup>7</sup>Department of Physics and Science of Advanced Materials, Central Michigan University

El estado actual del magnetismo molecular requiere profundizar en el conocimiento de la anisotropía magnética y de su reproducción en el Laboratorio. Entre los sistemas prototipo que presentan esta propiedad se encuentran los complejos mononucleares de Co(II). En este trabajo se presentan tres diferentes complejos de Co(II) tetracoordinados incorporados a o-carboranos; en uno de ellos se ha detectado lenta relajación de su magnetización en ausencia de campo aplicado [1]. Aunque las estructuras geométricas de estos tres complejos son muy similares, se observan grandes diferencias en sus estructuras electrónicas y, por tanto, también en sus propiedades magnéticas. Mediante el uso de técnicas mecanocuánticas avanzadas se determinan propiedades magnéticas y de enlace en estos compuestos por medio de parámetros de Hamiltonianos de spin: valores g y parámetros D y E de desdoblamiento a campo cero. Los resultados indican que los valores D de estos compuestos están en el intervalo [-43,-147] cm<sup>-1</sup>, existiendo una correlación entre la naturaleza del enlace con los ligandos y la magnitud del parámetro D. Estas determinaciones indican el interés del estudio de nuevos complejos de Co(II) con anisotropía magnética sintonizable.

## I. Introducción

Recientemente, el complejo mononuclear de Co(II) que lleva un ligando o-carborano ditiolato ha sido sintetizado a partir de CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y 1,2-ditiol-o-carborano. Estudios experimentales sobre la estructura cristalina de este complejo indican que dos ligandos o-carborano-1,2-ditiolato quelan el centro Co(II) para formar una geometría de coordinación tetraédrica distorsionada. Este es el primer ejemplo de un complejo incorporado a carboranos que muestra propiedades de anisotropía magnética propias de imanes unimoleculares (SMMs). Considerando el 9,12-ditiol-o-carborano se proponen dos isómeros adicionales. Estos tres complejos se caracterizan *in silico*.

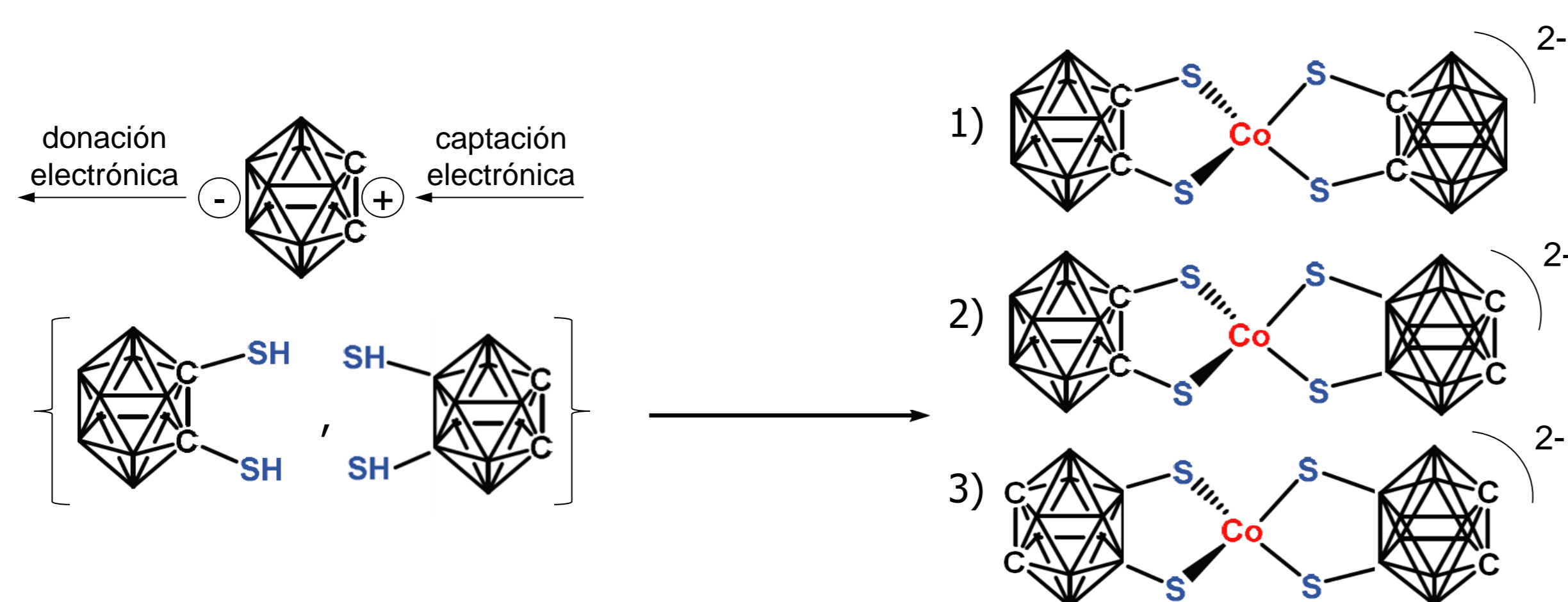


Figura 1. Representación esquemática de dos isómeros posicionales de 1,2-dicarba-closo-dodecaborano ditiolato: 1,2-(HS)<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> y 9,12-(HS)<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> y formación de complejos.

## II. Metodología, detalles computacionales y resultados

Todos los cálculos se realizaron haciendo uso del paquete computacional ORCA [2]. Las optimizaciones geométricas de los tres complejos fueron realizadas mediante el método de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) usando el funcional BP86 y la base def2-TZVP bajo la aproximación RI y las correspondientes bases auxiliares.

Tabla 1. Parámetros estructurales de los complejos mononucleares de Co(II) correspondientes a geometrías optimizadas a nivel DFT (BP86/def2-TZVP): A) Distancias de enlace (Å), B) Ángulos de enlace (°). Datos experimentales [1] entre paréntesis. Código de color: Co, azul claro; S, amarillo.

A)	Complejo		
	1	2	3
Co-S2	2.2659 (2.2828)	2.3188	2.3528
Co-S1	2.2661 (2.2771)	2.3191	2.3516
Co-S3	2.2681 (2.2500)	2.2948	2.3513
Co-S4	2.2653 (2.2848)	2.2919	2.3506

B)	Complejo		
	1	2	3
S4-Co-S2	116.92 (118.87)	116.37	114.02
S4-Co-S1	115.76 (118.88)	114.47	112.59
S4-Co-S3	95.03 (95.88)	94.67	102.53
S2-Co-S1	95.04 (95.30)	99.22	102.41
S2-Co-S3	117.52 (114.15)	116.12	112.05
S3-Co-S1	118.33 (115.22)	117.23	113.67

Para la caracterización de propiedades magnética se llevó a cabo un cálculo del tipo Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF), empleando un espacio activo de 7 electrones distribuidos sobre los 5 orbitales 3d. Esto da lugar a 10 configuraciones con S=3/2 y 40 configuraciones con S=1/2. Con el objeto de incorporar efectos de correlación dinámica a este cálculo, se utilizó el método N-electron valence second order perturbation theory (NEVPT2). Los cálculos de magnetización y susceptibilidad magnética a distintos campos y temperaturas se realizaron por diferenciación del Hamiltoniano QDPT con respecto al campo magnético

## Referencias

[1] D. Tu, D. Shao, H. Yan and C. Lu, Chem. Commun. 52, 14326 (2016). [2] F. Neese, WIREs Comput Mol Sci 2, 73 (2012). [3] A. Vetushka, L. Bernard, O. Guseva, Z. Bastl, J. Plocek, I. Tomandl, A. Fejfar, T. Baše, P. Schmutz, Phys. Status Solidi B 253, 591 (2016).

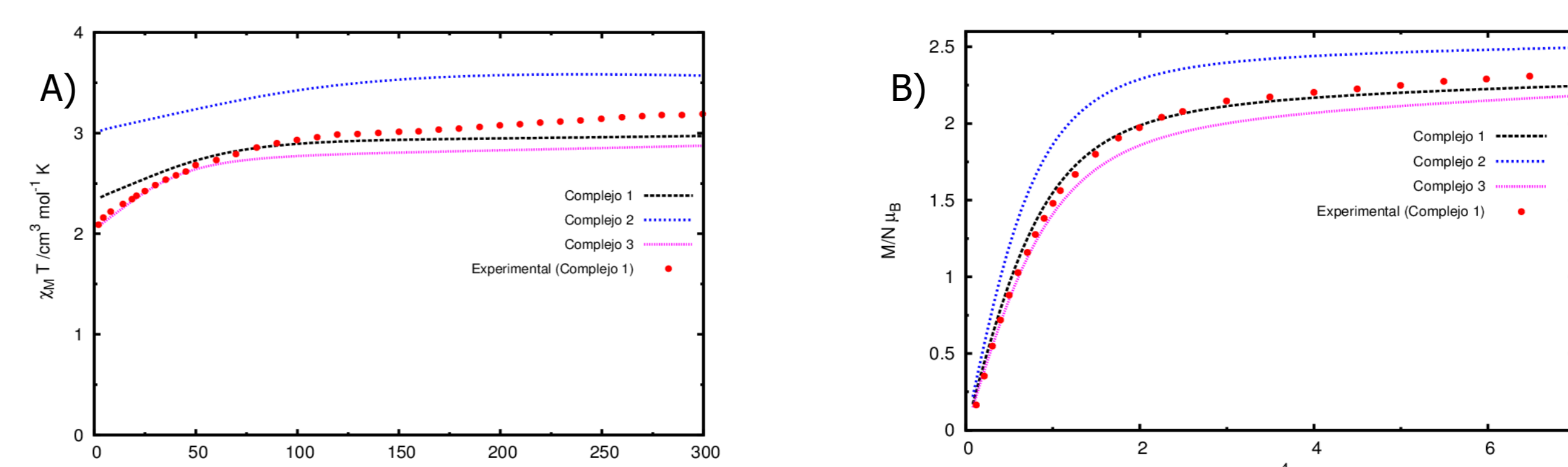


Figura 2. A) Susceptibilidad magnética dependiente de la temperatura a 1000 Oe; B) curva de Magnetización dependiente del Campo a T=2 K, para los complejos mononucleares de Co(II). Metodología usada CASSCF/NEVPT2. Se compara con datos experimentales [1].

Los parámetros de desdoblamiento a campo cero (ZFS), basados en las contribuciones dominantes del acoplamiento espín-órbita de estados excitados, fueron calculados a través de la teoría de perturbaciones cuasi-degeneradas (QDPT), en la cual se utiliza la aproximación de Breit-Pauli del operador de acoplamiento espín-órbita y la teoría de Hamiltonianos efectivos. El Hamiltoniano efectivo ( $H_{eff}$ ) de espín para un complejo monomérico incluyendo términos axial ( $D$ ), rómbico ( $E$ ) y de Zeeman está dado por

$$H_{eff} = D[\hat{S}_z^2 - S(S+1)/3] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + g_{eff} \mu_B \vec{B} \cdot \vec{S}$$

Tabla 2. Parámetros del Hamiltoniano efectivo de espín  $H_{eff}$  ( $D$  y  $E$  en cm<sup>-1</sup>) y valores principales del tensor-g del estado fundamental del doblete de Kramers (gGKD) de los complejos mononucleares de Co(II) calculados mediante la metodología CASSCF/NEVPT2. Valores extraídos de datos experimentales [1] entre paréntesis. Los ejes del tensor-g son asignados dependiendo de su magnitud,  $g_{min} \rightarrow g_1$ ,  $g_{med} \rightarrow g_2$ ,  $g_{max} \rightarrow g_3$ , los cuales no corresponden necesariamente a un marco de referencia molecular específico.

Complejo	Parámetros de $H_{eff}$					gGKD		
	$g_1$	$g_2$	$g_3$	$D$	$E/D$	$g_1$	$g_2$	$g_3$
1	2.07 (2.48)	2.07 (2.48)	2.91 (2.75)	-72.85 (-71.60)	0.0016 (0.0037)	0.0091	0.0105	8.6519
2	1.47	1.49	3.52	-147.22	0.0009	0.0036	0.0037	9.8242
3	2.19	2.20	2.71	-43.529	0.0094	0.0594	0.0642	8.0869

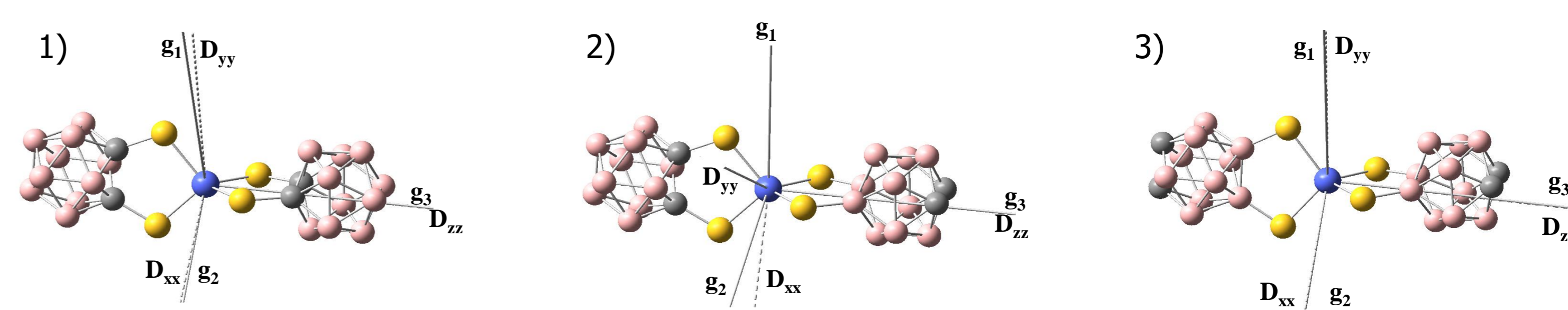


Figura 3. Los ejes principales del tensor D identificados como  $D_{xx}$ ,  $D_{yy}$ ,  $D_{zz}$  y los ejes del tensor-g,  $g_1$ ,  $g_2$  y  $g_3$  se muestran sobre las estructuras moleculares de los tres complejos mononucleares de Co(II). Los átomos de hidrógeno se omiten por razones de claridad.

## IV. Conclusiones

Se caracterizó *in silico* el complejo recientemente sintetizado reportado en la Ref. 1. Los parámetros geométricos determinados experimentalmente y los obtenidos *in silico* son similares. Se identifica como espín del estado fundamental S=3/2, en concordancia con lo observado en la Ref. 1. Los parámetros magnéticos calculados, que muestran alta anisotropía, así como los valores de susceptibilidad y magnetización son similares a los extraídos de datos experimentales. Los nuevos complejos propuestos y aún no sintetizados presentan tetracoordinación y distorsión mínima. Se identifica como espín de los estados fundamentales S=3/2. Los valores de anisotropía axial son inferiores o superiores al del complejo sintetizado, dependiendo de la donación o captación de electrones por parte de los ligandos o-carborano ditiolatos [3].

## Agradecimientos

PCB No. 2013-1401PCB (CONICET), PIP No. 11220130100377CO y 11220130100311CO (CONICET), UBACYT 20020150100157BA (UBA), PICT No. 201-0381 (ANPCYT), CTQ 2009-13652 (MICINN) y EHU16/10 (UPV).