

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 580**

51 Int. Cl.:

G01N 21/21 (2006.01)
G01N 21/84 (2006.01)
G11B 7/241 (2006.01)
G11C 11/16 (2006.01)
G11C 13/06 (2006.01)
G01N 21/35 (2014.01)
G01N 21/55 (2014.01)
G01N 21/17 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.02.2017** **PCT/AT2017/060028**
87 Fecha y número de publicación internacional: **24.08.2017** **WO17139820**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2017** **E 17712692 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019** **EP 3417272**

54 Título: **Procedimiento para determinar el estado de espín de compuestos de transición de espín, uso del procedimiento para leer datos digitales y medio de memoria óptica o magnetoóptica**

30 Prioridad:

15.02.2016 AT 772016

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.03.2020

73 Titular/es:

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN (100.0%)
Karlsplatz 13
1040 Wien, AT

72 Inventor/es:

MÜLLER, DANNY y
WEINBERGER, PETER

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 749 580 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para determinar el estado de espín de compuestos de transición de espín, uso del procedimiento para leer datos digitales y medio de memoria óptica o magnetoóptica

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para determinar el estado de espín de compuestos de transición de espín, un uso de tal procedimiento para leer datos digitales y un medio de memoria óptica o magnetoóptica.

Estado de la técnica

10 El efecto de transición de espín descubierto ya en 1931 por los investigadores italianos Cambi y Szegő es el cambio de algunos metales de transición con la configuración de electrones d^4 a d^7 entre un estado de espín bajo (LS) y un estado de espín alto (HS) que se diferencian en el número de los electrones no emparejados. Como consecuencia de la transición de espín se modifican determinadas propiedades de los materiales, sobre todo el comportamiento magnético (por ejemplo, entre diamagnético y paramagnético), pero también la estructura (longitudes de enlace), propiedades eléctricas (constante de dielectricidad) y ópticas (colores, índice de rotura) de compuestos complejos correspondientes.

15 El cambio entre los dos estados de espín se puede inducir por suministro de energía como, por ejemplo, calor, presión o bien por radiación con lugar de longitud de onda definida, por ejemplo por medio de láser. La transición inducida por medio de la luz del estado LS al estado HS se denomina efecto LIESST ("light induced excited spin state trapping").

20 Debido a las transiciones desarrolladas de manera extremadamente rápida en el ámbito de femtosegundos, las investigaciones más recientes se dirigen sobre todo a posibles aplicaciones de tales compuestos complejos en el ámbito de la sensórica, la magnetoóptica, el almacenamiento de datos y la miniaturización de componentes conmutables. Un problema principal no resuelto aún de manera satisfactoria con respecto a una aplicación tecnológica es en este caso la detección del respectivo estado de espín presente de los compuestos que no solo debe poder realizarse fácilmente sino sobre todo también debe realizarse sin perturbaciones, sin modificar el estado de espín por su determinación. Los métodos de detección libres de perturbaciones como, por ejemplo, diversos procedimientos de espectroscopia (espectroscopia por IR, UV-VIS/NIR, raman o Mößbauer), clarificación de estructura o determinaciones del momento magnético están unidos, no obstante, con un elevado coste de aparatos y, por tanto, de facto no son adecuados para miniaturización y aplicaciones comerciales.

30 Especialmente para la finalidad del uso del efecto LIESST para la construcción de componentes magnetoópticos sería deseable inmovilizar en una superficie adecuada estratos monomoleculares, es decir monocapas o monolayers, de un compuesto de transición de espín cualquiera, lo que hasta ahora tampoco se ha logrado. En diversas investigaciones para depositar compuestos de transición de espín sobre superficies (metálicas), por ejemplo por medio de deposición al vacío, técnica de Langmuir-Blodgett, etc. se generaron más o menos películas gruesas y, por tanto, multilayers, es decir, capas múltiples del respectivo compuesto de transición de espín (véase, por ejemplo, Ludwig et al., Angew. Chem. Int. Edit. 53(11), 3019-3023 (2014); Naggert et al., J. Mater. Chem. C 3(30), 7870-7877 (2015); Cobo et al., Angew. Chem. Int. Edit. 45(35), 5786-5789 (2006)) o bien submonolayers, es decir, un recubrimiento incompleto del soporte con el compuesto (Bernien et al., J. Phys. Chem. Lett. 3(23), 3431-3434 (2012)).

40 En el caso de Cobo et al. (véase más arriba) se generaron además no solo múltiples capas, concretamente multilayers de compuestos complejos bimetálicos de tipo Hofmann, sino incluso una red tridimensional de estos compuestos, en la que están unidos uno con otro en varios estratos verticales de complejos de hierro-piracina, el ion Fe^{2+} , respectivamente por medio de complejos de cianida negativamente cargados de un segundo ion metálico, $M(CN)_4^{2-}$ (con $M = Ni, Pd, Pt$). Sin embargo, por medio de una reticulación de este tipo en dirección horizontal cualquier energía alimentada para variar el estado de espín en dirección vertical se propagaría también horizontalmente, lo que hace completamente imposible una excitación deliberada localmente limitada de complejos de transición de espín individuales.

50 Solo recientemente se han examinado las propiedades ópticas de compuestos de transición de espín quirales, dado que una variación de su estado de espín debería modificar también las propiedades quiroópticas que están vinculadas con el estado electrónico del respectivo compuesto complejo. Así, Guralskiy et al. en J. Mater. Chem. C 3, 4737 (2015) ("Guralskiy et al. 1") revelan la variación de las propiedades ópticas del complejo $[Fe(NH_2trz)_3](L-CSA)_2$ constituido por un polication $[Fe(NH_2trz)_3]^{2+}$ de forma de cadena integrado por 4-amino-1,2,4-triazol (NH_2trz) e iones Fe^{2+} y el anión L-canfosulfonato quiral. En este caso, se formaron nanopartículas de poli[tris-(4-amino-1,2,4-triazolato)hierro(II)canfosulfonato] como coloide estable en acetonitrilo, neutralizándose las cadenas catiónicas quirales por medio del anión quiral y, por tanto, obteniéndose una red quiral. Como consecuencia, se indujo térmicamente la transición de espín al estado HS. Por medio de espectroscopia UV-VIS se determinó que se variara el dicroísmo circular del complejo polímero por medio de la transición de espín.

Un poco más tarde Guralskiy et al. en Chem. Eur. J. 21, 18076-18079 (2015) ("Guralskiy et al. 2") publicaron resultados de experimentos con el mismo complejo polímero, esta vez con butanol 2 (S) y (R) como solvato. Por tanto, al absorber los dos diferentes enantiómeros en la cadena de polímero se determinaron mediante mediciones

magnéticas, un desplazamiento enantioselectivo de la temperatura de transición de espín de 2 K, lo que se explica por la diferente configuración de los alcoholes incorporados en los huecos formados por los calfosulfonatos quirales y, por tanto, predeterminados. No obstante, no se reportaron repercusiones sobre las propiedades quiroópticas.

Qin et al. (CrystEngComm 17, 7956-7963 (2015)) revelaron además la posibilidad, utilizando un complejo de transición de espín solvatizado con acetonitrilo, de diferenciar entre diferentes nitrilos quirales (lactonitrilo y metilglutaronitrilo). Por medio de un intercambio de una parte de las moléculas de acetonitrilo en los solvatados por un nitrilo quiral se produce en la cocrystalización posterior una variación de la forma de hélice de los cristales del complejo, lo que trae consigo una variación de la temperatura de la transición de espín térmica. Sin embargo, no se investigan aquí con más detalle variaciones de las propiedades quiroópticas del propio complejo de transición de espín – sin nitrilo solvatizante.

Asimismo, las metodologías relevadas en estas publicaciones más recientes que se relacionan con complejos de transición de espín quirales y las implicaciones obtenidas con ello en cualquier aplicación futura no resuelven, sin embargo, los problemas anteriores: mediciones del dicroísmo circular de compuestos quirales apenas pueden realizarse en forma miniaturizada debido al sistema de transmisión. Para que, a partir de las diferencias relativamente pequeñas en la absorción de luz circularmente polarizada en direcciones de giro opuestas tras el paso por un compuesto de transición de espín quiral, se pueda deducir de manera fiable su estado de espín, se debe conducir la luz a través de matrices quirales de grosor suficiente para poder medir diferencias generalmente significativas. Partiendo de ello, son adecuadas mediciones del dicroísmo circular solamente para la fase líquida. Por tanto, queda así prácticamente excluida una posibilidad de aplicación para monocapas de compuestos de transición de espín.

A todo esto se añade que una distancia demasiado pequeña de los compuestos de transición de espín a la superficie metálica revestida con ellos impide transiciones reproducibles entre los estados de espín (véase, por ejemplo, Bernien et al. (véase más arriba); Miyamachi et al., Nat. Commun. 3, 938 (2012)), lo que representa un problema adicional no resuelto hasta ahora.

El documento JP 2015 072427 A revela un procedimiento para determinar el estado de espín de un compuesto de transición de espín (una estructura cristalina helicoidal quiral de un ligando aquiral 4-bromopiridina) según el preámbulo de la reivindicación 1.

El objetivo de la invención fue en este contexto habilitar un procedimiento a través del cual las desventajas anteriores del estado de la técnica puedan erradicarse al menos parcialmente.

Revelación de la invención

La presente invención alcanza este objetivo en un primer aspecto habilitando un procedimiento para determinar el estado de espín de un compuesto de transición de espín por medio de radiación con luz en un rango de longitudes de onda definido para provocar un efecto de cambio de la luz con el compuesto de transición de espín, la detección de variaciones de las propiedades de la luz provocadas por este efecto de cambio y correlación de estas variaciones con el estado de espín del compuesto, utilizándose un compuesto de transición de espín con propiedades quiroópticas modificables en función del estado de espín, realizándose la radiación con luz polarizada y correlacionándose la variación de las propiedades de la luz con las propiedades quiroópticas del compuesto, realizándose la radiación con luz linealmente polarizada; y detectándose una variación de la dirección de polarización de la luz y correlacionándose esta con el estado de espín del compuesto, con las características de que:

a) se utiliza como compuesto de transición de espín un complejo de metal de transición quiral con al menos un ligando quiral; y

b) el compuesto de transición de espín está presente en su estado sólido y ligado a una superficie sólida.

Por tanto, en el procedimiento según la invención, se detectan variaciones de la dirección de polarización que se basan en una influencia directa del centro de transición de espín sobre las propiedades quiroópticas de los ligandos quirales circundantes, de preferencia, naturalmente, quirales enantiómeros puros y, por tanto, son desencadenadas directamente por el centro de transición de espín y no por efectos secundarios como, por ejemplo, contracción de volumen, como se aplica por ejemplo a las variaciones del dicroísmo circular de complejos que comprenden aniones quirales detectadas en "Guralskiy et al. 1".

Además, tales variaciones del dicroísmo circular consisten en efectos de absorción, mientras que el ángulo de giro de la luz linealmente polarizada se modifica según la presente invención por la transición de espín. Debido a los límites de detección más bajos en las mediciones del ángulo de giro, por ejemplo por medio de polarímetro, son posibles capas claramente más delgadas de los compuestos de transición de espín en una superficie que para la determinación fiable de variaciones del dicroísmo circular. Sin embargo, sobre todo, no es necesario según la invención, emitir dos rayos de luz circularmente polarizados en sentidos opuestos, lo que acelera considerablemente el proceso de medición, por ejemplo cuando deben leerse informaciones almacenadas en un soporte de datos, que se discutirá más adelante con más detalle.

Como luz linealmente polarizada se utiliza en este caso preferentemente una luz con una longitud de onda en el dominio de la radiación ultravioleta a infrarroja, teniendo que procurarse, en caso de que las transiciones de espín sean desencadenadas por radiación, una diferencia suficiente con respecto a las longitudes de onda a las cuales se inducen las transiciones de espín.

- 5 El compuesto de transición de espín puede presentar en este caso cualquier forma fija, por ejemplo amorfa, cristalina o parcialmente cristalina, lo que permite capas delgadas.

Según el procedimiento de acuerdo con la invención, el compuesto de transición de espín tiene forma sólida en una superficie sólida, en particular preferiblemente en un número reducido de múltiples capas o bien como monocapa en función del ángulo de giro específico del respectivo compuesto de transición de espín.

- 10 Una monocapa de este tipo del compuesto de transición de espín está ligada preferiblemente a una superficie sólida reflectante, como es el caso por ejemplo en la lectura de informaciones almacenadas en soportes de datos sólidos para poder detectar variaciones del plano de polarización de la luz reflejada por la superficie sólida. La superficie sólida con el compuesto de transición de espín ligado a ella es en este caso preferentemente parte de un medio de memoria óptica o magnetoóptica.

- 15 El respectivo compuesto de transición de espín no está limitado especialmente, siempre que sea ópticamente activo, es decir, que muestre quiralidad. Preferentemente, se utiliza como complejo de metal de transición quiral un complejo quiral con un metal de transición de la configuración de electrones d^4 a d^7 , preferentemente con un ion de hierro, aún más preferiblemente con Fe^{2+} como átomo central, dado que tales complejos pueden fabricarse de manera sencilla y barata y se han investigado mucho.

- 20 El centro de quiralidad puede estar en este caso tanto en los ligandos que coordinan el átomo central, es decir, en cationes complejos, como también en aniones correspondientes. No obstante, preferentemente, se encuentra en al menos un ligando en un entorno inmediato del átomo central, dado que este promueve la interacción con el catión del metal de transición y variaciones del propio estado de espín muestran repercusiones más fuertes sobre las propiedades quirópticas del complejo. Por tanto, según la invención se utiliza un complejo de metal de transición quiral con al menos un ligando quiral, de manera especialmente preferida, pero exclusiva. Los complejos quirales con los ligandos exclusivamente quirales y, en particular, aquellos que presentan además aún un anión quiral, pueden generar ellos mismos aún en las capas más delgadas variaciones detectables de la dirección de polarización de la luz, en particular también como monocapa.

- 30 Preferentemente, se utiliza un complejo quiral de un metal de transición con ligandos seleccionados de entre heterociclos eventualmente sustituidos, preferentemente heterociclos de nitrógeno sustituidos como pirrolidina, pirrol, piperidina, piridina, pirazol, imidazol, pirimidina, triazol y tetrazol, dado que tales ligandos poseen una elevada capacidad de coordinación, pueden derivarse de manera sencilla y presentan parcialmente también propiedades relativamente bien investigadas, lo que se aplica especialmente a compuestos quirales de imidazol, triazol y tetrazol como ligandos. En formas de realización especialmente preferidas de la invención se utiliza un complejo de metal de transición quiral con Fe^{2+} como átomo central y tetrazoles sustituidos como ligandos quirales.

- 40 En un segundo aspecto, la presente invención habilita la aplicación de un procedimiento según el primer aspecto anterior para leer datos digitales, que están almacenados en un medio de memoria óptico o magnetoóptico, que presenta en al menos una superficie un revestimiento con un complejo de metal de transición quiral con al menos un ligando quiral, cuyo estado de espín puede variarse por radiación con luz de longitud de onda definida. Ciertamente, es posible también la inducción térmica de las variaciones del estado de espín, pero no se prefiere según la invención debido a los tiempos de reacción más largos.

En un tercer aspecto, la invención habilita un medio de memoria óptica o magnetoóptica que presenta al menos una superficie que está revestido con un complejo de metal de transición quiral previamente definido con al menos un ligando quiral, en particular con una monocapa de un complejo de metal de transición quiral de este tipo.

45 Breve descripción de los dibujos

La presente invención se describe seguidamente con más detalle con ayuda de un ejemplo concreto y con referencia a los dibujos adjuntos que muestran lo siguiente:

La figura 1, espectros no polarizados del compuesto de transición de espín utilizado en el ejemplo 1 en estado LS (bajo) y HS (alto); y

- 50 Las figuras 2 y 3, espectros polarizados del compuesto de transición de espín utilizado en el ejemplo 1 en estado LS (bajo) y HS (alto).

Ejemplos

Ejemplo 1

Un monocristal del compuesto de transición de espín quiral $[Fe((S)-1-(1H-tetrazol-1-il)propano-2-ol)](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ se

introdujo en la trayectoria de haz de un espectrómetro IR equipado con dos polarizadores. La transición de espín de este compuesto del estado LS al estado HS se indujo térmicamente a -70°C . Durante esta inducción se realizó tanto las mediciones IR no polarizadas como polarizadas.

Los espectros no polarizados mostrados en la figura 1 en el dominio de índice de ondas de 1800 a 600^{-1} no mostraron ninguna variación significativa del compuesto de transición de espín en la transición del estado HS (gris, alto) al estado LS (negro, bajo). Por el contrario, en mediciones polarizadas surgen variaciones significativas en los espectros y la polarización, como está representado en las figuras 2 y 3, que muestran los espectros polarizados del compuesto de transición de espín, de nuevo en estado HS (gris, alto) y en estado LS (negro, bajo) en el dominio de índice de ondas de 1800 a 600 cm^{-1} . Las diferencias en las intensidades de las bandas grises dispuestas debajo en los espectros polarizados en 1442 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} y 843 cm^{-1} permiten, según el estado de espín, una asociación biunívoca del estado de espín a la información espectral polarizada. El hecho de que los espectros no polarizados no muestren esta variación dependiente del estado de espín significa que el estado de espín puede determinarse unívocamente utilizando luz polarizada. Las bandas en los índices de ondas indicados anteriormente corresponden a vibraciones moleculares que dependen del centro de Fe e incluyen solamente los ligandos, en particular, el átomo C asimétrico. Esto explica por qué las vibraciones en espectro no polarizado no presentan ninguna dependencia del estado de espín. Esto documenta también que las variaciones electrónicas y geométricas que presenta el átomo de Fe por la transición de espín y, por tanto, biunívocamente para ambos estados de espín, poseen una marcada influencia sobre las propiedades quiroópticas de los ligandos quirales puramente enantiómeros. La relación entre la variación espectral y la información quiral en ligandos se determinó por medio de cálculos de química cuántica.

Estas variaciones desencadenadas espectroscópicamente de las bandas individuales en espectro polarizado condicionan una variación de la polarización total y, por tanto, un giro del plano de polarización de luz linealmente polarizada que pasa por el complejo de transición de espín que puede aprovecharse para una aplicación tecnológica por detección simplificada. Esto se muestra por medio de una anulación de la extinción total cuando se introduce un cristal del compuesto mencionado anteriormente en estado HS entre dos polarizadores cruzados. Si se produce ahora de nuevo por reajuste con el cristal entre el polarizador y el analizador la extinción total y el estado de espín se cambia por variación de la temperatura (HS $\rightarrow$ LS), se anula otra vez la extinción total.

Ejemplo 2

Un monocristal del compuesto de transición de espín quiral $[\text{Fe}((\text{R})\text{-}1\text{-(1H-tetrazol-1-il)propano-2-ol)}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, es decir, el (R) enantiómero "simétricamente especular" al (S) enantiómero del ejemplo 1, se introdujo en la trayectoria de haz de un espectrómetro IR equipado con dos polarizadores. La transición de espín de este compuesto del estado LS al estado HS se indujo también térmicamente a -70°C . Durante esta inducción se realizaron de nuevo tanto mediciones IR no polarizadas como polarizadas.

Los espectros y resultados experimentales corresponden totalmente a los indicados en el ejemplo 1 para el (S) enantiómero, lo que demuestra que también este enantiómero puro es muy adecuado para el uso en el procedimiento según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para determinar el estado de espín de un compuesto de transición de espín por medio de radiación con luz en un dominio de longitudes de onda definido para provocar una interacción de la luz con el compuesto de transición de espín, detección de variaciones de las propiedades de la luz producidas por esta interacción y correlación de estas variaciones con el estado de espín del compuesto, utilizándose un compuesto de transición de espín con propiedades quiroópticas variables en función del estado de espín, realizándose la radiación con luz polarizada y correlacionándose la variación de las propiedades de la luz con las propiedades quiroópticas del compuesto, realizándose la radiación con luz linealmente polarizada y detectándose una variación de la dirección de polarización de la luz y correlacionándose ésta con el estado de espín del compuesto, **caracterizado** por que
 - a) se utiliza como compuesto de transición de espín un complejo de metal de transición quiral con al menos un ligando quiral; y
 - b) el compuesto de transición de espín se presenta en forma sólida y fijado a una superficie sólida.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por que se utiliza luz linealmente polarizada con una longitud de onda en el dominio de radiación ultravioleta a infrarroja.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** por que una monocapa del compuesto de transición de espín está fijada a una superficie sólida reflectante.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** por que se detectan variaciones de la dirección de polarización de la luz reflejada por la superficie sólida.
5. Procedimiento según la reivindicación 3 o 4, **caracterizado** por que la superficie sólida con el compuesto de transición de espín fijado a ella es parte de un medio de memoria óptica o magnetoóptica.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** por que como complejo de metal de transición quiral se utiliza un complejo quiral con un metal de transición de la configuración de electrones d^4 a d^7 , preferentemente con un ion hierro, aún más preferiblemente con Fe^{2+} como átomo central.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** por que se utiliza un complejo de metal de transición quiral con ligandos generalmente quirales.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** por que se utiliza un complejo de metal de transición quiral con al menos un ligando quiral y adicionalmente con un anión quiral.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** por que se utiliza un complejo quiral de un metal de transición con ligandos seleccionados de entre heterociclos eventualmente sustituidos, preferentemente heterociclos de nitrógeno sustituidos como pirrolidina, pirrol, piperidina, piridina, pirazol, imidazol, pirimidina, triazol y tetrazol.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** por que se utiliza un complejo de metal de transición quiral con compuestos quirales de imidazol, triazol o tetrazol como ligandos.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 10, **caracterizado** por que se utiliza un complejo de metal de transición quiral con Fe^{2+} como átomo central y tetrazoles sustituidos como ligandos quirales.
12. Uso de un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11 para leer datos digitales que están almacenados en un medio de memoria óptica o magnetoóptica que presenta en al menos una superficie un revestimiento con un complejo de metal de transición quiral con al menos un ligando quiral, cuyo estado de espín puede modificarse por radiación con luz de longitud de onda definida.
13. Medio de memoria óptica o magnetoóptica que comprende al menos una superficie que está revestida con un complejo de metal de transición quiral con al menos un ligando quiral, como se define en una de las reivindicaciones 1 a 11.
14. Medio de memoria según la reivindicación 13, **caracterizado** por que la al menos una superficie está revestida con una monocapa del complejo de metal de transición quiral.

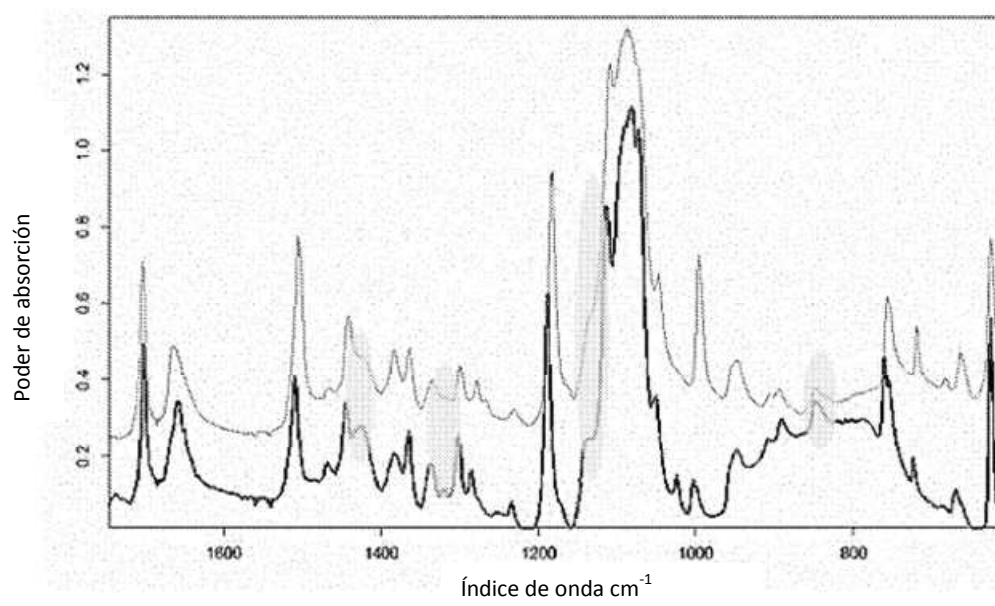


Figura 1

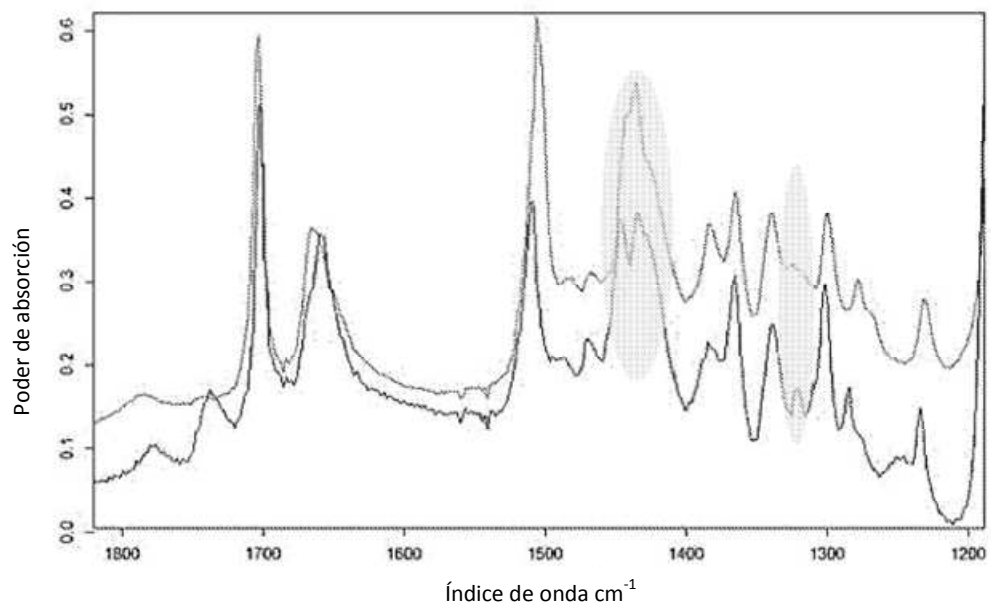


Figura 2

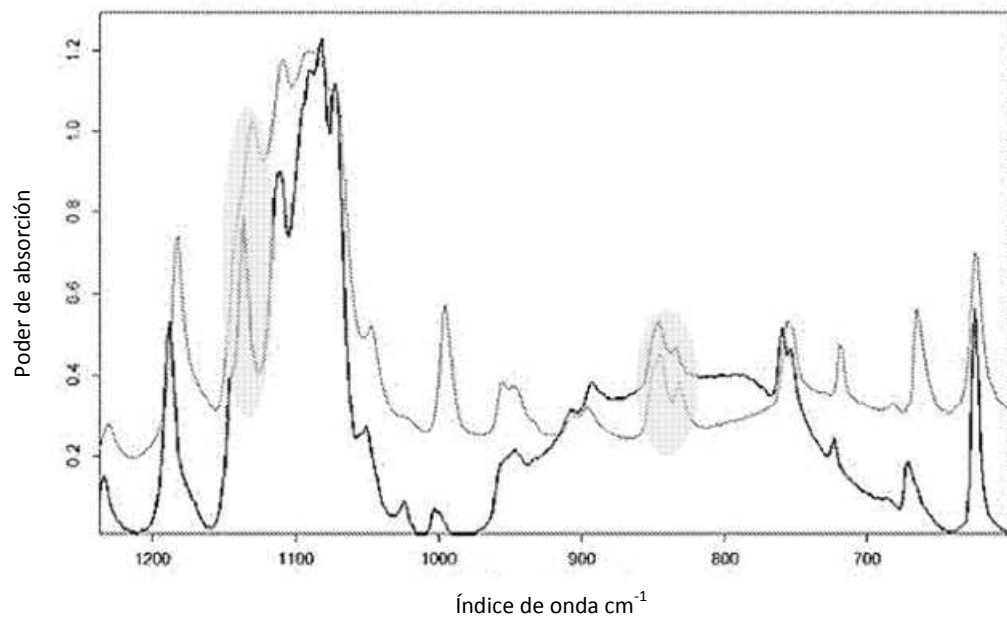


Figura 3