

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 403 734**

21 Número de solicitud: 201131550

51 Int. Cl.:

C07D 487/22 (2006.01)

C07F 17/00 (2006.01)

C07F 5/00 (2006.01)

G11C 13/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

26.09.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

21.05.2013

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID (50.0%)
C/ EINSTEIN, 3
28049 MADRID ES y
UNIVERSITAT DE VALENCIA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**TORRES CEBADA, Tomás;
DE LA TORRE PONCE, Gema;
RUIZ GANIVET, Carolina;
BALLESTEROS MOYANO, Beatriz;
CORONADO MIRALLES, Eugenio y
CLEMENTE JUAN, Juan Modesto**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

54 Título: **BISFTALOCIANINATOS HETEROLÉPTICOS DE Tb(III), PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE LOS MISMOS Y SU USO COMO IMANES MOLECULARES**

57 Resumen:

Bisftalocianinatos heterolépticos de Tb(III), procedimiento de preparación de los mismos y su uso como imanes moleculares.

La presente invención se relaciona con bisftalocianinatos heterolépticos de Tb(III), en su forma neutra y en su forma aniónica sus regioisómeros y mezclas resultantes, y las mezclas de los mismos con bisftalocianinatos de otros lantánidos, y su uso como imanes moleculares (SMMs).

ES 2 403 734 A1

DESCRIPCIÓN

Bisftalocianinatos heterolépticos de Tb(III), procedimiento de preparación de los mismos y su uso como imanes moleculares

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a la preparación de bisftalocianinatos de Tb(III) heterolépticos, donde los dos anillos de ftalocianina que componen el complejo metálico de tipo sándwich presentan diferente sustitución periférica, y a su uso como imanes moleculares (SMMs).

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Los bisftalocianinatos de lantánidos trivalentes son compuestos de gran interés por sus propiedades optoelectrónicas [*Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 114-125]; destaca, por ejemplo, su comportamiento como materiales electrocrómicos, ya que estos compuestos dan lugar fácilmente a reducciones y oxidaciones centradas en los ligandos ftalocianínicos que inducen, a su vez, un cambio en el color del material. Las dos formas redox más estables de estos complejos son, por
15 un lado, la “*forma neutra*”, en la que uno de los anillos de ftalocianina (Pc) tiene 18 electrones π , mientras que el segundo presenta solo 17 electrones π , siendo por lo tanto una especie radicalica; y la “*forma aniónica*”, obtenida por reducción monoelectrónica de la forma neutra.

Los complejos metaloorgánicos basados en lantánidos presentan una gran relevancia en el área de los imanes moleculares, comúnmente denominados SMMs (Single-Molecule Magnets)
20 [*Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2328-2341]. Los SMMs son complejos metaloorgánicos que presentan histéresis magnética, con un origen puramente unimolecular, por debajo de una cierta temperatura (*temperatura de bloqueo*). El diseño y la síntesis de nuevos SMMs es un campo emergente y con amplias perspectivas de futuro como consecuencia de sus aplicaciones potenciales en el almacenamiento de datos de alta densidad y en los procesos de computación
25 cuántica [*Nature* **2001**, 410, 789]. Sin embargo, una de las limitaciones más importantes para la utilización real de los SMMs son sus bajas temperaturas de bloqueo.

La posibilidad de construir SMMs basados en lantánidos fue descrita por primera vez por Ishikawa en el año 2003 [*J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8964-8695], quién demostró que la “*forma aniónica*” del bisftalocianato de Tb(III) se comportaba como un SMM, mostrando
30 tiempos de relajación magnética mayores que los SMMs clásicos basados en complejos metálicos polinucleares (por ejemplo, los polioxometalatos de Mn^{12+}). A partir de ese momento ha habido un interés creciente en explorar las posibilidades de modulación del comportamiento como SMMs de los bisftalocianinatos de Tb(III). Particularmente interesante es el descubrimiento de que la “*forma neutra*” presenta una temperatura de bloqueo superior en 10 K a la de la “*forma aniónica*” [*Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5498-5500]. Posteriormente se encontró que
35 una tercera especie que presenta un grado de oxidación superior, denominada “*forma catiónica*” del bisftalocianinato de Tb(III), presentaba una mayor barrera para la inversión de espín y mayor rango de temperatura [*Inorg. Chem. Commun.* **2007**, 46, 7250-7252], lo que se atribuye a una reducción del espacio de coordinación que tiene como consecuencia una reducción de la
40 distancia entre planos de ftalocianina y un aumento del efecto campo del ligando.

Todos los estudios de magnetismo a nivel de una sola molécula en bisftalocianinatos de Tb(III) se han llevado a cabo con derivados *homolépticos*, es decir, que presentan el mismo patrón de sustitución en ambas ftalocianinas, mientras que los derivados *heterolépticos*, es decir,

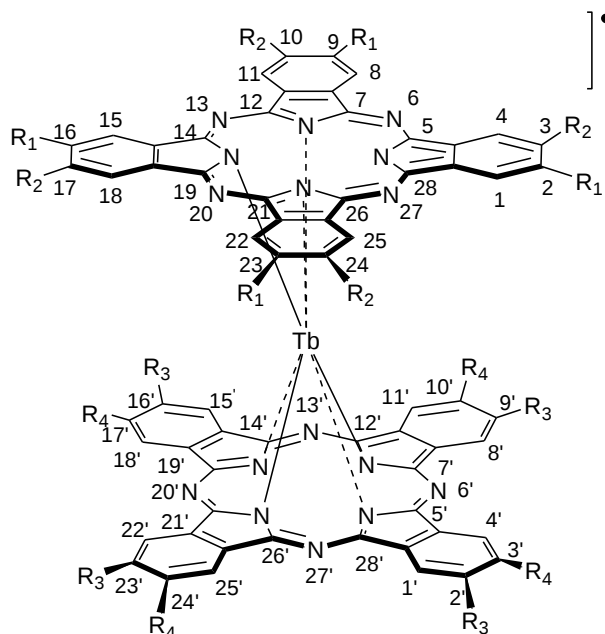
con diferentes sustituyentes en cada una de las ftalocianinas, permanecen inexplorados. En particular, se han realizado estudios magnéticos exclusivamente sobre derivados donde los anillos de ftalocianina no llevan sustituyentes, o sobre compuestos que tienen sustituyentes de tipo alcoxi en las posiciones periféricas de ambos ligandos ftalocianínicos. Aunque se han descrito algunos bisftalocianinatos heterolépticos de Tb(III) sustituidos en las posiciones no periféricas de uno sólo de los anillos [Helv. Chim. Acta **2004**, 87, 2581-2596], en ningún caso se ha estudiado su comportamiento como SMMs.

Sin embargo, teniendo en cuenta el efecto que los diferentes sustituyentes periféricos pueden tener sobre las distancias entre los N coordinantes del anillo de ftalocianina y el ión Tb(III) [ChemPhysChem, **2008**, 9, 781-792], y por lo tanto, su influencia sobre el efecto campo del ligando, responsable directo del comportamiento como SMMs de los bisftalocianinatos de Tb(III), la preparación de bisftalocianinatos heterolépticos de Tb(III) resulta de gran interés.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Los autores de la presente invención han encontrado que la sustitución diferencial en las posiciones periféricas de los dos anillos de ftalocianina componentes del complejo de Tb(III) permite mejorar los parámetros relevantes del comportamiento magnético de estos complejos, como son la barrera para la inversión de espín y la temperatura de bloqueo, con respecto a los bisftalocianinatos de Tb(III) sin funcionalizar o los derivados sustituidos homolépticos, y con ello mejorar la potencialidad de los bisftalocianinatos de Tb(III) en aplicaciones reales de espintrónica molecular.

Así, un primer aspecto de la presente invención lo constituye un compuesto bisftalocianinato heteroléptico de Tb(III) en su “forma neutra” de fórmula estructural **Ia**:



Ia

donde:

R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 representan indistintamente, hidrógeno, halógeno seleccionado entre flúor, cloro, bromo y yodo; un grupo ciano; un grupo nitro; un grupo alquilo, lineal o

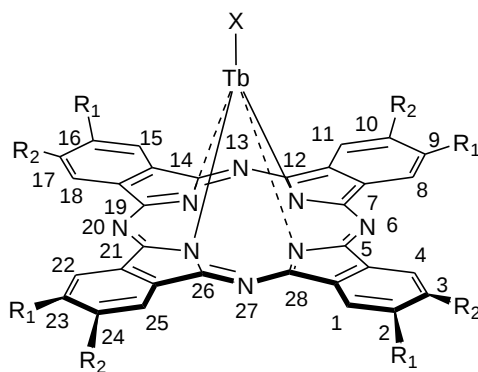
ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo OR_5 , un grupo SR_5 o un grupo $N(R_5)_2$, donde R_5 es un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo fenilo, un grupo fenoxi, un grupo 2,6-difenilfenoxi o un grupo tiofenoxi, opcionalmente sustituidos, en cualquiera de sus posiciones libres, por uno o dos grupos R_5 , uno o dos grupos SR_5 , uno o dos grupos OR_5 , o uno o dos grupos $N(R_5)_2$, donde R_5 tiene el mismo significado anterior,

con la condición de que:

- R_1 y R_2 no son simultáneamente hidrógeno; y
- R_1 , R_2 , R_3 y R_4 proporcionan un compuesto en el que los dos anillos de ftalocianina presentan diferente sustitución entre sí,

así como sus regioisómeros, y mezclas de dos o más compuestos de fórmula **Ia**.

En un aspecto adicional, la presente invención se dirige a un procedimiento (de aquí en adelante procedimiento 1) para la preparación de un compuesto de fórmula **Ia**, como se ha definido previamente, que comprende la reacción de una ftalocianina de fórmula **II**:



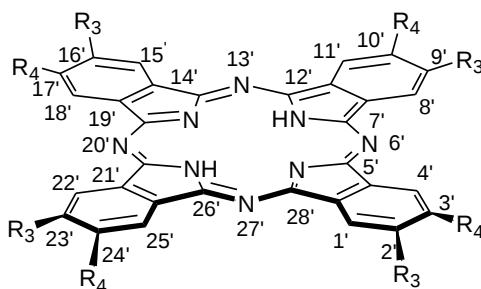
II

dónde

R_1 y R_2 tienen el mismo significado que para el compuesto de fórmula **Ia**, y

X representa un átomo de Cl; un grupo acetato, un grupo acetilacetato; un grupo dibenzoilmetanato o un grupo dipivaloilmetanato;

con una ftalocianina no metalada de fórmula **III**;

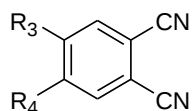


III

donde R_3 y R_4 tienen el mismo significado que para el compuesto de fórmula **Ia**,
con la condición de que:

- R_1 y R_2 no son simultáneamente hidrógeno; y
- R_1 , R_2 , R_3 y R_4 proporcionan un compuesto en el que los dos anillos de

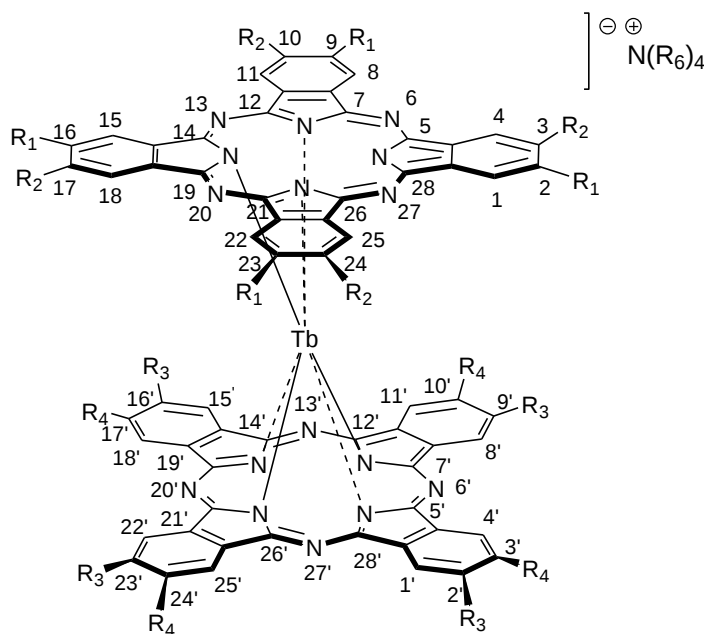
En otro aspecto adicional, la presente invención se dirige a un procedimiento (de aquí en adelante procedimiento 2) para la preparación de un compuesto de fórmula **Ia**, como se ha definido previamente, que comprende la ciclotetramerización de ftalonitrilos de fórmula **IV**:

**IV**

donde R_3 y R_4 tienen el mismo significado que para el compuesto de fórmula **Ia**,
sobre el ión Tb(III) del compuesto de fórmula **II** definido anteriormente,
con la condición de que:

- R_1 y R_2 no son simultáneamente hidrógeno; y
- R_1 , R_2 , R_3 y R_4 proporcionan un compuesto en el que los dos anillos de

En un aspecto adicional, la presente invención se dirige a un compuesto bisftalocianinato de Tb(III) en su forma aniónica, de fórmula estructural **Ib**:

**Ib**

dónde:

R₁, R₂, R₃, y R₄ representan indistintamente, hidrógeno, halógeno seleccionado entre flúor, cloro, bromo y yodo; un grupo ciano; un grupo nitro; un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo OR₅, un grupo SR₅ o un grupo N(R₅)₂, donde R₅ es un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo fenilo, un grupo fenoxi, un grupo 2,6-difenilfenoxi o un grupo tiofenoxi, opcionalmente sustituidos, en cualquiera de sus posiciones libres, por uno o dos grupos R₅, uno o dos grupos SR₅, uno o dos grupos OR₅, o uno o dos grupos N(R₅)₂, donde R₅ tiene el mismo significado anterior,

R₆ representa un grupo alquilo lineal de uno a cuatro átomos de carbono,

con la condición de que:

- R₁ y R₂ no son a la vez hidrógeno; y
- R₁, R₂, R₃ y R₄ proporcionan un compuesto en el que los dos anillos de ftalocianina presenten diferente sustitución entre sí,

así como sus regioisómeros, y mezclas de dos o más compuestos de fórmula **Ib**.

La presente invención también se dirige a un procedimiento (de aquí en adelante procedimiento 3) para la preparación de un compuesto de fórmula **Ib**, como se ha definido previamente, que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula **Ia**, como se ha definido previamente, con un agente reductor y una sal de fórmula general:

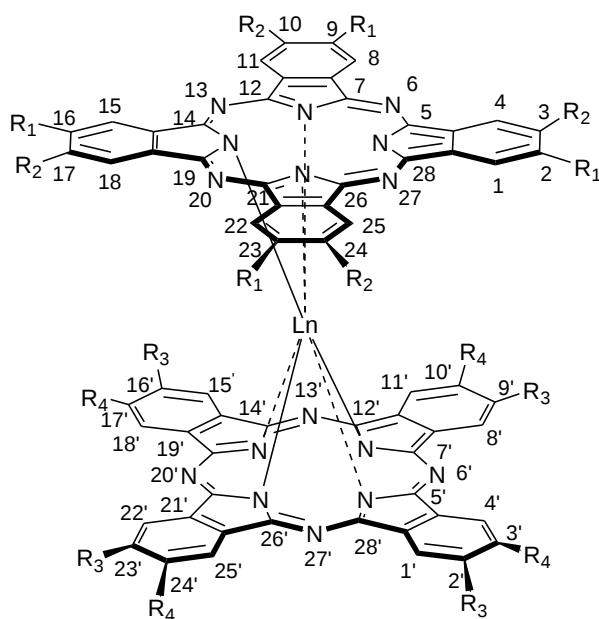


donde:

R₆ representa un alquilo lineal de uno a cuatro átomos de carbono, y

X⁻ representa un ión fluoruro, cloruro, bromuro, ioduro o un acetato.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una mezcla que comprende cualquiera de los bisftalocianinatos de Tb(III) de fórmula **Ia** y **Ib** en cualquier proporción, bien entre ellos o bien cualquiera de ellos con otro bisftalocianinato de un lantánido de fórmula general **Ic**:

**Ic**

dónde:

R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 representan indistintamente, hidrógeno, halógeno seleccionado entre flúor, cloro, bromo y yodo; un grupo ciano; un grupo nitro; un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo OR_5 , un grupo SR_5 o un grupo $N(R_5)_2$, donde R_5 es un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo fenilo, un grupo fenoxi, un grupo 2,6-difenilfenoxi o un grupo tiofenoxi, opcionalmente sustituidos, en cualquiera de sus posiciones libres, por uno o dos grupos R_5 , uno o dos grupos SR_5 , uno o dos grupos OR_5 , o uno o dos grupos $N(R_5)_2$, donde R_5 tiene el mismo significado anterior; y

Ln representa un ión lantánido trivalente.

Por último, la presente invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula **Ia** o **Ib**, o de una mezcla que comprenda cualquiera de los compuestos de fórmula **Ia** y **Ib** en cualquier proporción, bien entre ellos o bien cualquiera de ellos con un bisftalocianinato de un lantánido de fórmula general **Ic**, como imanes moleculares.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: Susceptibilidad dinámica (a) en fase y (b) fuera de fase del compuesto de fórmula **Ia** a 10, 21.5, 46.4, 100, 215.4, 464.2, 1000, 2154, 4641 y 10000 Hz.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un bisftalocianinato heteroléptico de Tb(III) en su “forma neutra” de formula estructural **Ia**, tal como se ha definido previamente, así como sus regioisómeros, y mezclas de dos o más compuestos de fórmula **Ia**.

Los sustituyentes R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se encuentran en las posiciones periféricas de los dos anillos de ftalocianina, entendiéndose que dichas posiciones se refieren a las posiciones 2(2'),

3(3'), 9(9'), 10(10'), 16(16'), 17(17'), 23(23'), 24(24') del bisftalocianinato de Tb(III) de fórmula estructural **Ia**.

En el contexto de la presente invención, por “forma neutra” debe entenderse un complejo en el que uno de los anillos de ftalocianina tiene 18 electrones π , mientras que el segundo
5 presenta solo 17 electrones π , siendo por lo tanto una especie radicalica.

Por el término “regioisómeros” se deben entender los isómeros posicionales que presentan el mismo grupo funcional o sustituyente en diferentes posiciones. Es decir, los regioisómeros presentan la misma fórmula molecular pero diferentes propiedades físicas y químicas.

10 El compuesto de fórmula **Ia** es un bisftalocianinato heteroléptico de Tb (III), entendiéndose como tal un bisftalocianinato en el cual los dos anillos de ftalocianina son distintos debido a que ambos presentan entre sí diferente sustitución en las mencionadas posiciones periféricas. Es decir, no se puede dar la situación de que simultáneamente $R_1=R_3$ y $R_2=R_4$.

15 En una realización particular, los sustituyentes R_3 y R_4 representan átomos de H.

En otra realización particular, los sustituyentes R_1 y R_2 representan grupos dadores de electrones seleccionados entre un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo OR_5 , un grupo SR_5 o un grupo $N(R_5)_2$, donde R_5 es un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo fenilo, un grupo fenoxi, un grupo 2,6-
20 difenilfenoxi o un grupo tiofenoxi, opcionalmente sustituidos, en cualquiera de sus posiciones libres, por uno o dos grupos R_5 , uno o dos grupos SR_5 , uno o dos grupos OR_5 , o uno o dos grupos $N(R_5)_2$, donde R_5 tiene el mismo significado anterior.

En una realización preferente, los sustituyentes R_1 y R_2 son grupos *p-terc*-butilfenoxi.

En una realización particular, el compuesto **Ia** es seleccionado del grupo que consiste en:

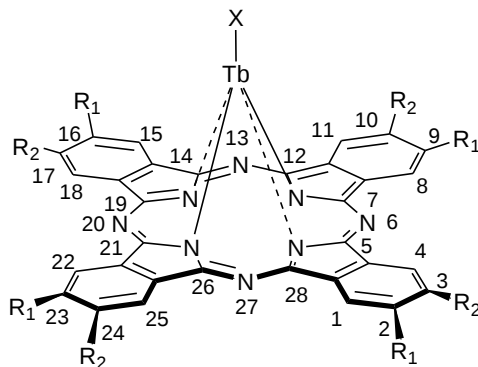
25 [2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis(*p-terc*-butilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²]-[5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N^{29'}, N^{30'}, N^{31'}, N^{32'}] de terbio (III) (forma neutra)

30 [2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra-*terc*-butil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²]-[5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N^{29'}, N^{30'}, N^{31'}, N^{32'}] de terbio (III) (forma neutra)

35 [2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis(*p*-metil-tiofenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²]-[5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N^{29'}, N^{30'}, N^{31'}, N^{32'}] de terbio (III) (forma neutra)

así como los regioisómeros de los mismos.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento, denominado procedimiento 1, para la obtención de un bisftalocianinato heteroléptico de Tb(III) de fórmula estructural **Ia**, que comprende la reacción de una ftalocianina de fórmula estructural **II**:

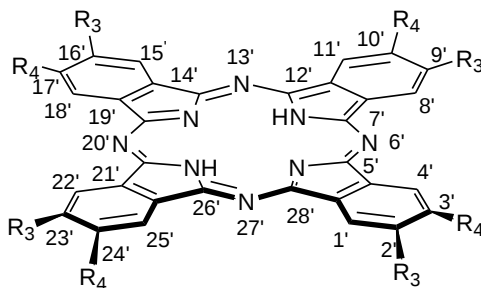
**II**

donde

R_1 y R_2 tienen el mismo significado que en el compuesto de fórmula **Ia**; y

X representa un átomo de Cl; un grupo acetato, un grupo acetilacetato; un grupo dibenzoilmetanato o un grupo dipivaloilmetanato

con una ftalocianina no metalada de fórmula **III**;

**III**

donde R_3 y R_4 tienen el mismo significado que para el compuesto de fórmula **Ia**.

En una forma de realización preferente, los sustituyentes R_1 y R_2 representan grupos dadores de electrones seleccionados entre un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo OR_5 , un grupo SR_5 o un grupo $N(R_5)_2$, donde R_5 es un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo fenilo, un grupo fenoxi, un grupo 2,6-difenilfenoxi o un grupo tiofenoxi, opcionalmente sustituidos, en cualquiera de sus posiciones libres, por uno o dos grupos R_5 , uno o dos grupos SR_5 , uno o dos grupos OR_5 , o uno o dos grupos $N(R_5)_2$, donde R_5 tiene el mismo significado anterior.

En una forma de realización más preferente, R_1 y R_2 son grupos p-terc-butilfenoxi.

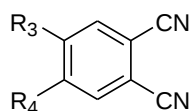
En otra forma de realización preferente, X representa un grupo acetilacetato.

Los compuestos de fórmula **II** pueden encontrarse en la forma de compuestos puros o como mezcla de regioisómeros. Estos compuestos pueden prepararse a través de métodos convencionales que se encuentran descritos en el estado de la técnica (*Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 79-88). En la preparación de los compuestos **Ia**, los compuestos de partida de fórmula **II** pueden usarse como compuestos puros o como mezcla de regioisómeros.

La transformación del compuesto de fórmula **II** en el compuesto de fórmula **Ia**, según el procedimiento 1, se lleva a cabo por reacción del compuesto de fórmula **II** con ftalocianinas no metaladas de fórmula **III** sustituidas con grupos R_3 y R_4 en las posiciones periféricas. Dichas ftalocianinas de fórmula **III** pueden prepararse a través de métodos convencionales que se encuentran descritos en el estado de la técnica (*Leznoff CC, Lever ABP (eds) Phthalocyanines. Properties and Applications, vols 1-4. VCH Publishers, Cambridge; 1989, 1993, 1996*).

Dicha reacción supone el desplazamiento del ligando X del compuesto de fórmula **II** por la ftalocianina de fórmula **III**.

Un procedimiento alternativo para la preparación de un bisftalocianinato heteroléptico de Tb(III) de fórmula estructural **Ia**, denominado procedimiento 2, comprende la ciclotetramerización de ftalonitrilos de fórmula **IV**:



IV

donde R_3 y R_4 tienen el mismo significado que para el compuesto de fórmula **Ia**, sobre el ión Tb(III) del compuesto de fórmula **II** definido anteriormente.

En una forma de realización preferente, los procedimientos 1 y 2 se llevan a cabo en disolventes polares, por ejemplo *N,N*-dimetilaminoetanol, 1-pentanol, 1-octanol, clorobenceno, *o*-diclorobenceno, DMF o NMP, y en presencia de una base. Ejemplos ilustrativos, no excluyentes de dichas bases son 1,8-diazobicycloundec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) y pentóxido de litio.

Por su parte, las temperaturas para llevar a cabo ambos procedimientos varían entre los 130°C y los 190°C.

Para favorecer la preparación del compuesto de fórmula **Ia** en su “forma neutra” se puede llevar a cabo, al final de cualquiera de los procedimientos 1 y 2, un tratamiento con un agente oxidante. Ejemplos ilustrativos, no excluyentes, de agentes oxidantes son 2,3-dicloro-5,6-dicianoquinona (DDQ) y *p*-cloranilo.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un bisftalocianinato de Tb(III) en su forma aniónica, de fórmula estructural **Ib**, tal como se ha definido previamente, así como sus regioisómeros, y mezclas de dos o más compuestos de fórmula **Ib**.

Los sustituyentes R_1 , R_2 , R_3 y R_4 del compuesto de fórmula **Ib** se encuentran en las posiciones periféricas de los dos anillos de ftalocianina, entendiéndose que dichas posiciones se refieren a las posiciones 2(2'), 3(3'), 9(9'), 10(10'), 16(16'), 17(17'), 23(23'), 24(24') delbisftalocianinato de Tb(III) de fórmula estructural **Ib**.

Como en el caso del compuesto de fórmula **Ia**, el compuesto de fórmula **Ib** es un bisftalocianinato heteroléptico de Tb(III), entendiéndose que también los dos anillos de ftalocianina presentan entre sí diferente sustitución en las mencionadas posiciones periféricas. Por tanto, no puede darse la situación de que simultáneamente $R_1=R_3$ y $R_2=R_4$.

5 En una realización particular, los sustituyentes R_3 y R_4 representan átomos de H.

En otra realización particular, R_6 es un metilo.

10 En otra realización particular, los sustituyentes R_1 y R_2 representan grupos dadores de electrones seleccionados entre un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo OR_5 , un grupo SR_5 o un grupo $N(R_5)_2$, donde R_5 es un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo fenilo, un grupo fenoxi, un grupo 2,6-difenilfenoxi o un grupo tiofenoxi, opcionalmente sustituidos, en cualquiera de sus posiciones libres, por uno o dos grupos R_5 , uno o dos grupos SR_5 , uno o dos grupos OR_5 , o uno o dos grupos $N(R_5)_2$, donde R_5 tiene el mismo significado anterior.

En otra realización particular, los sustituyentes R_1 y R_2 son grupos *p-terc*-butilfenoxi.

15 En una realización particular, el compuesto de fórmula **Ib** se selecciona del grupo que consiste en:

20 [2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis(*p-terc*-butilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²]-[5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N^{29'}, N^{30'}, N^{31'}, N^{32'}] de terbio (III) (forma aniónica, sal de tetrametilamonio).

25 [2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra-*terc*-butil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²]-[5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N^{29'}, N^{30'}, N^{31'}, N^{32'}] de terbio (III) (forma aniónica, sal de tetrametilamonio).

30 [2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis(*p*-metil-tiofenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²]-[5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N^{29'}, N^{30'}, N^{31'}, N^{32'}] de terbio (III) (forma aniónica, sal de tetrametilamonio),

así como los regioisómeros de los mismos.

35 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un bisftalocianinato homoléptico de Tb(III) de fórmula estructural **Ib**, que comprende la reacción de una ftalocianina de fórmula estructural **Ia** como se ha definido previamente con una agente reductor, una base y una sal de fórmula general $NR_6^+ X^-$, donde R_6 representa un grupo alquilo lineal de uno a cuatro átomos de carbono, y X^- representa un ión fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro o un acetato.

40 En una forma de realización preferente, la conversión del compuesto de fórmula **Ia** en el compuesto de fórmula **Ib** se lleva a cabo en disolventes polares no próticos, por ejemplo DMF, NMP, CH_3CN entre otros, y a temperatura ambiente.

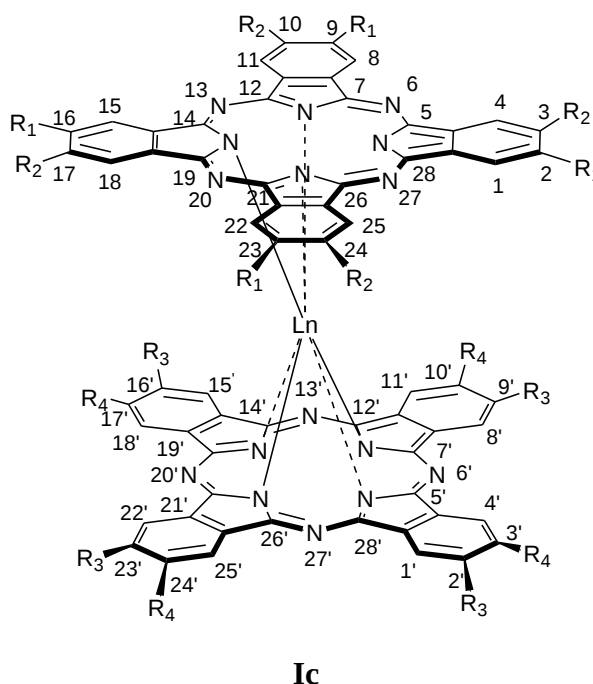
En una forma de realización preferente, el agente reductor es hidrato de hidracina-

En otra forma de realización particular la base se selecciona entre metóxido sódico, etóxido sódico e hidruro sódico.

De forma preferente, el agente reductor es metóxido sódico.

5 En otra forma de realización particular, la sal de fórmula NR_6^+X^- es bromuro de tetrametilamonio.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a una mezcla de cualquiera de los bisftalocianinatos de Tb(III) de fórmula **Ia** y **Ib** en cualquier proporción, bien entre ellos o bien cualquiera de ellos con otro bisftalocianinato de un lantánido de fórmula general **Ic**:



10 donde:

R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 representan indistintamente, hidrógeno, halógeno seleccionado entre flúor, cloro, bromo y yodo; un grupo ciano; un grupo nitro; un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo OR_5 , un grupo SR_5 o un grupo $\text{N}(\text{R}_5)_2$, donde R_5 es un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo fenilo, un grupo fenoxi, un grupo 2,6-difenilfenoxi o un grupo tiofenoxi, opcionalmente sustituidos, en cualquiera de sus posiciones libres, por uno o dos grupos R_5 , uno o dos grupos SR_5 , uno o dos grupos OR_5 , o uno o dos grupos $\text{N}(\text{R}_5)_2$, donde R_5 tiene el mismo significado anterior; y

Ln representa cualquier ión lantánido trivalente,

20 así como sus regioisómeros.

El uso de bisftalocianinatos de lantánidos que no presentan comportamiento magnético unimolecular en combinación con los bisftalocianinatos de Tb(III) de fórmula **Ia** y **Ib** permite un

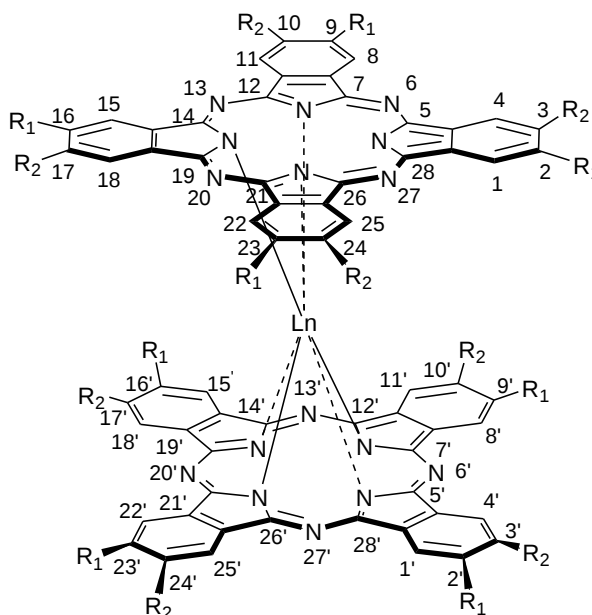
mayor aislamiento de estos últimos, lo que acentúa su comportamiento como imanes moleculares.

De forma preferente, el lantánido trivalente es Ln(III).

La preparación de los compuestos de fórmula **Ic** se puede llevar a cabo de la misma manera que la descrita para la preparación del compuesto de fórmula **Ia**, sustituyendo el metal Tb(III) por el lantánido correspondiente.

Asimismo, se puede emplear un anión del compuesto de fórmula **Ic** que se puede obtener de la misma manera que la descrita para la preparación del compuesto de fórmula **Ib**, sustituyendo el metal Tb(III) por el lantánido correspondiente.

En una realización particular, el compuesto de fórmula **Ic** es un bisftalocianinato de lantánido homoléptico en el que $R_3=R_1$ y $R_4=R_2$, es decir, ambos anillos de ftalocianina presentan la misma sustitución y, por tanto, quedarían representados por la siguiente fórmula estructural **Id**:



Id

donde

R_1 y R_2 representan indistintamente, hidrógeno, halógeno seleccionado entre flúor, cloro, bromo y yodo; un grupo ciano; un grupo nitro; un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo OR_5 , un grupo SR_5 o un grupo $N(R_5)_2$, donde R_5 es un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo fenilo, un grupo fenoxi, un grupo 2,6-difenilfenoxi o un grupo tiofenoxi, opcionalmente sustituidos, en cualquiera de sus posiciones libres, por uno o dos grupos R_5 , uno o dos grupos SR_5 , uno o dos grupos OR_5 , o uno o dos grupos $N(R_5)_2$, donde R_5 tiene el mismo significado anterior.

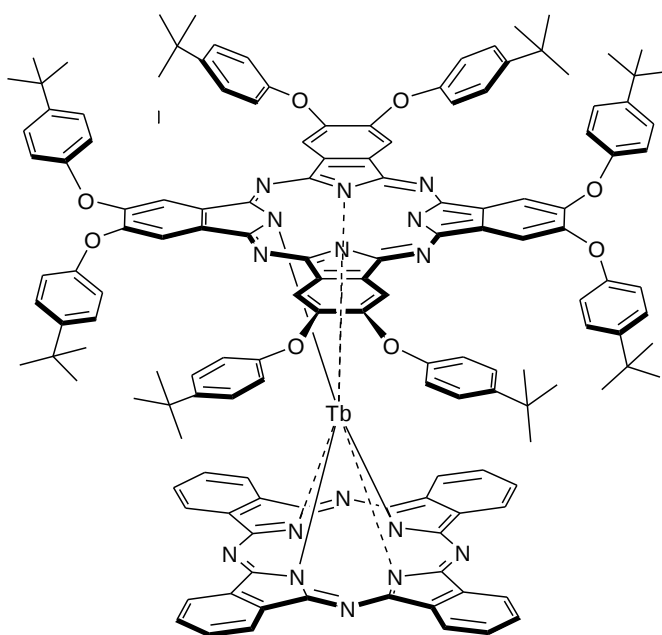
La preparación de estos compuestos homolépticos de fórmula estructural **Id** se puede llevar a cabo según procedimientos descritos en el estado de la técnica (*Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 79-88).

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de los compuestos de fórmula **Ia** y **Ib**, por separado o como una mezcla de cualquiera de los bisftalocianinatos de Tb(III) de fórmula **Ia** y **Ib** en cualquier proporción, bien entre ellos o bien cualquiera de ellos con otro bisftalocianinato de un lantánido de fórmula general **Ic**, como imanes moleculares. La caracterización del comportamiento como imanes moleculares de estos compuestos (por separado o como mezclas) se lleva a cabo mediante medidas de susceptibilidad magnética ac

Los siguientes ejemplos, que no tienen carácter limitativo alguno, ilustran la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1. Síntesis de [2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis(*p*-*terc*-butilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²]- [5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N^{29'}, N^{30'}, N^{31'}, N^{32'}] de terbio (III) (forma neutra).



Se calienta a 170°C durante 1.5 h una mezcla de 2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis(*p*-*terc*-butilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosina - N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² [*J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, 5, 782-792.] (310 mg, 0.18 mmol), DBU (35 µL, 0.23 mmol) y Tb(acac)₃·*n*H₂O (98 mg, 0.22 mmol) en *o*-DCB (5 ml). Se elimina el disolvente por destilación a vacío de la disolución azul resultante y el residuo obtenido se lava con hexano, obteniéndose el [2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis(*p*-*terc*-butilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosina - N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²]-acetilacetato de terbio (III). Este compuesto intermedio se hace reaccionar con 1,2-dicianobenceno (101 mg, 0.79 mmol), DBU (35 µL, 0.23

mmol) en o-DCB/1-pentanol (1:1) (8 ml) durante 3.5 h a 160 °C. La disolución verde resultante se concentra y el residuo se disuelve en CHCl₃ (5 mL). Sobre esta disolución se añade DDQ (96 mg, 0.43 mmol) y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1.5 h. La mezcla se concentra y el residuo obtenido se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice
 5 utilizando CHCl₃ como eluyente, obteniéndose [2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis(*p*-*tert*-butilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²]- [5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N^{29'}, N^{30'}, N^{31'}, N^{32'}] de terbio (III) en su forma neutra como un sólido verde (rendimiento 49%).

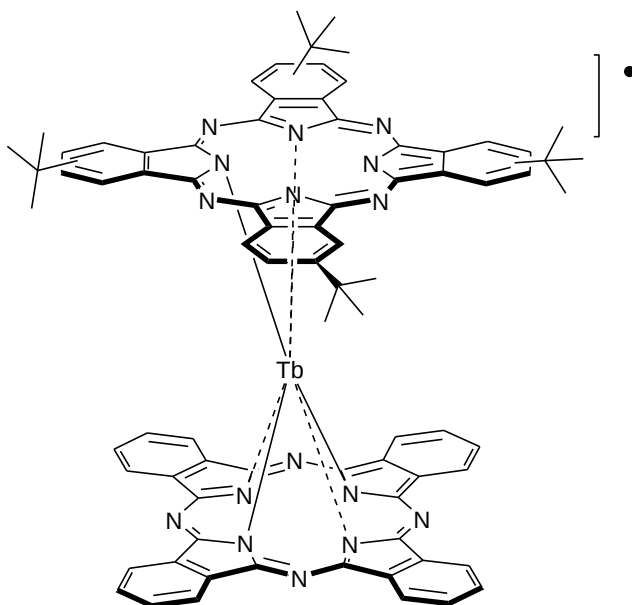
10 **IR** (KBr), ν /cm⁻¹: 3057 (w), 2962 (s), 2868 (m), 1601 (m), 1504 (vs), 1448 (vs), 1393 (vs), 1325 (vs), 1261 (m), 1223 (vs), 1180 (vs), 1113 (s), 1086 (m), 1018 (m), 885 (m), 831 (w), 737 (w).

UV/Vis (CHCl₃), λ /nm, (log ϵ): 915 (3.7), 675 (5.3), 608 (4.6), 457 (4.5), 352 (5.0), 324 (5.1), 287 (5.0).

15 **¹H NMR** (300 MHz, DMF-d₇/CCl₄/N₂H₄), δ /ppm: (-10.5)–(-12.1) (m, 72H, C(CH₃)₃), -13.68 (s, 16H, H-fenilo), -32.44 (s, 16H, H-fenilo), -45.63 (s, 8H, H- β), -92.41 (s, 8H, H- α'), -95.57 (s, 8H, H- α).

MALDI (dithranol), m/z ⁺: 2368-2374.

20 Ejemplo 2. Síntesis de [2(3),9(10),16(17),23(2)4-tetra-*tert*-butil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²]- [5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N^{29'}, N^{30'}, N^{31'}, N^{32'}] de terbio (III) (forma neutra)



Se calienta a 170°C durante 1.5 h una mezcla de 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra-*terc*-butil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² (147 mg, 0.18 mmol), DBU (35 µL, 0.23 mmol) y Tb(acac)₃·*n*H₂O (98 mg, 0.22 mmol) en *o*-DCB (5 ml). Se elimina el disolvente por destilación a vacío de la disolución azul resultante y el residuo obtenido se lava con hexano, obteniéndose el [2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis(*p*-*terc*-butilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosina - N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²]-acetilacetato de terbio (III). Este compuesto intermedio se hace reaccionar con 1,2-dicianobenceno (101 mg, 0.79 mmol), DBU (35 µL, 0.23 mmol) en *o*-DCB/1-pentanol (1:1) (8 ml) durante 3.5 h a 160 °C. La disolución verde resultante se concentra y el residuo se disuelve en CHCl₃ (5 mL). Sobre esta disolución se añade DDQ (96 mg, 0.43 mmol) y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1.5 h. La mezcla se concentra y el residuo obtenido se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice utilizando CHCl₃ como eluyente, obteniéndose [2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra-*terc*-butil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²]- [5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N^{29'}, N^{30'}, N^{31'}, N^{32'}] de terbio (III) en su forma neutra como un sólido verde (rendimiento 47%).

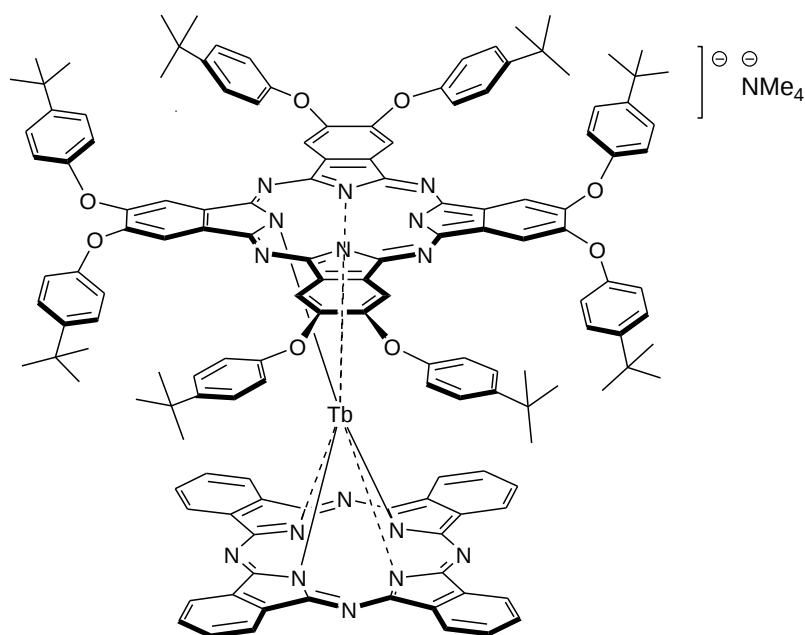
IR (KBr), ν /cm⁻¹: 3055 (w), 2961 (s), 2866 (m), 1609 (m), 1487 (s), 1448 (s), 1393 (m), 1366 (s), 1310 (vs), 1256 (m), 1107 (m), 917 (w), 837 (w), 729 (s).

UV/Vis (CHCl₃), λ /nm, (log ϵ): 916 (3.5), 671 (5.3), 605 (4.6), 477 (4.5), 347 (5.0), 322 (5.2), 281 (4.9).

¹H NMR (300 MHz, DMF-d₇/CCl₄/N₂H₄), δ /ppm: 3.4-2.8 (m, 36H, C(CH₃)₃), 1.9-1.8 (m, 4H, H- β), [(-31.1)-(-32.3)] (m, 24H, H- α + H- α' + H- β + H- β').

MALDI (dithranol), m/z ⁺: 1407-1412.

Ejemplo 3. Síntesis de [2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis(*p*-*terc*-butilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²]- [5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N^{29'}, N^{30'}, N^{31'}, N^{32'}] de terbio (III) (forma aniónica, sal de tetrametilamonio).



Sobre una disolución de [2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis(*p*-*terc*-butilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[*c*, *h*, *m*, *r*][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²]- [5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[*c*, *h*, *m*, *r*][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N^{29'}, N^{30'}, N^{31'}, N^{32'}] de terbio (III) en su forma neutra (100 mg, 0.03 mmol) en DMF (2 mL) se añade hidrato de hidrazina (50 µL). Una vez que la forma neutra se reduce completamente a la forma aniónica (el proceso se monitoriza por espectroscopía UV-vis) se añade NaOMe (11 mg, 0.21 mmol), seguido de la adición de [N(Me)₄]Br (650 mg, 4.22 mmol), precipitando así un producto azul. El sólido obtenido se filtra, se redisuelve en acetona y se filtra de nuevo para eliminar el exceso de sales. El filtrado se concentra, se añade hexano y el sólido se filtra y se lava varias veces con más porciones de hexano, obteniéndose el bisftalocianiano de Tb(III) en su forma de sal de tetrametilamonio con un rendimiento del 91%.

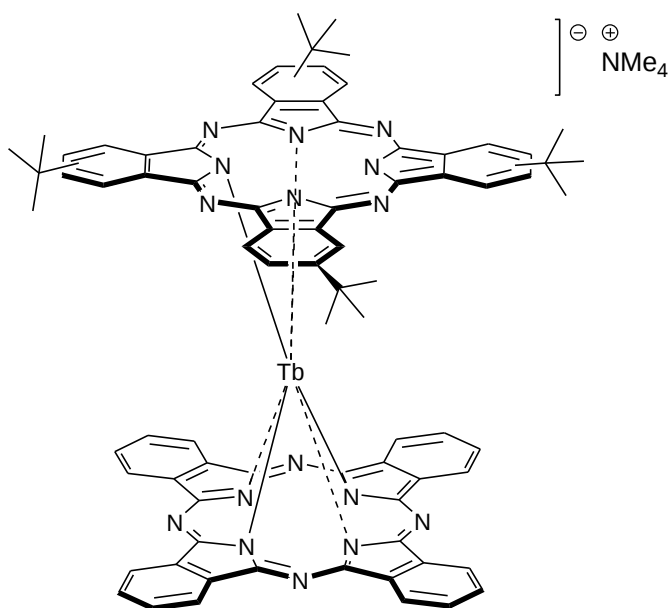
IR (KBr), ν /cm⁻¹: 3457 (w), 2960 (vs), 2868 (m), 1601 (m), 1505 (vs), 1448 (vs), 1393 (vs), 1325 (vs), 1261 (m), 1223 (vs), 1180 (vs), 1111 (s), 887 (m), 831 (w), 745 (w).

UV/Vis (acetonitrilo), λ /nm, (log ϵ): 687 (4.7), 627 (5.1), 337 (5.0), 283 (4.8).

¹H NMR (300 MHz, acetona-d₆), δ /ppm: 8.03 (m, 12H, N(CH₃)₄), -11.34 (s, 72H, C(CH₃)₃), -14.32 (s, 16H, H-fenil), -33.92 (s, 16H, H-fenil), -46.89 (s, 8H, H- β), -95.12 (s, 8H, H- α'), -97.63 (s, 8H, H- α).

MALDI (dithranol) (modo de detección negativo), m/z ⁺: 2368-2373.

Ejemplo 4. Síntesis de [2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra-*terc*-butil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[*c*, *h*, *m*, *r*][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²]- [5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[*c*, *h*, *m*, *r*][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N^{29'}, N^{30'}, N^{31'}, N^{32'}] de terbio (III) (forma aniónica, sal de tetrametilamonio).



Sobre una disolución de [2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra-*terc*-butil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²]- [5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N^{29'}, N^{30'}, N^{31'}, N^{32'}] de terbio (III) en su forma neutra (100 mg, 0.07 mmol) en DMF (2 mL) se añade hidrato de hidrazina (50 µL). Una vez que la forma neutra se reduce completamente a la forma aniónica (el proceso se monitoriza por espectroscopía UV-vis) se añade NaOMe (19 mg, 0.36 mmol), seguido de la adición de [N(Me)₄]Br (1.09 g, 7.11 mmol), precipitando así un producto azul. El sólido obtenido se filtra, se redisuelve en acetona y se filtra de nuevo para eliminar el exceso de sales. El filtrado se concentra, se añade hexano y el sólido se filtra y se lava varias veces con más porciones de hexano, obteniéndose el bisftalocianiano de Tb(III) en su forma de sal de tetrametilamonio con un rendimiento del 88%.

IR (KBr), ν /cm⁻¹: 3456 (w), 3053 (w), 2961 (s), 2866 (m), 1674 (m), 1607 (m), 1477 (vs), 1313 (vs), 1259 (m), 1111 (s), 1084 (vs), 910 (m), 829 (m), 735 (vs).

UV/Vis (acetonitrilo), λ /nm, (log ϵ): 670 (4.7), 626 (5.2), 333 (5.1), 278 (4.8).

¹H NMR (300 MHz, acetona-d₆), δ /ppm: 7.08 (m, 12H, N(CH₃)₄), 1.0-0.9 (m, 36H, C(CH₃)₃), [(-35.2)-(-35.7)] (m, 28H, H- α + H- α' + H- β + H- β').

MALDI (dithranol) (modo de detección negativo), m/z ⁺: 1407-1410.

[2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis(*p-terc*-butilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²]- [5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N^{29'}, N^{30'}, N^{31'}, N^{32'}] de terbio (III) en su forma neutra es usado para investigar su comportamiento como SMM tal y como se indica en el Ejemplo 5.

Ejemplo 5. Medidas de susceptibilidad magnética

Las medidas de susceptibilidad magnética fueron realizadas sobre polvo microcristalino en un magnetómetro equipado con un sensor SQUID. Los datos de susceptibilidad magnética fueron corregidos de la contribución diamagnética usando las tablas de constantes de Pascal. Los datos de corriente directa (dc) se recogieron en el rango de temperaturas 2-300 K con un campo aplicado de 1000 G. Los datos de corriente alterna (ac) se recogieron en el rango de temperaturas 2-70 K con la aplicación de un campo alterno de 3.95 G a diferentes frecuencias, en el rango 1-10000 Hz.

En la Figura 1 se muestran los resultados de las medidas de susceptibilidad magnética de [2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis(*p*-*terc*-butilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²]-[5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N^{29'}, N^{30'}, N^{31'}, N^{32'}] de terbio (III) en su forma neutra a diferentes frecuencias de campo magnético ac. Como puede observarse en esta figura, existe una clara señal fuera de fase dependiente de la frecuencia (χ'') a bajas temperaturas. A altas frecuencias (10-10000 Hz) puede observarse un máximo en χ'' cuando la temperatura disminuye. Este máximo tiene una fuerte dependencia con la temperatura y varía desde los 58 K para una frecuencia de 10000 Hz hasta los 40 K a 215 Hz. Por debajo de esta frecuencia, el máximo se convierte en un hombro debido al agudo incremento en χ'' a bajas temperaturas. Considerando sólo las frecuencias con un claro máximo en χ'' , se ha llevado a cabo un análisis de la representación de Arrhenius del que se deduce una barrera para la inversión de espín de 652 cm⁻¹ con un factor pre-exponencial factor (1/ τ_0) de 9,1 x 10¹⁰ s⁻¹.

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos del estudio del comportamiento magnético del derivado [2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis(*p*-*terc*-butilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²]-[5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N^{29'}, N^{30'}, N^{31'}, N^{32'}] de terbio (III) en su forma neutra en comparación con los datos descritos en el estado de la técnica.

Tabla 1. Datos obtenidos del análisis de Arrhenius

Compuesto	Barrera (cm ⁻¹)	Factor pre-exponencial (s ⁻¹)	T _c (K) a 1000 Hz	Referencia
Tb ^{III} (Pc) ₂	410	6.8 x 10 ⁸	50	<i>Inorg. Chem.</i> 2004 , 43, 5498-5500
Tb ^{III} [(OCH ₂ CH ₃) ₈ Pc] ₂ ^a	550	2.38 x 10 ¹⁰	52	<i>Inorg. Chem. Commun.</i> 2007 , 46, 7250-7252
Ia^b	652	9.11 x1 0¹⁰	58	

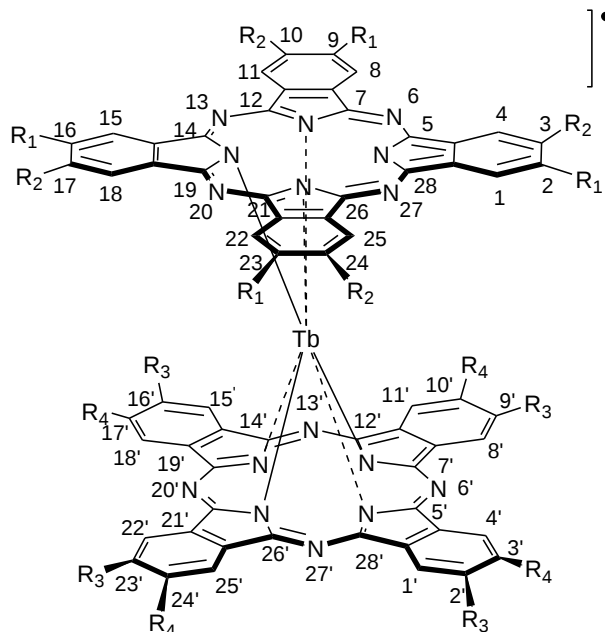
^a Especie catiónica, oxidada

^b [2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis(*p*-*terc*-butilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²]-[5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N^{29'}, N^{30'}, N^{31'}, N^{32'}] de terbio (III) (forma neutra)

- 5 Se puede ver claramente que el presente ejemplo, supera los valores descritos en el estado de la técnica. Este resultado se debe, por un lado, a la presencia de grupos voluminosos *terc*-butilfenoxi que facilita el aislamiento de las moléculas entre sí, lo que favorece su comportamiento como SMMs. Por otro lado, la presencia de grupos dadores de electrones en uno de los anillos de Pc hace que la distancia N-Tb sea mayor, lo que provoca que el anillo sin sustituyentes se acerque hacia el átomo metálico, aumentando así el campo del ligando.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto bisftalocianinato heteroléptico de Tb(III) en su forma neutra de formula estructural **Ia**:

**Ia**

donde:

R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 representan indistintamente, hidrógeno, halógeno seleccionado entre flúor, cloro, bromo y yodo; un grupo ciano; un grupo nitro; un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo OR_5 , un grupo SR_5 o un grupo $N(R_5)_2$, donde R_5 es un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo fenilo, un grupo fenoxi, un grupo 2,6-difenilfenoxi o un grupo tiofenoxi, opcionalmente sustituidos, en cualquiera de sus posiciones libres, por uno o dos grupos R_5 , uno o dos grupos SR_5 , uno o dos grupos OR_5 , o uno o dos grupos $N(R_5)_2$, donde R_5 tiene el mismo significado anterior,

con la condición de que:

- R_1 y R_2 no son simultáneamente hidrógeno; y
- R_1 , R_2 , R_3 y R_4 proporcionan un compuesto en el que los dos anillos de ftalocianina presenten diferente sustitución entre sí,

así como sus regioisómeros, y mezclas de dos o más compuestos de fórmula **Ia**.

2. Compuesto según reivindicación 1, donde R_3 y R_4 representan átomos de H.

3. Compuesto según reivindicación 1 ó 2, donde R_1 y R_2 representan grupos dadores de electrones seleccionados entre un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo OR_5 , un grupo SR_5 o un grupo $N(R_5)_2$, donde R_5 es un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo fenilo, un grupo fenoxi, un grupo 2,6-

difenilfenoxi o un grupo tiofenoxi, opcionalmente sustituidos, en cualquiera de sus posiciones libres, por uno o dos grupos R_5 , uno o dos grupos SR_5 , uno o dos grupos OR_5 , o uno o dos grupos $N(R_5)_2$, donde R_5 tiene el mismo significado anterior.

4. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde R_1 y R_2 son grupos *p-terc*-butilfenoxi.

5. El compuesto según reivindicación 1, seleccionado del grupo que consiste en:

[2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis(*p-terc*-butilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)- N^{29} , N^{30} , N^{31} , N^{32}]-[5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)- $N^{29'}$, $N^{30'}$, $N^{31'}$, $N^{32'}$] de terbio (III)

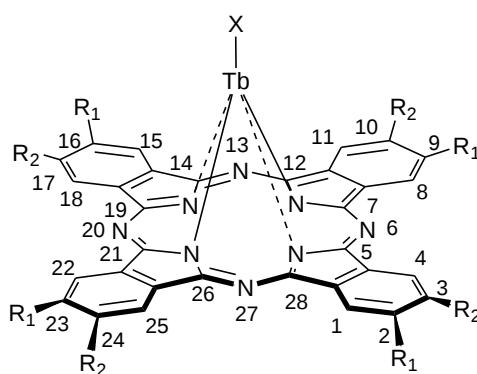
[2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra-*terc*-butil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)- N^{29} , N^{30} , N^{31} , N^{32}]-[5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)- $N^{29'}$, $N^{30'}$, $N^{31'}$, $N^{32'}$] de terbio (III)

[2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis(*p*-metil-tiofenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)- N^{29} , N^{30} , N^{31} , N^{32}]-[5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)- $N^{29'}$, $N^{30'}$, $N^{31'}$, $N^{32'}$] de terbio (III)

así como los regioisómeros de los mismos.

6. Una mezcla que comprende dos o más regioisómeros de fórmula **Ia**.

7. Un procedimiento para la obtención de bisftalocianinatos heterolépticos de Tb(III) de fórmula estructural **Ia**, que comprende la reacción de una ftalocianina de fórmula estructural **II**:



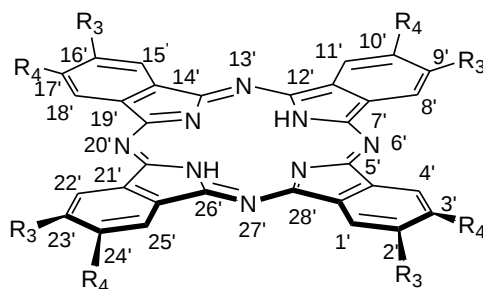
II

dónde

R_1 y R_2 tienen el mismo significado que en la reivindicación 1,

X representa un átomo de Cl; un grupo acetato, un grupo acetilacetato; un grupo dibenzoilmetanato o un grupo dipivaloilmetanato

con una ftalocianina no metalada de fórmula **III**;



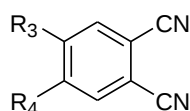
III

donde R_3 y R_4 tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

con la condición de que:

- 5
- R_1 y R_2 no son simultáneamente hidrógeno; y
 - R_1 , R_2 , R_3 y R_4 proporcionan un compuesto en el que los dos anillos de ftalocianina presentan diferente sustitución entre sí.

8. Un procedimiento para la obtención de bisftalocianinatos heterolépticos de Tb(III) de fórmula estructural **Ia**, que comprende la ciclotetramerización de ftalonitrilos de fórmula **IV**:



IV

donde R_3 y R_4 tienen el mismo significado que en la reivindicación 1,

sobre el ión Tb(III) del compuesto de fórmula **II** definido en la reivindicación 7,

con la condición de que:

- 15
- R_1 y R_2 no son simultáneamente hidrógeno; y
 - R_1 , R_2 , R_3 y R_4 proporcionan un compuesto en el que los dos anillos de ftalocianina presentan diferente sustitución entre sí.

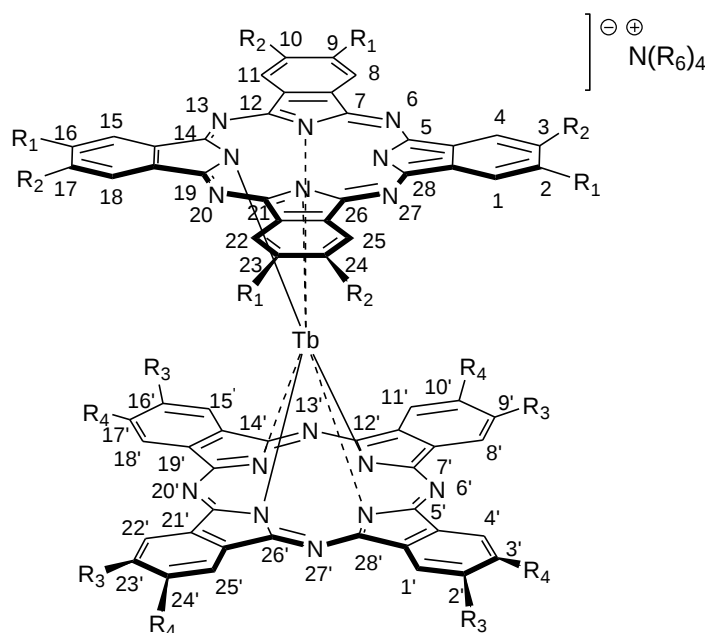
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, donde R_1 y R_2 representan grupos dadores de electrones seleccionados entre un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo OR_5 , un grupo SR_5 o un grupo $N(R_5)_2$, donde R_5 es un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo fenilo, un grupo fenoxi, un grupo 2,6-difenilfenoxi o un grupo tiofenoxi, opcionalmente sustituidos, en cualquiera de sus posiciones libres, por uno o dos grupos R_5 , uno o dos grupos SR_5 , uno o dos grupos OR_5 , o uno o dos grupos $N(R_5)_2$, donde R_5 tiene el mismo significado anterior.

25 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, donde X representa un grupo acetilacetionato.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, donde R_1 y R_2 son grupos *p*-*terc*-butilfenoxi.

12. Procedimiento según reivindicación 8, donde R_3 y R_4 son átomos de H.

13. Un compuesto bisftalocianinato heteroléptico de Tb(III), en su forma aniónica, de fórmula estructural **Ib**:



Ib

5 donde:

10 R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 representan indistintamente, hidrógeno, halógeno seleccionado entre flúor, cloro, bromo y yodo; un grupo ciano; un grupo nitro; un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo OR_5 , un grupo SR_5 o un grupo $N(R_5)_2$, donde R_5 es un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo fenilo, un grupo fenoxi, un grupo 2,6-difenilfenoxi o un grupo tiofenoxi, opcionalmente sustituidos, en cualquiera de sus posiciones libres, por uno o dos grupos R_5 , uno o dos grupos SR_5 , uno o dos grupos OR_5 , o uno o dos grupos $N(R_5)_2$, donde R_5 tiene el mismo significado anterior,

R_6 representa un grupo alquilo lineal de uno a cuatro átomos de carbono,

15 con la condición de que:

- R_1 y R_2 no son a la vez hidrógeno; y
- R_1 , R_2 , R_3 y R_4 proporcionan un compuesto en el que los dos anillos de ftalocianina presentan diferente sustitución,

así como sus regioisómeros, y mezclas de dos o más compuestos de fórmula **Ib**.

20 14. Compuesto según reivindicación 13, donde R_3 y R_4 representan átomos de H.

15. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 13 y 14, donde el grupo R_6 es un metilo.

25 16. El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, donde R_1 y R_2 representan grupos dadores de electrones seleccionados entre un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo OR_5 , un grupo SR_5 o un grupo $N(R_5)_2$, donde R_5 es un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo fenilo, un grupo fenoxi, un

grupo 2,6-difenilfenoxi o un grupo tiofenoxi, opcionalmente sustituidos, en cualquiera de sus posiciones libres, por uno o dos grupos R_5 , uno o dos grupos SR_5 , uno o dos grupos OR_5 , o uno o dos grupos $N(R_5)_2$, donde R_5 tiene el mismo significado anterior.

5 17. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, donde R_1 y R_2 son grupos *p*-*terc*-butilfenoxi.

18. Compuesto según reivindicación 13, seleccionado del grupo que consiste en:

10 [2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis(*p*-*terc*-butilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²]-[5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N^{29'}, N^{30'}, N^{31'}, N^{32'}] de terbio (III) (forma aniónica, sal de tetrametilamonio).

15 [2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra-*terc*-butil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²]-[5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N^{29'}, N^{30'}, N^{31'}, N^{32'}] de terbio (III) (forma aniónica, sal de tetrametilamonio).

20 [2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis(*p*-metil-tiofenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²]-[5',28':14',19'-diimino-7',12':21',26'-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1', 6', 11', 16']tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N^{29'}, N^{30'}, N^{31'}, N^{32'}] de terbio (III) (forma aniónica, sal de tetrametilamonio).

así como los regioisómeros de los mismos.

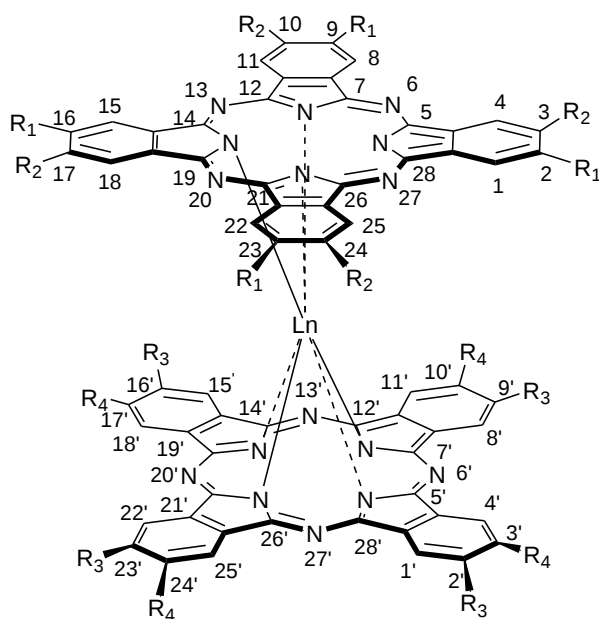
25 19. Un procedimiento para la obtención de bisftalocianinatos heterolépticos de Tb(III) de fórmula estructural **Ib**, que comprende la reacción de una ftalocianina de fórmula estructural **Ia** como se define en la reivindicación 1, con una agente reductor, una base y una sal de fórmula general $NR_6^+ X^-$, donde R_6 representa un grupo alquilo lineal de uno a cuatro átomos de carbono, y X^- representa un ión fluoruro, cloruro, bromuro, ioduro o un acetato.

20. Procedimiento según reivindicación 19, donde el agente reductor es hidrato de hidracina.

21. Procedimiento según reivindicación 19, donde la base es metóxido sódico.

30 22. Procedimiento según reivindicación 19 ó 20, donde la sal de fórmula $NR_6^+ X^-$ es bromuro de tetrametilamonio.

23. Una mezcla que comprende cualquiera de los bisftalocianinatos de Tb(III) de fórmula **Ia** y **Ib** en cualquier proporción, bien entre ellos o bien cualquiera de ellos con otro bisftalocianinato de un lantánido de fórmula general **Ic**:

**Ic**

donde:

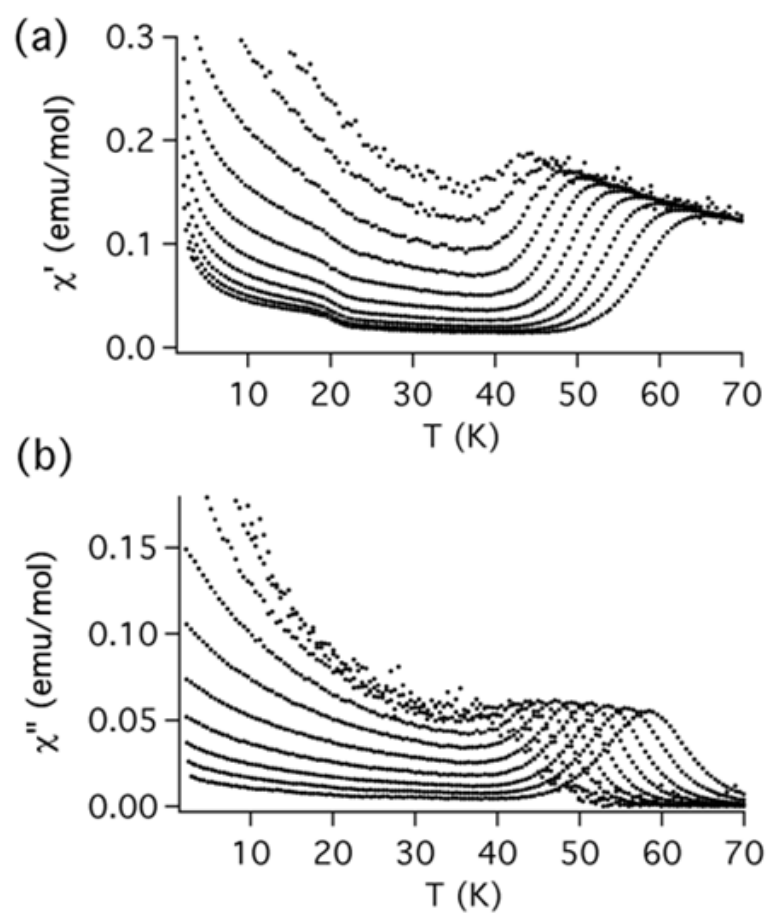
- 5 R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 representan indistintamente, hidrógeno, halógeno seleccionado entre flúor, cloro, bromo y yodo; un grupo ciano; un grupo nitro; un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo OR_5 , un grupo SR_5 o un grupo $N(R_5)_2$, donde R_5 es un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo fenilo, un grupo fenoxi, un grupo 2,6-difenilfenoxi o un grupo tiofenoxi, opcionalmente sustituidos, en cualquiera de sus posiciones libres, por uno o dos grupos R_5 , uno o dos grupos SR_5 , uno o dos grupos OR_5 , o uno o dos grupos $N(R_5)_2$, donde R_5 tiene el mismo significado anterior,
- 10

Ln representa un ión lantánido trivalente.

24. Mezcla de cualquiera de los bisftalocianinatos de Tb(III) de fórmula **Ia** y **Ib** con un bisftalocianinato de un lantánido de fórmula general **Ic**, según reivindicación 23, donde en el
- 15 compuesto de fórmula **Ic**:

$R_3=R_1$ y $R_4=R_2$.

25. Uso de un compuesto de fórmula **Ia** o **Ib**, o de una mezcla que comprende cualquiera de los compuestos de fórmula **Ia** y **Ib** en cualquier proporción, bien entre ellos o bien cualquiera de ellos con un bisftalocianinato de un lantánido de fórmula general **Ic**, como imanes moleculares.

**Figura 1**



- ②① N.º solicitud: 201131550
②② Fecha de presentación de la solicitud: 26.09.2011
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	M. GONIDEC et al., "Surface supramolecular organization of a terbium (III) double-decker complex on graphite and its single molecule magnet behavior", Journal of American Chemical Society, 2001, vol 133, nº 17, páginas 6603-6612, ver compuesto 1, Esquema 1.	1-25
A	Y. BIAN et al., "Synthesis, structure and spectroscopic and electrochemical properties of heteroleptic bis(phthalocyaninato) rare earth complexes with a C4 symmetry", Helvetica Chimica Acta, 2004, vol. 87, páginas 2581-2596, ver Figura 1, compuesto 4.	1-25
A	N. PAN et al., "Templated tetramerization of dicyanobenzenes to form mixed porphyrinato and phthalocyaninato rare earth (III) triple-decker complexes", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2002, vol. 6, páginas 347-357, ver página 349, compuesto 2b.	1-25
A	S. KAHLAL et al., "Substituent effect in unsymmetrical lutetium bisphthalocyanines: A DFT analysis", New Journal of Chemistry, 2009, vol. 33, páginas 574-582, ver Esquema 1.	1-25
A	WO 02088128 A1 (NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY) 07.11.2002, esquemas 4,5.	1-25
A	N. ISHIKAWA, "Single molecule magnet with single lanthanide ion", Polyhedron, 2007, vol. 26, páginas 2147-2153.	1-25

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
08.02.2013

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07D487/22 (2006.01)**C07F17/00** (2006.01)**C07F5/00** (2006.01)**G11C13/02** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07D, C07F, G11C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, REGISTRY, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 08.02.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-25	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-25	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	M. GONIDEC et al., Jacs, 2001, vol 133, nº 17, pgs. 6603-6612	
D02	Y. BIAN et al., Helv. Chim. Acta, 2004, vol. 87, pgs. 2581-2596	
D03	N. PAN et al., J. Porph. Phthal., 2002, vol. 6, pgs. 347-357	
D04	S. KAHLAL et al., New J. Chem., 2009, vol. 33, pgs. 574-582	
D05	WO 02088128 A1	07.11.2002
D06	N. ISHIKAWA, Polyhedron, 2007, vol. 26, pgs. 2147-2153	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención se refiere a un complejo bisftalocianinato de Tb(III) heteroléptico en sus formas neutra y aniónica (fórmulas estructurales Ia y Ib), así como al procedimiento de obtención del mismo en ambas formas. La invención también se refiere a la mezcla del complejo bisftalocianinato de Tb(III) neutro y/o aniónico con otro complejo bisftalocianinato de un lantánido trivalente (fórmula estructural Ic). Por último, la invención se refiere al uso del bisftalocianinato de Tb(III) en sus formas Ia y Ib y/o en mezcla con el complejo de lantánido Ic, como imanes moleculares (SMMs).

El documento D01 divulga unos complejos bisftalocianinato de Tb(III) de fórmula Pc_2Tb y en particular el compuesto iPc_2Tb , en el que el sistema bisftalocianinato está sustituido por grupos alquiloxi y que se prepara mediante ciclotetramerización del 4,5-isopropilidenoftalonitrilo con un complejo $Tb(OAc)_3$ en una ruta de síntesis de tres etapas a partir de 4,5-dibromocatecol (ver Esquema 1). En el documento se estudia el comportamiento de estos complejos Pc_2Tb como imanes moleculares. La diferencia entre los complejos definidos en la invención y los divulgados en D01 es que en este último caso son complejos bisftalocianinato de Tb(III) homolépticos, con la misma sustitución en los dos anillos de ftalocianina ($R^1, R^2, R^3, R^4 =$ isopropilendioxi).

El documento D02 divulga unos complejos heterolépticos bisftalocianinato de lantánidos Ln(III) con dos clases diferentes de ligandos ftalocianinato, uno sustituido con grupos alquiloxi y otro sin sustituir. Estos complejos de fórmula general $M^{III}(Pc)(Pc(\alpha-OC_5H_{11}))_4$ donde $M=Y, Sm-Lu$, $Pc=ftalocianinato$, $Pc(\alpha-OC_5H_{11})_4=1,8,15,22$ -tetrakis(1-etilpropoxi)ftalocianinato se preparan como mezcla racémica mediante tetramerización cíclica de 3-(1-etilpropoxi)ftalonitrilo en presencia de $M^{III}(Pc)(acac)$ y DBU como catalizador básico en pentanol a reflujo (ver página 2582 y Figura 1). En particular, el compuesto 4 (ver página 2592, Tabla S1) es un complejo heteroléptico de Tb(III) que se diferencia de los complejos de la invención en que en este caso el ligando ftalocianina superior no está sustituido ($R^1, R^2=H$).

El documento D03 divulga unos complejos heterolépticos porfirinato-pftalocianinato de Ln(III) de fórmula $M(Por)(Pc')$, siendo $M=Eu, Tb$ y estando sustituido el ligando porfirinato por grupos 4-clorofenilo o 4-n-dodeciloxifenilo y el ligando ftalocianinato por grupos alquiloxi, n-heptilo o t-butilo. Estos complejos mononucleares se obtienen como productos secundarios en la preparación de los complejos dinucleares de lantánidos con ligandos porfirinato y ftalocianinato, y como en el caso anterior se hace por tetramerización cíclica de los correspondientes dicianobencenos en presencia de complejos monoporfirinato-acetilacetato de lantánidos $M(Por)(acac)$ y catálisis básica con DBU. El complejo de Tb(III) compuesto 2b se diferencia de los de la invención en que en este caso está formado por un ligando porfirinato y un ligando ftalocianinato diferentemente sustituidos (ver Esquema 1).

El documento D04 divulga unos complejos heterolépticos bisftalocianinato de Lu(III) con sustituyentes halógeno en uno de los ligandos ($R^1, R^2=Cl$, $R^3, R^4=H$) (ver Esquema 1). En el caso del documento D05 se divulgan también complejos heterolépticos de lantánido trivalente siendo $Ln(III)=Ce, Eu$. En ambos casos no se trata de complejos de Tb(III).

El documento D05 divulga el comportamiento como imanes moleculares de los complejos mononucleares y dinucleares de lantánidos con ligandos ftalocianinatos sin sustituir (ver Figura 1).

No se han encontrado en el estado de la técnica documentos que recojan complejos bisftalocianinatos de Tb(III) heterolépticos que se ajusten a las formas estructurales Ia y Ib, ni su procedimiento de obtención ni tampoco su mezcla con complejos de Ln(III) de fórmula estructural Ic. Tampoco existen indicios que lleven al experto en la materia a concebir el uso de dichos complejos heterolépticos de fórmulas estructurales Ia y Ib como imanes moleculares.

En consecuencia, la invención recogida en las reivindicaciones 1-25 se considera nueva, que implica actividad inventiva y con aplicación industrial (arts. 6.1 y 8.1 LP/1986).