

# Studio della dinamica di magnetizzazione di un complesso di disprosio(III) in un intorno di coordinazione asimmetrico

**Candidato: Fabio Santanni**

Relatore: Roberta Sessoli ([Roberta.sessoli@unifi.it](mailto:Roberta.sessoli@unifi.it))

Correlatore: Lorenzo Sorace ([Lorenzo.sorace@unifi.it](mailto:Lorenzo.sorace@unifi.it))

In questo elaborato di tesi sono riportati la sintesi di un complesso di disprosio(III) con il legante derivato dall'acido 1,4,7,10-tetraazacilododecil-1-[(Ossidopiridin-2-il)metil]-4,7,10-triacetico ( $H_3DO3A$ -pyNox) e lo studio, mediante suscettometria AC, della sua dinamica di magnetizzazione. Una indagine magnetica simile è stata condotta per confronto sul complesso analogo con l'acido-1,4,7,10-tetraazaciclododecil-1,4,7,10-tetraacetico (DOTA).

Da studi teorici condotti precedentemente sul complesso  $Na[Dy(DOTA)H_2O] \cdot 4H_2O$  era stato ipotizzato un comportamento anomalo del composto. La posizione relativa degli atomi di idrogeno della molecola di acqua coordinante sembra infatti modificare l'orientazione dell'anisotropia, in contrasto con quanto atteso per un modello elettrostatico del campo cristallino.

I complessi di disprosio della famiglia del DOTA rivestono un ruolo molto importante come moderni agenti di contrasto  $T_2$  impiegati in 'NMR imaging' nelle applicazioni di campo alto. In questo senso, è risultato interessante studiare la dipendenza delle proprietà magnetiche dello ione disprosio in due intorni di coordinazione chimicamente simili ma che presentassero una differenza sostanziale rispetto all'influenza della molecola di acqua. Infatti la presenza di sole tre cariche negative nel legante  $DO3A$ -pyNox dovrebbe fissare l'anisotropia rendendola meno sensibile all'effetto della molecola di acqua, assente nella fase cristallina ma coordinata in soluzione.

Sebbene la sintesi del complesso sia stata condotta con successo, la cristallizzazione del composto ha presentato difficoltà non superabili nel periodo di tesi. La caratterizzazione ha quindi riguardato soluzioni congelate del composto  $[Dy(DO3A\text{-pyNox})H_2O]$  e dell'analogo derivato con legante DOTA.

La dinamica di rilassamento della magnetizzazione è stata indagata mediante misure di suscettometria AC in funzione sia del campo statico applicato che della temperatura. I risultati ottenuti sui due composti hanno evidenziato che, sebbene i comportamenti siano simili, sono rilevabili differenze significative. Nel caso del complesso neutro con  $DO3A$ -pyNox le distribuzioni di tempi di rilassamento sono strette e con un andamento della larghezza in funzione della temperatura riconducibile a quello tipico dei magneti a singola molecola, SMMs. Nel complesso con DOTA è invece stata osservata un'anomalia nell'andamento delle larghezze delle distribuzioni. In questo caso infatti aumentando la temperatura a valori in cui un regime di rilassamento termicamente attivato diventa competitivo con un meccanismo per effetto tunnel, la distribuzione di tempi di rilassamento si allarga significativamente. Questa osservazione supporta l'ipotesi che la molecola di acqua apicale, che in una soluzione congelata è ritenuta avere una distribuzione di posizioni, abbia un ruolo importante nell'anisotropia magnetica del complesso, portando quindi ad un allargamento della distribuzione dei tempi di rilassamento che è invece assente nel composto di controllo sintetizzato in questo lavoro di tesi.