

**UNIVERSIDAD DE GRANADA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA**



**Nanomateriales Moleculares Basados en  
Compuestos de Coordinación:  
Magnetismo y Luminiscencia**

**PROGRAMA OFICIAL DE DOCTORADO EN QUÍMICA**

**Silvia Titos Padilla**

**Granada, Julio de 2013**

Editor: Editorial de la Universidad de Granada  
Autor: Silvia Totos Padilla  
D.L.: GR 362-2014  
ISBN: 978-84-9028-767-5



# Nanomateriales Moleculares Basados en Compuestos de Coordinación: Magnetismo y Luminiscencia

Memoria de Tesis Doctoral presentada por

**D<sup>a</sup>. Silvia Titos Padilla** para aspirar al grado de Doctor  
por la Universidad de Granada.

Granada, Julio de 2013

Fdo. Silvia Titos Padilla

LOS DIRECTORES DE LA MEMORIA

Dr. Juan Manuel Herrera Martínez  
Profesor Titular de Química Inorgánica  
de la Universidad de Granada

Dr. Enrique Colacio Rodríguez  
Catedrático de Química Inorgánica  
de la Universidad de Granada



El doctorando Silvia Titos Padilla y los directores de la tesis Juan Manuel Herrera Martínez y Enrique Colacio Rodríguez Garantizamos, al firmar esta tesis doctoral, que el trabajo ha sido realizado por el doctorando bajo la dirección de los directores de la tesis y hasta donde nuestro conocimiento alcanza, en la realización del trabajo, se han respetado los derechos de otros autores a ser citados, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones.

Granada, 14 de Junio de 2013

Doctorando

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Silvia Titos Padilla', with a horizontal line drawn through the middle of the signature.

Fdo: Silvia Titos Padilla

Directores de la Tesis

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Juan Manuel Herrera Martínez', with a horizontal line drawn through the middle of the signature.

Fdo.: Juan Manuel Herrera Martínez

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Enrique Colacio Rodríguez', with a horizontal line drawn through the middle of the signature.

Fdo.: Enrique Colacio Rodríguez



# **SUMMARY**



# SUMMARY

The work presented in this PhD dissertation falls within the research areas of Molecular Magnetism and Photochemistry. The aim was to prepare new materials based on coordination complexes combining interesting magnetic [spin crossover (SCO) or single molecule magnet (SMM) behaviours] and luminescent properties. Currently, this is one of the most active research areas in the fields of Chemistry and Science of Materials.

To achieve this goal, two different synthetic approaches were adopted. The first methodology consisted in the synthesis of hybrid silica nanoparticles (SiO<sub>2</sub>NPs) doped with magnetic and/or luminescent coordination complexes and further functionalization on their surface with other luminophore. The results obtained following this approach are presented in chapters 1 – 3. The second strategy to prepare bifunctional magnetic and luminescent materials was based on the synthesis of single molecules combining metal ions from the first transition metal row (3d) and lanthanides (4f). To prepare such molecules, a compartmental ligand with two different coordination sites was designed and synthesized: an inner site of the N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> type showing preference for 3d metal ions and an outer site (O<sub>4</sub>) showing preference for lanthanides. Chapters 4 – 5 show the main results obtained following this approach.

In this manuscript, the first pages show a brief introduction about silica nanoparticles. The different synthetic approaches described in literature to prepare this kind of nanoparticles are described as well as their intrinsic properties (transparency, diamagnetism, porosity, reactivity, etc.). Some

relevant examples of multifunctional materials based on these nanoparticles are also commented.

Chapter 1 deals with the synthesis and characterisation of phosphorescent SiO<sub>2</sub>NPs doped with the green emitting complex [Ir(tpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> (tpy = 2,2':6',2''-terpyridine). Three different types of SiO<sub>2</sub>Nps were prepared following three different synthetic methods (Stöber, water-in-oil and direct micelles) in which the photophysical properties of the Ir(III) complex were enhanced at different degrees depending of the internal architecture of the silica nanoparticles. Additionally, the surface of the nanoparticles prepared through the Stöber method were functionalized with red-emitting [Eu(hfac)<sub>3</sub>(bipy)] moieties (hfac = hexafluoroacetylacetonate; bipy = 2,2'-bipyridine) leading to multi-coloured silica nanoparticles with a core-shell structure. In these nanoparticles, the colour of the emission could be easily tuned by changing the excitation wavelength. Time-resolved measurements of the Ir(III)-based emission evidenced the existence of a Ir→Eu non-radiative energy transfer process.

In chapter 2, hybrid SiO<sub>2</sub>NPs doped with the SCO polymer [Fe(HTrz)<sub>2</sub>(Trz)](BF<sub>4</sub>) (HTrz = 1,2,4-1*H*-Triazole) were prepared and characterized. Several samples were prepared with different particle's size by changing the Fe<sup>II</sup> and HTrz concentrations. Electronic microscopy studies of these systems revealed that the structure of the nanoparticles were of the core/shell type, with the Fe<sup>II</sup>-Trz polymer located at the core of the nanoparticle and surrounded by a narrow shell of pure silica. Optical and magnetic studies revealed that the SCO phenomenon was preserved in these systems showing critical temperatures above room-temperature and large thermal hysteresis loops. Pure Fe-Trz nanoparticles (without SiO<sub>2</sub>) were also prepared to determine how the SCO effect was affected by the presence or

not of a silica shell. A significant enlargement of the thermal hysteresis for the low-spin/high-spin transition was observed when the Fe-Trz was embedded within silica. In order to modify the critical temperatures at which the low spin/high spin transition takes place several samples were prepared in which the paramagnetic  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ions were partially substituted by diamagnetic  $\text{Zn}^{\text{II}}$  ions. The study of the magnetic properties for these  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Zn}^{\text{II}}\text{-Trz@SiO}_2\text{NPs}$  reveals how the critical temperatures and the hysteresis width both decrease when the  $\text{Zn}^{\text{II}}$  ratio raises. In a similar way, when the HTrz ligand was substituted by the amino derivate 4-amino-1,2,4-triazole ( $\text{NH}_2\text{-Trz}$ ) the temperature of the spin transition decreases significantly showing a very narrow thermal hysteresis loop.

Chapter 3 focuses on the surface functionalization of the nanoparticles  $\text{Fe-Trz@SiO}_2\text{NPs}$  and  $\text{Fe/Zn-Trz@SiO}_2\text{NPs}$  described in chapter 2. Firstly, with the aim to prepare bifunctional SCO/luminescent materials, the surface of the nanoparticles was functionalized with the organic fluorophore 3-(dansylamido)propyltrimethoxysilane. Magnetic studies revealed that no significant changes were induced in the SCO behaviour after this functionalization. Respecting the luminescent properties, in the LS regime, irradiation in the  $\pi\text{-}\pi^*$  absorption manifold of the dansyl groups, a broad fluorescent band centered at 495 nm, typical of dansyl groups, was observed. Conversely to the expected thermal quenching of the luminescence, at 400 K (HS regime) the emission intensity was up to three times more intense. The thermal variation of the fluorescence intensity is almost identical to the observed thermal dependence of the  $\chi_{\text{M}}T$  product, so it appears that the changes in the fluorescence intensity are synchronized with the thermally induced SCO transition. Time-resolved measurements of the dansyl emission in these systems compared with pure  $\text{SiO}_2\text{NPs/dansyl}$  samples revealed that the quenching of the dansyl fluorescence by the  $\text{Fe}^{\text{II}}$ (low-spin) complex was

ascribed to a non-radiative energy transfer process (Förster type). Secondly, the surface of these nanoparticles was also functionalized with the thiol derivative 3-mercaptopropyl-trimethoxysilane which allowed the deposition of these systems onto gold films and the consequent study by means of Atomic Force Microscopy.

In chapter 4, the synthesis and the structural, magnetic and photophysical properties of a series of mononuclear, dinuclear and tetranuclear 3d-4f hybrid molecules are presented. These molecules have been prepared from the specifically designed ligand *N,N',N''*-trimethyl-*N,N''*-bis(2-hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzyl)diethylene triamine ( $H_2L$ ) as it presents two different coordination sites: an inner site of the  $N_3O_2$  type showing preference for 3d transition metal ions and an outer site,  $O_4$ , showing preference for hard, oxophilic metal ions such as lanthanides. With this ligand, the  $N_3O_2$  pentacoordinate inner site forces 3d metal ions with high preference for octahedral coordination, thus secondary ligands such as  $NO_3^-$ , acetate or 9-anthracene carboxylate have been introduced to saturate the coordination sphere of the 3d metal ion and, in some cases, to act as a bridging ligand connecting the 4f and 3d ions.

Firstly, the structural and physical properties of the mononuclear complex  $[Dy(H_2L)(NO_3)_3] \cdot 2CH_3OH$  are shown. Although this complex did not show any out-of-phase magnetic susceptibility signal under zero external field, however, it exhibits field induced Single-Ion Magnet (SIM) behaviour below 8K with two thermally activated relaxation processes [the fast relaxation process taking place between the range 2.5 K (400 Hz)–3.1 K (1400 Hz) and a slow one between 3.25 K (50 Hz)–5 K (1400 Hz)]. Nevertheless, the existence of quantum tunnelling process (QTM) was still observed. Thus, an isostructural and magnetically diluted Dy:Y (molar ratio 1:10) sample was prepared, and in

this case a more efficient suppression of the zero-field tunnelling of the magnetization was observed. The combination of an external field of 1000 Oe and dilution increases the thermal energy barrier of the slowest relaxation process from 32 K to 37.7 K. This is one of a few examples in which the presence of two thermally activated relaxation processes has been observed, even though the structure only contains one crystallographic independent  $\text{Dy}^{3+}$  ion

Secondly, we report the synthesis, structural and magnetic properties of a series of dinuclear  $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$  complexes of general formula  $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-X})\text{Ln}(\text{NO}_3)_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}^{\text{III}}, \text{Er}^{\text{III}}$ ;  $\text{X} = \text{acetate}, 9\text{-anthracene carboxylate}$ ). The  $\text{Er}^{\text{III}}$  complexes,  $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-OAc})\text{Er}(\text{NO}_3)_2]$  and  $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-NO}_3)\text{Er}(\text{NO}_3)_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ , as well as the  $\text{Dy}^{\text{III}}$  complexes,  $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-OAc})\text{Dy}(\text{NO}_3)_2]$  and  $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-9-An})\text{Dy}(\text{NO}_3)_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  present slow relaxation of the magnetization and typical SMM behaviour with out-of-phase peaks in the 6.75 K (1488 Hz)-4.25 K (50 Hz), 6.5 K (900 Hz)-4.25 K (50 Hz), 3 K (1400 Hz)-2.5 K (600 Hz), 2.75 K (1400 Hz)-2.2 K (400 Hz) ranges, respectively. The thermal energy barriers for these compounds are 11.7 K, 22 K, 41.2 K y 31 K, respectively. These results confirm that the replacement of paramagnetic  $\text{M}^{2+}$  ions by diamagnetic  $\text{Zn}^{2+}$  is a good strategy to enhance the SMM properties in diphenoxo-bridged 3d-4f complexes, as the maximum value for the thermal energy barrier observed in isostructural  $\text{M}^{\text{II}}\text{-Dy}^{\text{III}}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}$  and  $\text{Co}$ ) complexes was 19.2 K. It should be remarked that the  $\text{Er}^{\text{III}}$  complexes exhibiting SMM magnet behaviour are very scarce represent, as far as we know, only three  $\text{Er}^{\text{III}}$  coordination compounds have been reported so far.

Thirdly, we study a  $\text{Zn}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2$  tetranuclear complex of  $\{(\mu_3\text{-CO}_3[\text{Zn}(\mu\text{-L})\text{Dy}(\text{NO}_3)]_2)_2\}\cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$  which show, in the presence of a small external  $dc$  field

of 1000 Oe, slow relaxation of the magnetization below 10 K with out-of-phase peaks in the 3.5 K (100 Hz)– 6K (1400 Hz) range, with a thermal energy barrier of 24 K. This complex has been diluted through crystallization using yttrium complex (Dy/Y 1:10) molar ratio. The dilution process was shown to almost eliminate the QTM indicating that it occurs by intermolecular dipolar interactions. In this case, SMM behavior is observed even under zero field with almost three-times higher thermal energy barrier ( $U = 68$  K) than the undiluted complex. This is a very important result as this is one of the few examples of  $\text{Dy}^{3+}$  complexes where the SMM behavior is triggered by dilution. The magnetization study of the diluted complex at low temperatures clearly shows that the slow-relaxation of the magnetization is due to the single-ion relaxation of the  $\text{Dy}^{3+}$ .

The photophysical properties of all the compounds reported in this chapter were studied. The results show that the compartmental ligand ( $\text{H}_2\text{L}$ ) is able, to sensitize the lanthanide ions by an energy transfer process (antenna effect), which exhibits VIS and NIR emissions. When a good visible emitter such as 9-antracene carboxylate is incorporated as a ligand in the complexes, it acts as antenna transferring energy to the lanthanide ions, increasing the live times and enhancing their luminescence properties.

Finally, it should be noted that the above indicated  $\text{Dy}^{\text{III}}$  and  $\text{Er}^{\text{III}}$  complexes exhibiting SMM behaviour also show visible ( $\text{Dy}^{\text{III}}$  derivatives) or near-infrared ( $\text{Er}^{\text{III}}$  derivatives) luminescence and therefore they can be considered as luminescent single molecule magnets.

# **INDICE**



---

<b>ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS</b>	1
<b>INTRODUCCIÓN</b>	4
I.1. Nanopartículas de sílice	4
I.1.1. SiO <sub>2</sub> NPs dopadas con especies moleculares en su núcleo.	5
I.1.1.1. Método de Stöber	5
I.1.1.2. Micelas Inversas	6
I.1.1.3. Micelas Directas: ORMOSIL	9
I.1.2. SiO <sub>2</sub> NPs funcionalizadas en su superficie	12
I.2. Bibliografía	14
<b>CAPÍTULO 1: NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE LUMINISCENTES BASADAS EN COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE IRIDIO Y EUROPIO.</b>	
1.1. Introducción	17
1.2. Síntesis y caracterización de nanopartículas de sílice fosforescentes dopadas con el complejo metálico [Ir(tpy) <sub>2</sub> ]X <sub>3</sub> (X=PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ).	20
1.2.1. Síntesis	20
1.2.1.1. Síntesis de los complejos	20
1.2.1.2. Síntesis de [Ir(tpy) <sub>2</sub> ]@SiO <sub>2</sub> NPs: <b>1</b> , <b>2</b> y <b>3</b> .	21
1.2.2. Caracterización estructural de <b>1</b> , <b>2</b> y <b>3</b> .	23
1.2.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM) y Barrido de Alta Resolución (HR-SEM).	23
1.2.2.2.- Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado por Inducción (ICP-MS).	27

1.2.2.3.- Campo Oscuro Anular de Gran Ángulo (HAADF) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X.	28
1.2.3. Propiedades luminiscentes de <b>1</b> , <b>2</b> y <b>3</b> .	29
1.3. Síntesis y caraterización de nanopartículas de sílice fosforescentes dopadas con el complejo metálico $[\text{Ir}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_3$ y funcionalizadas superficialmente con $[\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{CPTES-bipy})]$ .	36
1.3.1. Síntesis	38
1.3.1.1. Síntesis de ligandos.	38
1.3.1.2. Síntesis de complejos.	41
1.3.1.3.- Síntesis de $[\text{Ir}(\text{tpy})_2]@\text{SiO}_2\text{NPs}$ / $[\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{CPTES-bipy})]$ : <b>4</b>	42
1.3.2. Caracterización estructural de <b>4</b>	43
1.3.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM) y Barrido de Alta Resolución (HR-SEM).	43
1.3.2.2.- Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).	44
1.3.3. Propiedades luminiscentes de <b>4</b> .	46
1.4. Conclusiones	50
1.5. Bibliografía	52

## **CAPÍTULO 2: NANOPARTÍCULAS BASADAS EN COMPUESTOS CON TRANSICIÓN DE ESPÍN.**

2.1. Introducción.	54
2.1.1. Complejos metálicos de transición de espín	54
2.1.2. Materiales de transición de espín a escala nanométrica	66
2.1.3. Materiales multifuncionales	73

---

2.1.3.1. Transición de espín y conductividad eléctrica	73
2.1.3.2. Transición de espín y porosidad	75
2.1.3.3. Transición de espín y luminiscencia	78
2.2. Objetivos	82
2.3. Síntesis y caracterización de nanopartículas con transición de espín basadas en el polímero de coordinación $\{[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$ : Fe-Trz@NPs.	84
2.3.1 Síntesis de Fe-Trz@NPs: <b>5, 6, 7 y 8</b>	84
2.3.2. Caracterización estructural de <b>5, 6, 7 y 8</b>	85
2.3.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM) y Barrido de Alta Resolución (HR-SEM).	85
2.3.2.2. Difracción de rayos X en polvo (XRPD).	91
2.3.2.3. Análisis elemental.	92
2.3.3. Propiedades ópticas de <b>5, 6, 7 y 8</b>	93
2.3.4. Propiedades magnéticas de <b>5, 6, 7 y 8</b>	95
2.4. Síntesis y caracterización de Fe-Trz@SiO <sub>2</sub> NPs.	99
2.4.1. Síntesis de Fe-Trz@SiO <sub>2</sub> NPs: <b>9, 10, 11 y 12</b>	99
2.4.2. Caracterización estructural de <b>9, 10, 11 y 12</b>	100
2.4.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM) y Barrido de Alta Resolución (HR-SEM).	100
2.4.2.2.- Campo Oscuro Anular de Gran Ángulo (HAADF) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).	105
2.4.2.3.- Deposición de Fe-Trz@SiO <sub>2</sub> NPs sobre láminas de oro: Caracterización mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).	110
2.4.2.3.1.- Síntesis de Fe-Trz@SiO <sub>2</sub> NPs/MPTMS: 9-SH.	110
2.4.2.3.2.- Deposición de 9-SH sobre una lámina de	110

oro.	
2.4.2.3.3.- Caracterización por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).	112
2.4.2.4.- Difracción de rayos X en polvo (XRPD).	114
2.4.2.5.- Análisis elemental.	115
2.4.3.- Propiedades ópticas de <b>9, 10, 11 y 12</b>	115
2.4.4. Propiedades magnéticas de <b>9, 10, 11 y 12</b>	116
2.4.4.1. Efecto de la presión sobre la transición de espín	119
2.5. Síntesis y caracterización de nanopartículas basadas en el polímero $\{[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$ : $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})]@\text{NPs}$ .	122
2.5.1 Síntesis de $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})]@\text{NPs}$ : <b>13, 14 y 15</b>	122
2.5.2. Caracterización estructural de <b>13, 14 y 15</b>	123
2.5.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM) y Barrido de Alta Resolución (HR-SEM).	123
2.5.2.2. Difracción de rayos X en polvo (XRPD).	128
2.5.2.3. Análisis elemental.	129
2.5.3. Propiedades magnéticas de <b>13, 14 y 15</b>	129
2.6.- Síntesis y caracterización de $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})]@\text{SiO}_2\text{NPs}$ .	132
2.6.1. Síntesis de $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})]@\text{SiO}_2\text{NPs}$ : <b>16, 17 y 18</b>	132
2.6.2. Caracterización estructural de <b>16, 17 y 18</b>	132
2.6.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM) y Barrido de Alta Resolución (HR-SEM).	132
2.6.2.2.- Campo Oscuro Anular de Gran Ángulo (HAADF) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).	136
2.6.2.3. Difracción de rayos X en polvo (XRPD).	139
2.6.2.4. Análisis elemental.	140
2.6.3. Propiedades ópticas de <b>16, 17 y 18</b>	141

2.6.4. Propiedades magnéticas de <b>16, 17 y 18</b>	142
2.7.- Síntesis y caracterización de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-Trz})_3]@\text{SiO}_2\text{NPs}$ .	
2.7.- Síntesis y caracterización de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-Trz})_3]@\text{SiO}_2\text{NPs}$	145
2.7.1. Síntesis de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-Trz})_3]@\text{SiO}_2\text{NPs}$ : <b>19, 20, 21 y 22</b>	146
2.7.2. Caracterización estructural de <b>19, 20, 21 y 22</b>	146
2.7.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM) y Barrido de Alta Resolución (HR-SEM).	146
2.7.2.2.- Campo Oscuro Anular de Gran Ángulo (HAADF) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).	151
2.7.2.3. Difracción de rayos X en polvo (XRPD).	152
2.7.2.4. Análisis elemental.	
2.7.3. Propiedades magnéticas de <b>19, 20, 21 y 22</b>	154
2.8. Conclusiones	156
2.9. Bibliografía	159

### **CAPÍTULO 3: NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE MAGNETO-LUMINISCENTES BASADAS EN COMPUESTOS DE TRANSICIÓN DE ESPÍN Y DANSILO**

3.1.- Síntesis y caracterización de Fe-Trz@SiO <sub>2</sub> NPs funcionalizadas superficialmente con el fluoróforo 3-(Dansilamido)Propil-Trimetoxisilano: Fe-Trz@SiO <sub>2</sub> NPs/ Dansilo.	166
3.1.1. Síntesis	166
3.1.1.1. Síntesis del fluoróforo 3-(Dansilamido)propil-trimetoxisilano. (Dansilo).	166
3.1.1.2.- Síntesis de Fe-Trz@SiO <sub>2</sub> NPs/ Dansilo: <b>9-dansilo, 10-dansilo, 11-dansilo Y 12-dansilo.</b>	167

3.1.2 Caracterización estructural de <b>9-dansilo, 10-dansilo, 11-dansilo y 12-dansilo</b>	168
3.1.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM) y Barrido de Alta Resolución (HR-SEM).	168
3.1.2.2.- Campo Oscuro Anular de Gran Ángulo (HAADF) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).	173
3.1.2.3. Análisis elemental.	175
3.1.3. Propiedades magnéticas de <b>9-dansilo, 10-dansilo, 11-dansilo y 12-dansilo</b>	175
3.1.4. Propiedades luminiscentes de <b>9-dansilo, 10-dansilo, 11-dansilo y 12-dansilo</b>	177
3.2. Síntesis y caracterización de Fe-Trz@SiO <sub>2</sub> NPs dopadas en su núcleo con fluoróforos derivados de dansilo	186
3.2.1. Síntesis de Fe-Trz/Dansilo@SiO <sub>2</sub> NPs: <b>23</b>	186
3.2.2 Caracterización estructural de <b>23</b>	187
3.2.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM) y Barrido de Alta Resolución (HR-SEM).	187
3.2.2.2. Análisis elemental.	189
3.2.3. Propiedades magnéticas de <b>23</b>	190
3.2.4. Propiedades luminiscentes de <b>23</b>	190
3.3. Síntesis y caracterización de [Fe <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> (HTrz) <sub>2</sub> (Trz)]@SiO <sub>2</sub> NPs funcionalizadas superficialmente con fluoróforos derivados de dansilo	193
3.3.1.- Síntesis de de [Fe <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> (HTrz) <sub>2</sub> (Trz)]@SiO <sub>2</sub> NPs/ Dansilo: <b>16-dansilo, 17-dansilo y 18-dansilo</b>	193
3.3.2 Caracterización estructural de <b>16-dansilo, 17-dansilo y 18-dansilo</b>	193
3.3.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM)	193

3.3.2.2. Análisis elemental.	195
3.3.3. Propiedades magnéticas de <b>16-dansilo</b> , <b>17-dansilo</b> y <b>18-dansilo</b>	196
3.3.4. Propiedades luminiscentes de <b>16-dansilo</b> , <b>17-dansilo</b> y <b>18-dansilo</b>	197
3.4. Conclusiones	200
3.5. Bibliografía	201

#### **CAPÍTULO 4: MOLÉCULAS IMÁN LUMINISCENTES BASADAS EN COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE IONES LANTÁNIDOS**

4.1. Introducción	202
4.1.1. Moléculas imán	204
4.2. Complejos mononucleares de Ln <sup>III</sup> y heteronucleares Zn <sup>II</sup> -Ln <sup>III</sup>	213
4.2.1. Complejo [Dy(H <sub>2</sub> L)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]·2CH <sub>3</sub> OH ( <b>24</b> )	216
4.2.1.1. Estructura cristalina	216
4.2.1.2. Propiedades magnéticas	218
4.2.2. Complejos heterometálicos Zn <sup>II</sup> -Ln <sup>III</sup> ( <b>25-37</b> )	230
4.2.2.1. Estructura cristalina de los complejos [Zn(μ-L)(μ-OAc)Ln(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (Ln <sup>III</sup> = Tb( <b>25</b> ), Dy ( <b>26</b> ), Er ( <b>27</b> ), Yb( <b>28</b> ))	231
4.2.2.2. Estructura cristalina del complejo [Zn(μ-L)(μ-NO <sub>3</sub> )Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·2CH <sub>3</sub> OH ( <b>29</b> ).	234
4.2.2.3. Estructura cristalina del complejo [Zn(H <sub>2</sub> O)(μ-L)Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]·2CH <sub>3</sub> OH ( <b>30</b> )	235
4.2.2.4. Estructura cristalina de los complejos [Zn(μ-L)(μ-9-An)Ln(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·2CH <sub>3</sub> CN (Ln <sup>III</sup> = Tb ( <b>31</b> ), Dy ( <b>32</b> ), Er ( <b>33</b> ), Yb( <b>34</b> )).	236

4.2.2.5. Estructura cristalina de los complejos $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-9-An})\text{Yb}(\text{9-An})(\text{NO}_3)_2] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ ( <b>35</b> ) y $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-9-An})\text{Nd}(\text{9-An})(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ( <b>36</b> ).	237
4.2.2.6. Estructura cristalina del complejo $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-9-An})\text{Nd}(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ( <b>37</b> )	238
4.2.2.7. Comportamiento de molécula imán de los complejos heteronucleares $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$	239
4.2.3. Complejo $\{(\mu_3\text{-CO}_3[\text{Zn}(\mu\text{-L})\text{Dy}(\text{NO}_3)]_2)\} \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ ( <b>38</b> )	249
4.2.3.1. Estructura cristalina	249
4.2.3.2. Propiedades magnéticas	253
4.3. Propiedades luminiscentes de los complejos con iones lantánidos	268
4.3.1. Propiedades fotofísicas de los complejos que contienen solo el ligando ( $\text{H}_2\text{L}$ ) como grupo antena ( <b>24-28</b> )	272
4.3.2. Propiedades fotofísicas de los complejos que contienen 9-Antraceno carboxilato ( <b>31-37</b> )	277
4.4. Conclusiones	283
4.5. Bibliografía	290
CONCLUSIONS	297
ANEXO I: EXPERIMENTAL	307
ANEXO II: INSTRUMENTACIÓN	328

# ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

<b>AFM</b>	Microscopía de Fuerza Atómica
<b>APTES</b>	3-amino propil trietoxi silano
<b>APTMS</b>	3-amino propil trimetoxi silano
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo deuterado
<b>D</b>	Anisotropía magnética
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>EDX</b>	Energía dispersiva de Rayos X
<b>f</b>	Frecuencia
<b>Fe-NH<sub>2</sub>Trz</b>	$\{[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{Trz})_3](\text{BF}_4)_2\}_n$
<b>Fe-Trz</b>	$\{[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$
<b>Fe/Zn-Trz</b>	$\{[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$
<b>g</b>	Factor de Landé
<b>G</b>	Gauss
<b>Φ</b>	Rendimiento cuántico
<b>HAADF</b>	Campo Oscuro Anular de Gran Ángulo
<b>HS</b>	Alto espín
<b>HR-SEM</b>	Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución
<b>HR-TEM</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
<b>HTrz</b>	1, 2, 4 - 1H-Triazol
<b>Hz</b>	Hercio
<b>H<sub>2</sub>L</b>	N,N',N''-trimetil-N,N''-bis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil) dietielentriamina
<b>ICP-MS</b>	Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado por Inducción
<b>K<sub>B</sub></b>	Constante de Boltzman
<b>K<sub>EnT</sub></b>	Constante de Transferencia de Energía

<b>K<sub>r</sub></b>	Constante de desactivación radiativa
<b>K<sub>nr</sub></b>	Constante de desactivación radiativa
<b>LS</b>	Bajo espín
<b>M</b>	Magnetización
<b>Msat</b>	Magnetización de saturación
<b>MLCT</b>	Transferencia de carga Metal-Ligando
<b>μ<sub>B</sub></b>	Magnetón de Bohr
<b>NaAOT</b>	Dioctil sulfosuccinato de sodio
<b>NIR</b>	Infrarrojo cercano
<b>NH<sub>2</sub>-Trz</b>	4-amino-4H-1,2,4-triazol
<b>NP</b>	Nanopartícula
<b>Oe</b>	Oersted
<b>QTM</b>	Túnel Cuántico
<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>S</b>	Espín
<b>SMM</b>	Molécula imán
<b>SiO<sub>2</sub>NPs</b>	Nanopartículas de sílice
<b>τ</b>	Tiempo de vida media
<b>T<sub>c↓</sub></b>	Temperatura crítica de enfriamiento
<b>T<sub>c↑</sub></b>	Temperatura crítica de calentamiento
<b>T.E.</b>	Transición de Espín
<b>TEOS</b>	Tetraetilortosilicato
<b>TEVS</b>	Tetraetilvinilsilano
<b>Tritón X-100</b>	Octil fenol etoxilato
<b>U</b>	Barrera de activación térmica
<b>U<sub>eff</sub></b>	Barrera de activación térmica efectiva
<b>UV</b>	Ultravioleta

<b>XRPD</b>	Difracción de Rayos X en polvo
$\chi_M$	Susceptibilidad magnética molar
$\chi_M'$	Susceptibilidad magnética molar en fase
$\chi_M''$	Susceptibilidad magnética molar fuera de fase
$\omega$	Frecuencia angular
$\Gamma$	Parámetro de la cooperatividad en el modelo de Slichter y Drickamer



**INTRODUCCIÓN:**

**NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE**



## I.1.- NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE.

Una SiO<sub>2</sub>NP pura carece de aplicación concreta. Sin embargo, cuando se procede a funcionalizar la misma con determinadas moléculas o complejos metálicos funcionales (fármacos, fluoróforos, etc.) o bien con otros nanomateriales (puntos cuánticos, AuNPs, nanopartículas magnéticas, etc.) se obtienen nanomateriales híbridos que carecen de muchas de las limitaciones de los productos de partida y que encuentran aplicación práctica en un sinfín de campos de interés como la química (sensores, catálisis, etc), la biología (marcadores biológicos) o la medicina (agentes de contraste en resonancia magnética, terapia contra el cancer, etc.)<sup>1</sup>

Esta versatilidad de las SiO<sub>2</sub>NPs se debe a que la sílice presenta una serie de propiedades intrínsecas que la convierten en una matriz única para la incorporación de distintas especies químicas (agentes dopantes):

- Presenta un alto **grado** de **porosidad**, siendo el tamaño del poro lo suficientemente flexible como para albergar desde moléculas orgánicas hasta nanopartículas de un tamaño muy superior a éstas.
- Es **transparente** a la radiación electromagnética en las regiones UV, visible e infrarrojo cercano.
- Es **estable** e **inerte** respecto a procesos de transferencia electrónica y/o de energía.
- **No interfiere** con campos magnéticos.
- Su superficie es fácilmente **funcionalizable**. De esta forma, se pueden incorporar, mediante enlaces químicos o adsorción física, diferentes

especies químicas, desde fluoróforos orgánicos hasta vectores específicos de líneas tumorales concretas.

Todo ello permite a los agentes dopantes conservar inalteradas sus propiedades ópticas o magnéticas una vez embebidos en la matriz de sílice.

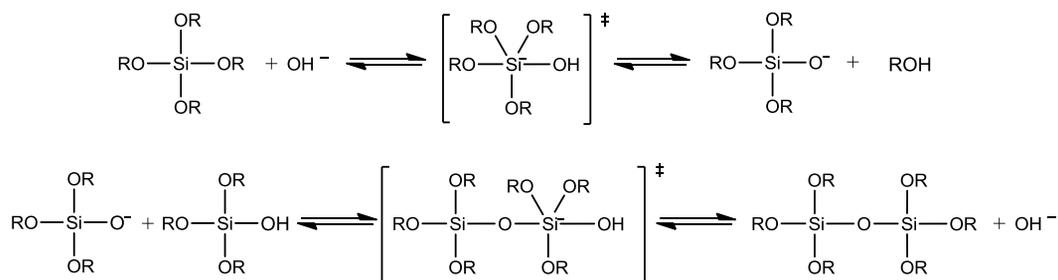
### **I.1.1.- SiO<sub>2</sub>NPs dopadas con especies moleculares en su núcleo.**

Muchas son las moléculas con propiedades farmacológicas, luminiscentes o magnéticas que han sido utilizadas como agentes dopantes para funcionalizar SiO<sub>2</sub>NPs.

Cuando se pretende embeber una molécula en el núcleo de una SiO<sub>2</sub>NP, el proceso de dopaje tiene lugar durante la propia preparación de la nanopartícula. Los métodos más utilizados para sintetizar SiO<sub>2</sub>NPs son método de Stöber<sup>2</sup> y el método micelas inversas en microemulsión<sup>3</sup>. Si bien, recientemente, se ha desarrollado otro método de obtención mediante el uso de micelas directas (ORMOSIL).<sup>4</sup> Todos se basan en la hidrólisis y polimerización de un precursor de sílice en medio básico. Así pues, la elección del método depende de la solubilidad del agente dopante. Para especies hidrofílicas se utiliza el método de micelas inveras, mientras que para especies hidrofóbicas se emplean los métodos de Stöber y (ORMOSIL).

#### **I.1.1.1.- Método de Stöber.**

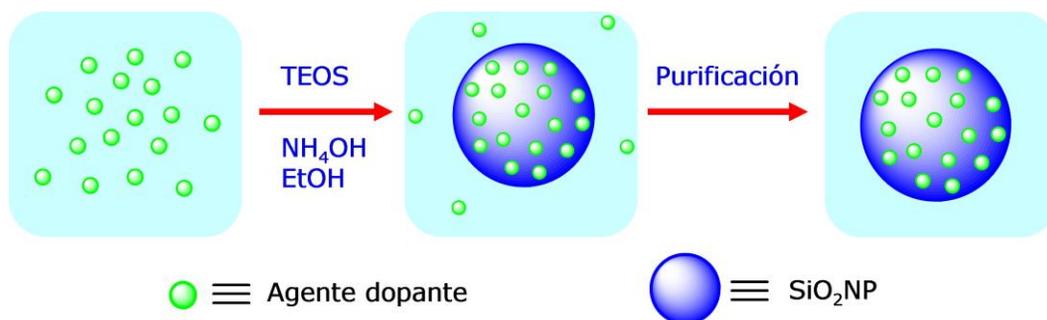
El método de Stöber consiste en la hidrólisis de un alquilalcóxido de silicio (Si(OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>) en un medio alcohólico amoniacal y la posterior condensación de las especies hidrolizadas formando grupos siloxano. El proceso queda descrito por las siguientes reacciones.



El mecanismo de la reacción de hidrólisis consiste en un ataque nucleófilo del ión hidróxido sobre el átomo de silicio del alcóxido, formando un intermedio pentacoordinado.<sup>2</sup> Un aumento de la concentración de iones OH<sup>-</sup> induce un aumento en la velocidad de reacción. Por tanto, para que la velocidad aumente es necesario incrementar la concentración de NH<sub>4</sub>OH.

La reacción de condensación también consiste en una sustitución nucleofílica, siendo el nucleófilo un grupo silanol desprotonado. Generalmente, esta reacción comienza antes de que la hidrólisis sea completa.

La influencia de los sustituyentes del átomo de Si deriva del impedimento estérico que ofrecen frente a un ataque nucleófilo. Por ello, los alcóxidos de cadena más corta se hidrolizan más rápido que los de cadena larga o ramificada. El más utilizado es el tetraetilortosilicato o TEOS.

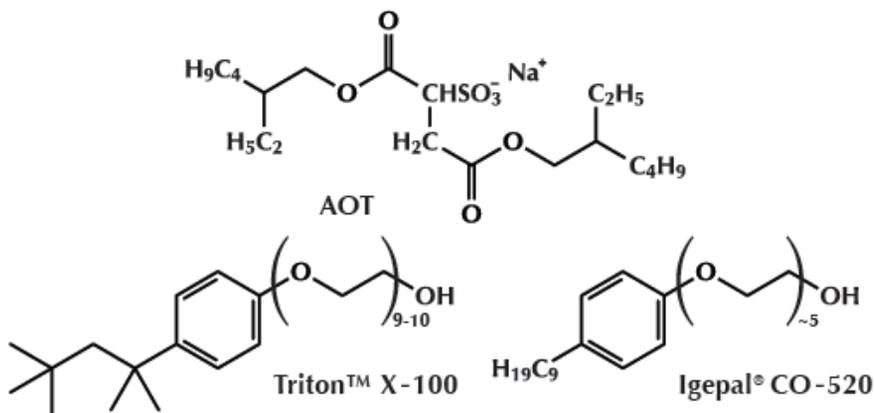


**Figura I.1.-** Representación esquemática del método de síntesis de Stöber.

### **I.1.1.2.- Micelas Inversas.**

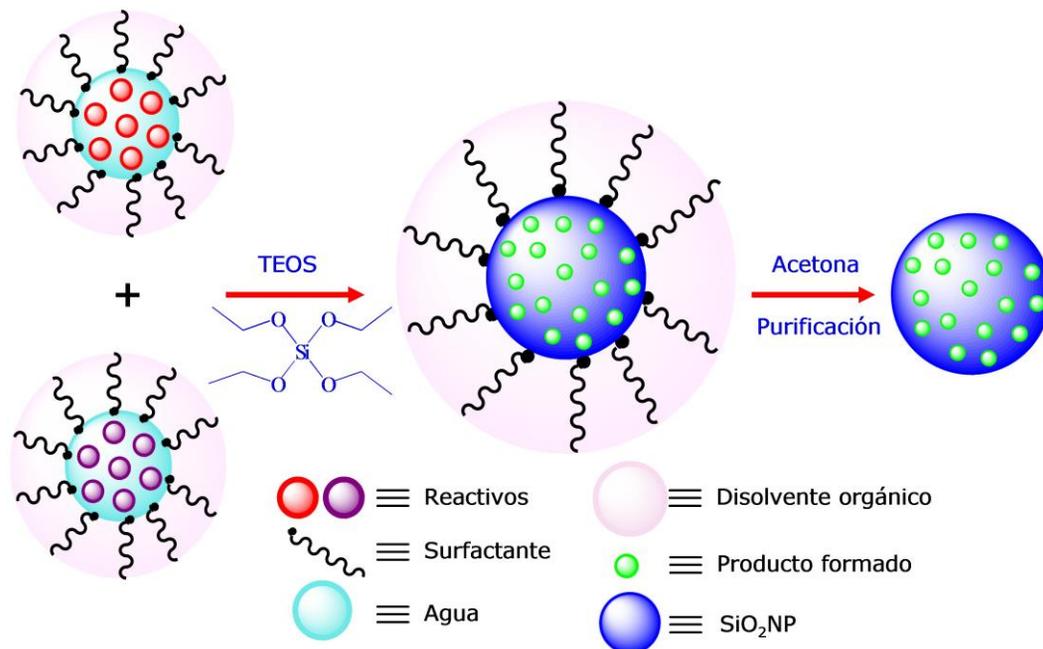
La síntesis mediante micelas inversas consiste en la formación de una microemulsión constituida por una fase polar (generalmente agua que contiene el agente dopante que se desea embeber en la sílice), estabilizada por un surfactante, en el seno de un disolvente orgánico apolar. Estos sistemas son heterogéneos a nivel molecular, sin embargo, son termodinámicamente estables. Una vez formada la microemulsión, se añade un precursor de sílice hidrofílico, generalmente tetraetilortosilicato (TEOS) y una base, normalmente hidróxido de amonio, que actúa como catalizador en la hidrólisis del TEOS. Así, el TEOS penetra en las gotas de agua produciéndose la hidrólisis y polimerización. La mezcla de dos disoluciones micelares que contengan los reactivos deseados dará lugar a una microemulsión que actuará como un nanoreactor controlando la cinética del proceso de nucleación y crecimiento de las partículas.<sup>5</sup>

La elección del surfactante depende de las características fisicoquímicas del sistema. Pueden usarse surfactantes de tipo aniónico, catiónico, e incluso no-iónico. Entre los surfactantes iónicos más utilizados se encuentran el dioctil sulfosuccinato de sodio (NaAOT), el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) o el dodecilsulfato sódico (SDS). Dentro de los no-iónicos cabe destacar los polietoxilatos, tales como el octil fenol etoxilato (Triton X-100) o el nonil fenil éter (Igepal CO-520). En el caso de surfactantes iónicos hay que tener en cuenta la posible interferencia de los contraiones.



**Figura 1.2.-** Estructura de los surfactantes más comunes usados en micelas inversas.

Este método permite controlar el tamaño de las nanopartículas en función de varios parámetros tales como: la naturaleza del surfactante, el uso de cosurfactante, la proporción agua/surfactante ( $\omega$ ) y la concentración de reactivos.<sup>6</sup> La síntesis de las diferentes nanopartículas obtenidas en la presente tesis, utilizando este método, se ha llevado a cabo manteniendo constante todos los parámetros excepto la concentración de reactivos. Un aumento en la concentración, induce un incremento en el número de núcleos a partir de los cuáles se genera la nanopartícula y, por tanto, supone la formación de un mayor número de nanopartículas de menor tamaño.



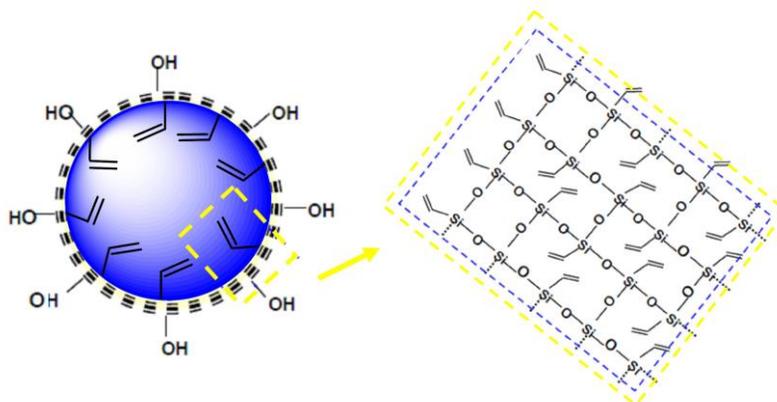
**Figura I.3.-** Representación esquemática del método de síntesis de micelas inversas.

### I.1.1.3.- Micelas directas: ORMOSIL.

Como una alternativa al método de Stöber, se pueden obtener nanopartículas de sílice dopadas con especies hidrofóbicas mediante micelas directas. Este método, propuesto por Maitra y col.<sup>4a</sup> y desarrollado por Prasad y col.<sup>4b</sup>, es conocido como ORMOSIL (*organic modified silica*), ya que se utiliza un precursor de sílice lipofílico, donde uno de los grupos alcoxi del precursor tetralcoxisilano ha sido sustituido por un hidrocarburo. Como una típica micela directa, está basado en la formación de microemulsiones de un disolvente orgánico, estabilizadas por un surfactante, en el seno de un disolvente polar.

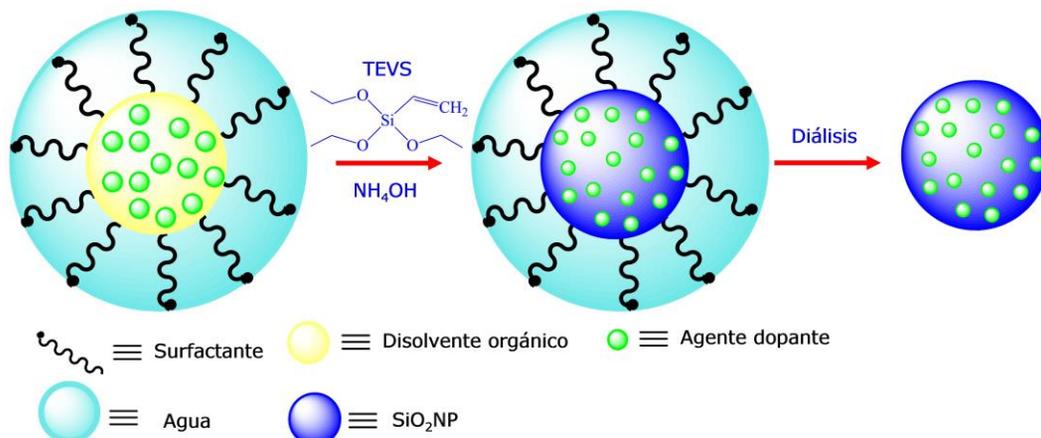
La formación de nanopartículas tiene lugar mediante un proceso de desplazamiento del disolvente hidrofílico, generalmente DMF, en el cual se encuentra disuelto el agente dopante.<sup>7</sup> La difusión de la DMF en la fase

acuosa (desplazamiento del disolvente) permite la precipitación progresiva del agente dopante, el cual es embebido dentro de las nanopartículas de sílice formadas por hidrólisis del precursor. Como ya hemos comentado, dicho precursor tiene tres enlaces Si-OEt, cuya hidrólisis y polimerización dará lugar a la formación de la sílice. Sin embargo, el enlace Si-C no se hidroliza con facilidad, permaneciendo en la región hidrofóbica de la micela. La figura I.4 muestra la estructura de las nanopartículas ORMOSIL para el precursor de sílice tetraetilvinilsilano (TEVS).



**Figura I.4.-** Estructura de las NPs ORMOSIL.

A continuación se muestra una representación esquemática de esta síntesis.



**Figura I.5.-** Representación esquemática del método de micelas directas.

Independientemente del método de síntesis, la retención del agente dopante dentro de la sílice va a depender de la carga del mismo. Así, en el caso de moléculas y/o complejos catiónicos, la inserción de las mismas en el núcleo de la nanopartícula se produce a través de interacciones de tipo electrostático con la matriz silícea de carácter aniónico. Así, se han preparado, por ejemplo, SiO<sub>2</sub>NPs dopadas con el complejo metálico [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (bipy = 2,2'-bipiridilo) o con derivados catiónicos de la rodamina, manteniéndose en todos los casos inalteradas las propiedades luminiscentes de los dopantes.<sup>8</sup>

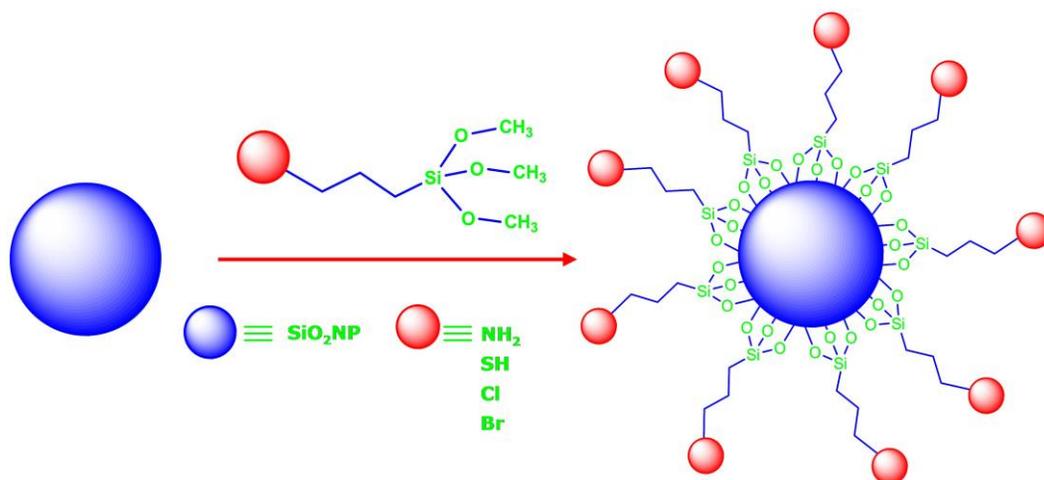
Para moléculas y/o complejos neutros o aniónicos, la incrustación se realiza a través de la formación de enlaces covalentes, siendo para ello necesario funcionalizar estas moléculas con un precursor alcoxisilano que copolimerice con el precursor de sílice principal. Por ejemplo, un fluoróforo que contenga un grupo funcional reactivo frente a una amina primaria se conjuga con el precursor APTS [(3-aminopropil)-trietoxisilano] formando un conjugado APTS-fluoróforo que copolimeriza posteriormente con un precursor de sílice principal (TEOS o similar).<sup>9</sup>

Siguiendo estas estrategias, se han preparado numerosos sistemas híbridos fluoróforo@SiO<sub>2</sub>NPs más estables, biocompatibles y con propiedades ópticas mejoradas respecto a las de los fluoróforos originales. Una SiO<sub>2</sub>NP puede contener miles de moléculas de fluoróforo lo que repercute en una señal luminiscente más intensa. Además, el rendimiento cuántico de un fluoróforo embebido en sílice suele aumentar ya que los procesos de desactivación no radiativos se ven desfavorecidos en un entorno menos polar y más restrictivo como el de la sílice.<sup>10</sup> También se observa un aumento en la estabilidad fotoquímica del fluoróforo ya que la difusión de oxígeno se ve reducida por la propia estructura de la sílice.<sup>8b</sup>

La versatilidad de las SiO<sub>2</sub>NPs para albergar diferentes especies, ha permitido que incluso otros nanosistemas como nanopartículas de oro (AuNps), nanopartículas magnéticas o puntos cuánticos (QDs), sean incluidos en su núcleo.

### **I.1.2.- SiO<sub>2</sub>NPs funcionalizadas en su superficie.**

Otra estrategia para introducir moléculas con distintas propiedades físicas en SiO<sub>2</sub>NPs, consiste en funcionalizar su superficie. Para ello, se sintetizan SiO<sub>2</sub>NP puras y, posteriormente, se añade al medio de reacción un precursor alcoxisilano (APTS = [(3-aminopropil)-trimetoxisilano]), MPTS = [(3-mercaptopropil)-trimetoxisilano] o XPTS = [(3-halógenopropil)-trimetoxisilano]), X = -Cl, -Br) obteniéndose SiO<sub>2</sub>NPs funcionalizadas superficialmente con un gran número de grupos amino, tiol o halogenuro prestos a conjugarse con las moléculas activas adecuadas.<sup>11</sup>



**Figura I.6.-** Representación esquemática de la funcionalización superficial de  $\text{SiO}_2$ NPs.

La conjunción de estas dos estrategias de funcionalización de  $\text{SiO}_2$ NPs, dopadas en su núcleo y decoradas superficialmente, ha permitido la obtención de una gran variedad de nanomateriales multifuncionales. Por ejemplo, muchos sistemas fluoróforo@ $\text{SiO}_2$ NPs se han utilizado como agentes de reconocimiento biológico, ya que se ha funcionalizado su superficie con anticuerpos o moléculas de ADN de una sola hebra, lo que ha permitido reconocer bacterias específicas o moléculas de ADN complementario.<sup>12</sup> También se han utilizado como marcadores biomédicos luminiscentes al funcionalizar su superficie con vectores específicos de células tumorales concretas.<sup>13</sup> Algunos de estos sistemas han sido utilizados como sensores luminiscentes químicos de diferentes iones como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  o sensores de pH. Igualmente, se han preparado sistemas  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]@\text{SiO}_2$ NPs cuya superficie se ha funcionalizado con complejos de Gd(III) formando así un material cuyo núcleo es luminiscente y cuya capa externa presenta un momento magnético importante, utilizándose como agente de contraste dual (magneto-luminiscente).<sup>14</sup>

En definitiva, las SiO<sub>2</sub>NPs son una excelente matriz para incorporar distintos agentes dopantes (moléculas funcionales o nanomateriales) dando lugar a la formación de nanomateriales híbridos cuyas propiedades físico-químicas permiten superar muchas de las limitaciones que presentan esos agentes dopantes en estado puro.

## I.2. BIBLIOGRAFÍA.

---

<sup>1</sup> **a)** Y. Jin, A. Li, G. Hazelton, S. Liang, C. L. John, P. D. Selid, D. T. Pierce, J. X. Zhao, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 2998; **b)** A. Burns, H. Ow, U. Wiesner, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 1028; **c)** W. Tan, K. Wang, X. He, X. J. Zhao, T. Drake, L. Wang, R. P. Bagwe, *Med. Res. Rev.*, **2004**, 24, 621; **d)** L. Wang, K. Wang, S. Santra, Z. Zhao, L. R. Hilliard, J. Smith, Y. Wu, W. Tan, *Anal. Chem.*, **2006**, 78, 646.

<sup>2</sup> W. Stöber, A. Fink, *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26, 62.

<sup>3</sup> **a)** F. Arriagada, K. Osseo-Asare, *Colloids Surf.*, **1999**, 154, 311; **b)** Y. Jin, S. Lohstreter, D. T. Pierce, J. Parisien, M. Wu, C. Hall III, X. Zhao, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 4411.

<sup>4</sup> **a)** S. Das, T. K. Jain, A. Maitra, *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**, 252, 82; **b)** I. Roy, T. Y. Ohulchanskyy, H. E. Pudavar, E. J. Bergey, A. R. Oseroff, J. Morgan, T. J. Dougherty, P. N. Prasad, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 7860. **c)** R. Kumar, I. Roy, T. Y. Ohulchanskyy, L. A. Vathy, E. J. Bergey, M. Sajjad, P. N. Prasad, *ACS Nano*, **2010**, 4, 699.

<sup>5</sup> A.-H. Lu, L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 1222.

- 
- <sup>6</sup> J. Eastoe, M. J. Hollamby, L. Hudson, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 128, 5.
- <sup>7</sup> D. Horn, J. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 4330.
- <sup>8</sup> **a)** R. P. Bagwe, C. Yang, L. R. Hilliard, W. Tan, *Langmuir*, **2004**, 20, 8336; **b)** L. Wang, C. Yang, W. Tan, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 173; **c)** L. Wang, C. Yang, W. Tan, *Nano Lett.*, **2005**, 5, 37.
- <sup>9</sup> **a)** H. Ow, D. Larson, M. Srivastava, B. Baird, W. Webb, U. Wiesner, *Nano Lett.*, **2005**, 5, 113; **b)** L. Wang, W. Tan, *Nano Lett.*, **2006**, 6, 84.
- <sup>10</sup> **a)** M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, G. Bastitini, S. Marcuz, F. Mancin, E. Rampazzo, U. Tonellato, *Langmuir*, **2006**, 22, 5877; **b)** E. Rampazzo, S. Bonacchi, M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 14251.
- <sup>11</sup> **a)** G. Kickelbick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 3102; **b)** G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. Van Duffel, R. A. Schoonheydt, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2002**, 51, 91; **c)** A. B. Descalzo, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, K. Hoffmann, K. Rurack, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 5924.
- <sup>12</sup> J. E. Smith, R. Tapeç-Dytioco, W. Tan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 11474.
- <sup>13</sup> **a)** X. Zhao, L. R. Hilliard, S. J. Mechery, Y. Wang, R. P. Bagwe, S. Jin, W. Tan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2004**, 101, 15027; **b)** J. E. Smith, C. D. Medley, Z. Tang, D. Shangguan, C. Lofton, W. Tan, *Anal. Chem.*, **2007**, 79, 3075.

---

<sup>14</sup> W. J. Rieter, J. S. Kim, K. M. L. Taylor, H. An, W. Lin, T. Tarrant, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 3680.



**CAPÍTULO 1:**

**NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE**

**LUMINISCENTES BASADAS EN**

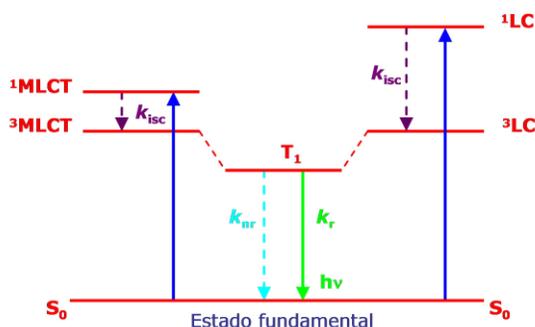
**COMPUESTOS DE COORDINACIÓN**

**DE IRIDIO Y EUROPIO**



## 1.1.- INTRODUCCIÓN.

Entre la amplia familia de complejos de coordinación luminiscentes formados por iones metálicos con configuración electrónica  $nd^6$  ( $n = 4, 5$ ), aquellos derivados de Ir(III) presentan una serie de importantes ventajas desde un punto de vista fotoquímico. En general, la emisión fosforescente de estos complejos es intensa, eficiente y presenta tiempos de vida elevados (del orden de microsegundos). Estas excelentes propiedades se deben a que la emisión tiene lugar desde el estado excitado triplete, gracias al efectivo cruzamiento entre sistemas (en inglés, "*intersystem crossing*") inducido por el fuerte acoplamiento espín-órbita de los centros metálicos. Si bien es difícil saber con exactitud la naturaleza de dicho estado triplete excitado, parece ser el resultado de dos tipos de transiciones: de transferencia de carga metal-ligando ( $^3MLCT$ ) y centradas en el ligando ( $^3LC$ ). El solapamiento entre ambos estados energéticamente similares provoca la formación de un estado excitado de menor energía ( $T_1$ ), desde el cual tiene lugar la emisión (figura 1.1).<sup>1</sup> Además, en función del tipo de ligando coordinado al ión Ir(III), dicha emisión puede abarcar cualquier intervalo de color dentro del espectro visible (azul, verde y rojo).



**Figura 1.1.-** Representación esquemática del estado excitado de emisión en complejos de Ir(III), suponiendo que las contribuciones de los estados  $^3MLCT$  y  $^3LC$  son iguales.

Estas excelentes propiedades permiten que dichos complejos encuentren aplicación en campos muy diversos. Así, se pueden utilizar como sensores luminiscentes o como bio-marcadores ópticos,<sup>2</sup> si bien el uso más extendido en la actualidad se encuentra en la fabricación de dispositivos luminiscentes, tales como diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) o celdas electroquímicas emisoras de luz (LECs).<sup>3</sup>

Desafortunadamente, estos complejos también presentan una serie de limitaciones como son su escasa solubilidad en disolventes acuosos o la desactivación de su emisión fosforescente por efecto del oxígeno, debido al largo tiempo de vida del estado excitado.<sup>4</sup>

Una posible vía para superar estas limitaciones consistiría en embeber dichos complejos en una matriz de sílice de tamaño nanométrico. La sílice actúa como un escudo protector aislando el complejo y desfavoreciendo la desactivación no radiativa del estado excitado. Además, las nanopartículas de sílice (SiO<sub>2</sub>NPs), como indicamos anteriormente, se pueden dispersar en agua, son biocompatibles, estables e inertes químicamente y su superficie puede ser fácilmente funcionalizada dando lugar a la obtención de materiales multifuncionales.<sup>5</sup>

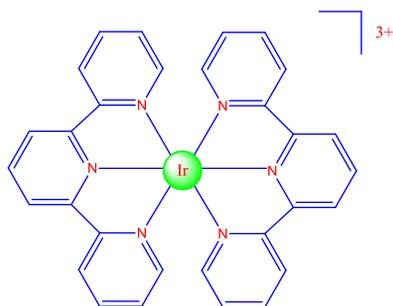
En bibliografía existen numerosos ejemplos de nanopartículas de sílice dopadas con complejos iónicos luminiscentes tales como [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (bipy = 2,2'-bipiridina), en las que el complejo queda retenido en la matriz de sílice debido a la presencia de interacciones electrostáticas entre el complejo catiónico y la matriz de sílice de carácter negativo.<sup>5</sup> Estas nanopartículas muestran un extraordinario aumento de la fotoestabilidad. Estudios llevados a cabo sobre la variación de la intensidad de emisión en función del tiempo, revelaron una pérdida del 85% de la emisión inicial en el caso del complejo mientras que las nanopartículas no se vieron afectadas significativamente.

Este resultado pone de manifiesto cómo la sílice aísla al complejo y mejora, significativamente, sus propiedades luminiscentes.<sup>6</sup>

Sin embargo, a pesar de estas ventajas, el número de ejemplos de nanopartículas de sílice dopadas con complejos de Ir(III) es todavía escaso. Esto puede ser debido, principalmente, a dos factores. Por un lado, la ya reseñada poca o nula solubilidad de esos complejos en agua y, por otro, el hecho de que la mayoría de esos complejos son especies neutras de fórmula general  $[\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{C})_3]$  o monocatiónicos  $[\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{C})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$  (donde  $(\text{N}^{\wedge}\text{C})$  es un ligando aniónico del tipo 2-fenilpiridina y  $(\text{N}^{\wedge}\text{N})$  una N,N'-diimina) por lo que las interacciones electrostáticas con la sílice son muy débiles, dificultando su retención dentro de la matriz silíceo. Una de las estrategias utilizadas para evitar esta fuga consiste en funcionalizar alguno de los ligandos coordinados al Ir(III) con un grupo alcoxisilano, de manera que el complejo quede anclado a la matriz de sílice mediante la formación de enlaces covalentes. En bibliografía existen algunos ejemplos en los que se utiliza este método,<sup>7</sup> sin embargo, la síntesis es tediosa y el rendimiento es muy bajo. Una posible alternativa podría basarse en el uso de complejos que presenten mayor carácter catiónico tales como  $[\text{Ir}(\text{LL}')_2]^{3+}$ , siendo L,L' un derivado de la terpiridina. La elevada carga positiva (+3) asegura la retención del complejo dentro de la matriz de sílice, gracias a la existencia de fuertes interacciones electrostáticas. En general, estos complejos muestran una intensa luminiscencia a temperatura ambiente, con altos rendimiento cuánticos y tiempos de vida del orden de microsegundos.<sup>8</sup> Además, dependiendo de la naturaleza del contraión, pueden ser solubles en agua y en disolventes orgánicos, permitiendo así que su inclusión en las nanopartículas se pueda llevar a cabo mediante diferentes rutas sintéticas. Todas estas propiedades convierten a dichos complejos en candidatos idóneos para ser utilizados como agentes dopantes en la síntesis de nanopartículas de sílice luminiscentes.

## 1.2.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE FOSFORESCENTES DOPADAS CON EL COMPLEJO METÁLICO $[\text{Ir}(\text{tpy})_2]\text{X}_3$ ( $\text{X} = \text{PF}_6^-$ , $\text{NO}_3^-$ ).

El complejo seleccionado para ser utilizado como agente dopante en la síntesis de estas nanopartículas de sílice ha sido  $[\text{Ir}(\text{tpy})_2]\text{X}_3$  ( $\text{X} = \text{PF}_6^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ).



**Figura 1.2.-** Representación esquemática del complejo  $[\text{Ir}(\text{tpy})_2]\text{X}_3$ .

### 1.2.1.- SÍNTESIS.

#### 1.2.1.1- Síntesis de los complejos.

##### $[\text{Ir}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_3$

La síntesis fue llevada a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Flamigni y col.<sup>8</sup> En primer lugar, se sintetiza  $\text{Ir}(\text{tpy})\text{Cl}_3$ . Para ello se disuelven 66 mg (0.28 mmol) de 2,2':6',2''-Terpiridina (tpy) y 104 mg (0.28 mmol) de  $\text{IrCl}_3$  en 5 mL de etilenglicol desgasificado. La disolución resultante se calienta a 160 °C en atmósfera inerte y ausencia de luz durante 15 min dando lugar a la formación de un precipitado rojo. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se filtra a vacío, lavando con etanol, agua y dietil éter.

Posteriormente, se hacen reaccionar 40 mg (0.075 mmol) de Ir(tpy)Cl<sub>3</sub> con 17.5 mg (0.075 mmol) de tpy en etilenglicol a 160 °C, bajo argón y protegido de la luz. Después de 15 min, se evapora el disolvente y se precipita con una disolución acuosa de KPF<sub>6</sub>. El producto resultante se purifica mediante cromatografía de alúmina (acetona/agua de 100/0 a 95/5) obteniendo [Ir(tpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> como un polvo amarillo. Análisis encontrado C, 33.70; H, 2.38; N, 7.59 %. Calculado para IrC<sub>30</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>P<sub>3</sub>F<sub>18</sub> C, 32.91; H, 2.03; N, 7.68%.

### **[Ir(tpy)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Este complejo se obtiene a partir del [Ir(tpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>, llevando a cabo una cromatografía de intercambio iónico. Para ello se utiliza una resina aniónica de base fuerte MERCK-tipo III cargada con iones nitrato, utilizando como eluyente agua. Una vez el intercambio iónico ha finalizado, se evapora la disolución acuosa y el complejo se precipita con acetona. Análisis encontrado C, 42.35; H, 2.81; N, 15.21 %. Calculado para IrC<sub>30</sub>H<sub>22</sub>N<sub>9</sub>O<sub>9</sub> C, 42.60; H, 2.62; N, 14.91%.

#### **1.2.1.2- Síntesis de [Ir(tpy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>NPs: 1, 2 Y 3.**

Se han preparado tres tipos de nanopartículas utilizando diferentes vías de síntesis en función de la solubilidad del complejo, la cual depende, básicamente, de la naturaleza del contraión. Cuando se trata del hexafluorofosfato, el complejo es soluble en disolventes orgánicos comunes tales como DMF, mientras que cuando el contraión es nitrato, el complejo es soluble en agua.

La síntesis de **1** se ha llevado a cabo utilizando el método de Stöber (descrito en el capítulo de introducción). Para ello se preparan dos

disoluciones, una contiene 0.5 mL de  $[\text{Ir}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_3$  en DMF (15 mM), 20 mL de etanol absoluto y 1.5 mL de hidróxido de amonio y, la otra, 5 mL de etanol absoluto y 2 mL de TEOS. Posteriormente, se mezclan y se mantiene 24 h a temperatura ambiente en ausencia de luz. Transcurrido este tiempo, las nanopartículas se aíslan mediante centrifugación y se lavan varias veces con agua, etanol y acetona. Finalmente, se secan en la estufa a 70 °C.

La obtención de **2** se llevó cabo mediante el método de micelas inversas (descrito en el capítulo de introducción). Se prepara una microemulsión que contiene 1.8 mL de Triton X-100, 1.8 mL de hexanol y 7.5 mL de ciclohexano. A continuación se añaden 1 mL de una disolución acuosa 15 mM de  $[\text{Ir}(\text{tpy})_2](\text{NO}_3)_3$  y 200  $\mu\text{L}$  de TEOS. Tras 10 min de agitación intensa se agregan 60  $\mu\text{L}$  de hidróxido de amonio y se agita durante 24 h protegida de la luz. Pasado este tiempo, se añade acetona para romper la microemulsión y las nanopartículas se aíslan mediante centrifugación, lavando varias veces con agua, etanol y acetona. Finalmente, se secan en la estufa a 70 °C.

La síntesis de **3** se llevó a cabo siguiendo el método de micelas directas (descrito en el capítulo de introducción). Así, se prepara una microemulsión que contiene 0.44 g de NaAOT (surfactante), 800  $\mu\text{L}$  de n-butanol (co-surfactante) y 20 mL de agua bidestilada. A continuación se añaden 30  $\mu\text{L}$  de una disolución 15 mM de  $[\text{Ir}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_3$  en DMF y 200  $\mu\text{L}$  de trietoxivinilsilano (TEVS) y se mantiene una hora bajo agitación intensa antes de añadir 10  $\mu\text{L}$  de hidróxido de amonio. La mezcla se deja reaccionar 20 h a temperatura ambiente. Posteriormente, con el objetivo de eliminar los restos de surfactante y co-surfactante, se lleva cabo una diálisis en agua utilizando una membrana de celulosa con un tamaño de poro de 12-14 kDa. Tras 72 h dializando, la disolución se filtra a través de un filtro de membrana de 0.22

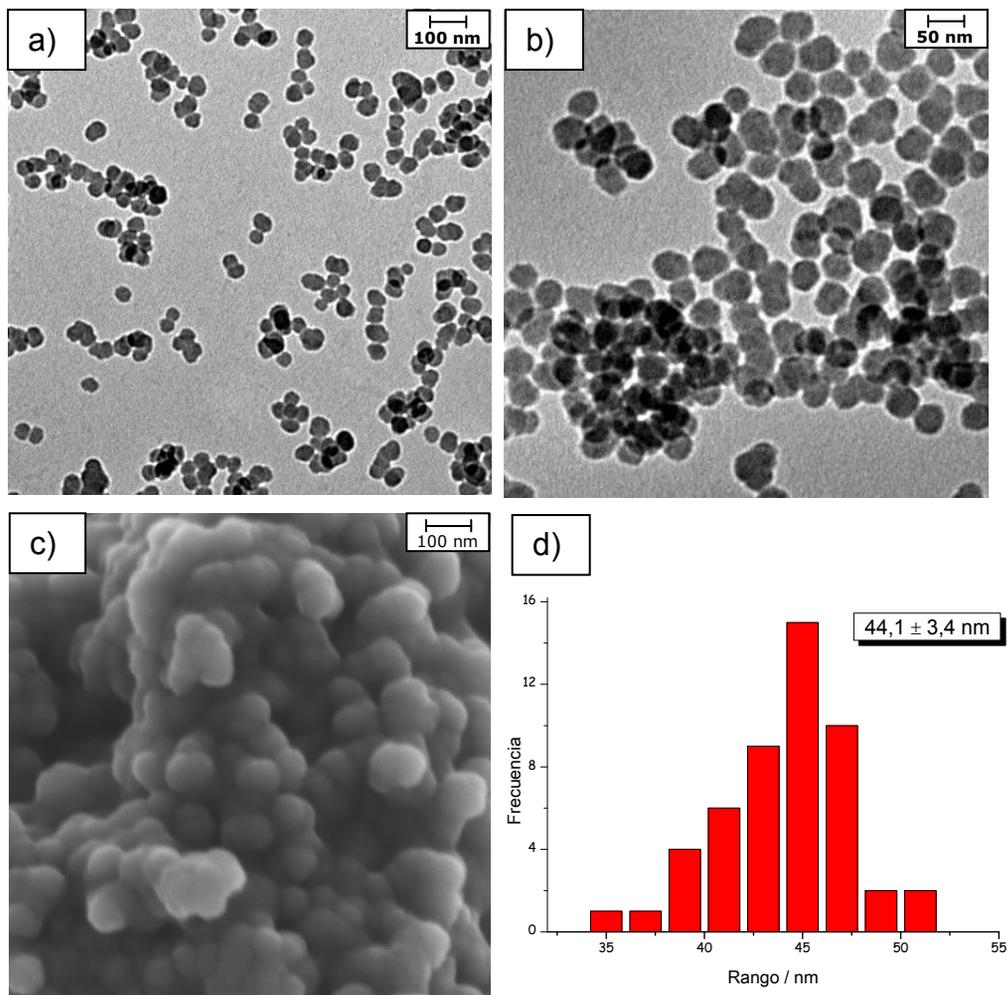
μm. Una fracción de las nanopartículas se mantiene en disolución y la otra se liofiliza.

### **1.2.2.- CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE 1, 2 Y 3.**

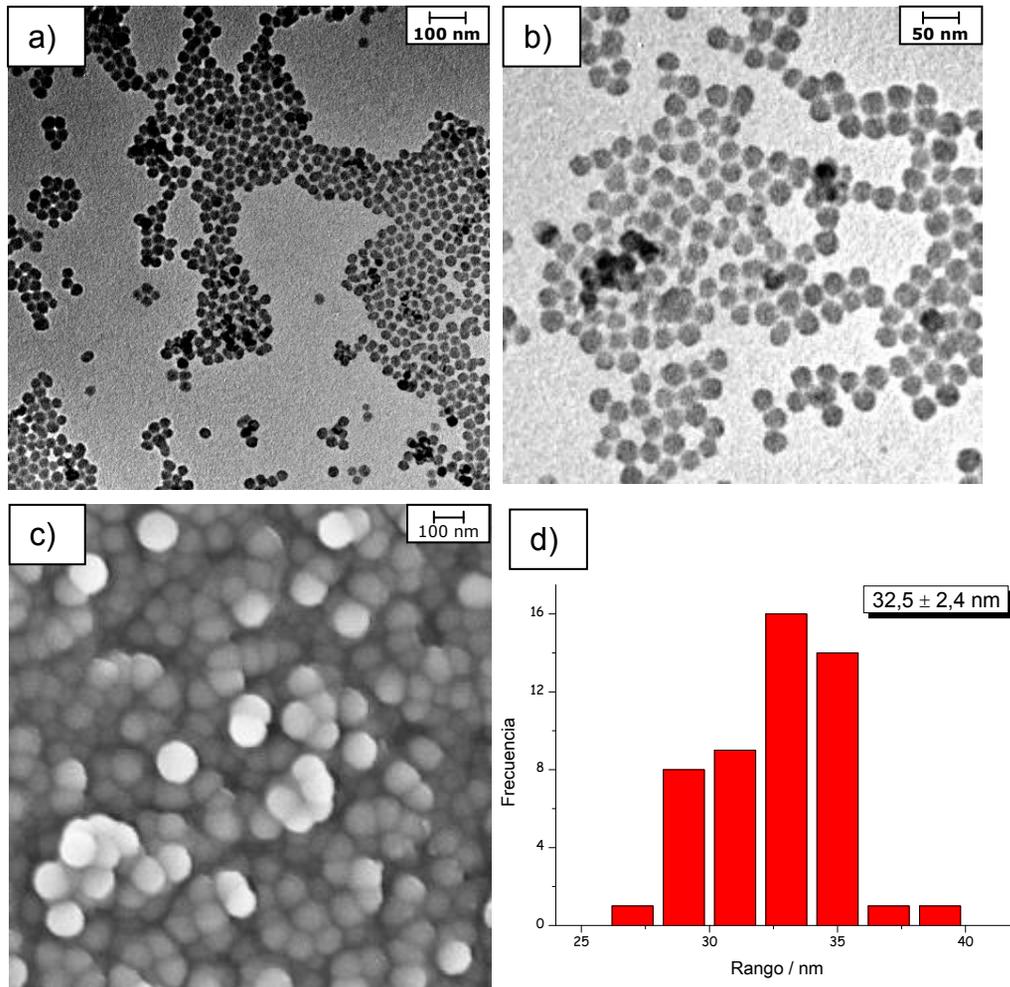
#### **1.2.2.1.- Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM) y Barrido (HR-SEM).**

Para conocer la morfología y el tamaño de las nanopartículas se han llevado a cabo medidas de microscopía electrónica de alta resolución en sus modalidades de transmisión y barrido.

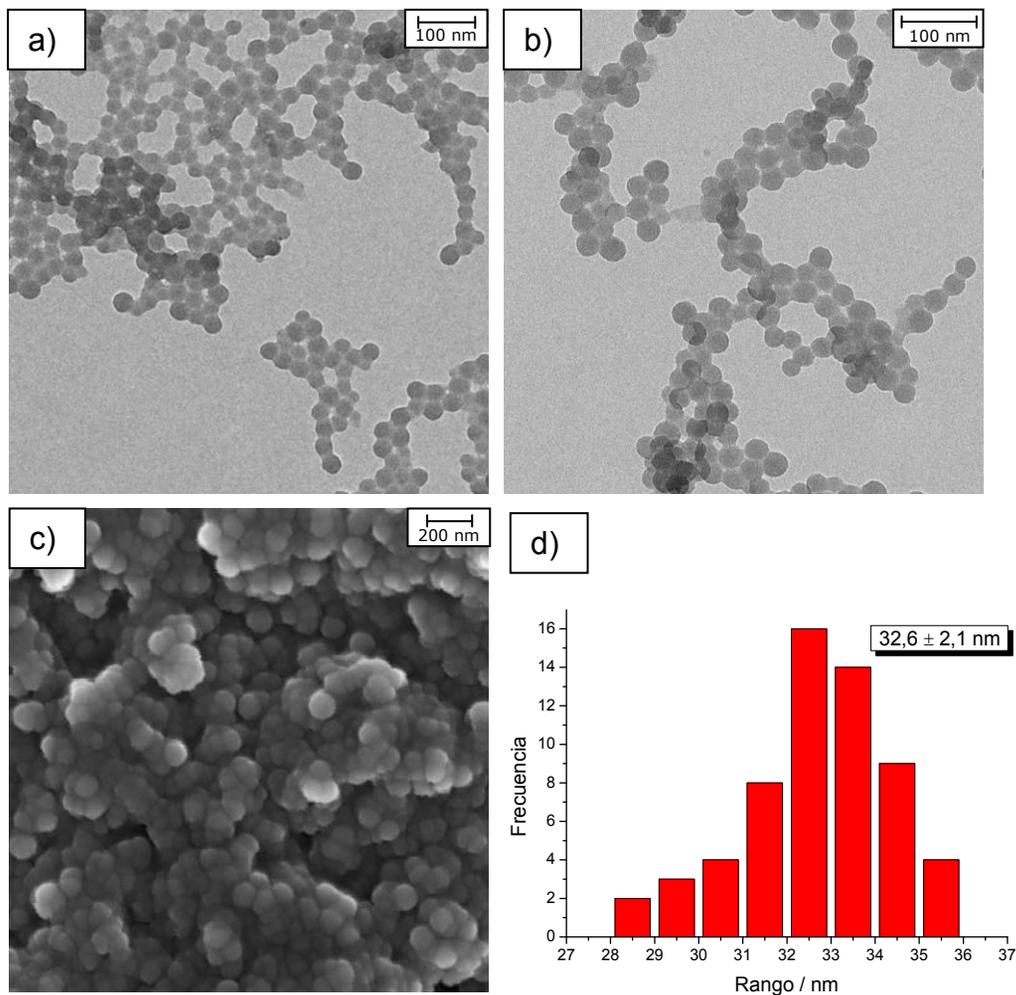
Las figuras 1.3-1.5, que aparecen a continuación, muestran imágenes representativas obtenidas por estas técnicas para los materiales **1-3**, respectivamente. Asimismo, se representa un histograma de distribución de tamaño, indicándose el tamaño promedio calculado tras el tratamiento estadístico.



**Figura 1.3.-** Material 1: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.



**Figura 1.4.-** Material 2: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.



**Figura 1.5.-** Material **3**: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.

Estas imágenes revelan que los materiales **1-3** están constituidos por nanopartículas esféricas, no aglomeradas y homogéneas, con una estrecha distribución de tamaños. Los materiales preparados por micelas inversas (**2**) y directas (**3**) tienen un tamaño promedio de 32.5 nm y 32.6 nm,

respectivamente, mientras que el material **1**, sintetizado por el método de Stöber, presenta un diámetro significativamente superior, en torno a 44 nm.

### 1.2.2.2.- Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado por Inducción (ICP-MS).

Para determinar la concentración de Ir(III) existente dentro de las nanopartículas se han llevado a cabo medidas de ICP-MS (en inglés, “*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*”). Este tipo de espectrometría de masas es muy útil para la determinación de metales con concentraciones muy bajas, ya que el límite de detección es de partes por trillón. Los resultados de estos análisis muestran una relación en peso Ir:Si para los materiales **1**, **2** y **3** de 8.8, 11 y 0.3 %, respectivamente. Como se puede observar la concentración de Ir(III) en **3** es muy baja, lo cual se puede justificar por la pequeña cantidad de complejo que se utiliza para sintetizar las nanopartículas (30 µL de una disolución 30 mM).

**Tabla 1.1.-** Concentración de Ir y Si obtenidas mediante ICP-MS.

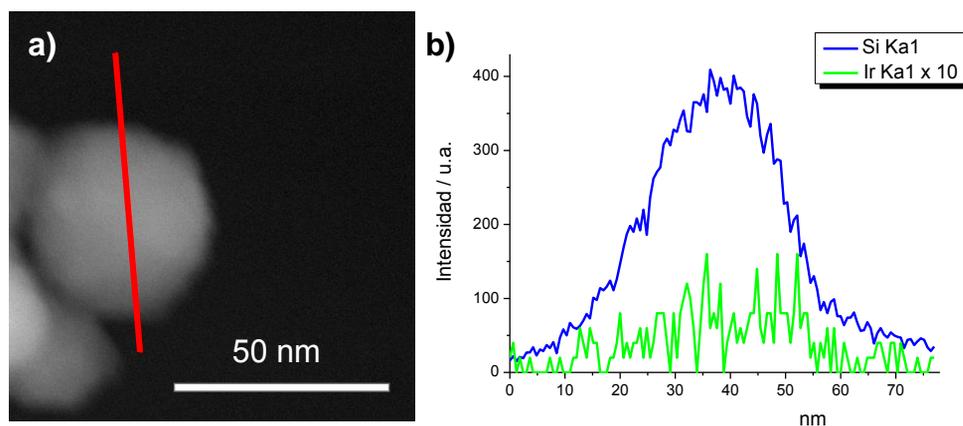
	<b>Analito</b>	<b>Concentración (g/kg)</b>	$\sigma^a$	<b>% en peso Ir:Si</b>
<b>1</b>	Ir	27.99	0.62	8.8
	Si	317.1	2.03	
<b>2</b>	Ir	36.21	0.66	11
	Si	330.10	2.12	
<b>3</b>	Ir	0.87	0.00	0.3
	Si	293.3	6.05	

<sup>a</sup> $\sigma$  representa la desviación estándar.

### 1.2.2.3.- Campo Oscuro Anular de Gran Ángulo (HAADF) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X.

Con el fin de confirmar que el complejo se encuentra embebido dentro de la nanopartícula, y obtener información adicional acerca de su composición, se han llevado a cabo medidas de EDX-STEM (*Energy Dispersive X-Ray Scanning Transmission Electron Microscopy*) sobre los materiales **1** y **2**.

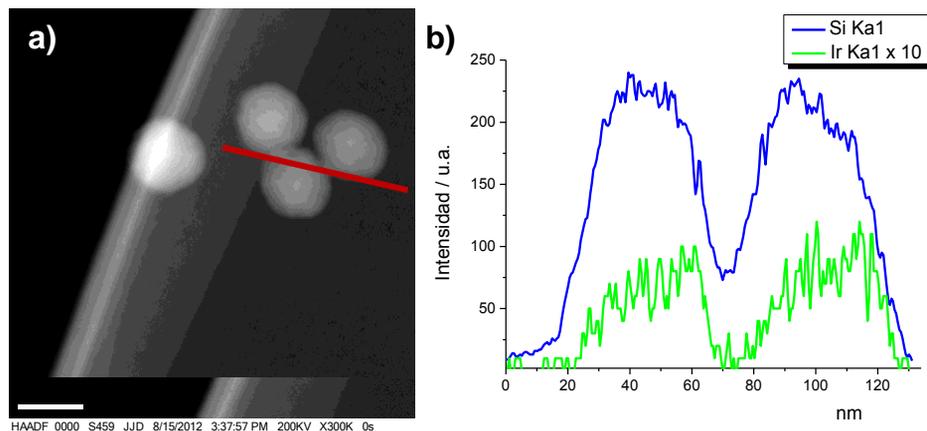
La figura 1.6 muestra una imagen de HAADF-STEM (*High Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscopy*) para una nanopartícula del material **1**, sobre la cual se ha llevado a cabo el análisis químico lineal.



**Figura 1.6.-** (a) Imagen HAADF-STEM para el compuesto **1**. (b) Perfil de Intensidades.

Estos resultados demuestran de forma inequívoca que el complejo de Ir(III) se encuentra embebido en la matriz de sílice. Además, en consonancia con los datos obtenidos mediante ICP-MS, el porcentaje en peso Ir:Si resultante es del 9 %, aproximadamente.

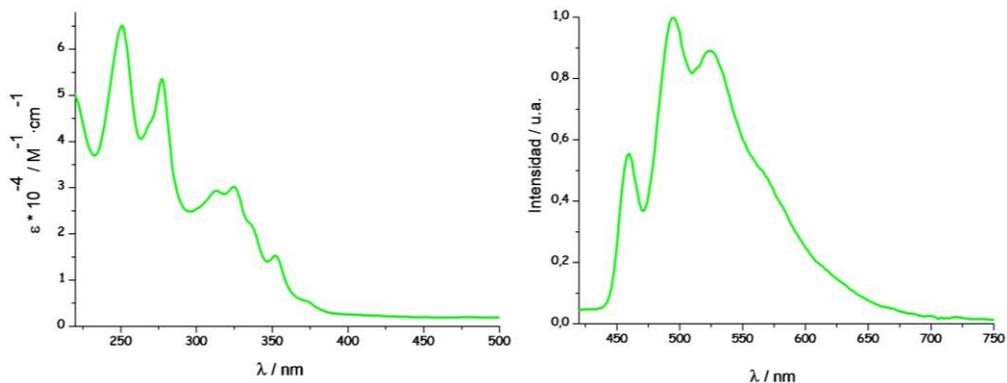
De forma análoga, se ha llevado a cabo el análisis lineal sobre dos nanopartículas distintas del material **2**. Los resultados confirman, igualmente, que el complejo de Ir(III) se encuentra dentro de las nanopartículas de sílice, con un porcentaje en peso del 11 %.



**Figura 1.7.-** (a) Imagen HAADF-STEM para el compuesto **2**. (b) Perfil de Intensidades.

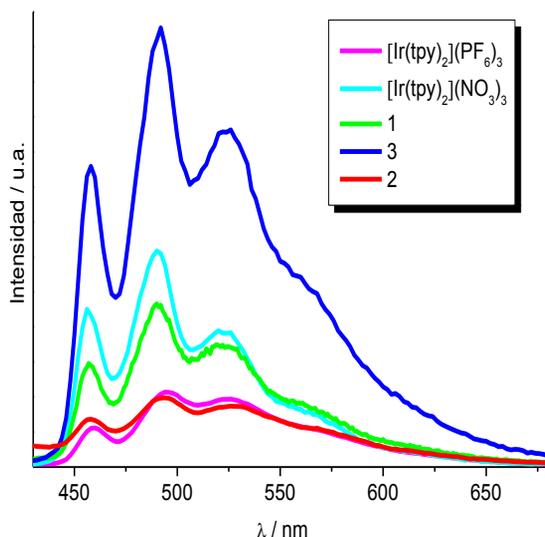
### 1.2.3.- PROPIEDADES LUMINISCENTES DE 1, 2 Y 3.

Como ya se ha comentado, el complejo [Ir(tpy)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> se caracteriza por presentar una intensa fosforescencia a temperatura ambiente. Dicha emisión procede, fundamentalmente, del estado excitado <sup>3</sup>LC, como se manifiesta en su espectro de emisión, debido a la presencia de varias bandas superpuestas.



**Figura 1.8.-** Espectros de absorción y emisión del complejo  $[\text{Ir}(\text{tpy})_2]^{3+}$  medidos en acetonitrilo.

Asimismo, se han medido los espectros de emisión de los materiales **1**, **2** y **3**, y se han comparado con el del complejo  $[\text{Ir}(\text{tpy})_2]^{3+}$  con los dos contraiones utilizados, hexafluorofosfato y nitrato (figura 1.9). Como se puede observar, el perfil del espectro de emisión es idéntico en todos los casos ya que, como hemos comentado, la emisión se produce, principalmente, desde el estado excitado  $^3\text{LC}$ , el cual no es sensible al entorno que rodea al complejo.<sup>8</sup> En cambio, la intensidad de emisión varía de forma muy significativa, siendo notablemente superior en los materiales **1** y **2** que en el material **3** y en los correspondientes complejos libres. Estas variaciones en la intensidad reflejan importantes diferencias en los rendimientos cuánticos basados en la emisión del Ir(III).



**Figura 1.9.-** Espectros de luminiscencia medidos a temperatura ambiente de disoluciones de agua, excepto  $[\text{Ir}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_3$ , cuya medida se hace en acetonitrilo. Las diferencias en las intensidades de emisión reflejan las diferencias en los rendimientos cuánticos, ya que las disoluciones fueron irradiadas a  $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ , presentando la absorbancia, a esta longitud de onda, un valor idéntico en todos los casos.

Dado que los dos parámetros más importantes que caracterizan la emisión son el tiempo de vida media y el rendimiento cuántico, se han determinado ambos factores. El cálculo del rendimiento se ha realizado considerando  $\Phi = 0.025$  para el  $[\text{Ir}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_3$ , en base a la referencia [8] (el procedimiento de cálculo queda detallado en el anexo II).

**Tabla 1.2.-** Parámetros fotofísicos de los complejos y de los materiales **1-3**.

	$\Phi^a$	$\tau^b$ / ns	$10^{-4} \cdot K_r$ (s <sup>-1</sup> )	$10^{-5} \cdot K_{nr}$ (s <sup>-1</sup> )
<b>[Ir(tpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub></b>	0.025	731	3.42	13.34
<b>[Ir(tpy)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	0.065	1194	5.44	7.83
<b>1 (PF<sub>6</sub>)</b>	0.034	1217	2.79	7.94
<b>2 (NO<sub>3</sub>)</b>	0.121	2026	5.97	4.34
<b>3 (PF<sub>6</sub>)</b>	0.023	788	2.92	12.40

<sup>a</sup> Rendimiento cuántico en tanto por uno.

<sup>b</sup> Tiempo de vida media.

Si comparamos los rendimientos cuánticos obtenidos para los materiales **1** y **2** con los que presentan los complejos libres, observamos un incremento significativo de la eficiencia cuántica en un factor 1.5 y 1.8, respectivamente. Igualmente, los tiempos de vida del estado excitado aumentan significativamente, duplicando los valores observados en el complejo libre. El incremento de estos dos parámetros puede justificarse al considerar la limitada movilidad que presenta el complejo en la matriz de sílice, lo que conduce a una restricción de la relajación vibracional y una reducción de la desactivación por procesos no radiativos.

Las constantes de desactivación radiativa ( $K_r$ ) y no radiativa ( $K_{nr}$ ) pueden ser expresadas como una función del tiempo de vida del estado excitado,  $\tau$ , y el rendimiento cuántico,  $\Phi$ , a través de las ecuaciones:

$$K_r = \Phi/\tau \quad (\text{Ec. 1.1})$$

$$K_{nr} = (1 - \Phi)/\tau \quad (\text{Ec. 1.2})$$

Para determinar cómo se afectan las propiedades fotofísicas del complejo tras su encapsulación en la matriz de sílice se han calculado las constantes de desactivación radiativa ( $K_r$ ) y no radiativa ( $K_{nr}$ ) relativas, que resultan de dividir las constantes del complejo embebido en la sílice entre las que presenta el complejo libre (tabla 1.3).

$$K_{r,rel} = K_{r,s}/K_{r,f} \quad (\text{Ec. 1.3})$$

$$K_{nr,rel} = K_{nr,s}/K_{nr,f} \quad (\text{Ec. 1.4})$$

donde  $s$  representa al complejo embebido en la sílice y  $f$  al complejo libre.

**Tabla 1.3.-** Constantes radiativas y no radiativas relativas.

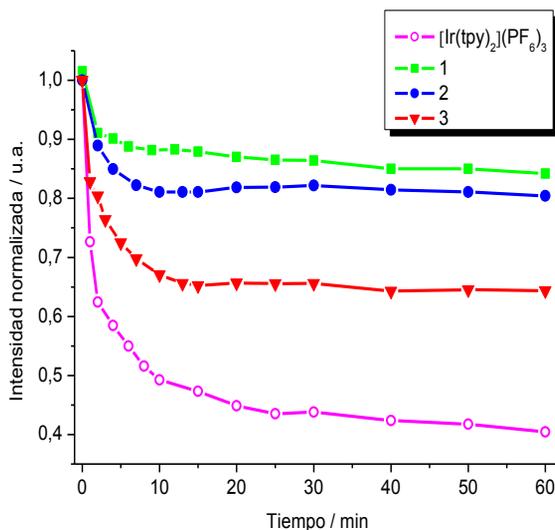
	$K_{r,rel}$	$K_{nr,rel}$
<b>1</b>	0.9	0.59
<b>2</b>	1.1	0.55

Si bien la constante radiativa del complejo no varía significativamente tras la encapsulación, la constante no radiativa disminuye considerablemente para ambos nanomateriales, confirmando que la desactivación por procesos no radiativos se ve desfavorecida.

Contrariamente a lo observado para los materiales **1** y **2**, en el caso del material **3** dichas propiedades no varían significativamente respecto a las del complejo libre; el rendimiento cuántico y el tiempo de vida excitado son prácticamente idénticos. Esto se debe a que la estructura de estas nanopartículas de sílice, obtenidas mediante el método de micelas directas, presenta cierto grado de mesoporosidad,<sup>9</sup> por lo que el complejo encapsulado

goza de una mayor libertad de movimiento y, como consecuencia de ello, se favorece la relajación del estado excitado a través de procesos no radiativos.

Otra ventaja que ofrece la matriz de sílice es que protege al complejo de desactivadores externos ("quenchers") tales como el oxígeno ambiental. Para ilustrar la mejora de la intensidad de emisión producida en los materiales **1-3**, en comparación con el complejo libre, se ha medido la emisión en función del tiempo en presencia de oxígeno (figura 1.10). Para ello, se preparan disoluciones en acetonitrilo, tanto de las nanopartículas como del complejo libre  $[\text{Ir}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_3$ , y se burbujan con una corriente de nitrógeno durante 30 minutos. En este punto, la intensidad de la emisión debe ser máxima ya que se ha eliminado la mayor parte del oxígeno disuelto. A partir de este momento, las disoluciones se ponen en contacto con el aire y se mide la intensidad en función del tiempo.



**Figura 1.10.-** Variación de la intensidad de la emisión en función del tiempo a temperatura ambiente para disoluciones del complejo  $[\text{Ir}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_3$  y de los materiales **1-3** en acetonitrilo.

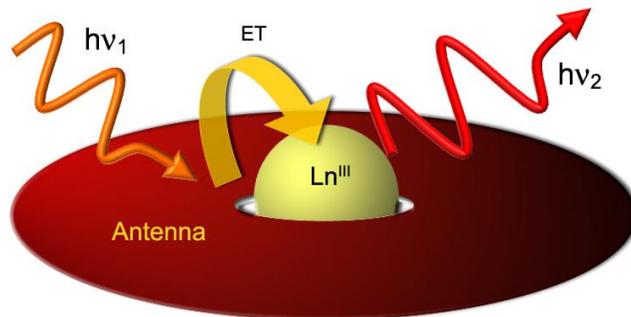
Como se puede observar, la intensidad de la emisión del complejo libre disminuye hasta un 48 % durante los primeros 10 minutos. Pasado este tiempo, la variación es menos acusada, alcanzando un valor de equilibrio del 40 % después de una hora de exposición al aire. En cambio, para los materiales **1** y **2**, la intensidad de emisión sólo disminuye hasta un 89 y 81 %, respectivamente, durante los 10 primeros minutos y, a partir de este momento, permanece prácticamente constante. En el caso del material **3**, la intensidad de la emisión disminuye hasta un 64 %. Si bien esta disminución es superior a la observada en **1** y **2**, sigue siendo inferior que la que presenta el complejo libre.

Estos datos confirman cómo la sílice restringe el contacto con el oxígeno ambiental. La mayor disminución de la fosforescencia en **3** se debe al ya comentado carácter mesoporoso de la sílice en este tipo de nanopartículas, que facilita la difusión del oxígeno entre los poros.

### **1.3.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE FOSFORESCENTES DOPADAS CON EL COMPLEJO METÁLICO $[\text{Ir}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_3$ Y FUNCIONALIZADAS SUPERFICIALMENTE CON $[\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{CPTES-bipy})]$ .**

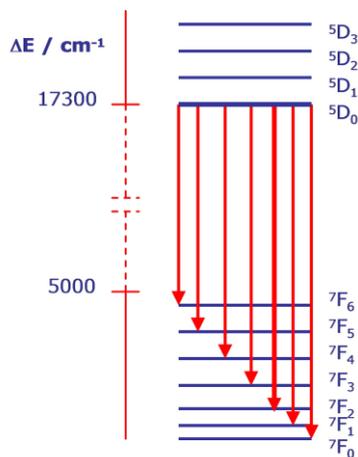
Como ya hemos comentado anteriormente, la sílice se puede funcionalizar superficialmente a través de grupos alcoxisilano. Así, si pudiéramos incorporar en las NPs de Ir(III) otro complejo luminiscente, cuya absorbancia sea similar a la de éste, irradiando a una única longitud de onda podríamos obtener nanopartículas que emitan luz multicolor. Dado que el complejo  $[\text{Ir}(\text{tpy})_2]^{3+}$  emite en las regiones azul-verde del espectro, cabría pensar en introducir un complejo cuya emisión tenga lugar en el rojo.

Entre los posibles candidatos cabe destacar los complejos de Eu(III), ya que se caracterizan por un elevado rendimiento cuántico y una gran pureza de color de la luz emitida. Desafortunadamente, la excitación directa del lantánido conduce a una intensidad de emisión muy débil, dado que las transiciones  $f-f$  están prohibidas por las reglas de selección y, por tanto, presentan coeficientes de extinción molar muy bajos ( $\epsilon < 10 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ). Así, para que la emisión sea eficiente, es necesario que el lantánido se encuentre coordinado a un cromóforo el cual puede permitir la excitación indirecta del lantánido por un proceso de transferencia de energía. Este mecanismo se conoce "*efecto antena*".



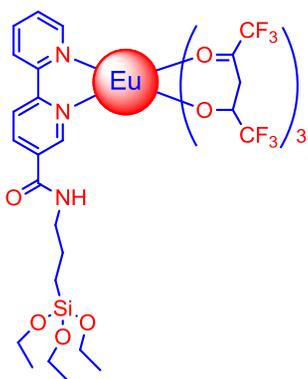
**Figura 1.11.-** Representación esquemática del efecto antena.

Para que el proceso de transferencia de energía sea eficiente es necesario que el estado excitado del ligando, que ejerce el efecto antena, tenga una energía superior a la del lantánido. Para el caso del Eu(III), el estado excitado de emisión  $^5D_0$  presenta una energía de  $17300\text{ cm}^{-1}$ , por lo que requiere el uso de cromóforos cuyo estado excitado se encuentre a una energía superior a  $19000\text{ cm}^{-1}$ . De esta forma es posible poblar el nivel  $^5D_0$  y evitar que se produzcan procesos inversos de transferencia de energía  $\text{Eu(III)} \rightarrow \text{ligando}$  inducidos térmicamente.



**Figura 1.12.-** Niveles de energía y transiciones características de Eu(III).

Un ligando idóneo para este objetivo es el hexafluoroacetilacetionato (hfac), ya que provoca una eficiente emisión del Eu(III). Por ello, el complejo utilizado para decorar la superficie de las NPs de Ir(III) ha sido el  $[\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{CPTES-bipy})]$  (CPTES-bipy = 5-(Carboxamidapropil-trietoxisilano)-2,2'-bipiridina). La presencia del ligando CPTES-bipy permite el anclaje a la superficie de la sílice, a través del grupo alcóxisilano, de la unidad octacoordinada  $[\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{bipy})]$ , estable en disolventes no acuosos.



**Figura 1.13.-** Representación esquemática del complejo  $[\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{CPTES-bipy})]$ .

### 1.3.1.- SÍNTESIS.

#### 1.3.1.1.- Síntesis de ligandos.

##### **Yoduro de (((2-piridil)carbonil) metil) piridinio: a.**

Este ligando se sintetizó siguiendo el método descrito por Ballardini y col.<sup>10</sup> A una disolución que contiene 20.3 g de yodo (0.08 mmol) en 70 mL de piridina caliente se añaden 30 mL de 2-acetilpiridina, bajo atmósfera inerte. La mezcla de reacción se mantiene a 80 °C durante 4 horas. Después de

enfriar hasta temperatura ambiente, se filtra y se lava con piridina. El producto obtenido es añadido a una suspensión que contiene etanol y carbón activo, y calentado a reflujo durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo, se filtra en caliente. El producto deseado era obtenido como un sólido amarillo-verdoso. <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, DMSO): 9.02-9.04 (m, 2H), 8.87-8.89 (m, 1H), 8.71-8.77 (m, 1H), 8.27-8.31 (m, 2H), 8.12-8.17 (m, 1H), 8.06-8.09 (m, 1H), 7.82-7.86 (m, 1H), 6.52 (s, 2H).

### **5-Metil-2,2'-bipiridina: b.**

Se prepara una disolución que contiene 8.15 g de yoduro de (((2-piridil)carbonilo)metil) piridinio (0.025 mmol), 1.97 g de metacroleína (0.0275 mmol) y 4.34 g de acetato de amonio (0.0575 mmol) en 80 mL de formamida, y se calienta a 70 °C durante 6 horas. Después de filtrar y evaporar el disolvente, el sólido se suspende en agua (50 mL) y se extrae con dietil éter (3 x 30 mL). A continuación, se lava con salmuera, se seca con sulfato de magnesio anhidro y se elimina el disolvente, obteniendo el producto deseado como un aceite naranja. <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.63-8.65 (m, 1H), 8.48 (d, 1H, *J* = 1.8 Hz), 8.31-8.35 (m, 1H), 8.25 (d, 1H *J* = 8.1 Hz), 7.74-7.80 (m, 1H), 7.58-7.61 (m, 1H), 7.23-7.27 (m, 1H), 2.36 (s, 3H).

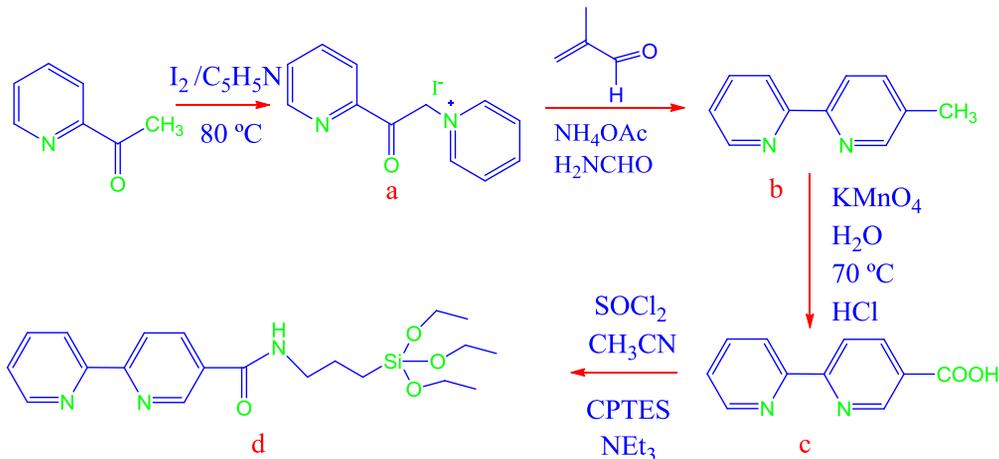
### **5-Carboxi-2,2'-bipiridina: c.**

Este ligando se sintetizó siguiendo el procedimiento descrito por Yoshikaea y col.<sup>11</sup> Una mezcla de 5-Metil-2,2'-bipiridina (3.6 g, 21.2 mmol) y KMnO<sub>4</sub> (14.8 g, 94 mmol) se disuelven en 150 mL de agua y se calienta a 70 °C durante 5 horas. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, la disolución se filtra para eliminar el dióxido de manganeso, y el filtrado se acidifica hasta pH próximo a 1 mediante la adición de ácido clorhídrico. A continuación, se reduce volumen hasta 50 mL aproximadamente y se deja

toda la noche a 4 °C, obteniendo un precipitado blanco. Finalmente, se filtra, se lava con etanol y se seca a vacío. <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, DMSO): 9.1 (s, 1H), 8.79 (d, 1H), 8.59 (d, 2H), 8.45 (d, 1H), 8.2 (t, 1H), 7.62 (m, 1H).

#### **5-(Carboxamidopropil-trietoxisilano)- 2,2'-bipiridina (CPTES-bipy): d.**

0.4 g (2 mmol) de 5-Carboxi-2,2'-bipiridina se calientan a reflujo en 9 mL de cloruro de tionilo durante 3 horas. Tras evaporar el exceso de cloruro de tionilo se obtiene el correspondiente cloruro de ácido. A continuación, dicho cloruro se disuelve en 15 mL de acetonitrilo seco y se añade a una mezcla que contiene 3-aminopropil trietoxisilano (0.46 mL, 2.625 mmol) y trietilamina (0.72 mL, 5.2 mmol) en 10 mL de acetonitrilo seco. La mezcla se mantiene a reflujo durante 24 horas. Después de filtrar y evaporar el disolvente, el sólido se suspende en agua (50 mL) y se extrae con diclorometano (3 x 30 mL). Finalmente, se lava con salmuera, se seca con sulfato de magnesio y se elimina el disolvente, obteniendo un sólido marrón. Análisis encontrado C, 59.25; H, 7.08; N, 10.85 %. Calculado para SiC<sub>20</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> C, 59.52; H, 7.24; N, 10.41 %. <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 9.08 (s, 1H), 8.71 (d, 1H), 8.49 (m, 2H), 8.23 (d, 1H), 7.86 (dd, 1H), 7.37 (dd, 1H), 6.88 (s, 1H, O=C-NH-CH<sub>2</sub>), 3.84 (t, 6H, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Si), 3.52 (m, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si), 1.80 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si), 1.23 (t, 9H, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Si), 0.74 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz, -CH<sub>2</sub>-Si).



**Figura 1.14.-** Representación esquemática de la síntesis del ligando.

### 1.3.1.2.- Síntesis de complejos.

#### [Eu(hfac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

La síntesis de este complejo se lleva a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Richardson y col.<sup>12</sup> Se preparan dos disoluciones; la primera contiene 2.27 g (6.21 mmol) de EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O en 10 mL de agua y la segunda, 3.87 g (18.62 mmol) de hexafluoroacetilacetona (h<sub>2</sub>fac) en 50 mL de dietil éter y 1.5 mL de hidróxido de amonio (28% en agua). Después de mezclar ambas disoluciones, se extrae la fase orgánica y, posteriormente, se lava con agua y se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Finalmente, se reduce volumen y se precipita con hexano.

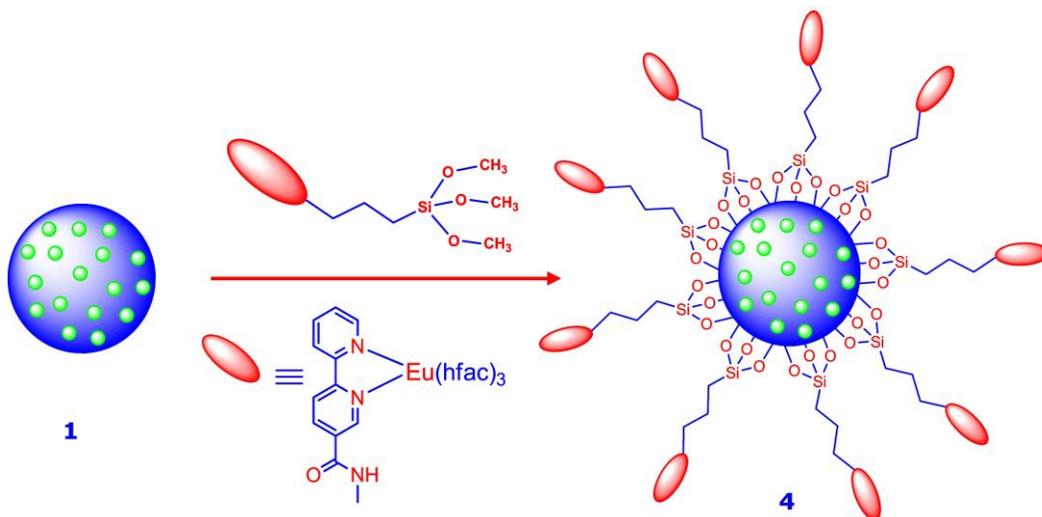
#### [Eu(hfac)<sub>3</sub>(CPTES-bipy)]

Se disuelven 500 mg (0.62 mmol) de [Eu(hfac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] y 250 mg de CPTES-bipy (0.62 mmol) en 25 mL de diclorometano y se calienta a reflujo durante 2 horas. Pasado este tiempo se evapora el disolvente y se precipita

con dietil éter. El producto se aísla mediante filtración y se lava con dietil éter. Análisis encontrado C, 35.90; H, 2.26; N, 3.94 %. Calculado para  $\text{EuC}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{F}_{18}$  C, 36.6; H, 2.81; N, 3.66%.

### 1.3.1.3.- Síntesis de $[\text{Ir}(\text{tpy})_2]@\text{SiO}_2\text{NPs}/[\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{CPTES-bipy})]$ : 4

La funcionalización superficial se lleva a cabo suspendiendo 0.1 g de **1** y 0.05 g (0.045 mmol) de  $[\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{CPTES-bipy})]$  en 40 mL de acetonitrilo seco. La mezcla se mantiene a reflujo durante 48 h en presencia de argón. Transcurrido este tiempo, las nanopartículas se aíslan mediante centrifugación y se lavan varias veces con acetonitrilo, etanol y acetona para eliminar las moléculas que no han quedado ancladas a la superficie. Finalmente, se seca en la estufa a 70 °C.

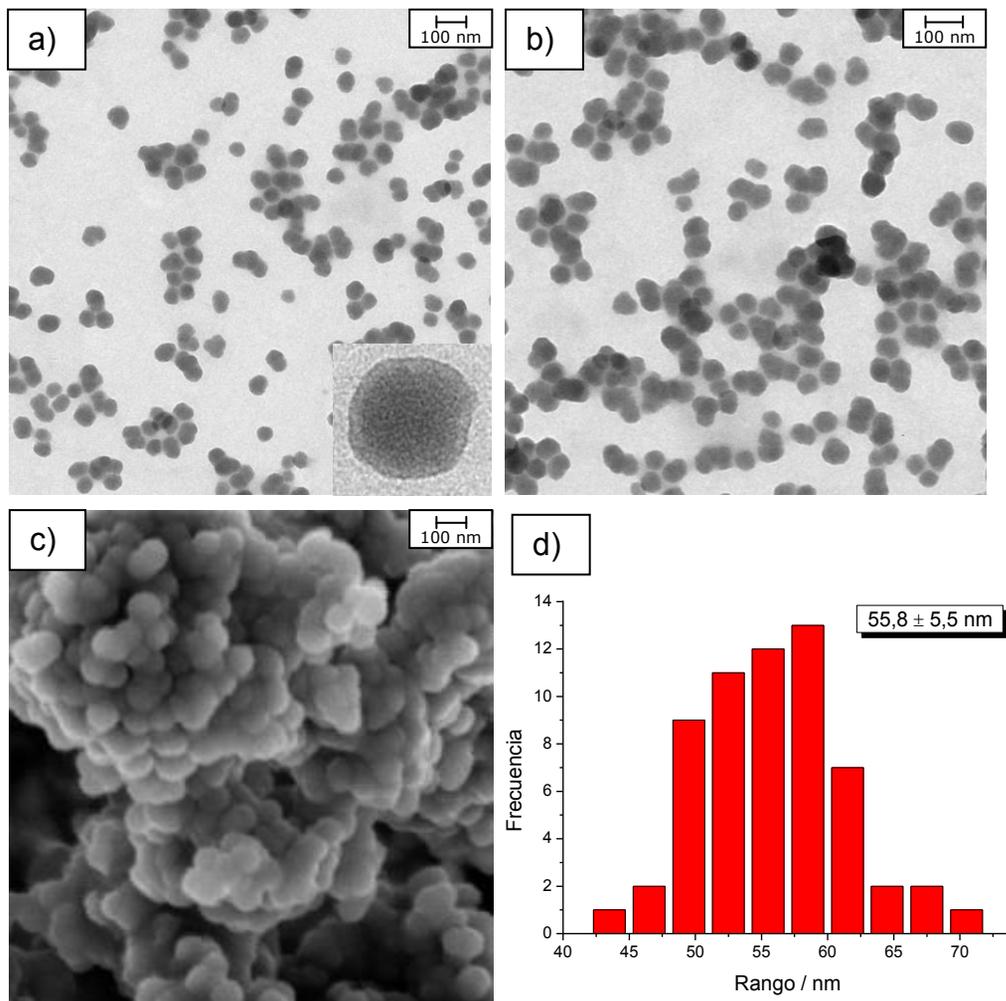


**Figura 1.15.-** Esquema de síntesis de **4**.

### **1.3.2.- CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE 4.**

#### **1.3.2.1.- Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM) y Barrido (HR-SEM).**

Este nuevo material ha sido igualmente caracterizado mediante HR-TEM y HR-SEM. Las imágenes obtenidas confirman la estructura "core-shell" que presentan las nanopartículas tras su funcionalización. Asimismo, se ha llevado a cabo un estudio estadístico y se ha determinado un tamaño medio de partícula de 55.8 nm, siendo el espesor de la capa externa de 11 nm, aproximadamente.

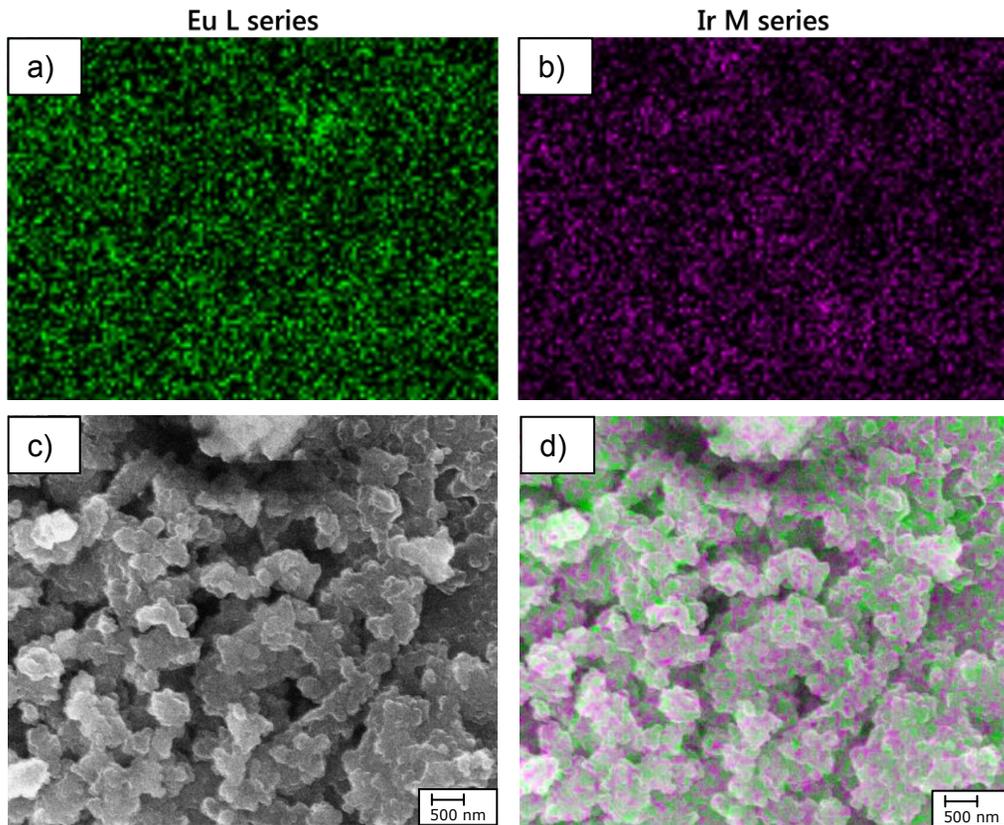


**Figura 1.16.-** Material **4**: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.

### 1.3.2.2.- Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).

Para confirmar que el complejo de Eu(III) se ha anclado exitosamente a la matriz de sílice se han llevado a cabo medidas de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X. Los mapas composicionales obtenidos para

cada elemento ponen de manifiesto una distribución homogénea tanto del Ir como del Eu.

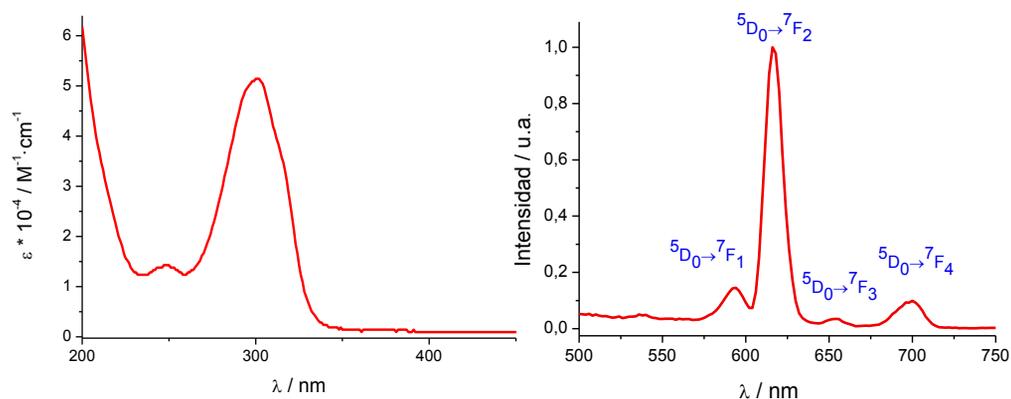


**Figura 1.17.-** (a) y (b) Mapa composicional de Eu e Ir, respectivamente. (c) Región sobre la que se ha llevado a cabo el análisis de EDX. (d) Distribución de Eu (verde) e Ir (morado). Si bien esta imagen obtenida mediante HR-SEM (c) presenta menor nitidez que la mostrada anteriormente es debido al alto voltaje que es necesario aplicar para poder realizar el análisis composicional.

### 1.3.3.- PROPIEDADES LUMINISCENTES DE 4.

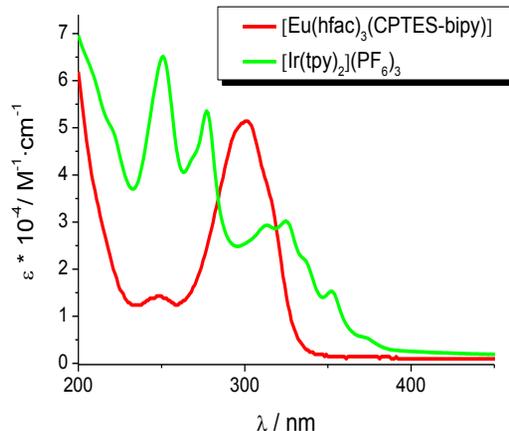
El espectro de absorción del complejo  $[\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{CPTES-bipy})]$  muestra una intensa banda centrada en 304 nm, correspondiente a las transiciones  $\pi-\pi^*$  de los ligandos hfac. Las transiciones  $\pi-\pi^*$  del ligando bipy tienen lugar a energías mayores, por debajo de 200 nm.

Irradiando el complejo a 304 nm, el ligando absorbe la energía y se la transfiere, de forma eficaz, al Eu(III) el cual muestra su espectro de emisión característico, con transiciones  ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_n$ , cuya banda de emisión predominante, centrada en 616 nm, corresponde a la transición  ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ .



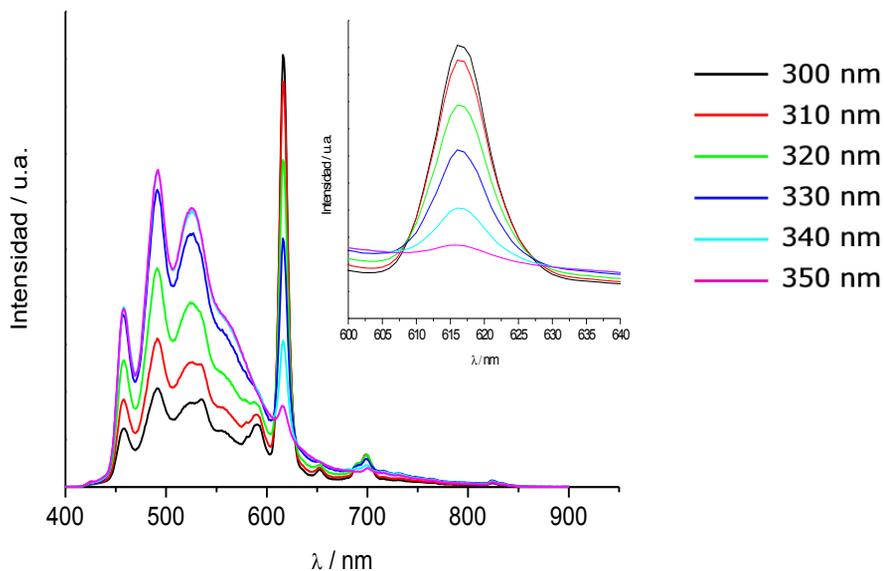
**Figura 1.18.-** Espectros de absorción y emisión del complejo  $[\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{CPTES-bipy})]$  medidos en acetonitrilo.

Si comparamos el espectro de absorción (figura 1.19) del complejo  $[\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{CPTES-bipy})]$  con el que presenta el complejo  $[\text{Ir}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_3$  observamos que existe un solapamiento entre ambos. Por tanto, cabe esperar que, irradiando a una misma longitud de onda el material **4**, ambos compuestos inorgánicos puedan ser excitados simultáneamente.



**Figura 1.19.-** Espectros de absorción de [Eu(hfac)<sub>3</sub>(CPTES-bipy)] y [Ir(tpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> medidos en acetonitrilo.

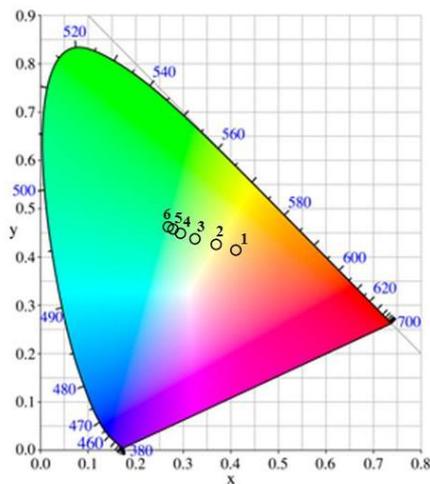
Así, se ha medido el espectro de emisión de **4**, utilizando diferentes longitudes de onda, y se ha comprobado que ambos complejos contribuyen a la emisión. No obstante, la intensidad de los dos máximos encontrados, a 491 nm para el Ir(III) y a 616 nm para el Eu(III), depende de la longitud de onda de excitación. Así, irradiando a 300 nm, donde la absorción del ligando hfac es más intensa, el espectro de emisión del Eu(III) es máximo, mientras que al ir aumentando la longitud de onda de excitación, la intensidad de dicha emisión disminuye progresivamente y aumenta la del Ir(III).



**Figura 1.20.-** Espectros de emisión de **4** medidos a diferentes longitudes de onda. La banda de emisión  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,1}$ , a 616 nm, está ampliada en el recuadro superior.

Para estudiar cómo varía el color de la emisión en función de la longitud de onda de excitación, se han determinado las coordenadas de cromaticidad,  $x$  e  $y$ , para cada longitud de onda y se han representado en el diagrama CIE (*Comission Internationale de l'Eclairage*).

$\lambda_{\text{excitación}}$	<b>x</b>	<b>y</b>
<b>1:</b> 300 nm	0.4091	0.4073
<b>2:</b> 310 nm	0.3680	0.4176
<b>3:</b> 320 nm	0.3247	0.4299
<b>4:</b> 330 nm	0.2942	0.4415
<b>5:</b> 340 nm	0.2785	0.4511
<b>6:</b> 350 nm	0.2691	0.4549



**Figura 1.21.**- Coordenadas de cromaticidad,  $x$  e  $y$ , en función de la longitud de onda de excitación. Representación en el diagrama CIE.

Como se puede observar, el color de la emisión puede ser sencillamente modificado en función de la longitud de onda de excitación.

Cabe destacar que, irradiando a 350 nm, donde la absorción del ligando hfac es insignificante, todavía se observa una débil emisión del Eu(III). Dicha emisión podría ser debida a una transferencia de energía Ir  $\rightarrow$  Eu. Para confirmar esta hipótesis se ha medido el tiempo de vida media del Ir(III), obteniendo, como resultado, una componente principal de 316 ns. Este tiempo de vida es considerablemente más corto que el que presenta el material **1** (1217 ns), por lo que parece confirmar la existencia de un proceso de transferencia de energía. La constante de dicho proceso podría ser calculada a partir de la ecuación 5, obteniendo un valor  $K_{\text{ENT}} = 2.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ .

$$K_{\text{ENT}} = 1/\tau_q - 1/\tau_u \quad (\text{Ec. 1.5})$$

donde  $\tau_q$  representa el tiempo de vida de la emisión del Ir(III) en presencia de iones Eu(III) (aceptores de energía) y  $\tau_u$  ese mismo tiempo de vida en ausencia de dichos aceptores.

#### **1.4.- CONCLUSIONES.**

Los resultados expuestos en el apartado 1.1 de este capítulo confirman que se han obtenido tres tipos de nanopartículas, utilizando diferentes métodos sintéticos, en las cuales el complejo  $[\text{Ir}(\text{tpy})_2]^{3+}$  ha sido encapsulado en una matriz de sílice. Los materiales **1** y **2**, obtenidos por el método de Stöber y micelas inversas, respectivamente, muestran una considerable mejora de las propiedades luminiscentes al aumentar tanto los rendimientos cuánticos como los tiempos de vida media. Dichos incrementos se deben a la presencia de la matriz de sílice ya que, por un lado, limita la movilidad del complejo desfavoreciendo la desactivación por procesos no radiativos y, por otro, lo protege de desactivadores externos como el oxígeno ambiental.

En el caso del material **3**, obtenido mediante micelas directas, no se ha observado una diferencia significativa de las propiedades luminiscentes respecto a las que presenta el complejo libre. Esto es debido al grado de mesoporosidad que presenta este tipo de nanopartículas, que permite, por una parte, una mayor libertad de movimiento, favoreciendo procesos no radiativos, y, por otra, la difusión del oxígeno ambiental, favoreciendo la desactivación.

Igualmente, los resultados mostrados en el apartado 1.2 confirman la exitosa funcionalización superficial de  $[\text{Ir}(\text{tpy})_2]@\text{SiO}_2\text{NPs}$ , obtenidas mediante el método de Stöber, con un complejo de Eu(III), consiguiendo nanopartículas

multicolor, en las cuales el color de la emisión puede ser sencillamente modificado en función de la longitud de onda de excitación. Además, la disminución del tiempo de vida del Ir(III) tras la funcionalización, señala la existencia de un proceso de transferencia de energía Ir→Eu.

## 1.5.- BIBLIOGRAFÍA.

---

<sup>1</sup> **(a)** D. M. Roundhill, *Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes*, Plenum Press, New York, NY, **1994**; **(b)** M. G. Colombo, A. Hauser, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3088; **(c)** M. S. Lowry, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 7970; **(d)** Y. You, S. Y. Park, *Dalton Trans.* **2009**, 1267.

<sup>2</sup> **(a)** K. K. W. Lo, C. K. Chung, N. Zhu, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 475; **(b)** K. K. W. Lo, W. K. Hui, C. K. Chung, K. H. K. Tsang, T. K. M. Lee, C. K. Li, J. S. Y. Lau, D. C. M. Ng, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 1724; **(c)** H. Chen, Q. Zhao, Y. Wu, F. Li, H. Yang, T. Yi, C. Huang, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 11075; **(d)** M. Yu, Q. Zhao, L. Shi, Z. Zhou, H. Yang, T. Yi, C. Huang, *Chem. Commun.*, **2008**, 2115.

<sup>3</sup> **(a)** E. Holder, B. M. W. Langeveld, U.S. Schubert, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 1109; **(b)** P. T. Chou, Y. Chi, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 380; **(c)** J. D. Slinker, J. Rivnay, J. S. Moskowitz, J. B. Parker, S. Bernhard, H. D. Abruña, G. G. Malliaras, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 2976; **(d)** L. He, L. Duan, J. Qiao, R. Wang, P. Wei, L. Wang, Y. Qiu, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, 18, 2123; **(e)** Y. C. Chiu, J. Y. Hung, Y. Chi, C. C. Chen, C. H. Chang, C. C. Wu, Y. M. Cheng, Y. C. Yu, G. H. Lee, P. T. Chou, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 2221; **(f)** L. He, J. Qiao, L. Duan, G. Dong, D. Zhang, L. Wang, Y. Qiu, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 2950.

<sup>4</sup> R. Gao, D. G. Ho, B. Hernández, M Selke, D. Murphy, P. L. Djurovich, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 14828.

- <sup>5</sup> Y. Jin, A. Li, S. G. Hazelton, S. Liang, C. L. John, P. D. Selid, D. T. Pierce, J. X. Zhao, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 2998.
- <sup>6</sup> S. Santra, P. Zhang, K. Wang, R. Tapeç, W. Tan, *Anal. Chem.*, **2001**, 73, 4988.
- <sup>7</sup> O. H. Kim, S. W. Ha, J. II Kim, J. K. Lee, *ACS Nano*, **2010**, 4, 3397.
- <sup>8</sup> J.-P. Collin, I. M. Dixon, J.-P. Sauvage, J. A. Gareth Williams, F. Barigelletti, L. Flamigni, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5009.
- <sup>9</sup> S. Bonacchi, D. Genovese, R. Juris, M. Montalti, L. Prodi, E. Rampazzo, N. Zaccheronni, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 4056.
- <sup>10</sup> R. Ballardini, V. Balzani, M. Clemente-León, A. Credi, M. T. Gandolfi, E. Ishow, J. Perkins, J. F. Stoddart, H.-R. Tseng, S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12786.
- <sup>11</sup> H. K. Liu, S. Kasahara, Y. Yoshikawa, *J. Coord. Chem.*, **2005**, 58, 1249.
- <sup>12</sup> M. F. Richardson, W. F. Wagner, D. E. Sands, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1968**, 30, 1275.



**CAPÍTULO 2:**

**NANOPARTÍCULAS BASADAS EN  
COMPUESTOS CON TRANSICIÓN DE ESPÍN**

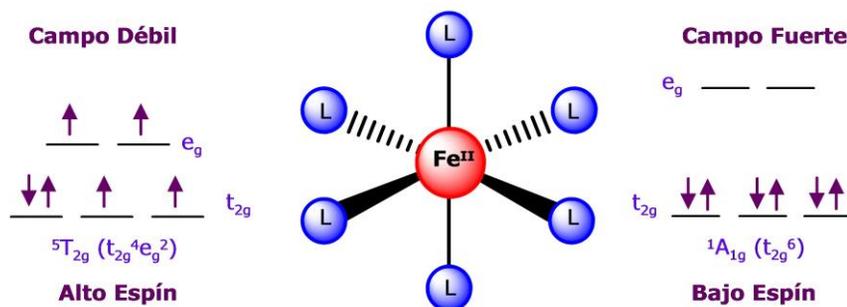


## 2.1.- INTRODUCCIÓN.

### 2.1.1.- COMPLEJOS METÁLICOS DE TRANSICIÓN DE ESPÍN.

Los complejos de los iones metálicos de la primera serie de los elementos de transición, con configuraciones electrónicas comprendidas en el rango  $[\text{Ar}]3d^4-3d^7$  y con una esfera de coordinación de simetría octaédrica pueden presentar, en su estado fundamental, dos estados electrónicos distintos, en función de la magnitud del desdoblamiento del campo de los ligandos,  $\Delta_o$ , y de la energía de repulsión interelectrónica,  $P$ , que existe cuando dos electrones ocupan el mismo orbital.

En la situación de campo débil,  $P > \Delta_o$ , los electrones, de acuerdo con la regla de máxima multiplicidad de Hund, adoptan una configuración electrónica de alto espín (HS, del inglés High Spin). Por el contrario, en la situación de campo fuerte,  $\Delta_o > P$ , los electrones adoptan una configuración electrónica de bajo espín (LS, del inglés Low Spin).

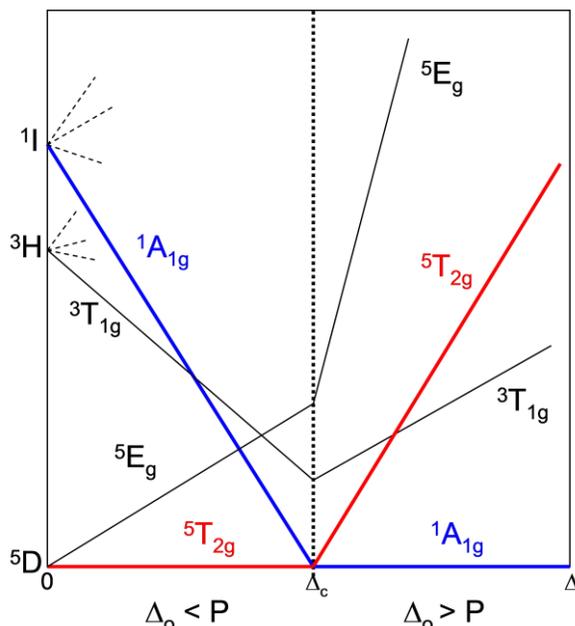


**Figura 2.1.-** Representación de los dos posibles estados para un complejo octaédrico de  $\text{Fe}(\text{II})$ , (L= ligando).

Existen ciertos complejos para los cuales  $\Delta_o$  presenta un valor intermedio entre las situaciones de campo débil y campo fuerte. En estos

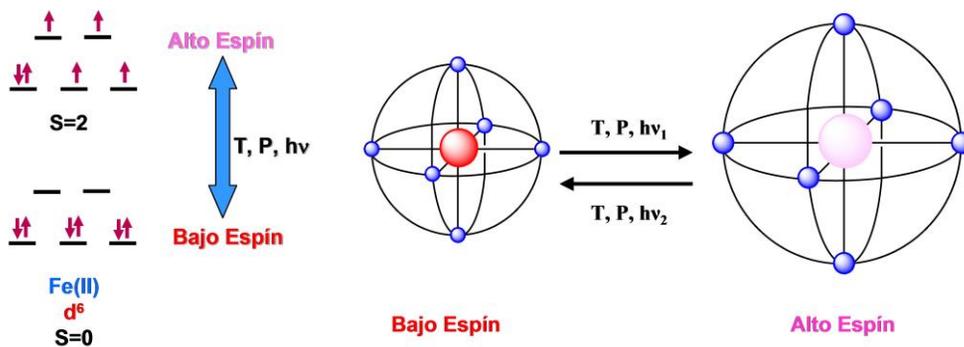
casos,  $\Delta_0$  y P tienen valores similares y ahora la diferencia de energía entre los estados fundamentales con configuraciones electrónicas de alto y bajo espín es del orden de la energía térmica ( $k_B T$ ). En esta región singular nace una nueva familia de compuestos denominados de transición de espín (T.E.). Éstos pueden adoptar ambos estados de espín e interconvertirse de manera controlada, detectable y reversible bajo el efecto de estímulos externos como pueden ser la temperatura, la presión, la absorción/desorción de moléculas huésped o, incluso, la interacción con una radiación electromagnética (LIESST).<sup>1</sup>

En bibliografía existen numerosos ejemplos de complejos de T.E. derivados de iones  $\text{Co(II)}$ ,<sup>2</sup>  $\text{Mn(III)}$ ,<sup>3</sup>  $\text{Fe(III)}$ ;<sup>4</sup> si bien la familia derivada de iones  $\text{Fe(II)}$  es la más numerosa y estudiada. Estos complejos presentan para un desdoblamiento del campo de los ligandos por debajo de cierto valor crítico,  $\Delta_c$ , un estado HS paramagnético  $^5T_{2g}$  ( $t_{2g}^4 e_g^2$ , cuatro electrones desapareados) y, por encima, presentan el estado LS diamagnético  $^1A_{1g}$  ( $t_{2g}^6$ ) (Figura 2.2).



**Figura 2.2.-** Diagrama de Tanabe-Sugano simplificado para complejos con configuración  $d^6$ .

En estos complejos, la T.E. no sólo modifica las propiedades magnéticas del mismo, también varían, de manera significativa, sus propiedades ópticas y estructurales.



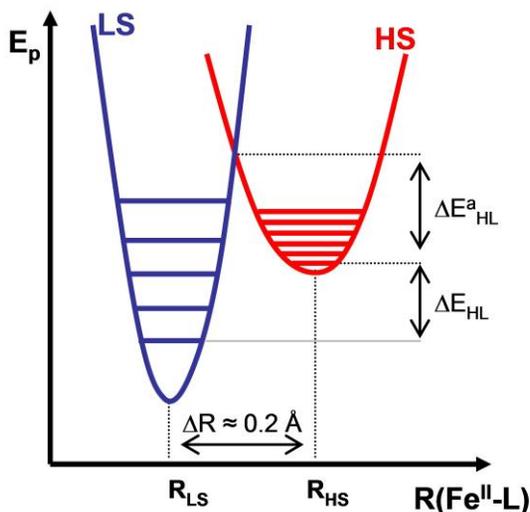
**Figura 2.3.-** Transiciones de espín en complejos octaédricos de  $Fe(II)$ .

En lo que respecta a las propiedades ópticas, estos complejos suelen presentar un color rojizo/morado en el estado LS variando a amarillo/blanco al alcanzar la configuración HS. El color violeta del estado LS se debe a la existencia de dos bandas de absorción en la región visible del espectro correspondientes a las transiciones  $d-d$   ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$  y  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ . Al pasar a una configuración HS, dichas transiciones no son posibles por lo que ambas bandas de absorción desaparecen del espectro visible. Ahora una nueva banda correspondiente a la transición  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$  aparece en la región del infrarrojo cercano lo que explica la ausencia de color.

En cuanto a la modificación de las propiedades estructurales de estos complejos, la distancia metal-ligando ( $R$ ) es sustancialmente mayor en la configuración HS. Esto es debido a que dos de los seis electrones  $d$  se encuentran en orbitales antienlazantes ( $e_g^*$ ), mientras que en el estado LS, si no hay enlace  $\pi$ , los seis electrones se hallan en orbitales no enlazantes ( $t_{2g}$ ). Desde un punto de vista electrostático, en HS los electrones se encuentran orientados en la dirección de los ligandos y, por consiguiente, las repulsiones son más fuertes. La diferencia en las distancias metal-ligando entre ambos estados es de  $0.2 \text{ \AA}$  aproximadamente.<sup>1b</sup>

Este cambio en las distancias de enlace implica una modificación de la energía de vibración como consecuencia de la variación de la constante de la fuerza de enlace. Así pues, cada estado de espín puede asociarse a una parábola caracterizada por una energía potencial. Esta energía potencial ( $E_p$ ) representa esencialmente la energía electrónica de los estados HS y LS. Ambas parábolas están separadas en sus mínimos por las distancias metal-ligando ( $R$ ) características para complejos de Fe(II) en los estados de alto y bajo espín ( $R_{LS} \approx 2.0 \text{ \AA}$ ,  $R_{HS} \approx 2.2 \text{ \AA}$ , respectivamente con  $\Delta R \approx 0.2 \text{ \AA}$ ). Una representación de las energías  $E_{p_i}$  de las parábolas asociadas a los estados HS

y LS frente a R se representa en la figura 2.4. El desplazamiento horizontal de ambas parábolas corresponde a  $\Delta R \approx 0.2 \text{ \AA}$ , mientras que el desplazamiento vertical indica que para una molécula aislada el estado LS está estabilizado con respecto al HS por una energía  $\Delta E_{HL}$ .



**Figura 2.4.-** Curvas de energía potencial de los estados LS y HS.

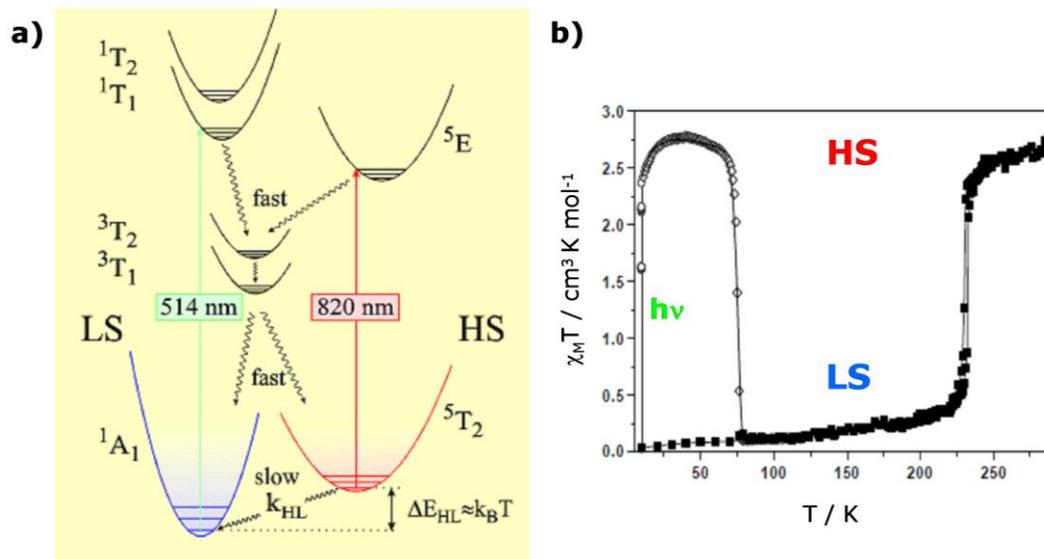
A muy bajas temperaturas, la molécula se encuentra en el nivel vibracional fundamental ( $n = 0$ ) del estado LS. A medida que aumenta la temperatura, la molécula va transformando la energía térmica aportada en energía vibracional ocupando niveles vibracionales excitados hasta alcanzar el punto de cruce de ambas parábolas donde se produce el cambio de estado de espín. Este punto de cruce,  $\Delta_c$ , representa una región inestable donde las especies transitorias pueden cambiar su estado de espín.

A continuación se muestran los intervalos de  $\Delta_0$  para los cuales cabría esperar compuestos LS, HS o que presenten T.E.

$\Delta_o^{\text{HS}} < 11000 \text{ cm}^{-1}$	}	Complejos HS
$\Delta_o^{\text{HS}} 11500\text{-}12500 \text{ cm}^{-1}$		Complejos con transición de espín
$\Delta_o^{\text{LS}} 19000\text{-}21000 \text{ cm}^{-1}$		
$\Delta_o^{\text{LS}} > 21500 \text{ cm}^{-1}$		Complejos LS

La influencia de la presión en la transición de espín también puede entenderse a partir de los pozos de potencial, siendo el efecto principal de la misma la estabilización del estado LS, lo que provoca un incremento en la temperatura de transición. Esto es debido a la reducción de volumen que acompaña una T.E. HS  $\rightarrow$  LS. Así pues, la presión disminuye  $\Delta R_{\text{HL}}$  y aumenta  $\Delta E_{\text{HL}}$ , por lo que la parábola se desplaza verticalmente.<sup>5</sup> Como consecuencia, la presión produce la disminución de la energía de activación,  $E_{\text{HL}}^a$ , correspondiente a la diferencia en energía entre el nivel vibracional  $n = 0$  del estado HS y el punto de cruce definido por los dos pozos de potencial.

Otra característica interesante de la T.E. es que ofrece la posibilidad de controlar los estados de espín mediante irradiación con luz. Este fenómeno, conocido como efecto LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping), fue observado por primera vez por Decurtins y colaboradores para el complejo  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (donde ptz = 1-propiltetrazol).<sup>6</sup> En estado sólido, al irradiar este complejo a baja temperatura ( $\approx 20 \text{ K}$ ) con luz verde ( $\lambda=514 \text{ nm}$ ), se alcanza un estado metaestable excitado de alto espín ( $S=2$ ) cuyo tiempo de vida, por debajo de  $20 \text{ K}$ , es de varios días. Cuando la temperatura supera los  $50 \text{ K}$ , se produce rápidamente la relajación térmica de este estado hasta el estado fundamental de bajo espín. Esta relajación también puede tener lugar a baja temperatura irradiando el material con luz roja ( $\lambda=820 \text{ nm}$ ), lo que se conoce como efecto LIESST inverso. Los mecanismos de estos procesos están representados en la figura 2.5.



**Figura 2.5.-** Esquema representativo del efecto LIESST en complejos octaédricos de  $Fe(II)$  Ejemplo de la dependencia térmica del producto  $\chi_M T$ , con irradiación (○) y sin irradiación (■)<sup>7</sup>.

La transición de espín fue observada por primera vez en 1931 por Cambi y col. en una serie de complejos  $N, N'$  sustituidos de tris(ditiocarbamato)hierro(III).<sup>8</sup> Simultáneamente, Pauling y col. encontraron comportamientos magnéticos anómalos similares en hidróxidos de ferrihemoproteína.<sup>9</sup> Sin embargo, estos comportamientos anómalos no fueron explicados hasta la década de los 50, cuando se establecieron los fundamentos de la teoría del campo de ligandos. Fue entonces cuando Orgel sugirió como posible causa la existencia de un equilibrio entre estados de espín.<sup>10</sup> Poco después, Griffith y col. observaron dicho equilibrio térmico entre estados de espín en muchas hemoproteínas.<sup>11</sup> Por su parte, Martin, White y col. publicaron la primera interpretación teórica del comportamiento magnético de los complejos de tris(ditiocarbamato)hierro(III).<sup>12</sup>

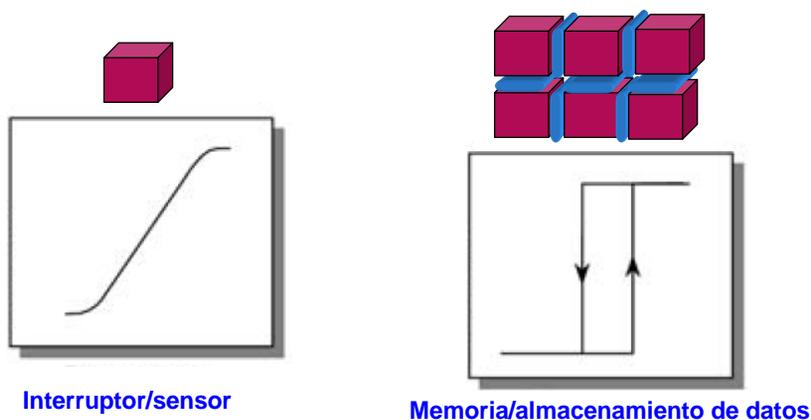
En 1964 Baker y Bobonich describieron un inusual comportamiento cooperativo en los complejos  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2]$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) y  $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$  (donde phen = 1,10-fenantrolina y bipy = 4,4'-bipiridina), que representan los primeros sistemas con transición de espín de hierro(II), pese a no llegar a asociarlo con una transición entre los estados de espín,  $S = 0$  y  $S = 2$ , propios del Fe(II).<sup>13</sup> Serían König y Madeja quienes tres años después establecieran definitivamente la naturaleza de la transición de espín en dichos complejos mediante el estudio completo de sus propiedades magnéticas y de los espectros Mössbauer correspondientes.<sup>14</sup> Posteriormente, Barefield, Busch y Nelson,<sup>15</sup> por un lado, y Sacconi<sup>16</sup> por otro, revisaron toda la fenomenología relativa a los complejos de hierro, cobalto y níquel que presentaban momentos magnéticos anómalos.

Durante la década de 1970 el número de compuestos que presentaban transición de espín, así como el número de estudios detallados sobre sus propiedades físicas, se vio incrementado rápidamente. La prueba de ello son los trabajos de revisión publicados por H. Goodwin (1976),<sup>17</sup> P. Gütlich (1981)<sup>18</sup> y E. König y col. (1985)<sup>19</sup> donde se recoge la mayor parte de los trabajos publicados durante dicho periodo.

Desde entonces ha aumentado considerablemente el número de científicos interesados en esta disciplina, así como el número de artículos publicados sobre la misma.<sup>20</sup>

El grado de conocimiento alcanzado en los últimos años permite vislumbrar la utilización de compuestos con transición de espín como materiales para la construcción de una variedad de dispositivos magnéticos, electrónicos y ópticos. Así, podrían ser utilizados como interruptores cuánticos *on/off*, sensores, dispositivos de pantalla, agentes de contraste en resonancia magnética o dispositivos de almacenamiento de información.<sup>21</sup>

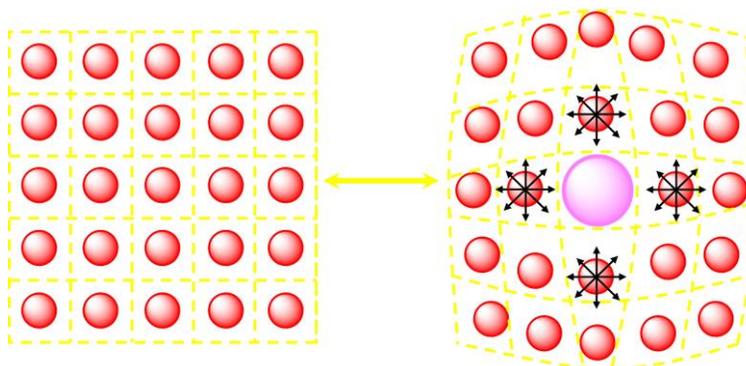
Para que un compuesto de este tipo pueda presentar alguna aplicación como sensor o interruptor, es necesario que la transición de espín ocurra a temperatura ambiente, sea abrupta y sin ciclo de histéresis que disipe energía. Sin embargo, para aplicaciones en dispositivos de pantalla y en almacenamiento de datos es necesario que presente histéresis (o efecto memoria), para lo cual es imprescindible la existencia de fenómenos cooperativos a larga distancia (Figura 2.6).



**Figura 2.6.-** Tipos de transiciones para distintas aplicaciones.

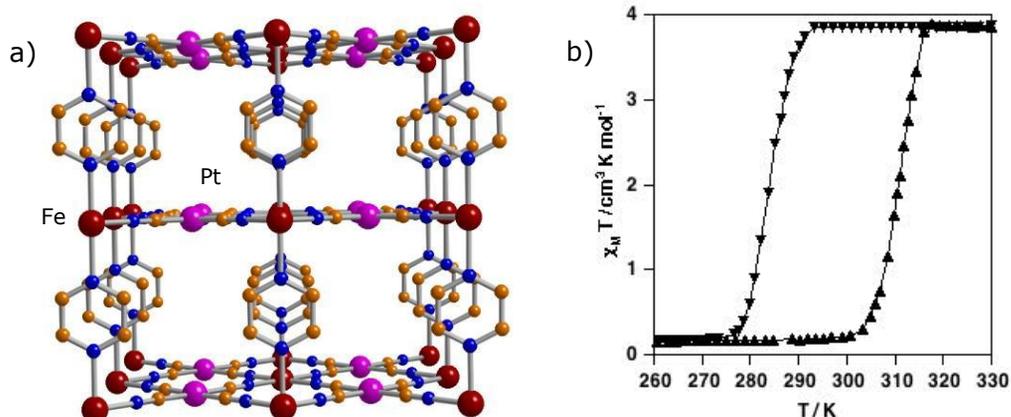
Aunque el origen del fenómeno de transición de espín es puramente molecular, la manifestación macroscópica en el estado sólido es el resultado de la interacción cooperativa entre las moléculas que constituyen el material. La naturaleza cooperativa de la transición de espín ha generado mucho interés, dado que las transiciones de fase de primer orden que se producen acompañadas de histéresis térmica confieren a estos materiales un cierto grado de memoria, que podría ser potencialmente aprovechada en futuras aplicaciones. La cooperatividad radica esencialmente en la diferencia de tamaño que presenta la molécula en cada uno de los estados de espín. El cambio de las longitudes de enlace que tiene lugar durante la T.E. implica un

cambio del volumen molecular que se transmite por todo el cristal por medio de las interacciones intermoleculares. Estas interacciones podrían ilustrarse como una presión interna, que crece con el aumento de las especies LS e interactúa con todas las moléculas del cristal.



**Figura 2.7.-** Representación esquemática del efecto de la cooperatividad.

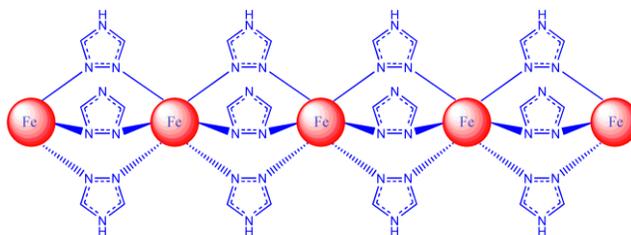
Una vía para aumentar esta cooperatividad consiste en diseñar compuestos polinucleares con transición de espín en los que los centros metálicos estén unidos entre sí a través de ligandos orgánicos. Estos compuestos forman redes cristalinas rígidas en las cuales la comunicación entre los centros activos a través de los ligandos (efectos cooperativos) se da de forma efectiva y a larga distancia. Como arquetipos de este tipo de sistemas se pueden señalar los complejos dinucleares de Fe(II) con ligandos de tipo bipyrimidina, pirazolato, piridazina, triazolato y 4,7-fenantrolina-5,6-diamina, así como, complejos 1D con ligandos bistetrazolato y complejos polinucleares 1D a 3D ensamblados a partir de bloques  $[M(CN)_4]^{2-}$  ( $Pd^{II}$ ,  $Pt^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ) o  $[M(CN)_2]^-$  ( $M = Cu^I$ ,  $Ag^I$ ,  $Au^I$ ) y complejos de Fe(II) con ligandos pirimidina, piridina, pirazina, trans-bispiridiletieno, 4,4'-bipiridilo, etc.<sup>22</sup>



**Figura 2.8.-** (a) Estructura cristalina del polímero 3D  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (pz = pirazina); (b) Variación térmica del producto  $\chi_M T$  para este material.

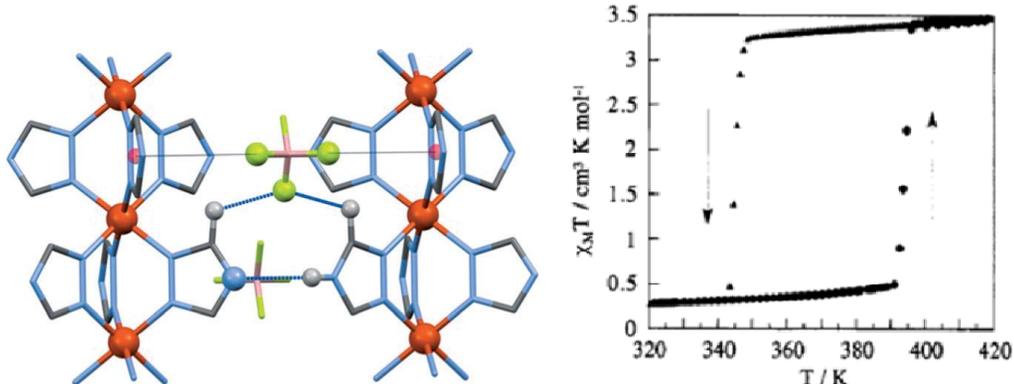
Entre todos los materiales conocidos que presentan transición de espín, son los pertenecientes a la familia de compuestos con fórmula general  $\{[\text{Fe}(\text{R-Trz})_3]\text{X}_2\}_n$  los más estudiados. Se trata de polímeros de coordinación unidimensionales formados por iones Fe(II) con simetría octaédrica unidos entre sí a través de tres ligandos de tipo triazol. En estos materiales tiene lugar, a temperaturas cercanas y/o superiores a la temperatura ambiente, la transición de espín. Dicha transición va a depender íntimamente de tres factores: el ligando R-Trz, el contraión y el grado de hidratación del material. Así, variando estos parámetros, se pueden modular la temperatura a la que tiene lugar la transición y la anchura del ciclo de histéresis, sin alterar la estructura unidimensional del polímero. Además, en estos materiales la transición de espín se acompaña de un notable cambio de color (violeta para LS, blanco para HS).<sup>23</sup>

Dentro de esta familia  $\{[\text{Fe}(\text{R-Trz})_3]\text{X}_2\}_n$ , los materiales más prometedores para ser utilizados en dispositivos de memoria son los de fórmula  $\{[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$ .



**Figura 2.9.-** Representación esquemática del complejo  $\{[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$ .

Como hemos comentado anteriormente, estos polímeros forman cadenas unidimensionales en las que los centros metálicos, unidos a través de un triple puente triazol-triazolato, se encuentran separados por una distancia de 3.6-3.7 Å, dependiendo del estado de espín. Estos iones Fe(II) tienen coordinación octaédrica  $\text{FeN}_6$  que favorece la transición de espín. Los iones terminales presentan configuración HS independientemente de la temperatura, al completarse la esfera de coordinación con moléculas de agua, alcohol o ligandos triazol monodentados. Los aniones tetrafluoroborato se encuentran ubicados entre esas cadenas interactuando con los triazolatos y los grupos N-H de los triazoles.



**Figura 2.10.-** Interacciones en la estructura  $\{[Fe(HTrz)_2(Trz)](BF_4)\}_n$  y propiedades magnéticas.<sup>23</sup>

En cuanto a las propiedades magnéticas, estos materiales se caracterizan por la presencia de una transición de espín muy abrupta acompañada de un ciclo de histéresis de gran amplitud (40 K). Ambos parámetros son debidos a la gran cooperatividad que presenta el sistema. Como se ha indicado, este fenómeno viene acompañado de un pronunciado termocromismo. En el estado de bajo espín se observan dos bandas de absorción a 538 y 382 nm que se corresponden a las dos transiciones  $d-d$  permitidas por multiplicidad de espín ( $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$  y  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ ) características de iones Fe(II) con coordinación octaédrica en situación de bajo espín (configuración electrónica,  $t_{2g}^6 e_g^0$ ). Esta banda en la región visible confiere al material un color violeta. Sin embargo, en alto espín ambas bandas desaparecen adquiriendo el complejo un color blanco muy tenue.

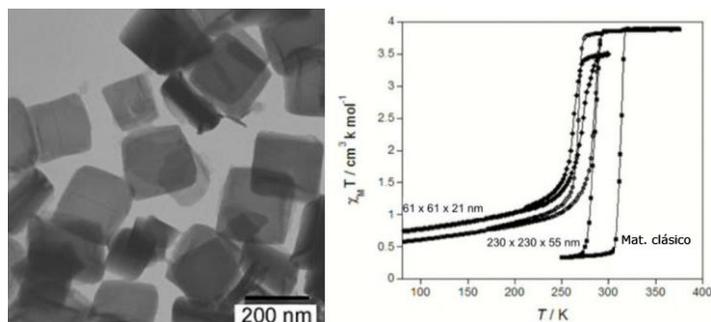
### 2.1.2.- MATERIALES DE TRANSICIÓN DE ESPÍN A ESCALA NANOMÉTRICA.

Uno de los principales retos en lo que respecta al diseño de dispositivos moleculares de memoria es controlar el tamaño del material que

sufre el proceso de histéresis. El tamaño disponible actualmente está lejos del nivel de miniaturización que se requiere para la realización de procesadores a nanoescala.<sup>24</sup> Por ello, resulta de gran interés preparar y estudiar nanopartículas de complejos que presenten transición de espín.

Sin embargo, el número de ejemplos de este tipo de sistemas es todavía escaso, habiéndose preparado, en la mayoría de los casos, por el método de micelas inversas y utilizando complejos de transición de espín monodimensionales del tipo  $\{[\text{Fe}(\text{R-Trz})_2(\text{Trz})]\text{X}\}_n$  (R= H, -NH<sub>2</sub>; Trz= 1,2,4-triazol; X= Br, BF<sub>4</sub>)<sup>25</sup> y tridimensionales del tipo  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$  (pz = pirazina; M<sup>II</sup> = Ni, Pd, Pt)<sup>26</sup>. Ambas familias presentan transiciones abruptas, con temperaturas críticas cercanas a la ambiente y acompañadas de ciclos de histéresis.

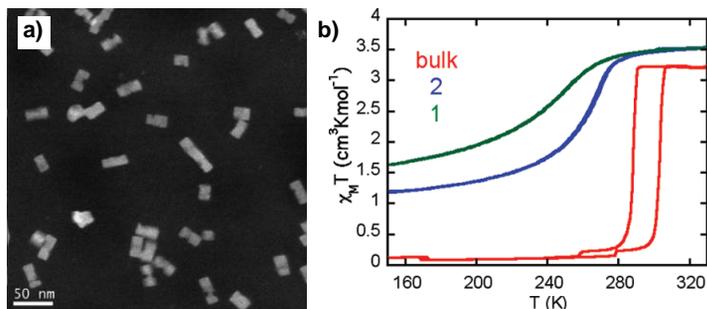
El grupo del profesor J.A. Real, de la Universidad de Valencia, llevó a cabo la obtención de nanocristales derivados del polímero 3D  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ . La síntesis se realizó siguiendo el método de micelas inversas a partir de dos microemulsiones formadas por una disolución acuosa de los componentes de partida, una fase orgánica (octano) y un surfactante (dioctil sulfosuccinato sódico (NaAOT)).<sup>27</sup> Modificando la concentración de los reactivos se obtuvieron dos muestras diferentes en las que el tamaño de la nanopartícula variaba de manera significativa. Esto es debido a que un aumento en la concentración de reactivos induce un incremento en el número de núcleos a partir de los cuáles se genera la nanopartícula y, por tanto, supone la formación de un mayor número de nanopartículas de menor tamaño.



**Figura 2.11.-** (a) Imagen de TEM de los nanocristales de 230 x 230 x 55 nm. (b) Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$ .

El estudio de las propiedades magnéticas de ambos materiales pone de manifiesto una influencia significativa del tamaño de partícula sobre las mismas. Al disminuir éste, disminuye la temperatura de la transición así como el ancho del bucle de histéresis, observándose una fracción residual HS a bajas temperaturas, mayor cuanto menor era el tamaño de los nanocristales.

Simultáneamente, el grupo de T. Mallah, de la Universidad de Orsay, presentó la obtención de nanopartículas del mismo sistema, pero con tamaños inferiores, 7 y 14 nm.<sup>28</sup>



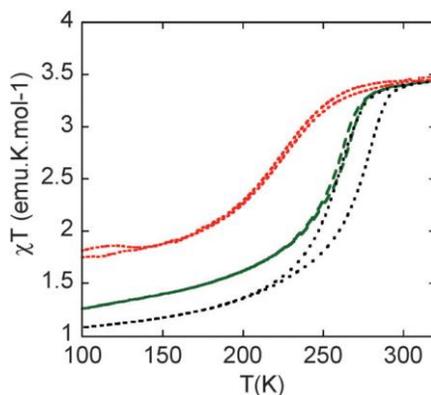
**Figura 2.12.-** (a) Imagen de TEM de NPs de 7nm. (b) Variación térmica de la susceptibilidad magnética del material clásico  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$  (rojo) y de las nanopartículas de 14 nm (azul) y 7 nm (verde).

Con respecto al comportamiento magnético de dichas nanopartículas comparado con el del compuesto clásico se observa que al disminuir el tamaño de partícula la transición tiene lugar a temperaturas inferiores, es mucho más gradual e incompleta, y su bucle de histéresis se estrecha enormemente hasta desaparecer prácticamente para las nanopartículas de 7 nm. Además, aumenta considerablemente la fracción remanente de centros metálicos de espín alto. Si comparamos estos materiales con los preparados por J.A. Real, cuyo tamaño es significativamente superior, observamos que la T.E. tiene lugar a temperaturas inferiores y de forma más gradual. No obstante, la diferencia principal radica en el ancho del bucle de histéresis que ahora no se mantiene.

Asimismo, Bousseksou y colaboradores han logrado preparar nanopartículas de  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$  de un tamaño de tan sólo 3.8 nm, empleando como matriz el biopolímero quitosan.<sup>29</sup> El estudio de las propiedades físicas de las nanopartículas revela que aproximadamente un tercio de los centros de Fe(II) presenta transición de espín acompañada de una histéresis de 10 K. Estas propiedades son reminiscentes de las del compuesto en su forma clásica, si bien la histéresis se ve reducida en 20 K. Además, la fracción LS a temperatura ambiente y la fracción HS residual a bajas temperaturas son muy significativas.

Si comparamos este material con los obtenidos por T. Mallah podemos observar cómo, siendo el tamaño de nanopartícula inferior, el ciclo de histéresis que presenta es más ancho. Además, la temperatura a la que tiene lugar la transición se aproxima más a la del material en su forma clásica. Sin embargo, en este caso, la fracción residual HS a bajas temperaturas es superior que la presentada por los materiales tanto de T. Mallah como de J.A. Real.

Estos resultados muestran claramente la influencia que ejerce el tamaño de nanopartícula en las propiedades magnéticas. Sin embargo, éste no es el único factor que afecta a las mismas, sino que existen otros elementos que influyen de forma considerable. Así, T. Mallah y colaboradores<sup>30</sup> han estudiado cómo el fenómeno de transición de espín de las nanopartículas  $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$  varía en función del entorno. Para ello, han sintetizado tres materiales; el primero se ha obtenido recubriendo las nanopartículas con una capa de calixareno (calix8) cuyo espesor se encuentra en torno a 2 nm mientras que los otros dos han sido elaborados envolviendo dichas nanopartículas en una película de sílice de diferente espesor (2 y 4.5 nm, respectivamente). Estos recubrimientos evitan el fenómeno de coalescencia manteniendo las nanopartículas separadas por una distancia de 4 nm para el primero caso y, 4 y 9 nm, para el segundo y el tercero, respectivamente. El estudio de las propiedades magnéticas revela la influencia de estas matrices.



**Figura 2.13.-** Propiedades magnéticas de las NPs envueltas en calix8 (verde) y en sílice (2 nm de espesor-negro, 4.5 nm-rojo).

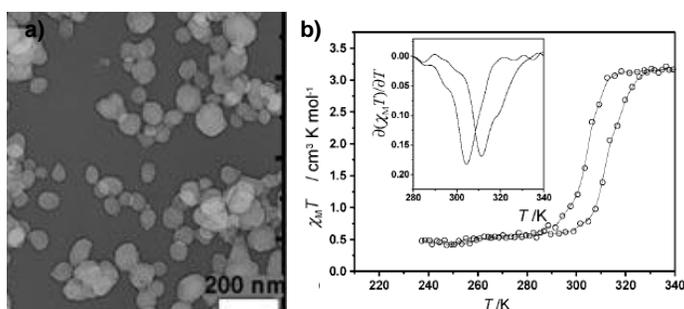
Si comparamos los dos materiales que contienen la capa de sílice podemos observar que el comportamiento magnético varía de forma drástica al cambiar el espesor, de manera que, a mayor grosor, la transición es menos abrupta, tiene lugar a una temperatura inferior, no presenta histéresis y aumenta la fracción residual HS. Estas diferencias muestran claramente cómo influye la separación entre nanopartículas en la cooperatividad ya que, cuanto mayor sea la distancia, menor será la interacción entre nanopartículas.

Hay que señalar que, si bien la distancia entre las nanopartículas que están recubiertas del ligando orgánico y aquellas envueltas en la fina capa de sílice es muy similar, el comportamiento magnético es muy diferente, reduciéndose enormemente el ciclo de histéresis para las nanopartículas que presentan el recubrimiento orgánico. Por tanto, la naturaleza de la matriz afecta a las propiedades magnéticas, lo cual puede justificarse si se tiene en cuenta la capacidad de la matriz para propagar las vibraciones elásticas producidas al modificarse el estado de espín, LS-HS, de cada nanopartícula. Un entorno más rígido, como la sílice, conduce a una mayor cooperatividad y, por ende, a un mayor ciclo de histéresis.

En base a estos resultados podemos concluir que las propiedades magnéticas están influenciadas por diversos factores tales como: la presencia de una matriz y la naturaleza de la misma, el tamaño de nanopartícula y la interacción entre éstas.

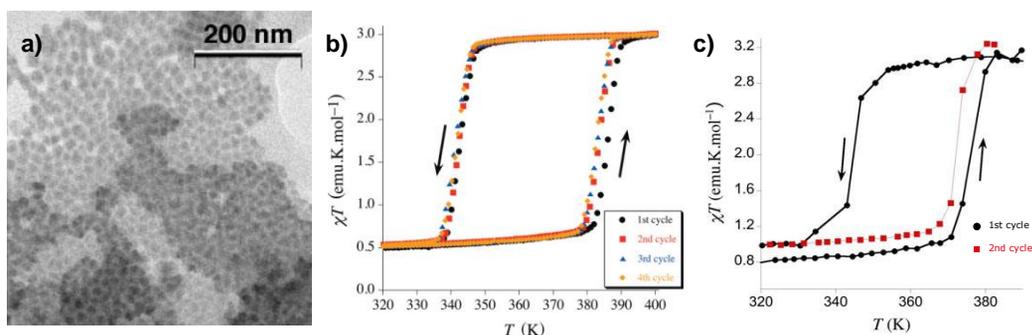
Con respecto a la obtención de nanopartículas derivadas de los sistemas Fe-triazol destacan los trabajos desarrollados, de forma independiente, por los grupos de los profesores de J. F. Létard y E. Coronado. Los trabajos del grupo de Létard sobre nanopartículas del sistema 1D  $\{[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{Br})_2\}_n$ <sup>a,c</sup> se han dirigido hacia la síntesis controlada de nanopartículas, utilizando el método de micelas inversas. Modificando la

concentración de surfactante se han obtenido nanopartículas con diferentes tamaños. Cuanto mayor es la concentración de éste, menor es el diámetro de la nanopartícula. Si bien, en todos los casos, las nanopartículas presentan transición de espín a temperatura ambiente, la histéresis térmica es menor que la que presenta el polímero neto. Esta disminución de la anchura del ciclo es más pronunciada cuanto menor es el tamaño de nanopartícula. Además, a bajas temperaturas se observa un aumento en la fracción residual de Fe(II) en HS.



**Figura 2.14.-** (a) Imagen de TEM de NPs con  $\omega = 77\%$ .  
(b) Variación térmica de la susceptibilidad.

Coronado y colaboradores han obtenido también nanopartículas del sistema  $\{[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)\}_n$ , utilizando el método de micelas inversas, pero empleando un surfactante aniónico, dioctil sulfosuccinato sódico (NaAOT) y octano como disolvente.<sup>25b</sup> En este caso las nanopartículas, con un tamaño promedio de 11 nm, conservan la histéresis de 41 K propia del complejo, si bien la fracción residual de Fe(II) en HS es mayor, aproximadamente el 20%. Asimismo, sintetizaron nanopartículas más pequeñas incrementando la cantidad de surfactante. En este caso, las propiedades magnéticas varían significativamente respecto al material neto, presentando ahora el ciclo una anchura de 29 K y una fracción residual del 33 %.



**Figura 2.15.-** (a) Imagen de TEM. (b) Variación térmica de la susceptibilidad magnética para NPs de 11 nm. (c) Variación térmica de la susceptibilidad magnética para NPs de 6 nm.

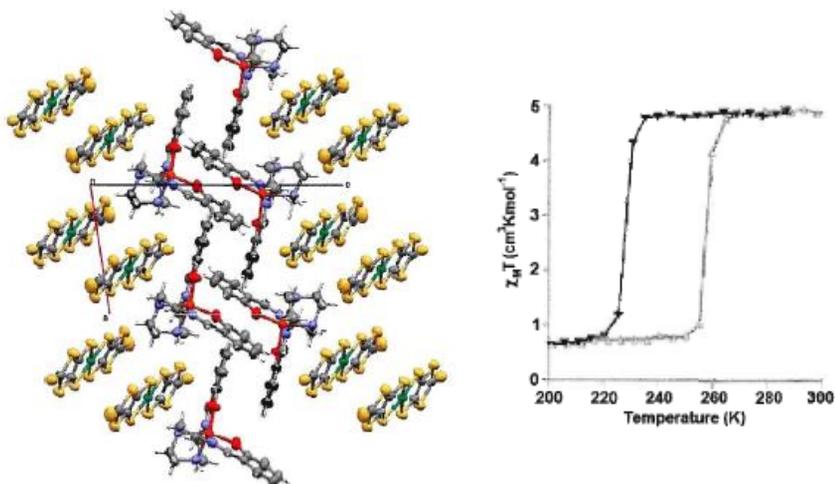
### 2.1.3.- MATERIALES MULTIFUNCIONALES.

Una de las líneas de investigación que suscita mayor interés en Ciencia de los Materiales y Magnetismo Molecular es la obtención de materiales multifuncionales en los que coexisten dos o más propiedades interesantes. En este aspecto, los materiales moleculares presentan una clara ventaja sobre los materiales inorgánicos clásicos, pues la versatilidad de la química molecular permite diseñar materiales con una combinación inusual de propiedades. En este sentido, se ha desarrollado un creciente interés en el diseño de nuevos compuestos de transición de espín en los que coexisten de forma independiente, cooperan (sinergismo) o compiten varias propiedades.

#### 2.1.3.1.- Transición de Espín y Conductividad Eléctrica.

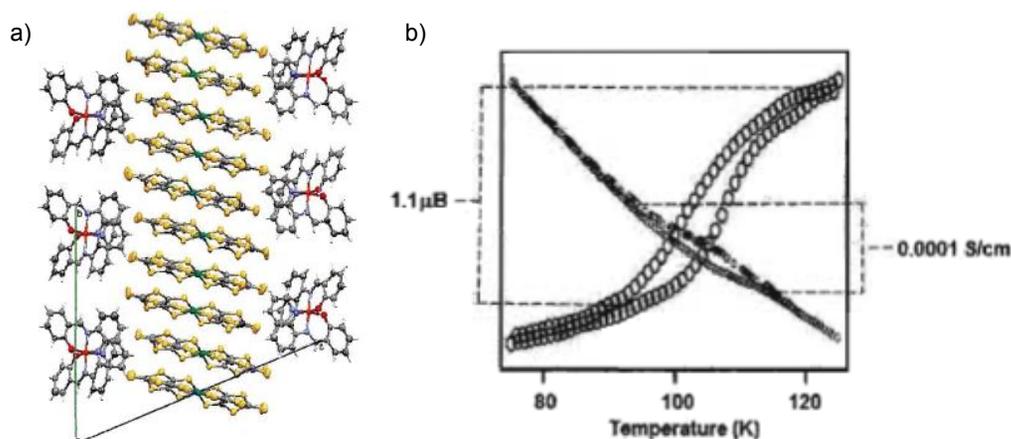
Uno de los materiales multifuncionales de mayor interés sería aquel que combina transición de espín y conductividad eléctrica, ya que los cambios estructurales provocados por la transición podrían tener una significativa influencia sobre la conductividad.

Real y col.<sup>31</sup> han conseguido preparar la sal  $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{-trien})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  ( $\text{sal}_2\text{-trien}$  = bis-salicilideno-aminotrietilentetramina,  $\text{dmit}$  = 2-tioxo-1,3-ditiol-4,5-ditiolato) que presenta transición de espín centrada a 240 K y acompañada de un ciclo de histéresis de 30 K, y en la que el anión  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  es susceptible de sufrir una oxidación parcial, generando potencialmente interesantes propiedades conductoras.



**Figura 2.16.-** Estructura y propiedades magnéticas del compuesto  $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{-trien})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$

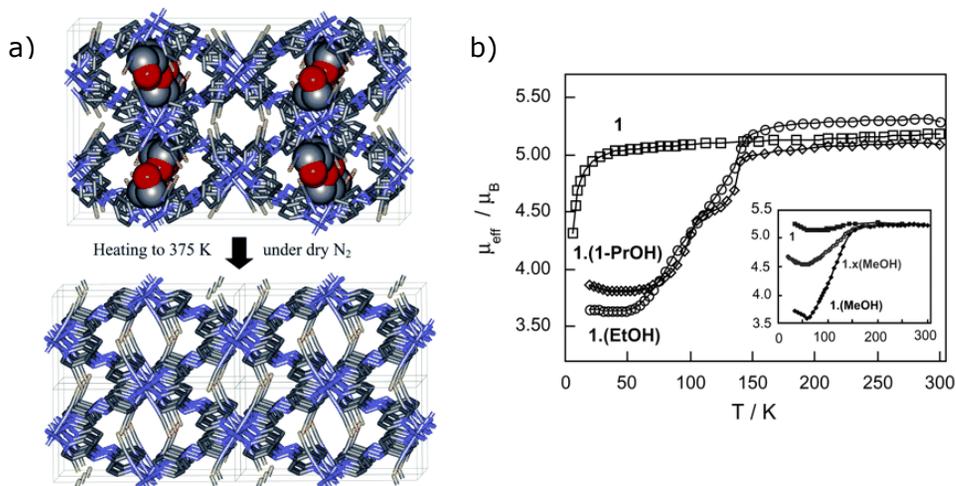
Asimismo, Takahashi y col.<sup>32</sup> diseñaron un sistema similar,  $[\text{Fe}(\text{qsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , en el que existe una sinergia entre ambas propiedades. Se observa una pequeña histéresis, entre 90 y 120 K, tanto en las propiedades magnéticas como en las resistivas. El hecho de que la conductividad sea superior en el ciclo de calentamiento puede ser debido a la modificación estructural que tiene lugar durante la transición de espín. Al pasar de HS a LS el tamaño de los iones metálicos disminuye y, por tanto, el empaquetamiento de las capas catiónicas aumenta. Un empaquetamiento más compacto ejerce una presión sobre las capas conductoras  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ , lo que provoca una disminución de la resistividad del sistema.



**Figura 2.17.-** (a) Estructura de  $[\text{Fe}(\text{qsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$ . (b) Interacción entre T.E. y conductividad.

### 2.1.3.2.- Transición de Espín y Porosidad.

Igualmente, existen materiales multifuncionales en los que se combina el fenómeno de la transición de espín con la porosidad. Como ejemplo de estos sistemas podemos citar el compuesto  $[\text{Fe}_2(\text{azpy})_4(\text{NCS})_4]$  sintetizado por Kepert y col.<sup>33</sup> Se trata de un sistema 3D, que contiene nanoporos de forma cúbica y que puede absorber moléculas de metanol, etanol o propanol. Sólo la mitad de estos nanoporos albergan dichas moléculas. Las redes solvatadas presentan, por tanto, dos tipos de centros metálicos debido a la presencia de enlaces de hidrógeno entre los ligandos tiocianato y las moléculas de alcohol. Así, en ausencia de estas moléculas huésped, el compuesto no presenta transición de espín, mientras que la inclusión de las mismas induce la transición. En estas transiciones sólo participan el 50% de los centros metálicos activos. Estudios estructurales revelan que estos átomos que transitan son sólo aquéllos involucrados en interacciones con moléculas huésped.



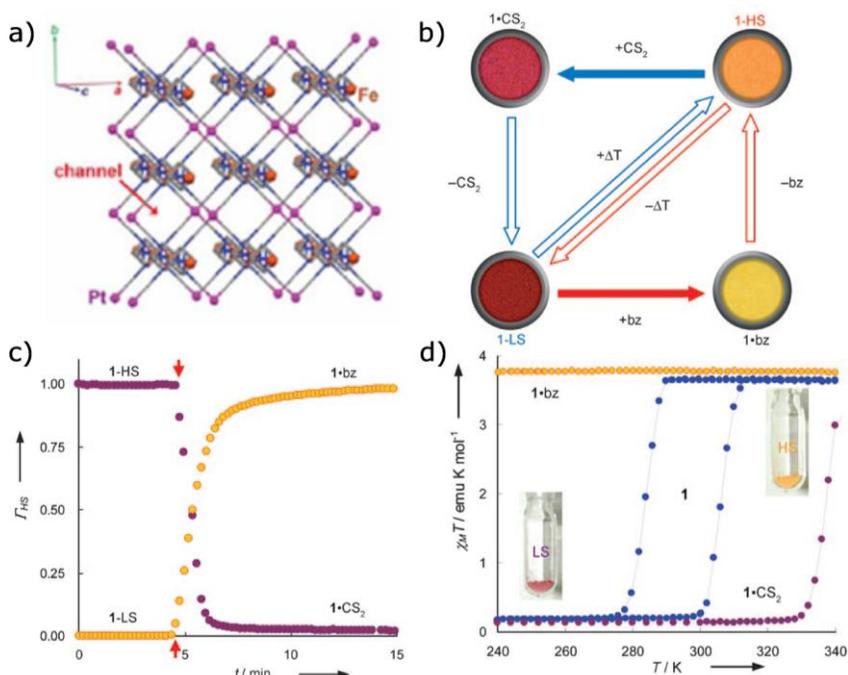
**Figura 2.18.-** (a) Estructura del compuesto  $[\text{Fe}_2(\text{azpy})_4(\text{NCS})_4]$ . (b) Representación del momento magnético frente a la temperatura para el compuesto sin moléculas absorbidas **1** y con EtOH y PrOH. En el recuadro interior se da la misma representación para la absorción de MeOH.

Un comportamiento similar ha sido observado en el material 3D  $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , preparado por el grupo del profesor Real,<sup>34</sup> cuyas propiedades magnéticas dependen también de las moléculas que alberga. La absorción de benceno (bz) induce el cambio de estado de espín de los centros metálicos de Fe(II), del estado de bajo espín (LS) al estado de alto espín (HS), quedando este último estabilizado temporalmente. Tras la desorción del bz, bajo presión reducida, aún se observa el estado de alto espín. Enfriando a una temperatura menor a la temperatura crítica de transición ( $T < T_c$ ), el compuesto vuelve al estado inicial de bajo espín (color rojo).

La absorción de  $\text{CS}_2$  favorece la situación contraria, es decir, los centros metálicos de Fe(II) en el estado de alto espín transitan al estado de bajo espín tras la inclusión de las moléculas huésped de  $\text{CS}_2$ . La desorción de  $\text{CS}_2$ , trabajando a vacío, y el posterior calentamiento del compuesto a una

temperatura superior a  $T_c$ , hacen que el sistema recobre el estado inicial de alto espín (HS).

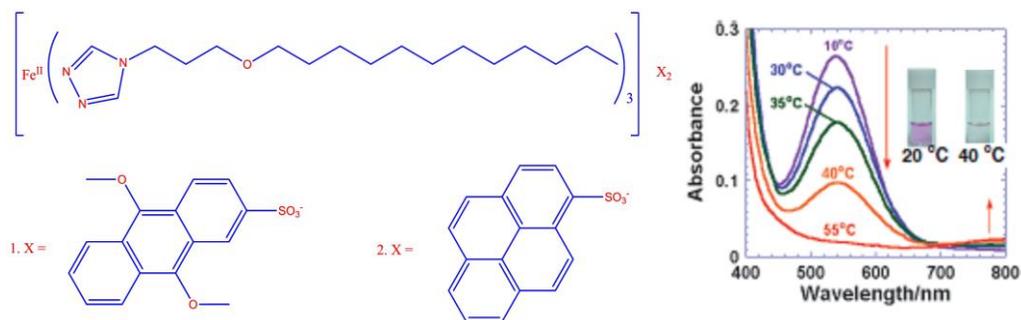
El hecho de que el compuesto presente bi-estabilidad entre los estados de alto y bajo espín, acompañado por un ancho ciclo de histéresis térmica, confiere al compuesto la propiedad de memoria. Es decir, si las moléculas huésped permanecen absorbidas, el sistema no recupera el estado de espín inicial, sino que mantiene el estado de espín inducido por la absorción de la molécula invitada, con las propiedades magnéticas, ópticas y estructurales correspondientes al estado de espín LS o HS.



**Figura 2.19.-** (a) Estructura del compuesto  $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . (b) Representación esquemática de los procesos de absorción/desorción de las moléculas huésped. (c) Variación de la fracción HS con el tiempo a 293 K. (d) Representación de  $\chi_M T$  vs  $T$  para el compuesto conteniendo benceno (naranja) y  $\text{CS}_2$  (violeta) y para el compuesto libre (azul).

### 2.1.3.3.- Transición de Espín y Luminiscencia.

Otro ejemplo interesante de multifuncionalidad consistiría en la obtención de materiales que combinen T.E. y fluorescencia. En este sentido, podemos destacar los heli-catos heterodinucleares Eu(III)-Fe(II) diseñados por Piguet y colaboradores, en los que la intensidad de la emisión del Eu(III) depende de la configuración de espín del Fe(II).<sup>35</sup> En la situación HS, la emisión del Eu(III) es máxima, sin embargo, al pasar a LS, aparece una intensa banda de absorción, centrada en 530 nm, que obscurece parcialmente la emisión del Eu(III), ya que el Fe(II), en LS, actúa como filtro interno. Por otra parte, Hasegawa y colaboradores<sup>36</sup> han estudiado la dependencia de la fluorescencia con la temperatura para un complejo de Fe(II) con el ligando 2,6-bis(benzimidazolil)piridina. Otros sistemas de Fe(II) en los que la fluorescencia es modulada por la T.E. son los propuestos por Kimizuka y colaboradores.<sup>37</sup> Se trata de complejos catiónicos con un derivado del ligando 1,2,4-triazol que contienen especies luminiscentes como contraión y cuya fluorescencia es regulada en función del estado de espín. Posteriormente, Matsuda y colaboradores<sup>38</sup> han preparado películas del complejo de T.E.  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$  (dpp = 2,6-di(pirazolil)piridina) y las han embebido en un dispositivo electroluminiscente (EL) que contiene un derivado de la clorofila- $\alpha$ . El estudio de la variación de la fluorescencia con la temperatura muestra la anulación de la emisión por debajo de 260 K, temperatura a la cual tiene lugar la transición HS  $\rightarrow$  LS. Como se puede observar, todos estos ejemplos muestran un comportamiento similar ya que, en todos los casos, el Fe(II) actúa como filtro interno. La presencia de una banda de absorción, en el estado LS, a la misma longitud de onda que la emisión de la especie luminiscente, provoca la disminución o, incluso, la anulación de la luminiscencia.

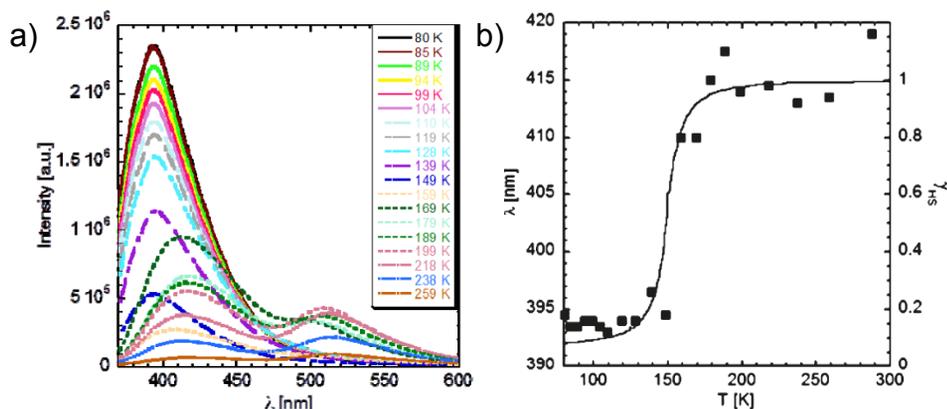


**Figura 2.20.-** Variación de absorbancia en función de la temperatura para el sistema propuesto por Kimizuka

Por otro lado, de forma simultánea al trabajo desarrollado en esta tesis doctoral, Y. Garcia y col.<sup>39</sup> obtuvieron cristales de otro complejo donde se combinan ambas propiedades. Se trata del complejo dinuclear  $[\text{Fe}_2(\text{Hsaltrz})_5(\text{NCS})_4] \cdot 4\text{MeOH}$  (donde Hsaltrz = N-salicilideno-4-amino-1,2,4-triazol). Este ligando contiene un fluoróforo cuyas propiedades ópticas van a depender del estado de espín de los centros metálicos. El estudio de las propiedades magnéticas muestra una abrupta transición de espín a 150 K acompañada de un cambio de color, amarillo en HS y borgoña en LS. Dicha T.E. se ha confirmado también mediante difracción de rayos-X y fluorimetría, al variar, en función de la temperatura, las distancias de enlace y la longitud de onda de la emisión, respectivamente.

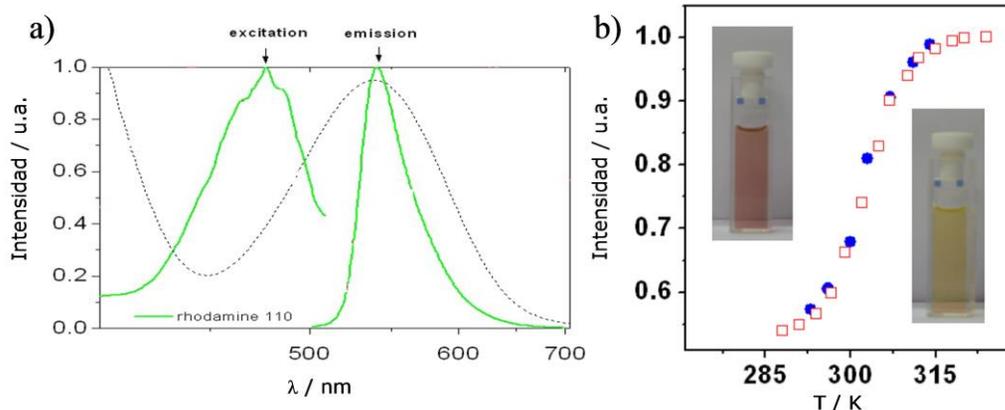
La figura 2.21a muestra el espectro de fluorescencia medido a distintas temperaturas. Este espectro difiere notablemente del que presenta el ligando de partida manifestando, por tanto, la influencia de los centros metálicos. Así, a 80 K (LS) la intensidad máxima de emisión tiene lugar a 394 nm y está asociada a un proceso radiativo desde la forma enol\* mientras que, a partir de 150 K, temperatura a la que tiene lugar la transición, dicha banda se desplaza a longitudes de onda superiores. Además aparece una segunda

banda a 510 nm atribuida a la emisión desde la estructura ceto\*. La figura 2.21b muestra cómo la variación de la longitud de onda de emisión en función de la temperatura se ajusta a los datos magnéticos.



**Figura 2.21.-** (a) Espectro de emisión para temperaturas entre 80-259 K. (b)  $\lambda_{\text{max}}$  de emisión y  $\gamma_{\text{HS}}$  en función de T.

Mayor interés presenta la combinación de ambas propiedades a escala nanométrica. Sin embargo, hasta ahora, sólo un grupo ha logrado este objetivo. Bousseksou y colaboradores<sup>40</sup> han sintetizado nanopartículas del complejo de T.E.  $\{[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{Trz})_3](\text{tos})_2\}_n$  ( $\text{NH}_2\text{Trz}$  = 4-amino-1,2,4-triazol; tos = tosilato) dopadas con la especie fluorescente Rodamina 110. En este sistema, el espectro de emisión de la rodamina a temperatura ambiente solapa con la banda de absorción  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$  del Fe(II) en LS y la emisión es parcialmente anulada. Cuando la temperatura aumenta por encima de 320 K, HS, la banda  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$  desaparece y la intensidad de la emisión aumenta.



**Figura 2.22.-** (a) Espectro de excitación y emisión de la Rodamina 110 (verde) y absorción del complejo de Fe(II) en LS (negro). (b) Variación térmica de la intensidad de fluorescencia a 540 nm para calentamiento (rojo) y enfriamiento (azul) de una suspensión de NPs  $\{[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{Trz})_3](\text{tos})_2\}_n$  dopadas con Rodamina 110.

Este sistema podría tener interesantes aplicaciones en termometría e imagen térmica aunque presenta algunos inconvenientes. En primer lugar, la distribución de las moléculas de rodamina dentro de la suspensión es desconocida. En segundo, la concentración de la rodamina dentro de las nanopartículas debe ser inferior al 0.1 % ya que, por encima de este valor, el espectro de emisión se atenúa. Por último, las nanopartículas no se han aislado y todas las medidas han sido llevadas a cabo directamente sobre la microemulsión.

## 2.2.- OBJETIVOS.

Los resultados expuestos sobre sistemas nanoestructurados que presentan transición de espín ponen de manifiesto la necesidad de continuar investigando sobre esta línea. Así, los objetivos planteados en este capítulo son los siguientes:

- Síntesis de nanopartículas, de diversos de tamaños, utilizando polímeros de coordinación de la familia  $\{[Fe(R-Trz)_3]X_2\}_n$ .
- Estudio de las propiedades magnéticas del complejo en función del tamaño.
- Análisis de dichas propiedades magnéticas en presencia de una matriz de sílice.
- Efecto de la presión sobre la transición de espín.

Este capítulo se dedica a la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades físicas de nanomateriales bi-estables que presentan transición de espín. Los polímeros de coordinación utilizados son los pertenecientes a la familia de compuestos monodimensionales  $\{[\text{Fe}(\text{R-Trz})_3]\text{X}_2\}_n$ , caracterizados por presentar transición de espín acompañada de ciclo de histéresis. Como ya se ha comentado, estos dos parámetros dependen, entre otros factores, del ligando R-Trz. Así, por ejemplo, el polímero  $\{[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$  (donde HTrz = 1, 2, 4 - 1H-Triazol) presenta una T.E. muy abrupta, a temperaturas superiores a la temperatura ambiente y con un gran ciclo de histéresis mientras que en el complejo  $\{[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{Trz})_3](\text{BF}_4)_2\}_n$  la T.E. tiene lugar a temperatura ambiente y con un ciclo de histéresis más estrecho. Se sintetizarán nanopartículas de ambos polímeros recubiertas o no de una capa de sílice. En ambos casos, se pretende estudiar cómo se afectan las propiedades de dichos complejos cuando se preparan como nanopartículas de diferentes tipos y tamaños.

Otra vía para disminuir la temperatura a la que tiene lugar la transición de espín consiste en dopar la cadena de Fe(II) con iones diamagnéticos que puedan adoptar una coordinación similar a la de éste, como por ejemplo, iones Zn(II). Así, se pretende preparar nanopartículas del complejo  $\{[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$ , revestidas o no de una película de sílice.

## 2.3.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS CON TRANSICIÓN DE ESPÍN BASADAS EN EL POLÍMERO DE COORDINACIÓN $\{[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$ : Fe-Trz@NPs.

### 2.3.1.- SÍNTESIS DE Fe-Trz@NPs: **5**, **6**, **7** y **8**.

La síntesis de **5** ( $[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})]@NPs$ ) con una concentración de Fe(II) en agua igual a 1M) se lleva a cabo siguiendo el método general de micelas inversas descrito en el capítulo 1. Se preparan dos microemulsiones conteniendo cada una de ellas 1.8 mL de surfactante Tritón X-100, 7.5 mL de ciclohexano lipofílico y 1.8 mL de hexanol (co-surfactante). A continuación, se preparan dos disoluciones acuosas; la primera contiene 0.337 g (1 mmol) de  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 0.5 mL de agua y, la segunda, 0.21 g (3 mmol) del ligando 1,2,4-1*H*-Triazol (HTrz) en 0.5 mL de agua. Estas disoluciones se añaden sobre cada una de las microemulsiones y se mantienen bajo agitación vigorosa durante 5 minutos. Después, ambas microemulsiones se mezclan teniendo lugar la aparición de un intenso color violeta (lo que indica la formación del polímero de coordinación  $\{[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$ ). La mezcla de reacción se mantiene 24 horas bajo agitación intensa en ausencia de luz. Pasado este tiempo, se añade acetona como agente desnaturalizante para romper la microemulsión y las nanopartículas formadas se aíslan mediante centrifugación. El material obtenido se lava tres veces con etanol absoluto y una con acetona y se deja secar durante 16 horas a 70 °C.

La obtención de **6**, **7** y **8** ( $[\text{Fe-Trz}@NPs$  con concentraciones de Fe(II) en agua de 0.75M, 0.625M y 0.5M, respectivamente) se llevó a cabo siguiendo un procedimiento análogo, siendo la concentración de  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y de HTrz los únicos parámetros de síntesis modificados. Así, para la obtención de **6**, partimos de dos suspensiones acuosas que contienen

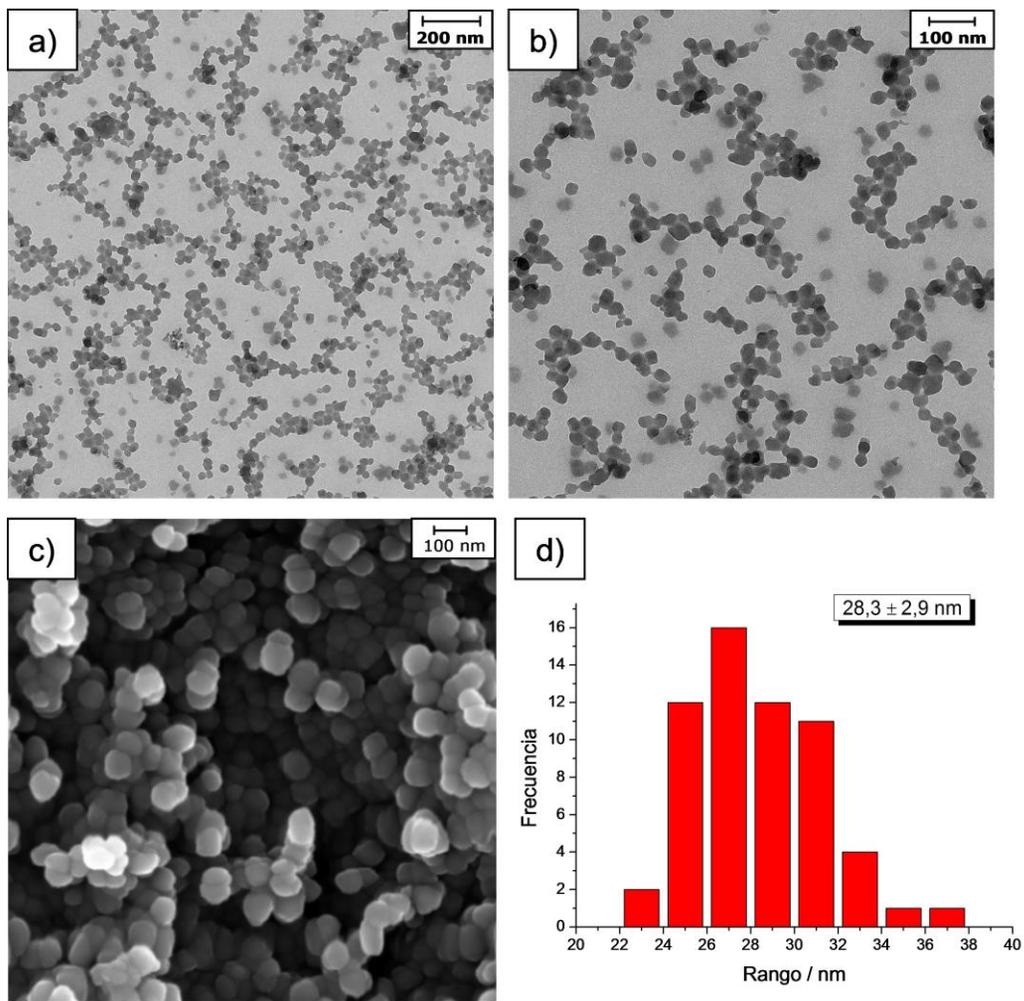
0.253 g (0.75 mmol) de  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 0.5 mL de agua y 0.158 g (2.25 mmol) de HTrz en 0.5 mL de agua, respectivamente. Para la síntesis de **7** utilizamos 0.221 g (0.625 mmol) de  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 0.131 g (1.875 mmol) de HTrz. Finalmente, la obtención de **8** se lleva a cabo a partir de 0.169 g (0.5 mmol) de  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 0.105 g (1.5 mmol) de HTrz.

### **2.3.2.- CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE 5, 6, 7 Y 8.**

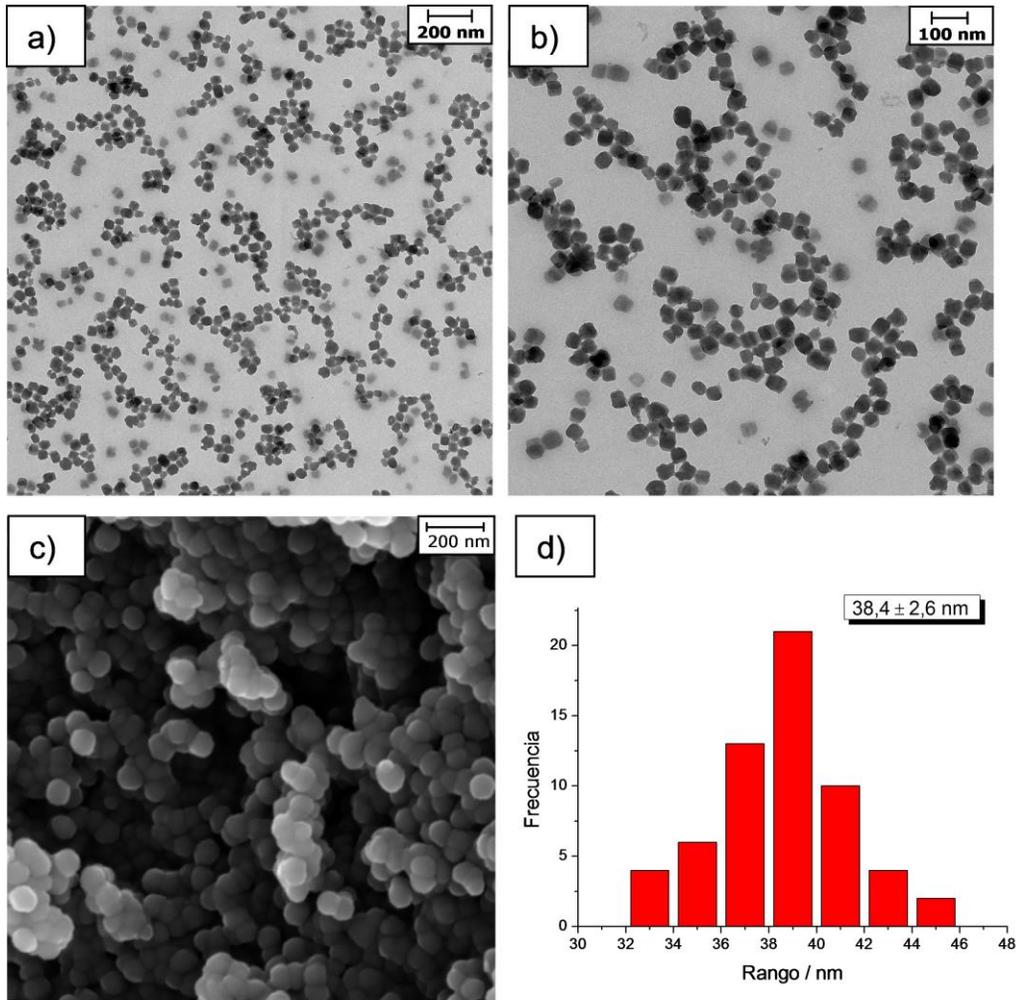
#### **2.3.2.1.- Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM) y Barrido (HR-SEM) de Alta Resolución.**

Las figuras 2.23-2.26, que aparecen a continuación, muestran una serie de imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (HR-TEM) y barrido (HR-SEM) de alta resolución para los materiales **5-8**. Igualmente, se representa un histograma que muestra el tamaño medio de nanopartícula obtenido de manera estadística.

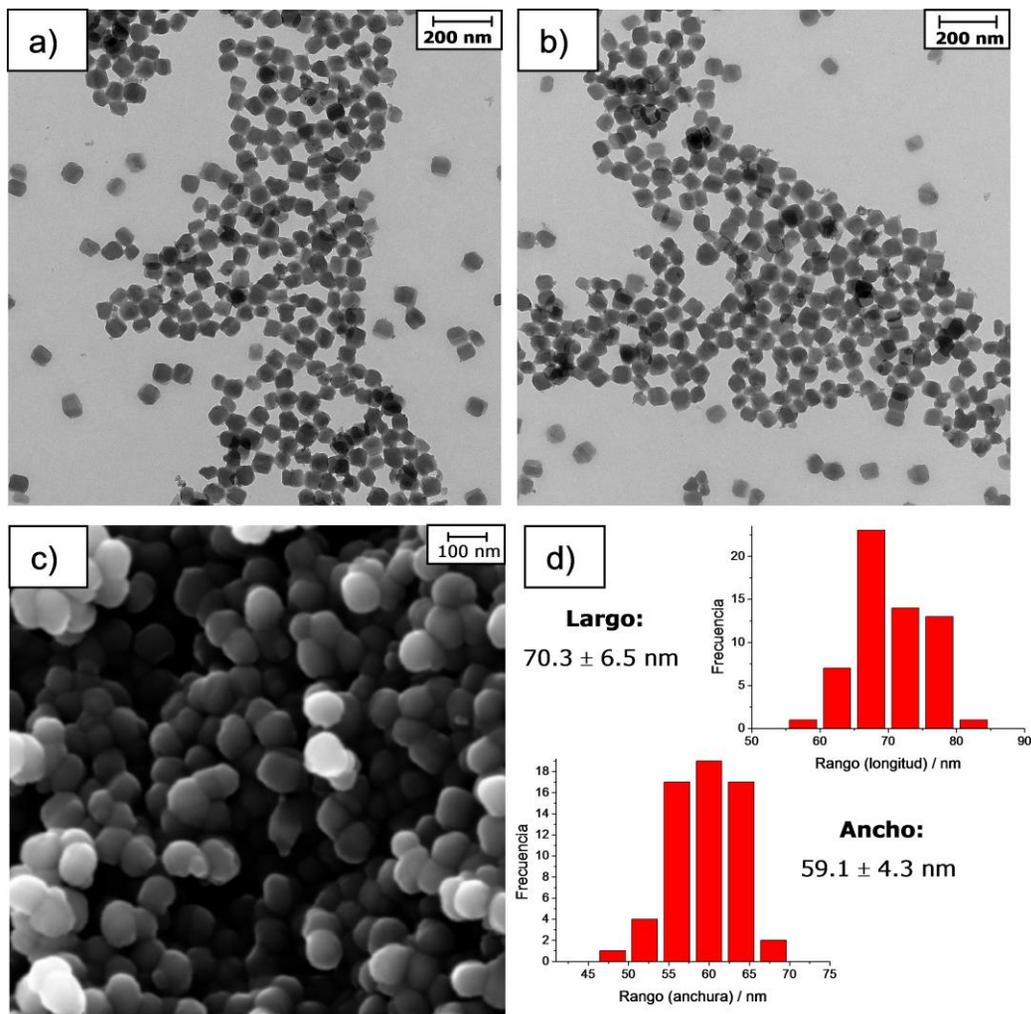
Las imágenes de HR-TEM nos permiten obtener información de manera precisa acerca del tamaño de la nanopartícula, mientras que las imágenes de HR-SEM permiten una mejor visualización de la nanopartícula en sus tres dimensiones.



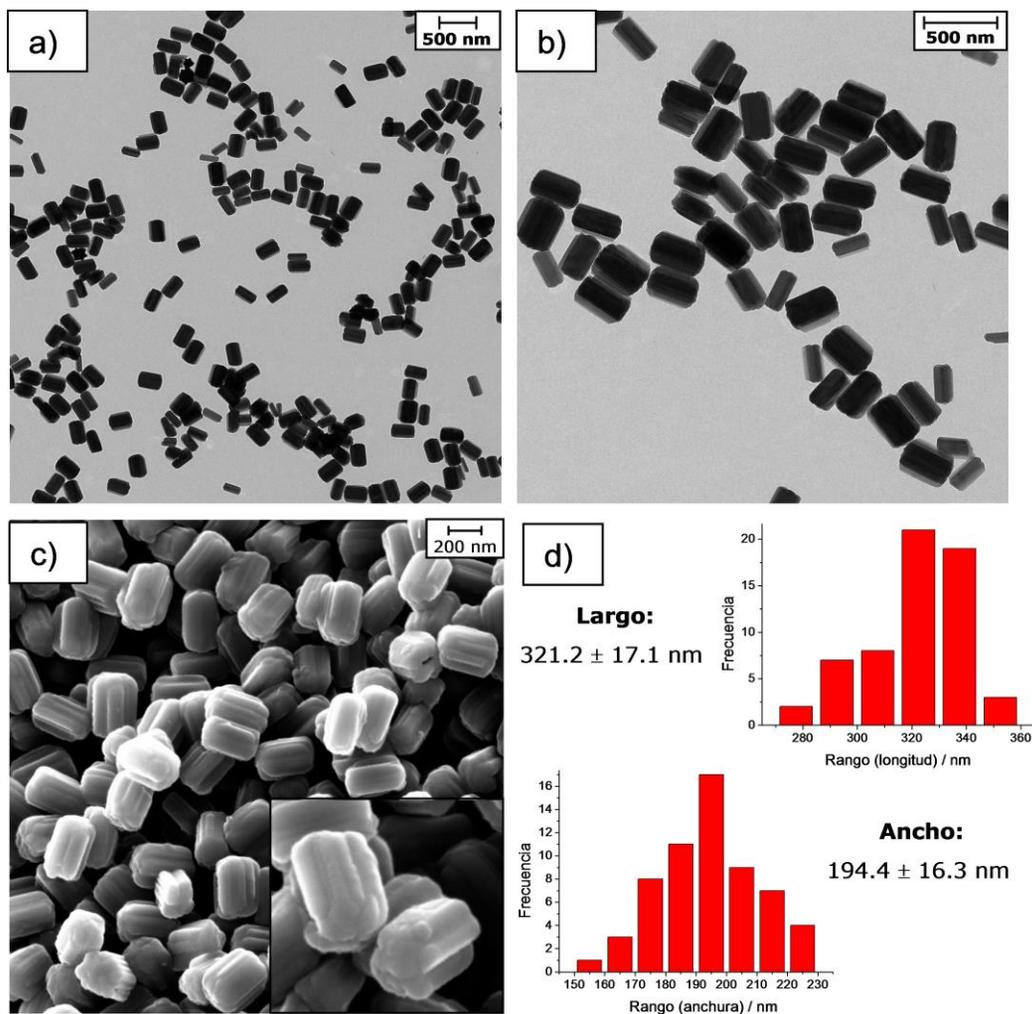
**Figura 2.23.-** Material **5**: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.



**Figura 2.24.-** Material **6**: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.



**Figura 2.25.-** Material 7: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.



**Figura 2.26.-** Material 8: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.

A modo de resumen, en la tabla siguiente se incluyen los tamaños medios obtenidos para cada muestra.

**Tabla 2.1.-** Tamaños medios para los materiales **5-8**.

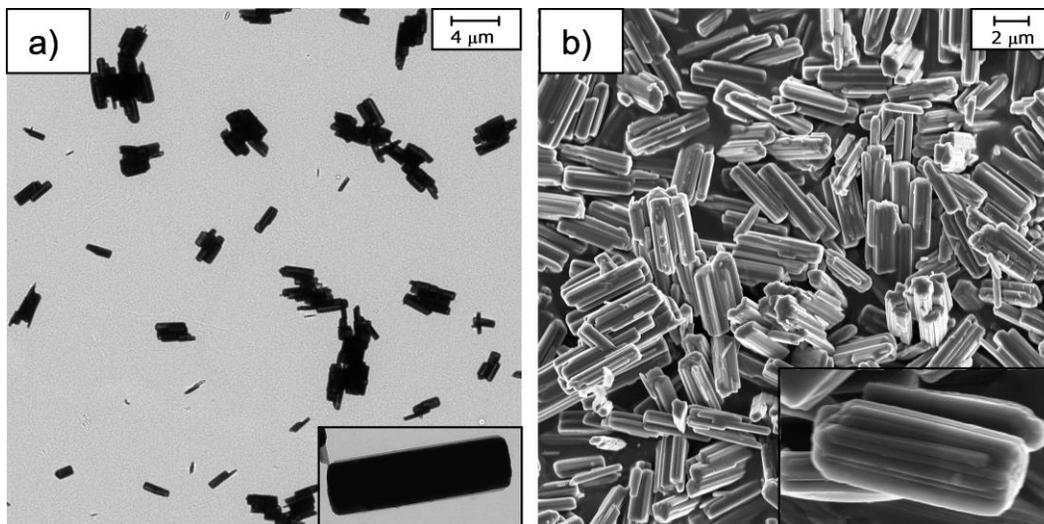
	<b>[Fe(II)] / M</b>	<b>Longitud /nm</b>	<b>Anchura /nm</b>
<b>5</b>	1	28.3 ± 2.9	- - -
<b>6</b>	0.75	38.4 ± 2.6	- - -
<b>7</b>	0.625	70.3 ± 6.5	59.1 ± 4.3
<b>8</b>	0.5	321.2 ± 17.1	194.9 ± 16.3

Como se puede observar, a medida que la concentración de los precursores de Fe(II) y HTrz disminuye el tamaño de nanopartícula aumenta considerablemente. Este incremento de las dimensiones es un comportamiento observado, de manera general, al preparar nanomateriales por el método de micelas inversas. En este método, un aumento en la concentración de reactivos induce un incremento en el número de núcleos a partir de los cuáles se genera la nanopartícula y, por tanto, supone la formación de un mayor número de nanopartículas de menor tamaño.<sup>41</sup>

Igualmente, estas imágenes muestran cómo los materiales **5** y **6** presentan una morfología pseudoesférica mientras que en los materiales **7** y **8** las nanopartículas tienden a adoptar una geometría cilíndrica de tipo "nanorod". Esta tendencia es particularmente evidente para el material **8**. En este caso, el gran tamaño de las nanopartículas permite obtener imágenes HR-SEM mejor definidas y se puede observar cómo cada nanopartícula está formada por una serie de cilindros de menor tamaño condensados entre sí a lo largo de su sección longitudinal. De hecho, la forma de estas nanopartículas recuerda a la que presenta una golosina de regaliz.

Dado que las nanopartículas de mayor tamaño tienden a adoptar una geometría cilíndrica hemos caracterizado mediante HR-TEM el material en su

forma clásica, cuyo tamaño es del orden de micras, y hemos comprobado que es el propio polímero el que presenta esta morfología cilíndrica (figura 2.27).

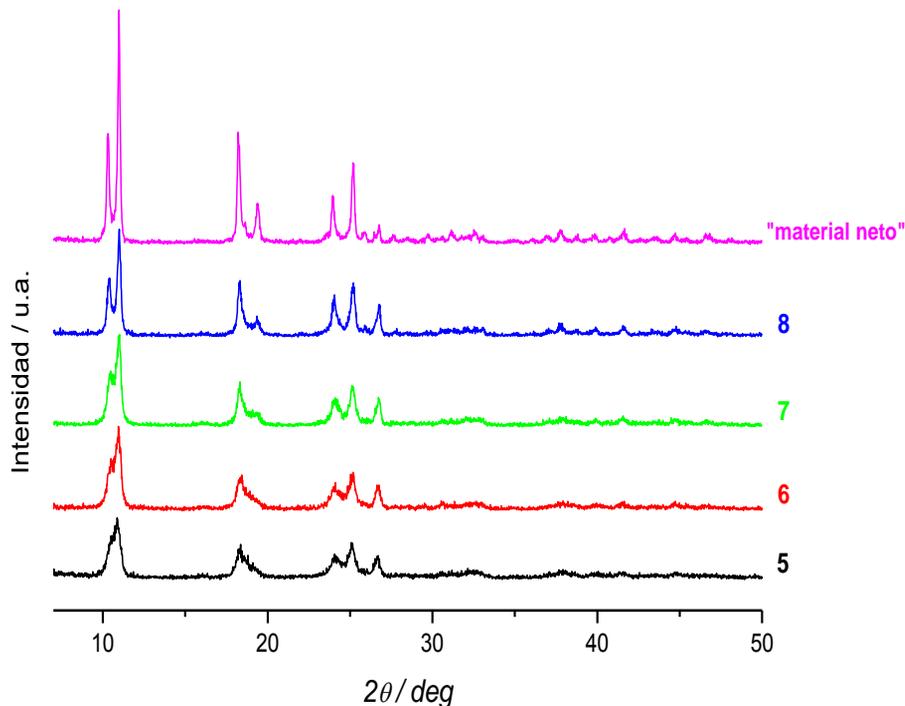


**Figura 2.27.**- Polímero  $\{[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$  en su forma clásica: (a) Imagen de HR-TEM. (b) Imagen de HR-SEM.

### 2.3.2.2.- Difracción de rayos X en polvo (XRPD).

Se han realizado medidas de difracción de rayos X en polvo sobre las nanopartículas **5-8** y se han comparado con el difractograma que presenta el material neto. Los resultados demuestran que los polímeros de coordinación a escala nanométrica son isoestructurales con el material neto. En general, los difractogramas de **5-8** muestran menor grado de cristalinidad (menor intensidad y mayor anchura de los picos de difracción). A medida que aumenta el tamaño de la nanopartícula (al pasar de **5** a **8**), la altura de los picos de difracción se intensifica ligeramente. Esto puede ser debido a que cuanto menor es el tamaño de la nanopartícula, menor es el número de

dominios cristalinos coherentes en el interior de la misma y, por tanto, menor la cristalinidad.



**Figura 2.28.-** Difractogramas de RX en polvo de los materiales **5-8** obtenidos y comparados con el difractograma del material neto  $\{[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$ .

### 2.3.2.3.- Análisis elemental.

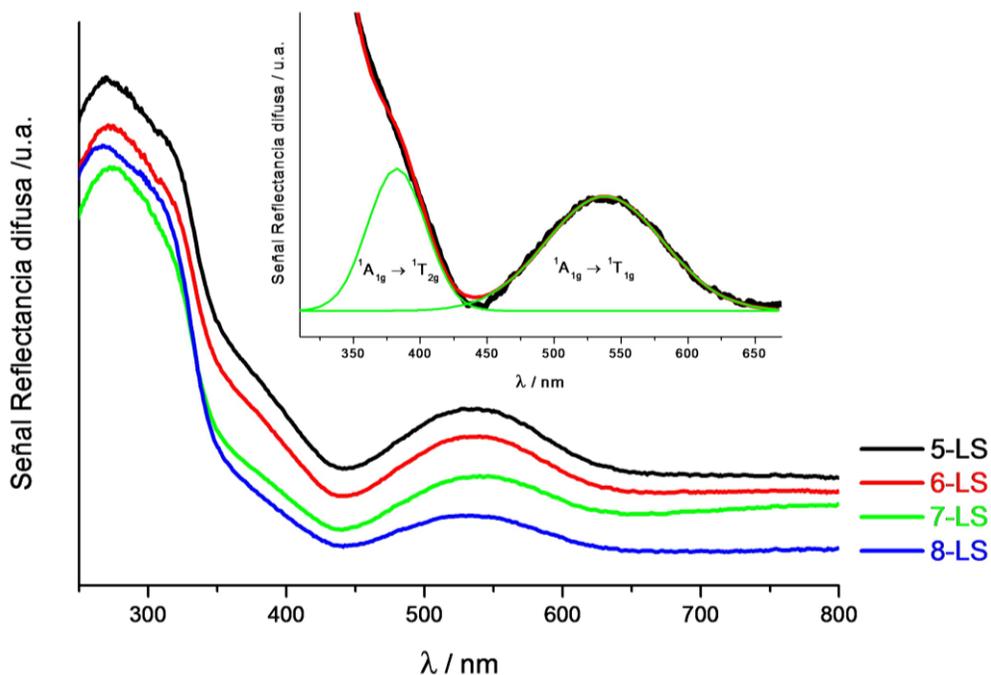
El análisis elemental de **5-8** muestra una composición similar en todos los casos, independientemente del tamaño de la nanopartícula.

**Tabla 2.2.-** Análisis elemental para las muestras **5-8**.

		<b>C</b>	<b>N</b>	<b>H</b>	<b>Fórmula propuesta</b>
		<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	
<b>5</b>	Exp.	19.30	32.81	2.58	[Fe(HTrz) <sub>2</sub> (Trz)](BF <sub>4</sub> )·(H <sub>2</sub> O) <sub>1.25</sub>
	Teo.	19.41	33.25	2.85	(PM = 371.4 g/mol)
<b>6</b>	Exp.	19.18	33.31	2.61	[Fe(HTrz) <sub>2</sub> (Trz)](BF <sub>4</sub> )·(H <sub>2</sub> O) <sub>1.25</sub>
	Teo.	19.41	33.95	2.85	(PM = 371.4 g/mol)
<b>7</b>	Exp.	19.31	33.71	2.65	[Fe(HTrz) <sub>2</sub> (Trz)](BF <sub>4</sub> )·(H <sub>2</sub> O) <sub>1.25</sub>
	Teo.	19.41	33.95	2.85	(PM = 371.4 g/mol)
<b>8</b>	Exp.	19.59	34.43	1.52	[Fe(HTrz) <sub>2</sub> (Trz)](BF <sub>4</sub> )·(H <sub>2</sub> O) <sub>1.25</sub>
	Teo.	19.41	33.95	2.85	(PM = 371.4 g/mol)

### 2.3.3.- PROPIEDADES ÓPTICAS DE 5, 6, 7 Y 8.

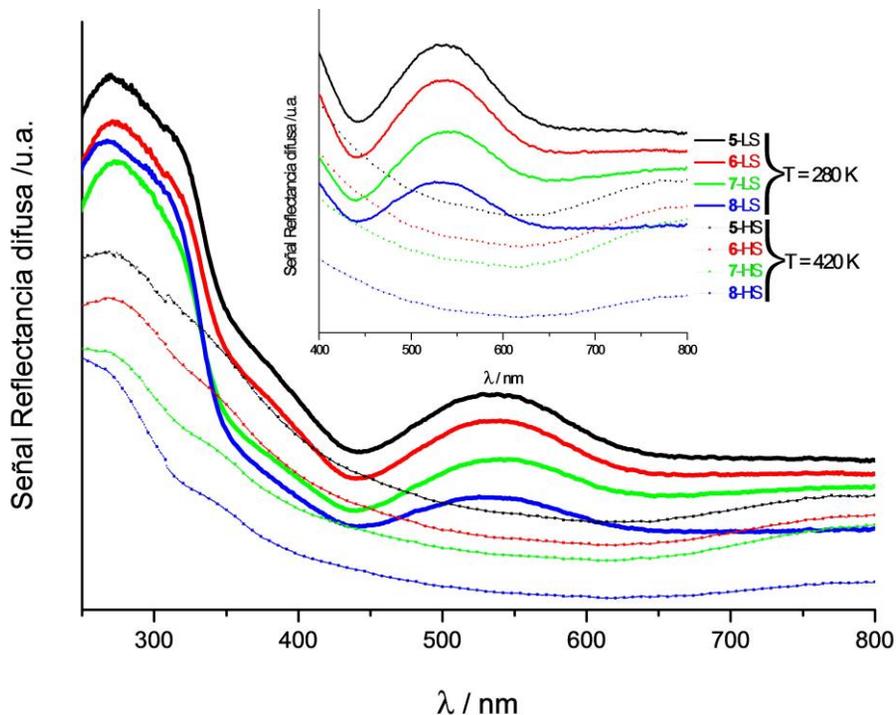
Como ya hemos comentado en la introducción a este capítulo, la transición LS → HS para el compuesto neto {[Fe(HTrz)<sub>2</sub>(Trz)](BF<sub>4</sub>)}<sub>n</sub> está acompañada de una intensa modificación en las propiedades ópticas, observándose un cambio de color de violeta (bajo espín) a blanco (alto espín). Esta variación también se observa para los compuestos **5-8**. La figura 6 muestra los espectros ópticos de estos compuestos medidos a una temperatura de 280 K, esto es, en el estado de bajo espín. En todos los casos se observan dos bandas de absorción, a 538 y 382 nm, que corresponden a las dos transiciones *d-d* permitidas por multiplicidad de espín (<sup>1</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>T<sub>1g</sub> y <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>T<sub>2g</sub>, respectivamente), características de iones Fe(II) con coordinación octaédrica en situación de bajo espín (configuración electrónica, t<sub>2g</sub><sup>6</sup>e<sub>g</sub><sup>0</sup>).



**Figura 2.29.-** Espectros de Reflectancia difusa para los materiales **5-8** medidos a 280 K (el recuadro superior muestra la deconvolución del espectro obtenido para **5** en el intervalo de  $\lambda$  300-680 nm y la correspondiente asignación de bandas).

Al calentar las muestras a 420 K, el espectro óptico de las mismas varía de forma radical, ya que ambas bandas desaparecen (figura 2.30). Aunque la presencia de bandas de transferencia de carga en torno a 280 nm impide observar con claridad la ausencia de la banda  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ , la desaparición de la banda  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$  a 538 nm es muy clara, lo que confirma que, a dicha temperatura, todos los materiales se encuentran en la configuración de alto espín. Para dicha configuración, debería aparecer en la región del infrarrojo cercano ( $\sim 830$  nm) una banda de absorción muy débil ( $\epsilon \approx 5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), correspondiente a la transición  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_{2g}$ . Sin embargo, en nuestro caso dicha banda no se observa con claridad debido, sin duda, a las

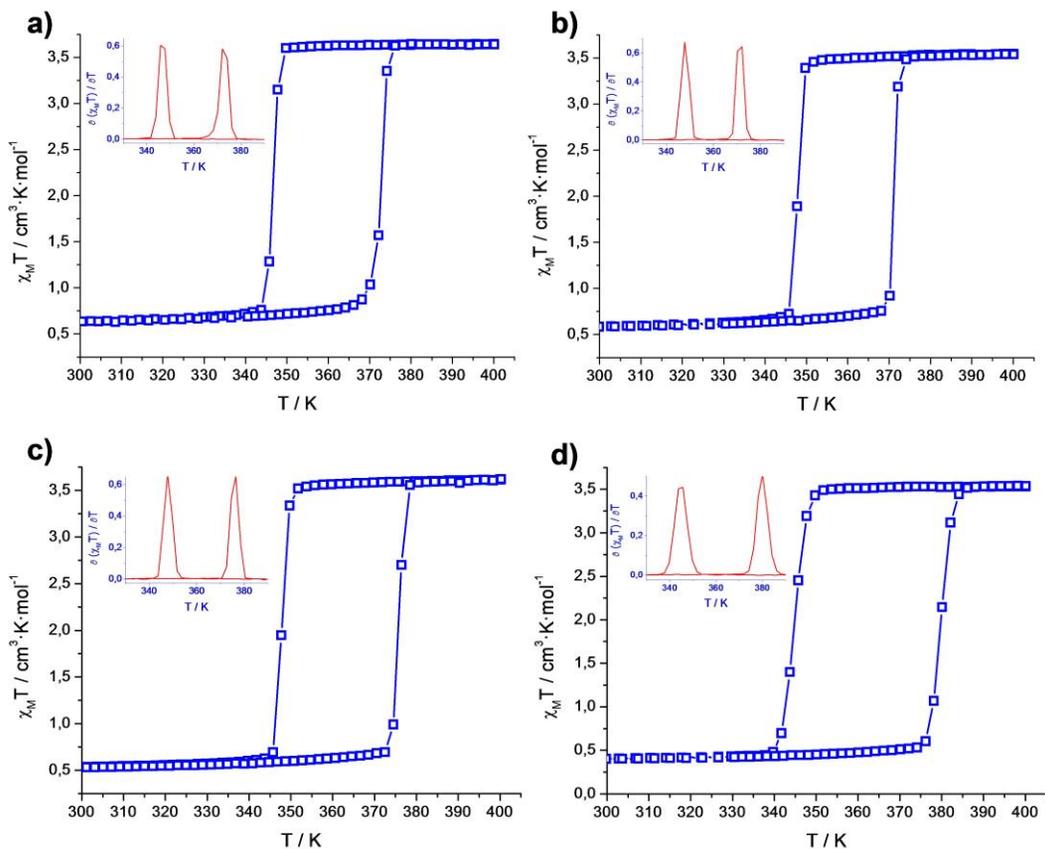
limitaciones técnicas del espectrómetro de reflectancia difusa donde se han llevado a cabo las medidas.



**Figura 2.30.-** Espectros de Reflectancia difusa para los materiales **5-8** medidos a 280 K (LS) y a 420 K (HS).

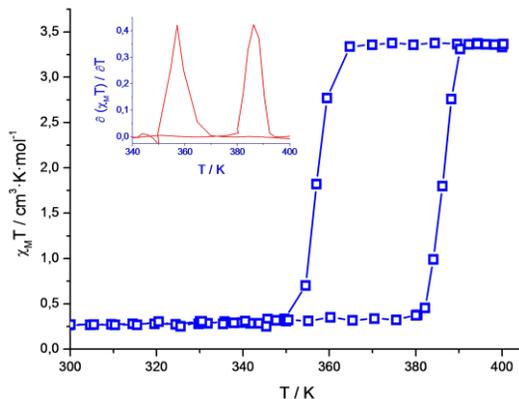
### 2.3.4.- PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE 5, 6, 7 Y 8.

La figura 2.31 muestra la dependencia con la temperatura del producto  $\chi_M T$  (siendo  $\chi_M$  la susceptibilidad magnética molar y T la temperatura) por mol de Fe(II). Esta variación pone de manifiesto cómo el fenómeno de la transición de espín se mantiene en cada una de las muestras estudiadas. En general, la transición de espín es abrupta y presenta una considerable histéresis térmica de alrededor de 30 K.



**Figura 2.31.-** Dependencia con la temperatura del producto  $\chi_M T$  (por mol de Fe) para los materiales **5** (a), **6** (b), **7** (c) y **8** (d).

Como ya hemos comentado en la introducción a este tema, las propiedades magnéticas de las nanopartículas Fe-Trz obtenidas por diferentes grupos, siguiendo distintos métodos de síntesis y medidas bajo diferentes condiciones, difieren notablemente. Así, con vista a poder comparar nuestros resultados con los que presenta el material neto, se ha procedido a sintetizar el mismo y a medir sus propiedades magnéticas en las mismas condiciones que las utilizadas para los materiales **5-8**. La dependencia con la temperatura del producto  $\chi_M T$  aparece representada en la figura 2.32.



**Figura 2.32.-** Dependencia con la temperatura del producto  $\chi_M T$  (por mol de Fe) para el polímero  $\{[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$  en su forma clásica.

Como se puede observar, dicha variación térmica muestra un ciclo de histéresis similar al presentado por los materiales **5-8**, si bien aparece significativamente desplazado a temperaturas más altas. Estas propiedades difieren sensiblemente de las presentadas originalmente por el grupo del profesor O. Kahn en las cuales, este material presenta unas temperaturas críticas de transición  $T_{c\downarrow} = 345$  K,  $T_{c\uparrow} = 385$  K, siendo  $\Delta T = 40$  K. En nuestro caso, el ciclo de histéresis se estrecha notablemente.

La tabla 2.3 recoge los principales parámetros que caracterizan la transición de espín para los materiales **5-8** incluyendo, también, los obtenidos para el material neto bajo nuestras condiciones de medida.

$T_{c\downarrow}$  y  $T_{c\uparrow}$  se definen como las temperaturas críticas de enfriamiento y de calentamiento, respectivamente, a las cuales tiene lugar la transición de espín. Por convenio se hacen coincidir con la temperatura para la cual el 50%

de las moléculas están en el estado de alto espín y el otro cincuenta en el de bajo ( $\chi_{HS} = \chi_{LS} = 0.5$ ). Estos datos aparecen agrupados en la siguiente tabla.

**Tabla 2.3.-** Parámetros físicos característicos de la T.E. para los materiales **5-8**.

	$T_c \downarrow$ (K)	$T_c \uparrow$ (K)	<i>Frac. HS</i> <sub>320K</sub> (%)	$\Delta T$ (K)
<b>5</b>	347	373	17.6	26
<b>6</b>	347	371	17	24
<b>7</b>	348	376	15.1	28
<b>8</b>	345	380	11.7	35
<b>Mat. neto</b>	357	387	8.3	30

Estos resultados muestran la influencia del tamaño de partícula en la transición de espín, ya que un aumento del mismo supone un incremento en la anchura del ciclo de histéresis. Como se puede observar, los materiales **5** y **6**, cuyos tamaños medios son 28 y 38 nm, presentan una pequeña reducción del ciclo de histéresis con respecto al material neto. Sin embargo, **8**, que tiene un tamaño muy superior (321 nm), muestra un aumento de 5 K.

Por otra parte, también se observa un ligero aumento en el porcentaje de material que conserva el estado de alto espín a baja temperatura (320 K). Esta fracción de iones Fe(II) que no transitan la conforman átomos de Fe superficiales cuya esfera de coordinación no está saturada con ligandos triazol, FeN<sub>6</sub>, sino que también coexisten algunas moléculas de agua de coordinación, FeN<sub>6-x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>, x = 0 - 6. El hecho de que en el caso de las nanopartículas esta fracción sea mayor puede atribuirse a la mayor área superficial de las mismas, pues cuanto mayor sea el área superficial, mayor

será la proporción de átomos de Fe con una coordinación mixta Trz / H<sub>2</sub>O que no transitan.

A la vista de los resultados anteriores se puede concluir que la transición de espín no depende íntimamente del tamaño de la nanopartícula.

## **2.4.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE Fe-Trz@SiO<sub>2</sub>NPs.**

El próximo objetivo consiste en sintetizar nanopartículas del mismo polímero recubiertas de una capa de sílice. Estudiaremos cómo se afectan las propiedades magnéticas de esta especie cuando se encuentra embebido en la matriz de sílice a escala nanométrica.

### **2.4.1.- SÍNTESIS DE Fe-Trz@SiO<sub>2</sub>NPs: 9, 10, 11 Y 12.**

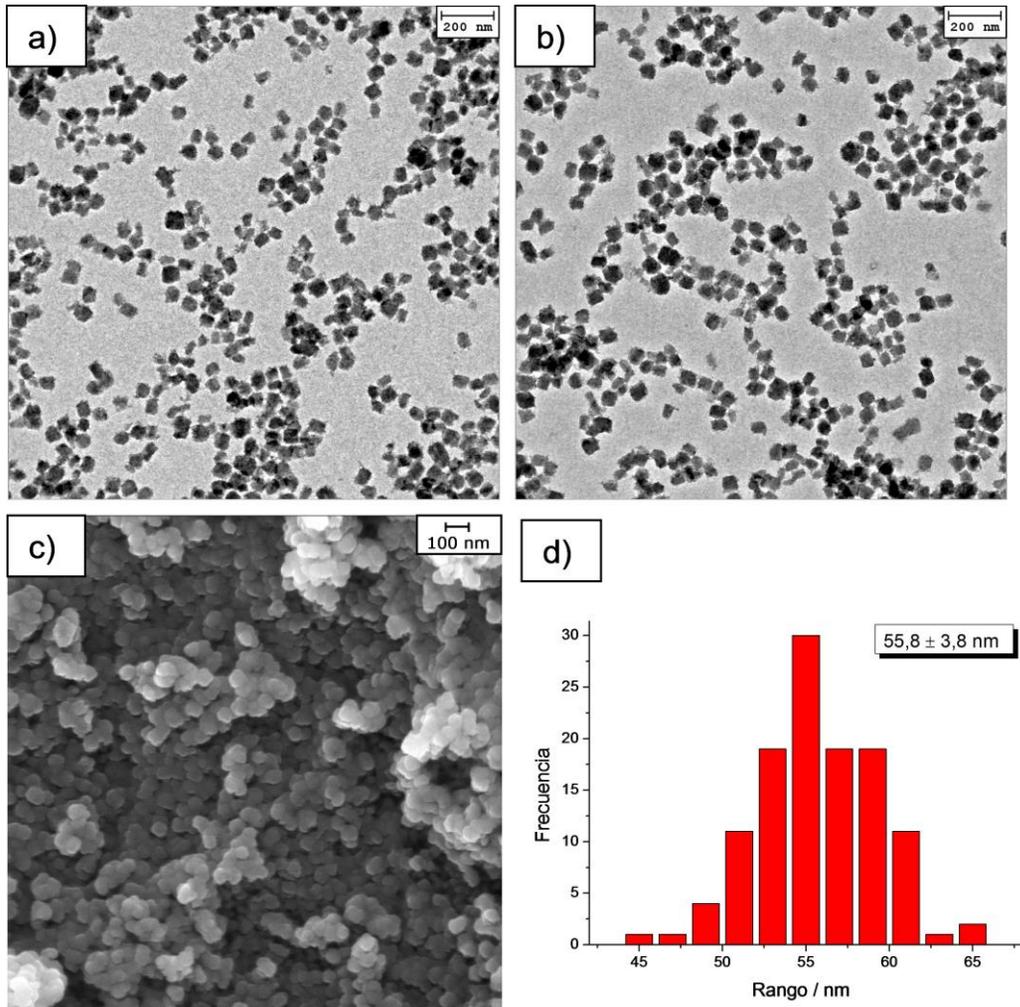
Siguiendo el método de micelas inversas descrito en el apartado anterior se han sintetizado nanopartículas del polímero de coordinación  $\{[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$  recubiertas de una fina capa de sílice. Para ello, se ha añadido a cada una de las microemulsiones que contienen los reactivos  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y triazol 100  $\mu\text{L}$  del precursor de sílice Tetraetilortosilicato (TEOS). Así, al mezclar ambas microemulsiones y agitar vigorosamente tiene lugar la formación del polímero  $\{[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$  y, simultáneamente, la hidrólisis y polimerización del TEOS. De esta forma se obtienen **9, 10, 11** y **12** ( $[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})]@ \text{SiO}_2\text{NPs}$ ) con concentraciones de Fe(II) en agua 1M, 0.75M, 0.625M y 0.5M, respectivamente).

## **2.4.2.- CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE 9, 10, 11 Y 12.**

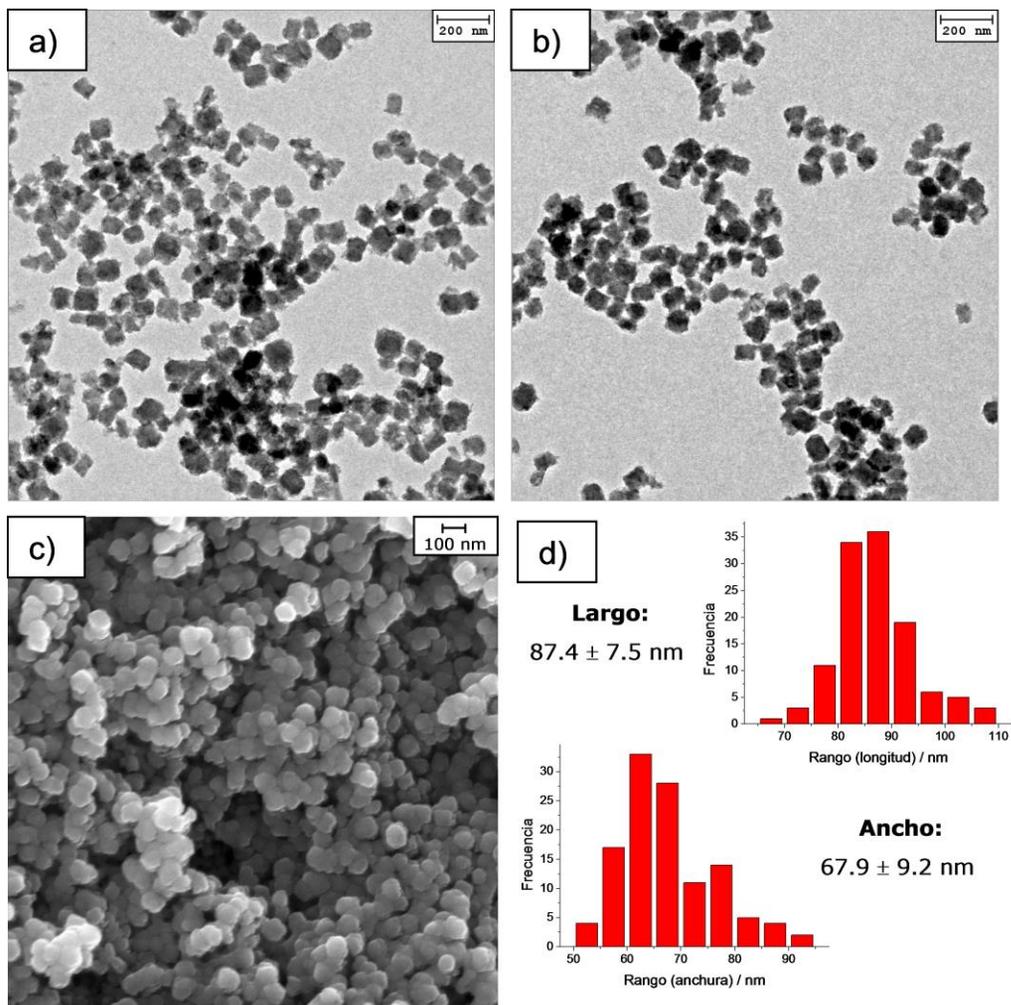
### **2.4.2.1.- Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM) y Barrido (HR-SEM) de Alta Resolución.**

La morfología y el tamaño de estos nuevos materiales han sido igualmente estudiados mediante las técnicas de microscopía electrónica de alta resolución, en sus modalidades de transmisión y barrido.

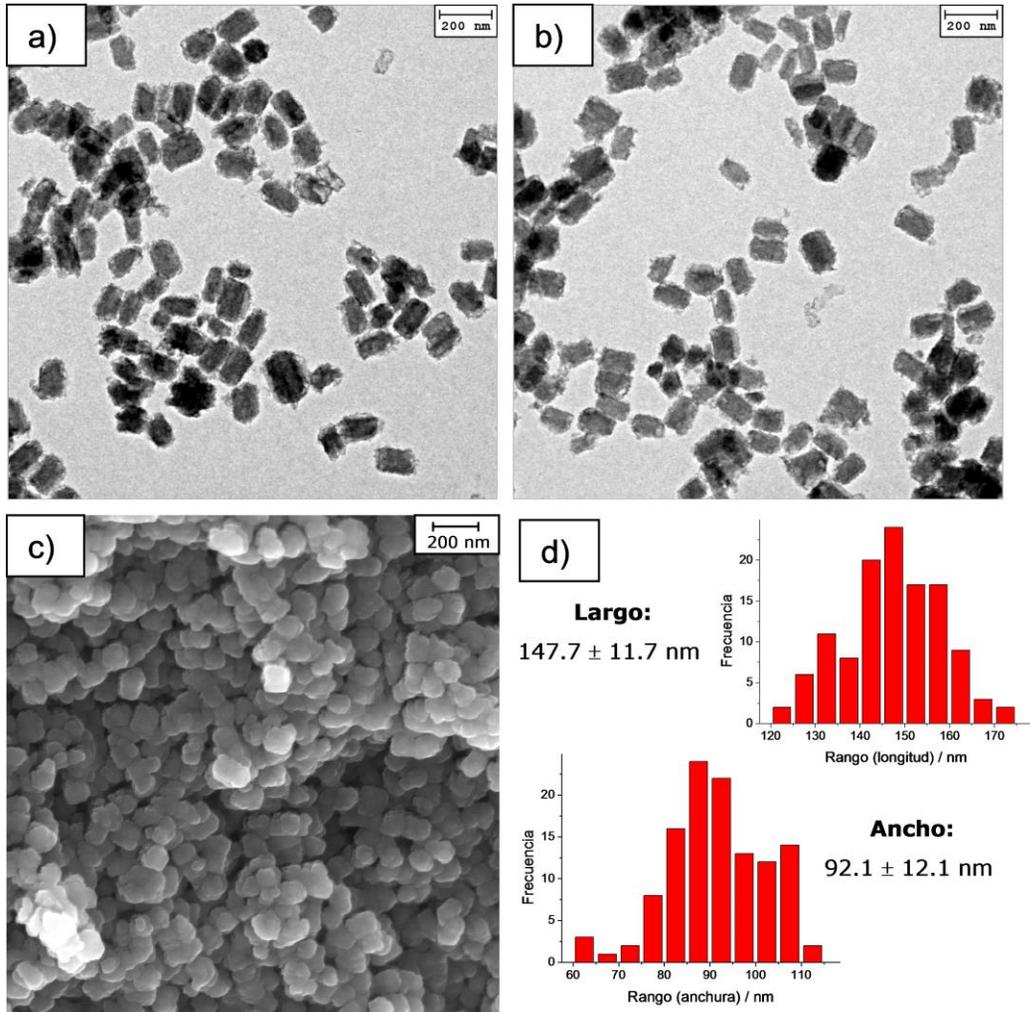
Las figuras 2.33-2.36 que aparecen a continuación muestran imágenes representativas obtenidas mediante estas técnicas para los materiales **9-12**, respectivamente. Igualmente, se representa un histograma que recoge la distribución estadística de tamaño de nanopartícula.



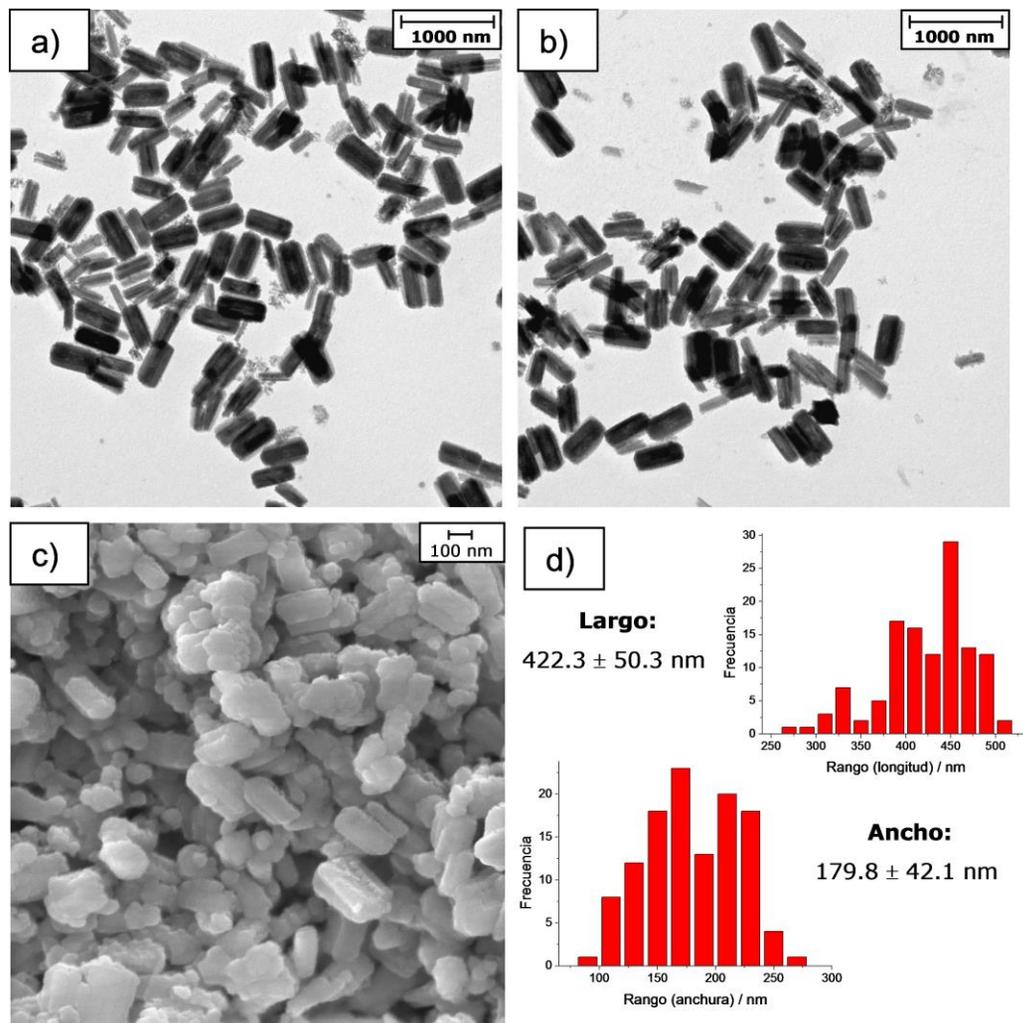
**Figura 2.33.-** Material **9**: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.



**Figura 2.34.-** Material 10: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.



**Figura 2.35.-** Material **11**: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.



**Figura 2.36.-** Material **12**: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.

Estas imágenes muestran cómo, en todos los casos, los materiales **9-12** están constituidos por nanopartículas homogéneas, perfectamente definidas y dispersas. Siguiendo un patrón similar al observado para los materiales **5-8**, descritos previamente, se observa un aumento del tamaño

medio de la nanopartícula a medida que la concentración de los reactivos Fe(II) y HTrz disminuye, así como una clara tendencia a adoptar una morfología rectangular en forma de nanobarra.

La tabla 2.4 recoge los tamaños medios de nanopartícula para los materiales **9-12** y su comparación con los materiales análogos **5-8**, obtenidos en ausencia del precursor de sílice TEOS.

**Tabla 2.4.-** Comparación de tamaños entre las NPs con y sin sílice.

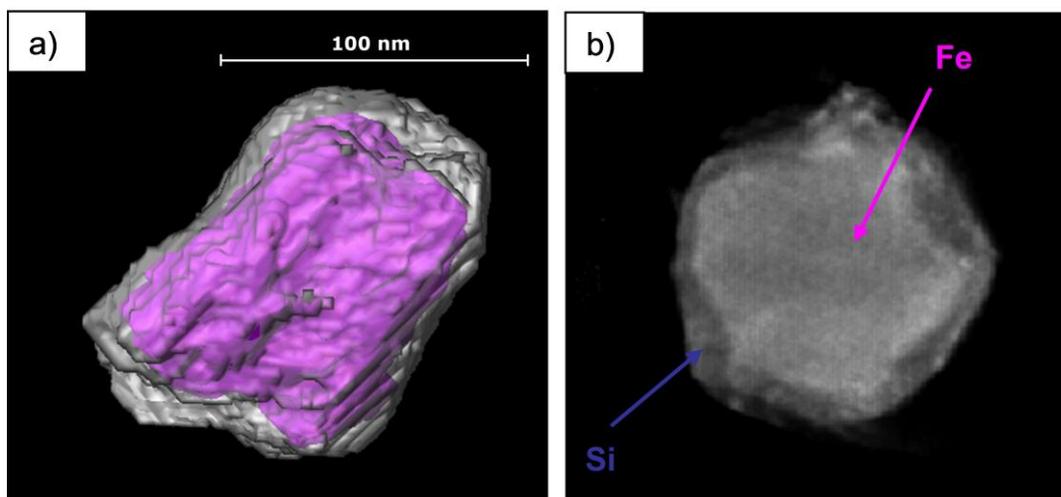
<b>[Fe(II)] / M</b>	<b>Fe-Trz@NPs</b>		<b>Fe-Trz@SiO<sub>2</sub>NPs</b>	
	<b>Largo x Ancho (nm)</b>		<b>Largo x Ancho (nm)</b>	
1	<b>5</b>	28.3 x 28.3	<b>9</b>	55.8. x 55.8
0.75	<b>6</b>	38.4 x 38.4	<b>10</b>	87.4 x 67.9
0.625	<b>7</b>	70.3 x 59.1	<b>11</b>	147.7 x 92.1
0.5	<b>8</b>	321.2 x 194.9	<b>12</b>	422.3 x 179.8

Como se puede observar, para una misma concentración de reactivos Fe(II) y HTrz, el tamaño medio de las nanopartículas sintetizadas en presencia de TEOS aumenta significativamente.

#### **2.4.2.2.- Campo Oscuro Anular de Gran Ángulo (HAADF) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).**

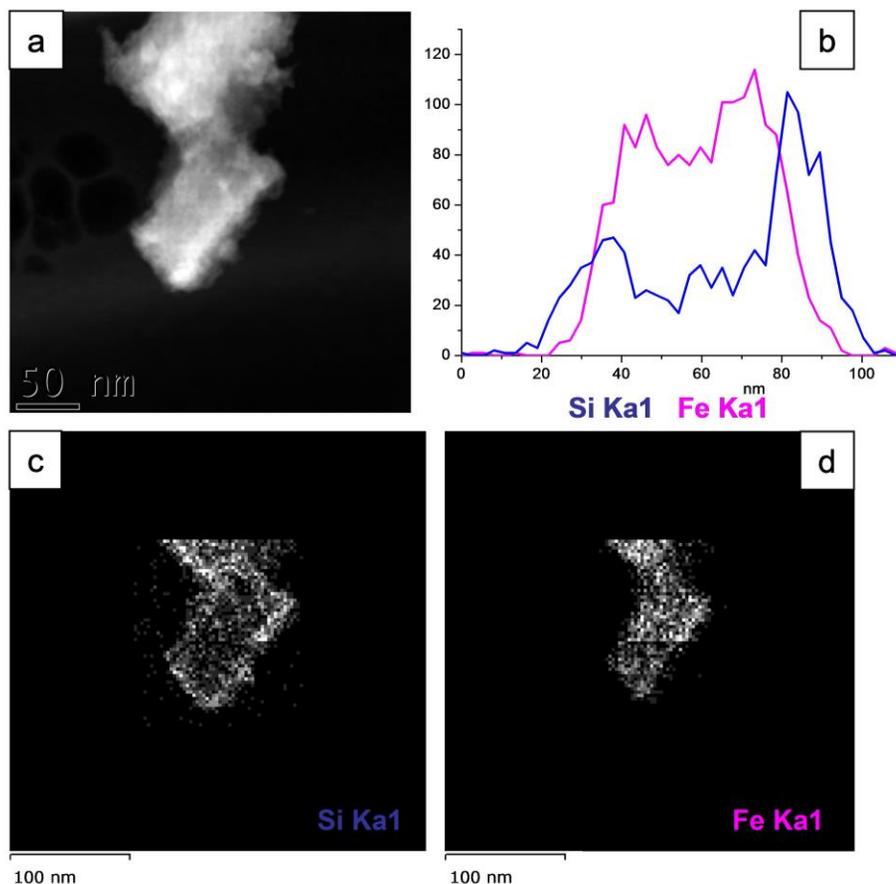
Con el fin de obtener información adicional acerca de la composición, estructura y disposición de la sílice en este tipo de nanopartículas, se ha realizado un estudio tomográfico sobre el material **11**, utilizando la técnica de Microscopía Electrónica de Campo Oscuro Anular de Gran Ángulo (HAADF-STEM *High Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscopy*). Esta técnica es ideal para la caracterización de nanopartículas

heterogéneas, ya que es capaz de distinguir entre áreas con una composición química diferente. En HAADF-STEM, la intensidad de la señal es proporcional al cuadrado del número atómico de los elementos presentes en el área estudiada. Así, aquellas áreas de la muestra donde la concentración de elementos pesados es mayor, aparecerán en la imagen con un brillo de intensidad muy superior a aquellas otras áreas ricas en elementos ligeros. La tomografía nos va a ofrecer una representación tridimensional de la estructura de la nanopartícula estudiada. Ésta se obtiene al combinar una serie de imágenes HAADF-STEM bidimensionales tomadas a diferentes ángulos con respecto al haz de electrones. La figura 14 recoge dicha representación 3D, mostrando la disposición del polímero de Fe(II) (morado) en la matriz de sílice (gris). Asimismo, se representa una imagen 2D obtenida al realizar un corte transversal de la nanopartícula. Considerando los números atómicos del Fe ( $Z = 26$ ) y del Si ( $Z = 14$ ), que son los elementos que forman principalmente el polímero Fe-Trz y la sílice, respectivamente, dicha imagen muestra claramente cómo la nanopartícula está constituida por un núcleo rico en hierro y rodeado de una fina capa de sílice.



**Figura 2.37.-** (a) Tomografía de **11**. (b) Sección transversal.

Para determinar la composición química se han llevado a cabo medidas de EDX-STEM (*Energy Dispersive X-Ray Scanning Transmission Electron Microscopy*), ya que los rayos X emitidos son específicos de los elementos que componen la muestra. La figura 15c y 15d muestran la distribución de Si y Fe respectivamente, donde una zona con alta concentración de uno de estos elementos aparece representada como un área más brillante. Como se puede observar, el núcleo de hierro tiene unas dimensiones aproximadas de 100 x 50 nm, mientras que la película de sílice presenta un espesor de 12 nm, aproximadamente. La figura 15b indica el resultado del análisis lineal llevado a cabo sobre una nanopartícula, corroborando cómo el polímero Fe-Trz se encuentra localizado en el núcleo de la misma y está envuelto en una capa externa de sílice.

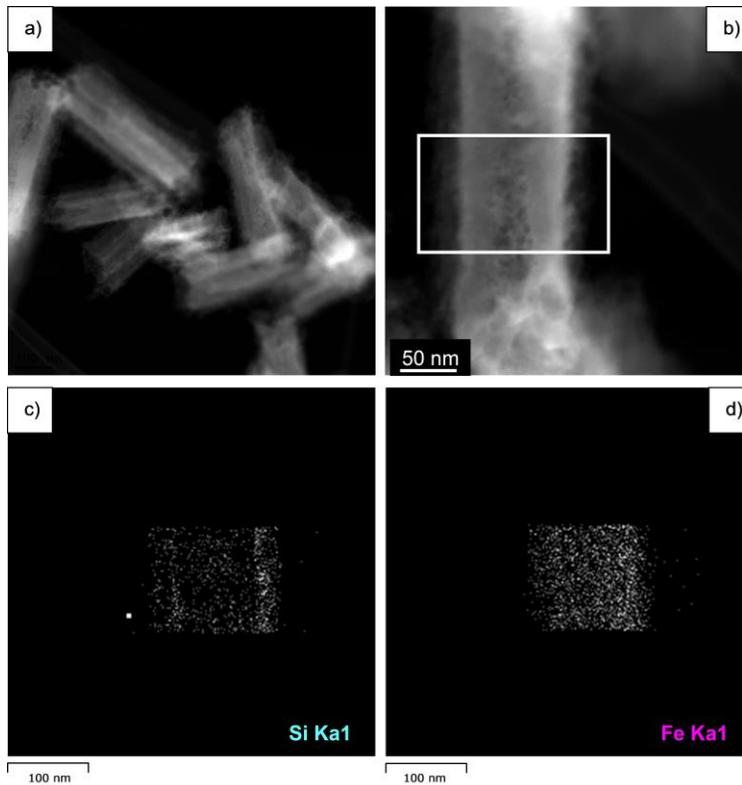


**Figura 2.38.-** (a) Imagen HAADF-STEM para el material **11**. (b) Perfil de Intensidades. (c) Distribución de átomos de Si en la región analizada. (d) Distribución de átomos de Fe en la región analizada.

Después de los estudios realizados podemos concluir que se trata de nanopartículas de tipo “*core-shell*” en las que el núcleo de la nanopartícula corresponde al polímero Fe-Trz recubierto por una fina capa de sílice.

A continuación se muestran los análisis obtenidos para el material **12** que confirman estos resultados. Por tanto, podemos afirmar que se han

preparado cuatro nuevos nanomateriales constituidos por un núcleo Fe-Trz y recubiertos por una capa externa de sílice.



**Figura 2.39.-** (a) Imagen HAADF-STEM para el material **12**. (b) Región sobre la que se ha llevado a cabo análisis de composición química por EDX-STEM. (c) Distribución de átomos de Si en la región analizada. (d) Distribución de átomos de Fe en la región analizada.

#### **2.4.2.3.- Deposición de Fe-Trz@SiO<sub>2</sub>NPs sobre láminas de oro: Caracterización mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).**

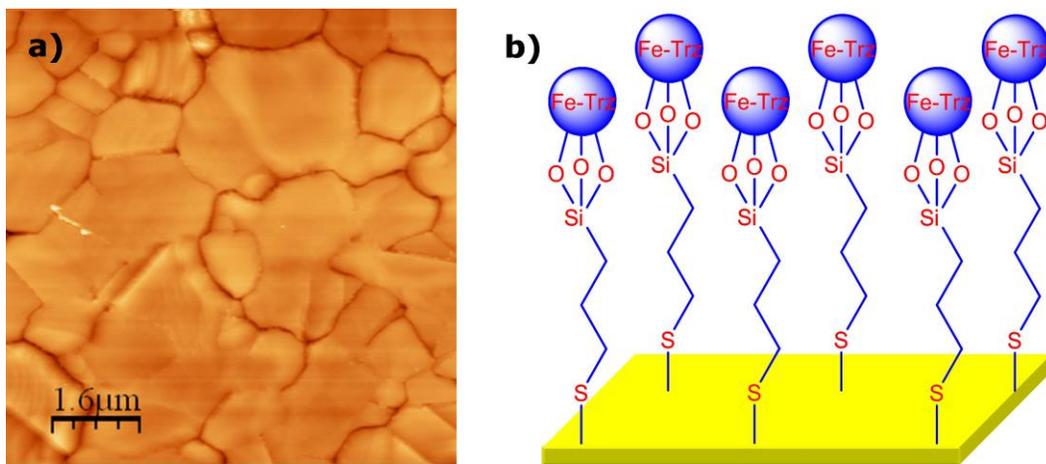
Dado el interés que pueden generar estos materiales para ser utilizados en dispositivos de memoria, se ha estudiado la posibilidad de depositarlos sobre una superficie de oro. Para ello, es necesario funcionalizar previamente la superficie de la sílice con grupos funcionales, tales como grupos tiol (-SH), de manera que las nanopartículas queden retenidas en la lámina de oro gracias a la formación de enlaces covalentes.

##### **2.4.2.3.1.- Síntesis de Fe-Trz@SiO<sub>2</sub>NPs/MPTMS: 9-SH.**

Para llevar a cabo la deposición de este tipo de nanopartículas se ha elegido como referencia el material **9**. Así, 0.1 g de **9** se suspenden en 40 mL de acetonitrilo seco y se añaden 200  $\mu$ L (1mmol) de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS). La mezcla de reacción se mantiene a reflujo, bajo agitación constante, durante 48 h en atmósfera inerte. Transcurrido este tiempo, las nanopartículas se aíslan mediante centrifugación y se lavan varias veces con acetonitrilo, etanol y acetona, con el objetivo de eliminar las moléculas de MPTMS que no se hayan anclado a la superficie. Finalmente, el material se seca en la estufa a 70 °C durante 16 h.

##### **2.4.2.3.2.- Deposición de 9-SH sobre una lámina de oro.**

Con vistas a obtener resultados reproducibles, la deposición de las nanopartículas se hizo sobre láminas de oro sometidas a un tratamiento químico de limpieza justo antes de llevar a cabo la deposición. Para ello, las láminas se sumergieron en una mezcla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3:1) durante 10 min. Posteriormente, se lavaron con agua, se sonicaron en agua durante 5 min (680 w, 20 °C) y se expusieron a la llama de un soplete durante 1 min.

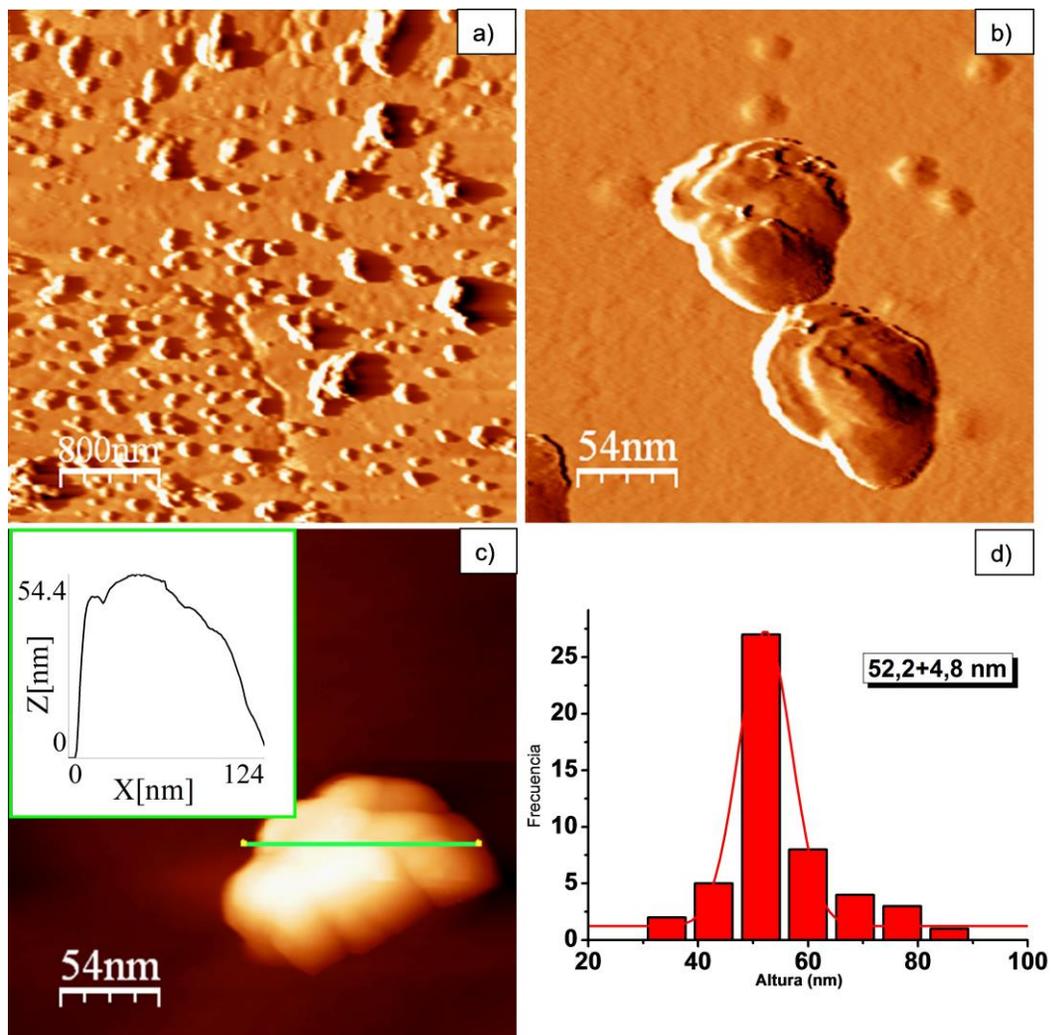


**Figura 2.40.-** (a) Imagen topográfica de AFM de una lámina de oro limpia. (b) Esquema representativo del material **9-SH** depositado sobre la superficie de oro.

Una vez limpia la superficie, se preparó una suspensión de **9** en etanol (1mg/mL), se sonicó durante 30 min, y se procedió a la deposición sobre la lámina de oro. Para ello, se intentaron diferentes técnicas, tales como: inmersión (se introduce la lámina, en posición horizontal, en la suspensión de **9**), spray (se pulveriza la suspensión sobre la lámina), drop-casting (se deposita una gota sobre la lámina) y dip-coating (se introduce la lámina, en posición vertical, y se controla la velocidad de inmersión y extracción). Cabe destacar que fue este último procedimiento el que condujo a los mejores resultados. Así, se llevaron a cabo varias deposiciones modificando los tiempos de inmersión (en concreto 1h, 3h, 6h y 12h). A continuación, las láminas se lavaron con etanol, para eliminar las posibles nanopartículas no ancladas covalentemente a la lámina de oro, y se secaron con una corriente de argón.

#### **2.4.2.3.3.- Caracterización por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).**

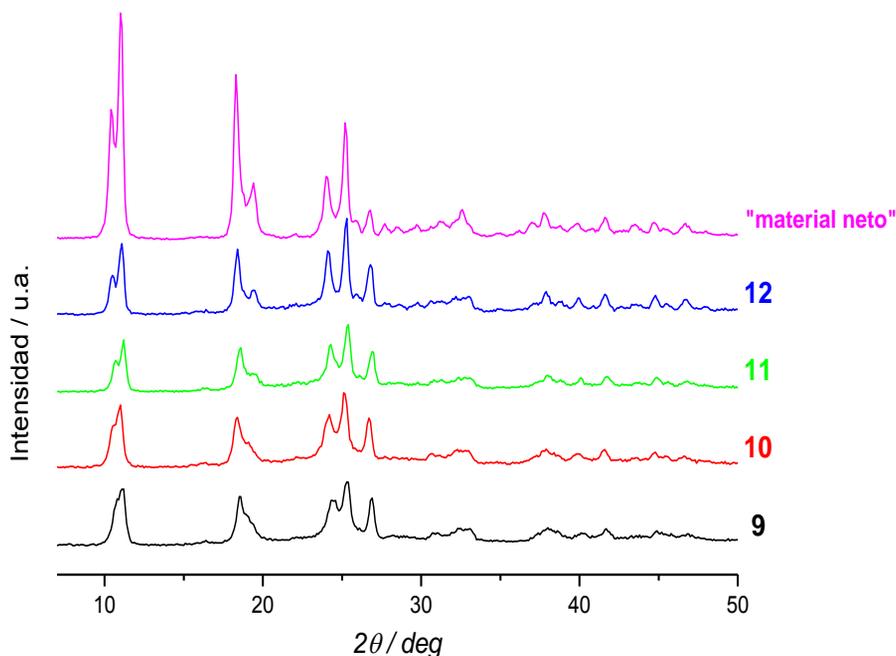
Los mejores resultados se obtuvieron para los tiempos de inmersión más largos, por lo que las imágenes, que aparecen a continuación, corresponden a tiempos de 12h. Como se puede observar en la figura 2.41a, la superficie de oro muestra una alta densidad de nanopartículas, depositadas uniformemente. Además, la altura media de la nanopartícula corresponde a  $52.2 \pm 4.8$  nm, valor que coincide con el tamaño de nanopartícula determinado a partir de las imágenes de HR-TEM. Esto significa que las nanopartículas se depositan sobre la lámina de oro de manera homogénea y formando una monocapa.



**Figura 2.41.-** (a), (b) y (c) Imágenes de AFM de **9-SH** sobre superficie de oro. (d) Histograma de distribución de alturas.

#### 2.4.2.4.- Difracción de rayos X en polvo (XRPD).

A continuación se muestran los difractogramas de las nanopartículas **9-12** comparados con el que presenta el material neto. Al igual que en las nanopartículas sin sílice, estos materiales son isoestructurales y presentan menor grado de cristalinidad que el material neto. Sin embargo, si los comparamos con los materiales **5-8**, podemos observar una ligera disminución en la intensidad de los picos de difracción. Esto se debe, probablemente, a la película de sílice que rodea el polímero de coordinación, ya que su naturaleza es amorfa.



**Figura 2.42.-** Difractogramas de RX en polvo de los materiales **9, 10, 11** y **12** obtenidos y comparados con el difractograma del material neto  $\{[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$ .

### 2.4.2.5.- Análisis elemental.

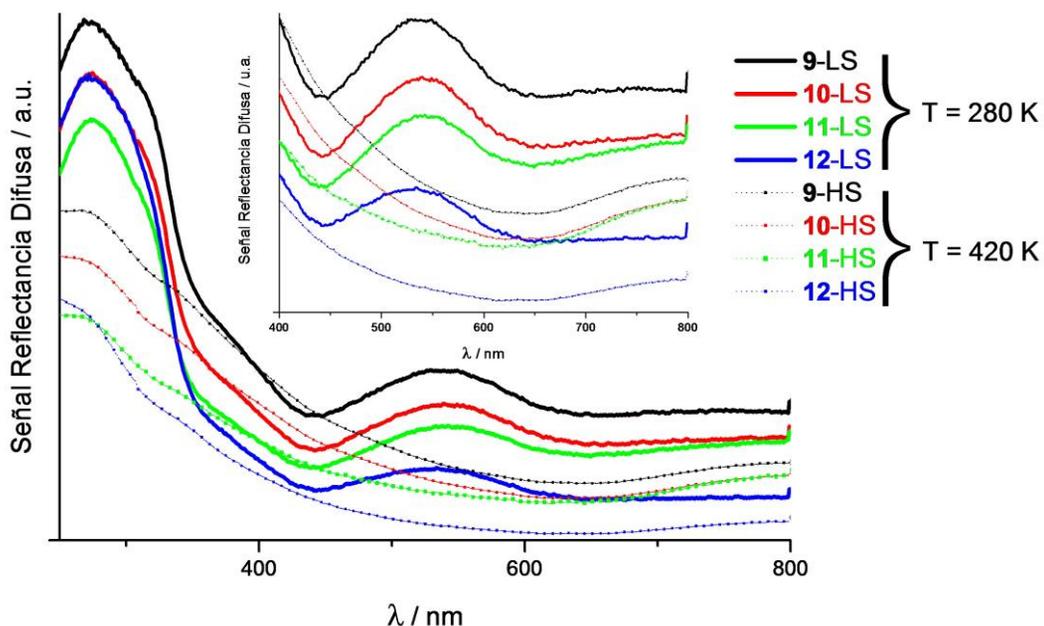
El análisis elemental de **9-12** muestra una composición similar en todos los casos, si bien la cantidad de sílice varía ligeramente de unos a otros.

**Tabla 2.5.-** Análisis elemental para las muestras **9-12**.

		<b>C</b> (%)	<b>N</b> (%)	<b>H</b> (%)	<b>Fórmula propuesta</b>
<b>9</b>	Exp.	16.68	28.33	2.36	[Fe(HTrz) <sub>2</sub> (Trz)](BF <sub>4</sub> )·(SiO <sub>2</sub> ) <sub>1.2</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0</sub>
	Teo.	16.43	28.75	2.25	. <sub>9</sub> (PM = 437.2 g/mol)
<b>10</b>	Exp.	15.50	26.07	2.13	[Fe(HTrz) <sub>2</sub> (Trz)](BF <sub>4</sub> )·(SiO <sub>2</sub> ) <sub>1.8</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub>
	Teo.	15.11	26.44	2.16	. <sub>1</sub> (PM = 476.8 g/mol)
<b>11</b>	Exp.	15.38	25.46	2.20	[Fe(HTrz) <sub>2</sub> (Trz)](BF <sub>4</sub> )·(SiO <sub>2</sub> ) <sub>1.9</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub>
	Teo.	14.82	25.91	2.19	. <sub>3</sub> (PM = 486.4 g/mol)
<b>12</b>	Exp.	16.84	28.56	1.98	[Fe(HTrz) <sub>2</sub> (Trz)](BF <sub>4</sub> )·(SiO <sub>2</sub> ) <sub>1.3</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0</sub>
	Teo.	16.45	28.78	2.11	. <sub>6</sub> (PM = 437.8 g/mol)

### 2.4.3.- PROPIEDADES ÓPTICAS DE 9, 10, 11 Y 12.

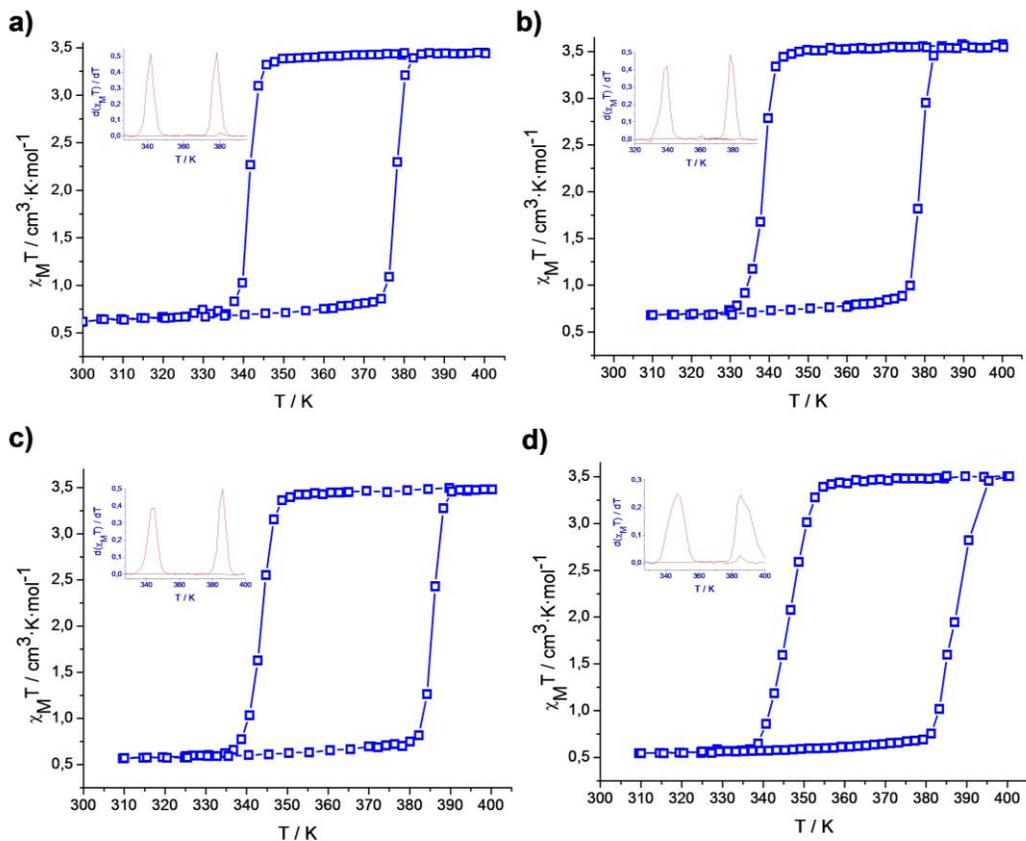
La dependencia con la temperatura de las propiedades ópticas medidas para los materiales **9-12** varían de forma idéntica a las estudiadas para los materiales **5-8**. De esta forma, se demuestra que dichas propiedades no se ven afectadas por la capa de sílice. A 280 K todos los compuestos presentan las dos bandas de absorción, a 538 y 382 nm, correspondientes a las transiciones  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$  y  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ , mientras que a 420 K ambas bandas desaparecen, corroborando la configuración de alto espín de los iones Fe(II). La figura 2.43 muestra los espectros ópticos de los compuestos **9-12** medidos a dichas temperaturas.



**Figura 2.43.-** Espectros de Reflectancia Difusa para **9-12** medidos a 280 K (configuración de bajo espín, LS) y a 420 K (configuración de alto espín, HS).

#### 2.4.4.- PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE 9, 10, 11 Y 12.

La figura 2.44 muestra la dependencia con la temperatura del producto  $\chi_M T$  por mol de Fe(II). Como podemos observar, el fenómeno de la transición de espín se mantiene en cada una de las muestras estudiadas. Sin embargo, ahora la histéresis térmica aumenta con respecto a la que presenta el material neto (figura 2.32), siendo la anchura, en todos los casos, de 40 K aproximadamente.



**Figura 2.44.-** Dependencia con la temperatura del producto  $\chi_M T$  (por mol de Fe) para los materiales **9** (a), **10** (b), **11** (c) y **12** (d).

La tabla 2.6 resume los parámetros físicos característicos de la transición de espín para los materiales **9-12**, así como los que presenta el material neto.

**Tabla 2.6.-** Parámetros físicos característicos de la T.E. para los materiales **9-12**.

	$T_c \downarrow$ (K)	$T_c \uparrow$ (K)	<b>Frac. HS<sub>320K</sub></b> (%)	$\Delta T$ (K)
<b>9</b>	341	378	19.2	37
<b>10</b>	339	379	19.2	40
<b>11</b>	343	385	16.3	42
<b>12</b>	346	387	15.6	41
<b>Mat. neto</b>	357	387	8.3	30

Si comparamos estos valores con los que presentan los materiales **5-8** (ver tabla 2.3, apartado 2.3.4) observamos que el hecho de recubrir estas nanopartículas con una fina capa de sílice afecta significativamente a la transición de espín. Por un lado, se observa un aumento significativo de la anchura del ciclo de histéresis. Si para los materiales **5-8** la anchura media era  $28.25$  K, con una desviación estándar de  $\pm 4.8$  K, ahora dicho valor es de  $40 \pm 2.2$  K, observándose que  $T_{c\downarrow}$  y  $T_{c\uparrow}$  se desplazan a menor y a mayor temperatura, respectivamente. Por otro lado, la fracción de iones Fe(II) que permanecen en la situación de alto espín a baja temperatura es superior en los materiales recubiertos de sílice.

Este comportamiento puede racionalizarse si tenemos en cuenta la capacidad de la matriz de sílice para transmitir las vibraciones elásticas que se generan cuando cada nanopartícula transita de bajo a alto espín.

Según el modelo de Slichter-Drickamer<sup>42</sup> las interacciones intermoleculares vienen reflejadas por un parámetro de interacción,  $G_{int}$ :

$$G_{int} = \Gamma \gamma_{HS} (1 - \gamma_{HS}) \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde  $\gamma_{HS}$  es la fracción de moléculas en alto espín y  $\Gamma$  es el parámetro de cooperatividad y representa la tendencia que tiene un centro activo, en un estado de espín determinado, a rodearse de centros activos con el mismo espín. Por tanto,  $\Gamma$  refleja la eficacia con la que se transmiten a lo largo de la red cristalina los cambios asociados a la transición de espín. Este parámetro es proporcional al módulo de compresibilidad,  $K$ , que mide la resistencia a la compresión uniforme y, por tanto, su habilidad para transmitir las vibraciones. Así, cuanto más rígida sea una matriz, mayor será su módulo de compresibilidad y, por ende, mayor su capacidad para propagar las vibraciones, lo que se traduce en un ciclo de histéresis más ancho.

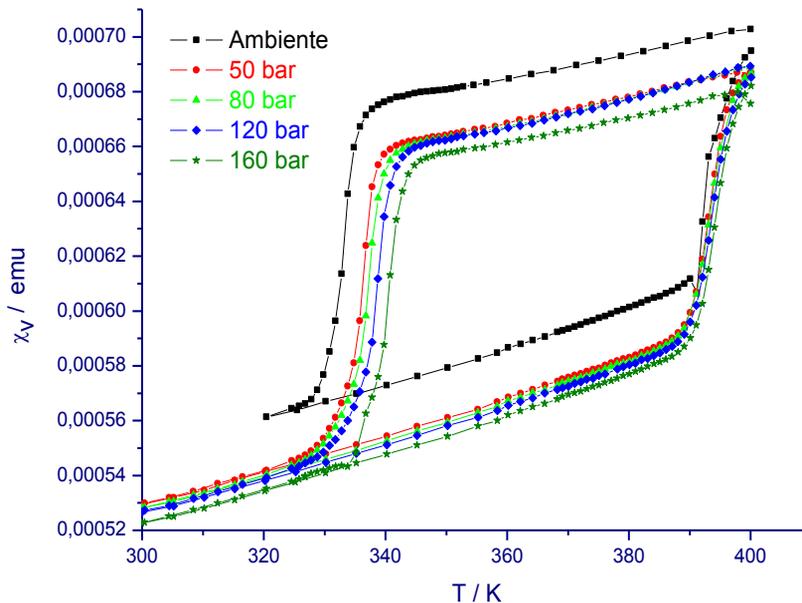
Dado que la sílice es una matriz rígida propaga mejor las interacciones elásticas, aumentado, por tanto, la cooperatividad. Esto justifica el hecho de que las nanopartículas recubiertas de sílice presenten mayor anchura en el ciclo de histéresis.

#### **2.4.4.1.- Efecto de la presión sobre la transición de espín.**

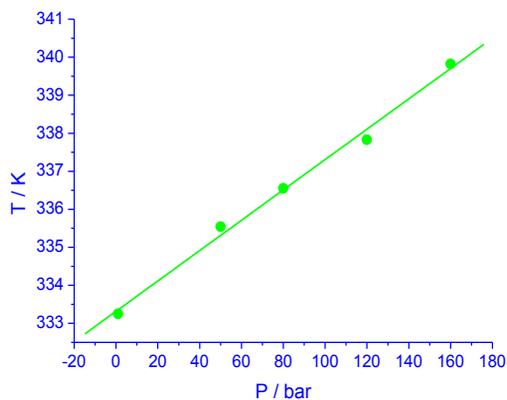
Como hemos comentado en la introducción de este capítulo, la influencia que ejerce la presión en el fenómeno de transición de espín se debe a la diferencia existente en las longitudes de enlace metal-ligando entre las especies HS y LS (en el caso de Fe(II) dicha diferencia es de 0.2 Å, aproximadamente). Así, el efecto de la presión provoca la estabilización del estado de bajo espín, que presenta una distancia M-L inferior, y por ende, el desplazamiento de la transición de espín a temperaturas superiores.

Con objeto de estudiar el efecto de la presión sobre estas nanopartículas, se han medido las propiedades magnéticas del material **9** modificando la presión. Como se puede observar en la figura 2.45, al incrementar la presión, en el rango 1-160 bar, la temperatura crítica de la

transición se desplaza, progresivamente, hacia la derecha. La figura 2.46 muestra el ajuste lineal de la temperatura con la presión.

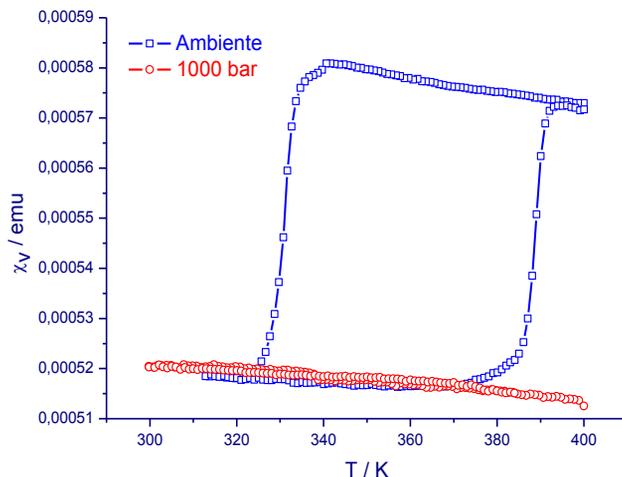


**Figura 2.45.-** Dependencia de la susceptibilidad volumétrica con la temperatura a distintas presiones.



**Figura 2.46.-** Variación de la temperatura crítica de la T.E. en función de la presión. La línea sólida representa el ajuste lineal.

Estos resultados ponen de manifiesto cómo la presión estabiliza el estado de bajo espín, ya que aumenta la temperatura a la que tiene lugar la transición. No obstante, en ese rango de presiones, los cambios no son muy significativos. Así, se ha medido el material **9** aplicando una presión superior, 1000 bar, y se ha comprobado que a dicha presión el material se mantiene en el estado de bajo espín en todo el rango de temperaturas (figura 2.47). Con objeto de estudiar, de forma detallada, la evolución de la transición de espín en función de la presión, se llevarán a cabo medidas a presiones intermedias entre 160-1000 bar.



**Figura 2.47.-** Dependencia de la susceptibilidad volumétrica con la temperatura a 1000 bar.

## **2.5.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS BASADAS EN EL POLÍMERO $\{[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$ : $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})]@\text{NPs}$ .**

Una estrategia para disminuir la temperatura a la cual el polímero de coordinación  $\{[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$  sufre la transición de espín consiste en dopar la cadena de Fe(II) con iones diamagnéticos que puedan adoptar una coordinación similar a la de éste como, por ejemplo, iones Zn(II). La inserción de forma aleatoria de estos iones Zn(II) a lo largo de la cadena de Fe(II) supone una "fractura" de la misma desde un punto de vista magnético, con la consiguiente pérdida de cooperatividad, lo que se traduce en un desplazamiento de las temperaturas críticas de transición a menor temperatura y un estrechamiento del ciclo de histéresis. Los resultados obtenidos, siguiendo esta estrategia, se muestran a continuación.

### **2.5.1.- SÍNTESIS DE $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})]@\text{NPs}$ : **13**, **14** y **15**.**

Se han preparado tres materiales del tipo  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})]@\text{NPs}$  con proporciones Fe/Zn iguales a 0.8/0.2 (**13**), 0.7/0.3 (**14**) y 0.5/0.5 (**15**), manteniendo en todos los casos la concentración de iones metálicos,  $[\text{Fe}(\text{II})+\text{Zn}(\text{II})]$ , igual a 0.625 M. La síntesis se ha llevado a cabo siguiendo un procedimiento idéntico al descrito en el apartado 2.3.1 para el material **5**.

Para la obtención de **13** ( $[\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})]@\text{NPs}$ ), partimos de una disolución de sales metálicas que contiene 0.169 g (0.5 mmol) de  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 0.03 g (0.125 mmol) de  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en 0.5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . Para la preparación de **14** ( $[\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})]@\text{NPs}$ ) utilizamos 0.148 g (0.438 mmol) de  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 0.045 g (0.189 mmol) de  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en 0.5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . La obtención de **15** ( $[\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})]@\text{NPs}$ ) se lleva a

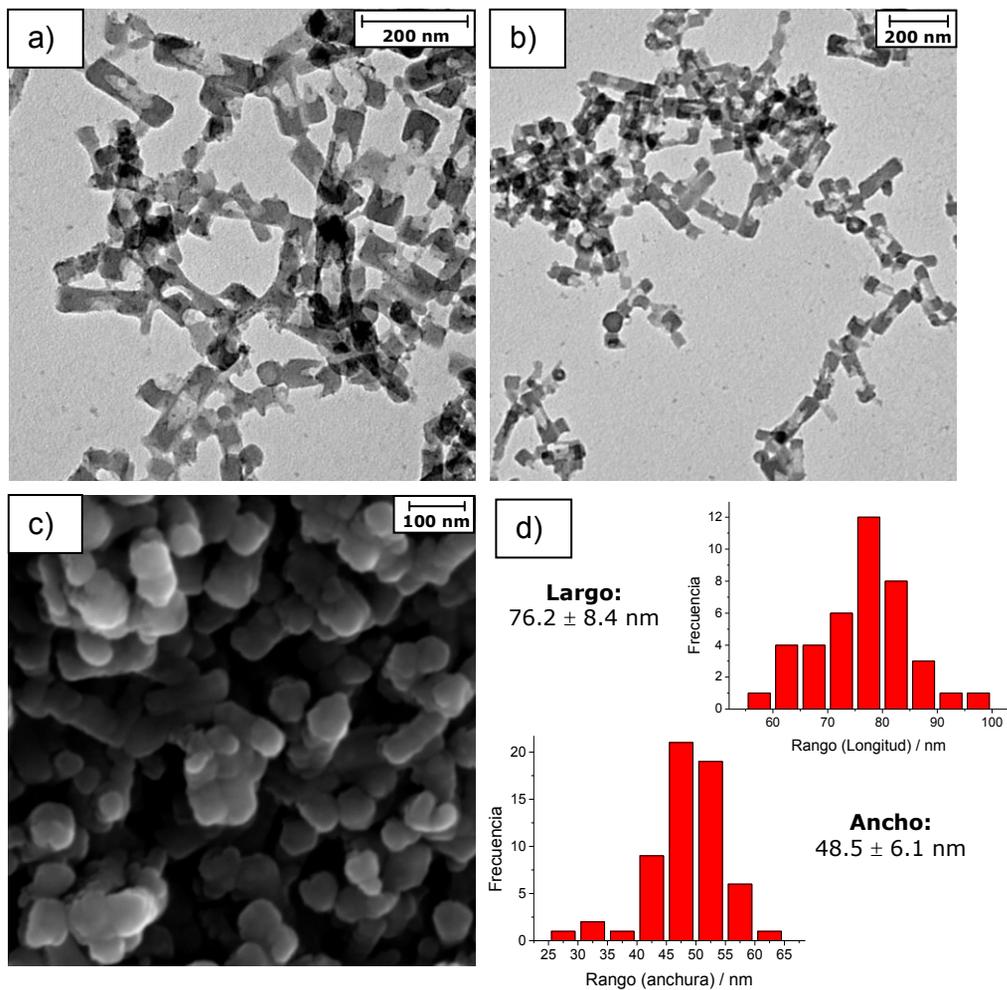
cabo utilizando 0.105 g (0.313 mmol) de  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 0.075 g (0.313 mmol) de  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en 0.5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ .

## **2.5.2.- CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE 13, 14 Y 15.**

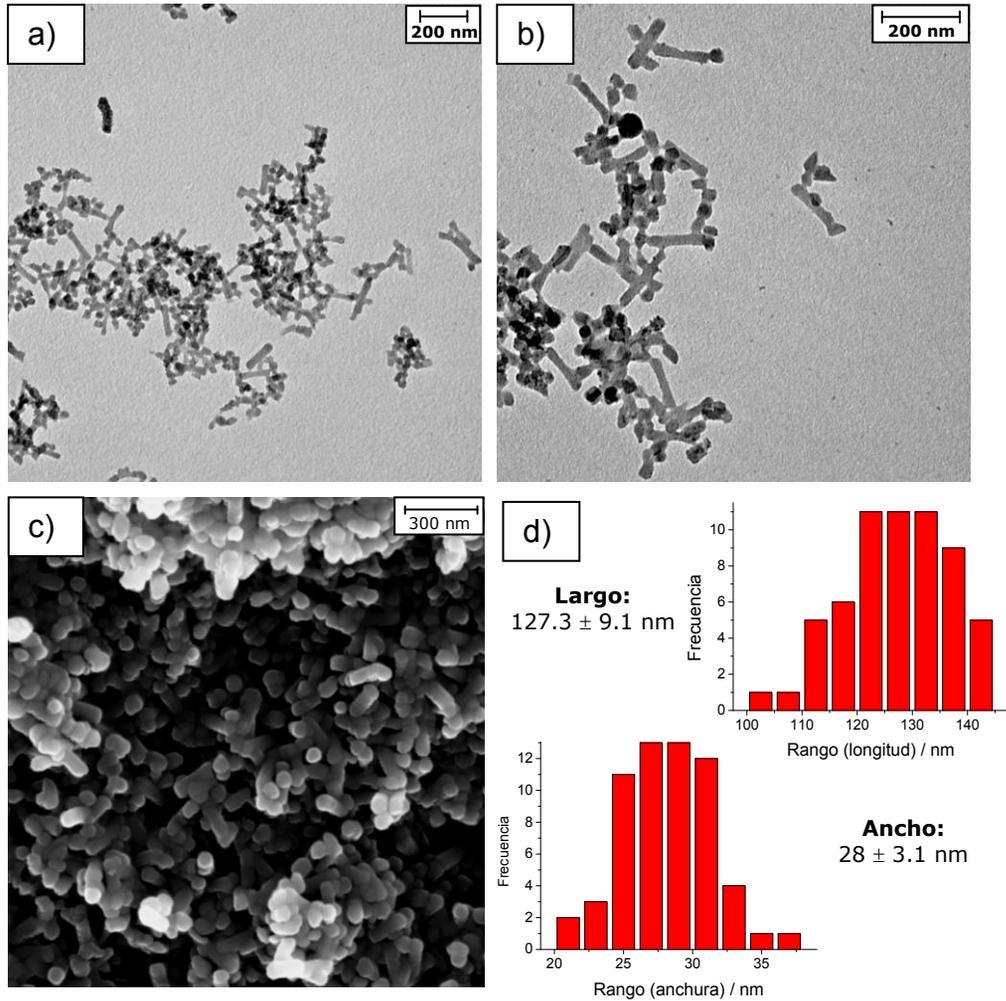
### **2.5.2.1.- Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM) y Barrido (HR-SEM) de Alta Resolución.**

Igualmente, se han estudiado tanto la morfología como el tamaño de estos nuevos materiales dopados con Zn(II), utilizando ambas técnicas de microscopía electrónica.

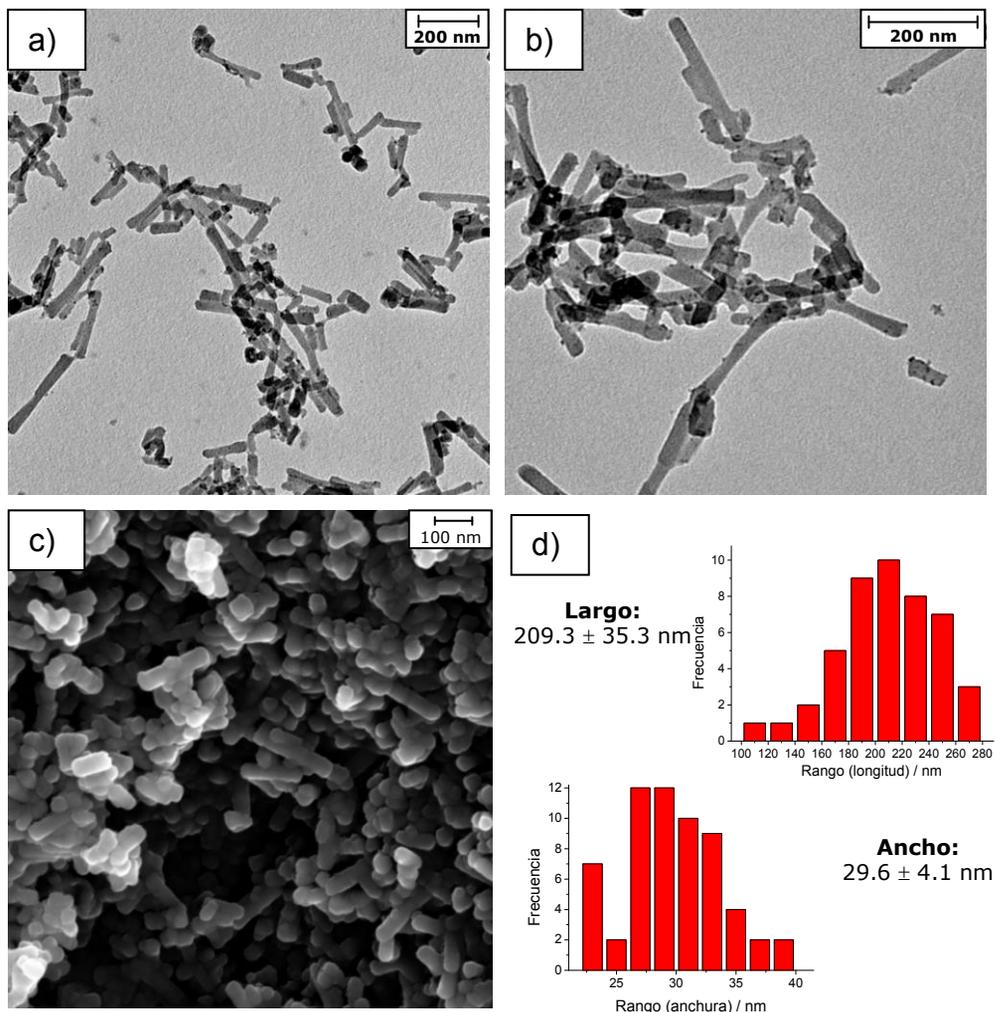
Las figuras 2.48-2.50 muestran las imágenes obtenidas para los materiales **13-15**, respectivamente. Asimismo, se incluye un histograma que representa el tamaño medio de nanopartícula obtenido al realizar su correspondiente estudio estadístico.



**Figura 2.48.-** Material 13: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.



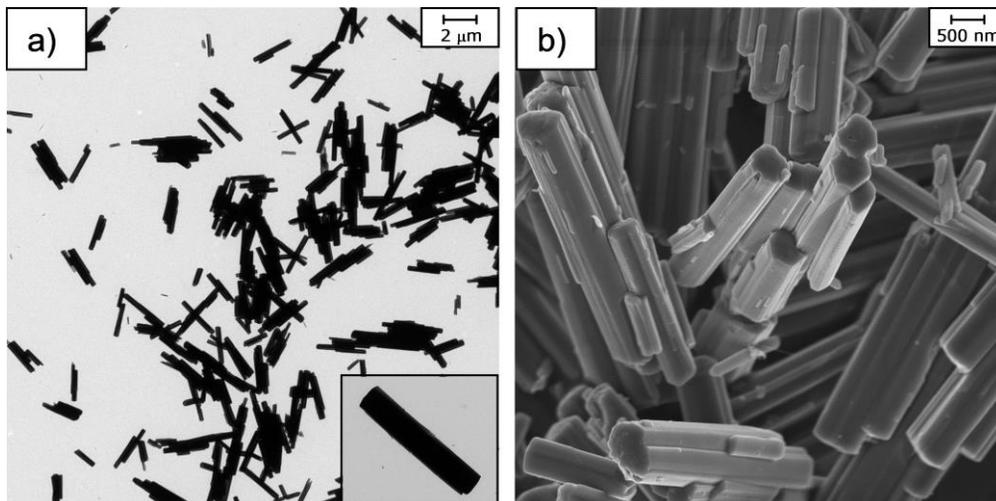
**Figura 2.49.-** Material **14**: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.



**Figura 2.50.-** Material 15: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.

Estas imágenes ponen de manifiesto cómo la inserción de iones Zn(II) influye tanto en la morfología como en el tamaño de la nanopartícula. En general, se observa un incremento de la longitud de la nanopartícula y una disminución de la anchura. Para estudiar el origen de este comportamiento, se han preparado los materiales netos, con las tres proporciones Fe/Zn indicadas previamente, y se han caracterizado mediante HR-TEM y HR-SEM,

observando el mismo patrón. Además, como se puede apreciar en la figura 2.48, las dimensiones son menos homogéneas que las exhibidas por el polímero  $\{[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$ .



**Figura 2.51.-** Polímero  $\{[\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$  en su forma clásica: (a) Imagen de HR-TEM. (b) Imagen de HR-SEM.

La tabla 2.7 que se muestra a continuación resume las dimensiones de los materiales **13-15** comparados con **7**.

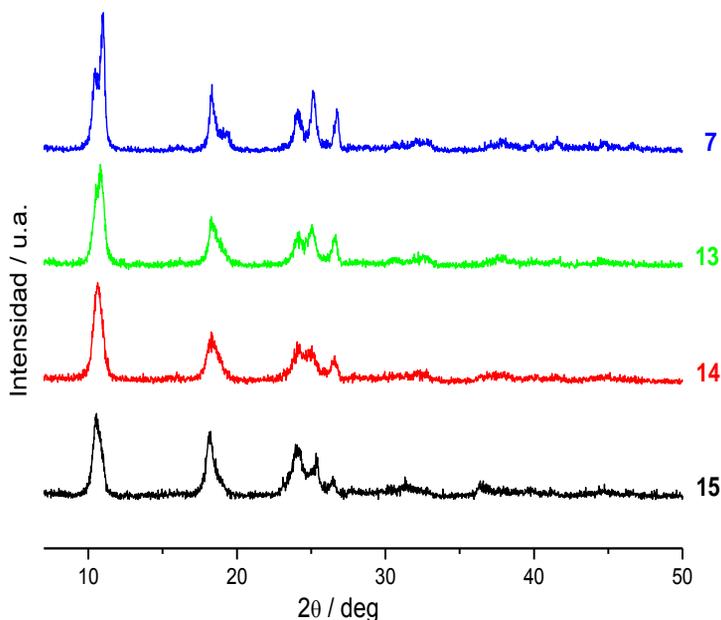
**Tabla 2.7.-** Tamaños medios obtenidos para cada material.

	<b>Proporción Fe/Zn</b>	<b>Longitud /nm</b>	<b>Anchura /nm</b>
<b>7</b>	1/0	70.3 ± 6.5	59.1 ± 4.3
<b>13</b>	0.8/0.2	76.2 ± 8.4	48.5 ± 6.1
<b>14</b>	0.7/0.3	127.3 ± 9.1	28.0 ± 3.1
<b>15</b>	0.5/0.5	209.3 ± 35.3	29.6 ± 4.1

Cabe destacar que la longitud en este tipo de materiales es menos uniforme que la que presentan las nanopartículas **4-12**. Como veremos a continuación, este comportamiento se repite en todos los materiales dopados con Zn(II).

### 2.5.2.2.- Difracción de rayos X en polvo (XRPD).

La figura 2.52 muestra los diagramas de difracción de RX en polvo de los compuestos **13-15** comparados con el del compuesto **7**, ya que en todos estos materiales la concentración de iones metálicos ha sido siempre la misma, 0.625 M. En todos los casos se observa un patrón de difracción similar, lo que confirma que los polímeros de coordinación  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)$  son isoestructurales entre sí y con el  $[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)$ .



**Figura 2.52.-** Difractogramas de RX en polvo de los materiales **13**, **14** y **15** obtenidos y comparados con el difractograma del material **3**.

### 2.5.2.3- Análisis elemental.

Los resultados de los análisis elementales se corresponden, en todos los casos, con los esperados teóricamente.

**Tabla 2.8.-** Análisis elemental de **13-15**.

		<b>C</b>	<b>N</b>	<b>H</b>	<b>Fórmula propuesta</b>
		<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	
<b>13</b>	Exp.	19.03	32.34	2.30	$[\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$
	Teo.	18.63	32.59	3.12	(PM = 386.8 g/mol)
<b>14</b>	Exp.	18.76	32.01	2.23	$[\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$
	Teo.	18.59	32.51	3.12	(PM = 387.7 g/mol)
<b>15</b>	Exp.	19.10	32.78	2.23	$[\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$
	Teo.	18.95	33.16	2.92	(PM = 380 g/mol)

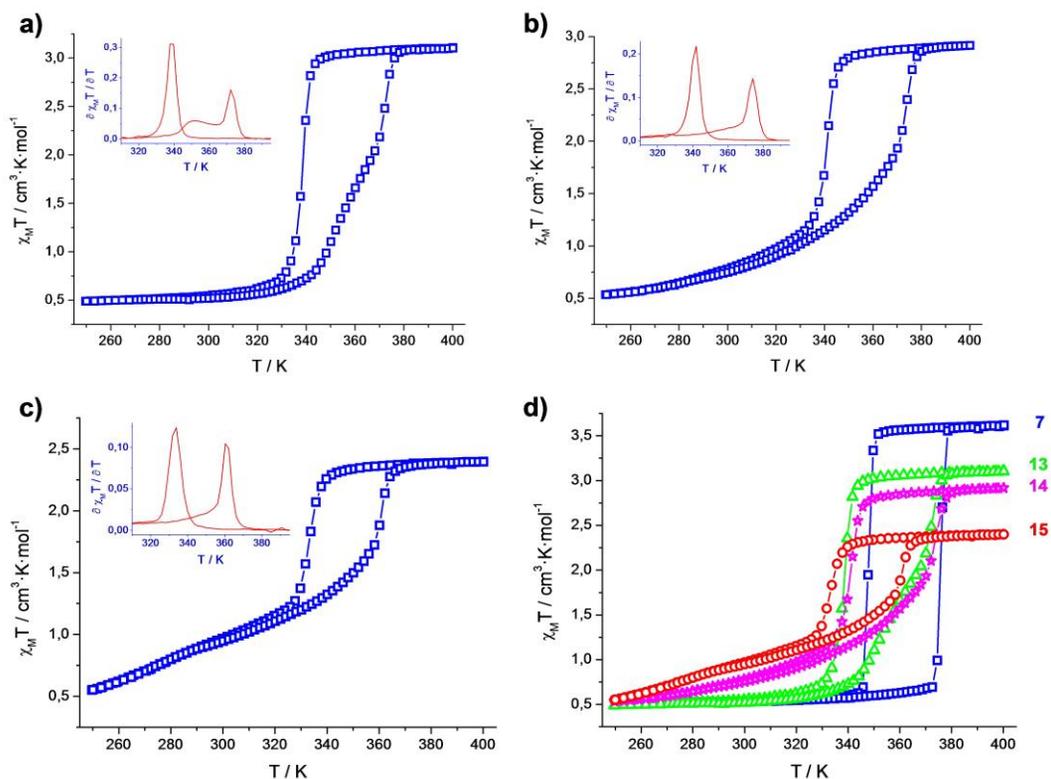
### 2.5.3.- PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE 13, 14 Y 15.

La figura 2.53 muestra cómo varía el producto  $\chi_{\text{MT}}$  [por mol de Fe(II)] en función de la temperatura. Esta variación pone de manifiesto cómo el fenómeno de la transición de espín se mantiene para cada uno de los materiales estudiados y cómo, a medida que aumenta la proporción de Zn(II), la transición tiene lugar de manera menos abrupta y con un ciclo de histéresis más estrecho.

En el caso del material **13** (figura 2.53a) la transición, en el ciclo de calentamiento, tiene lugar en dos etapas. La primera, más suave, centrada en 352 K y la segunda, más abrupta, en 372 K. Este comportamiento, previamente observado en otras nanopartículas formadas por este polímero,<sup>43</sup> es atribuido a la distribución aleatoria de iones Zn(II) a lo largo de la cadena

y al hecho de que, si bien la proporción Fe/Zn en todo el material corresponde efectivamente a 80/20, esta distribución no es homogénea, hay nanopartículas donde la proporción de Fe(II) es mayor y otras donde es menor.

La figura 2.53d muestra las transiciones de los materiales **13-15** comparados con **7**, es decir, con Fe-Trz@NPs 0.625 M. Esta imagen permite visualizar claramente los cambios provocados a medida que aumenta la proporción de iones Zn(II).



**Figura 2.53.-** Dependencia con la temperatura del producto  $\chi_M T$  (por mol de Fe) para los materiales **13** (a), **14** (b) y **15** (c). (d) Comparación con **7**.

Cabe mencionar que en los materiales **14** y **15**, cuando se cierra el ciclo de histéresis en la zona de baja temperatura, siguen existiendo iones Fe(II) sobre los que está teniendo lugar la transición de espín. El porcentaje de estos iones, en los que la transición no está acompañada de histéresis, se encuentra en torno al 8% para el material **14** y al 23% para **15**.

A continuación se muestran los parámetros físicos que caracterizan a una transición de espín para cada uno de los compuestos obtenidos.

**Tabla 2.9.-** Parámetros físicos característicos de la T.E. para **13–15**.

	$T_c \downarrow$ (K)	$T_c \uparrow$ (K)	$\Delta T$ (K)	Frac. HS <sub>250K</sub> (%)
<b>13</b>	338	352	14	16
		372	34	
<b>14</b>	342	374	32	19.1
<b>15</b>	334	360	26	25.8
<b>7</b>	348	376	28	15.1

Estos resultados demuestran cómo a medida que aumenta la proporción de iones Zn(II), la transición de espín tiene lugar a temperaturas más bajas y de forma menos abrupta (menor cooperatividad). Igualmente, aumenta de manera significativa la fracción de iones Fe(II) que mantienen su configuración HS a 250 K, tanto que para el material **15**, a esta temperatura, aproximadamente  $\frac{1}{4}$  de los iones Fe(II) presentes mantienen su configuración electrónica HS.

## **2.6.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})]@ \text{SiO}_2\text{NPs}$ .**

El próximo objetivo consiste en recubrir estas nanopartículas con una capa de sílice. Estudiaremos cómo se afectan las propiedades magnéticas de los compuestos  $\{[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$  cuando se encuentra embebido en la matriz de sílice a escala nanométrica.

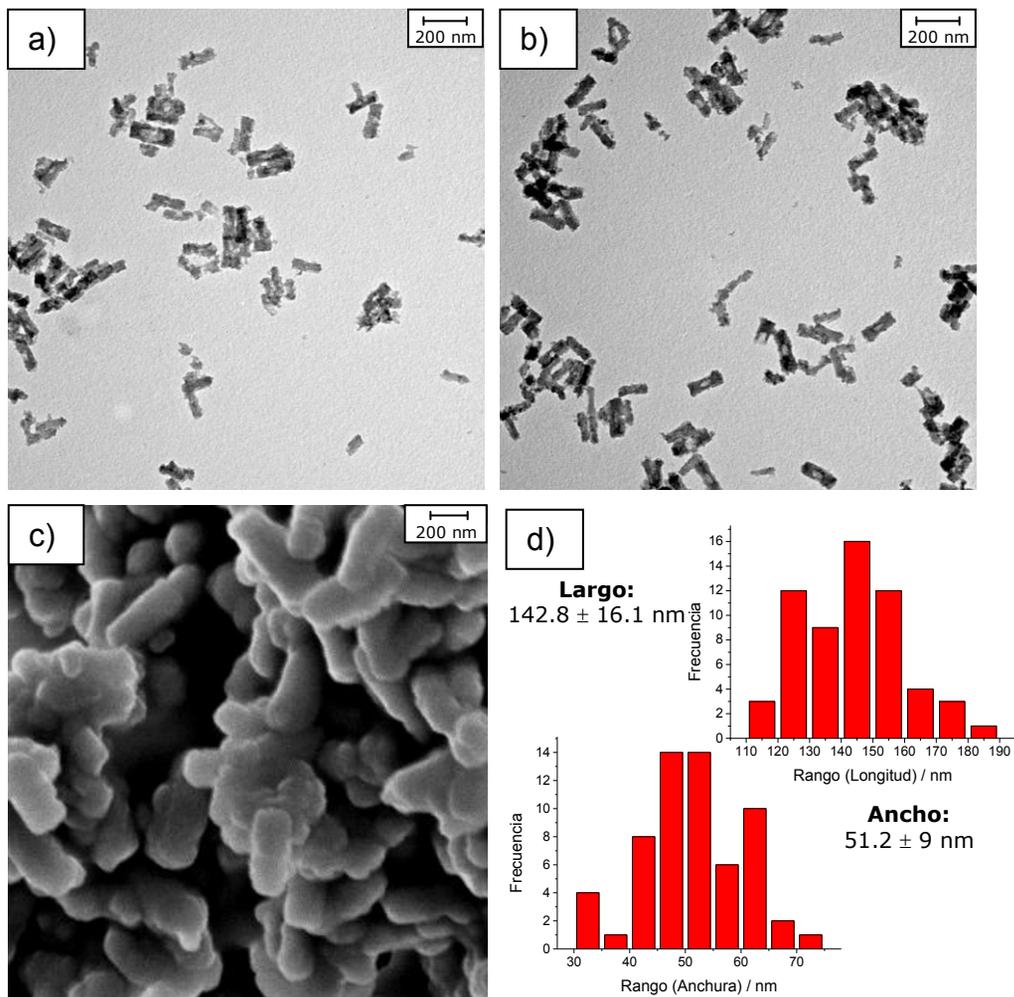
### **2.6.1.- SÍNTESIS DE $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})]@ \text{SiO}_2\text{NPs}$ : **16**, **17** y **18**.**

Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.3.1 se han preparado nanopartículas del polímero  $\{[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})]\}_n$  recubiertas de sílice. En todos los casos se mantiene constante la concentración de iones metálicos  $[\text{Fe}(\text{II}) + \text{Zn}(\text{II})]$ , 0.625 M, y se modifica la proporción Fe/Zn, 0.8/0.2 (**16**), 0.7/0.3 (**17**) y 0.5/0.5 (**18**).

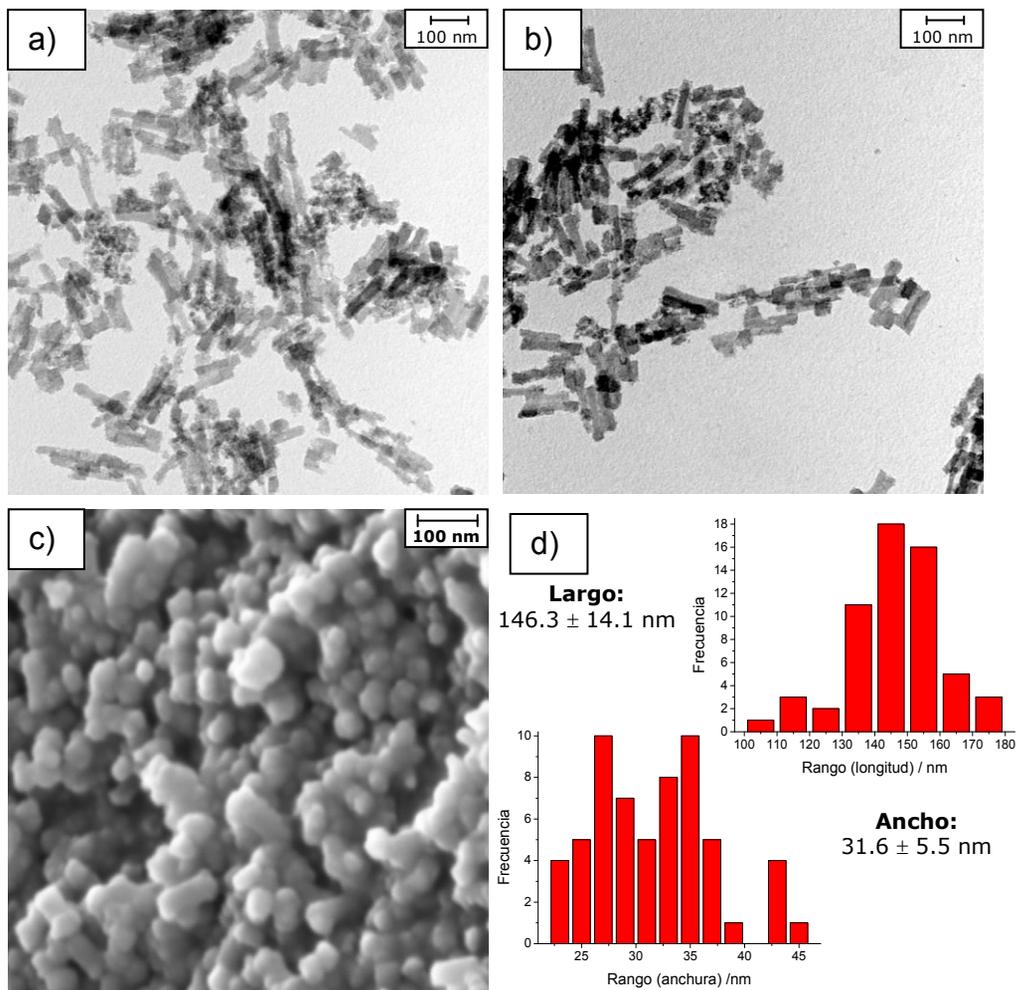
### **2.6.2.- CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE **16**, **17** Y **18**.**

#### **2.6.2.1.- Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM) y Barrido (HR-SEM) de Alta Resolución.**

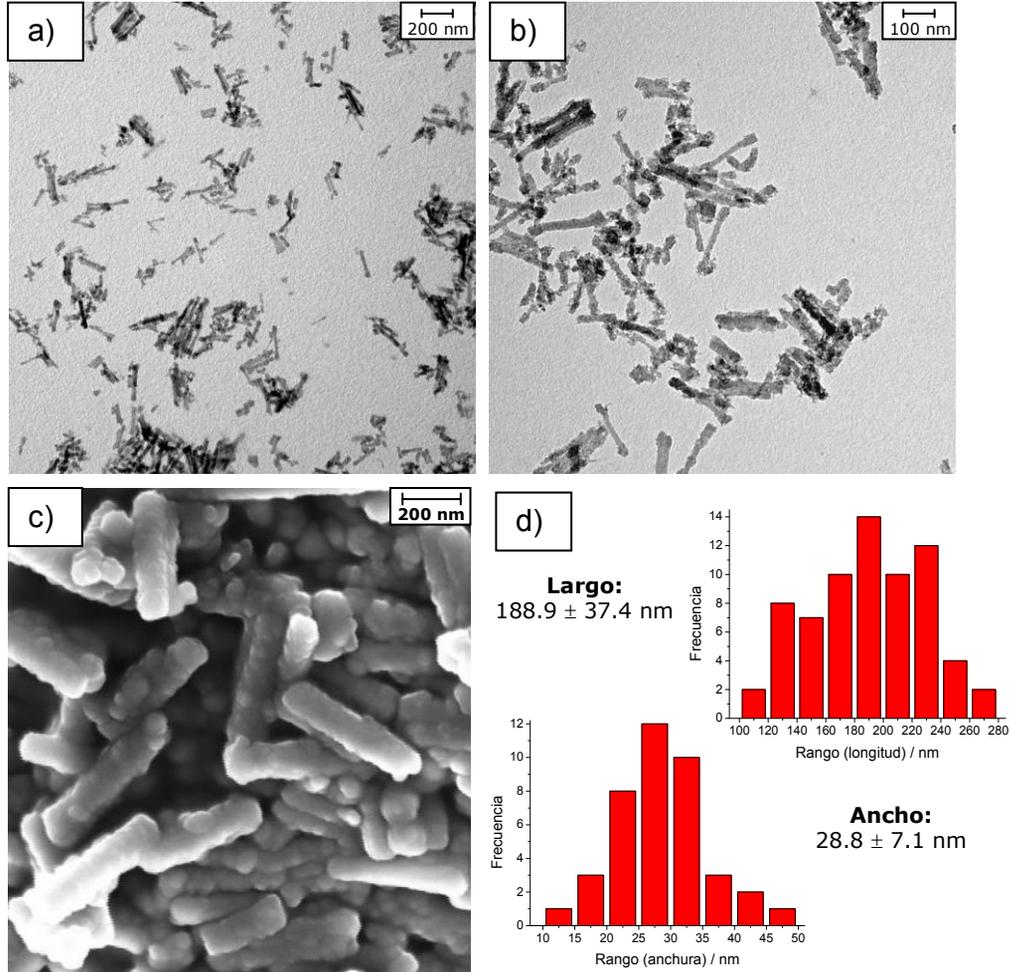
Las figuras 2.54-2.56 muestran las imágenes obtenidas por microscopía HR-TEM y HR-SEM para los materiales **16-18**, respectivamente. De la misma forma, se representa un histograma que muestra el tamaño medio de nanopartícula obtenido de manera estadística.



**Figura 2.54.-** Material **16**: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.



**Figura 2.55.-** Material 17: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.



**Figura 2.56.-** Material **18**: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.

Dichas imágenes confirman los cambios provocados, tanto en la morfología como en el tamaño, por la inserción de iones  $Zn(II)$ , independientemente de la presencia de sílice. Como se puede observar, los cambios son más notables cuanto mayor es la proporción de iones  $Zn(II)$ . En general, existe una mayor aglomeración de nanopartículas, las cuales son

cada vez más estrechas y alargadas. La tabla 2.10 resume el tamaño de estos materiales.

**Tabla 2.10.-** Tamaños medios obtenidos para cada muestra.

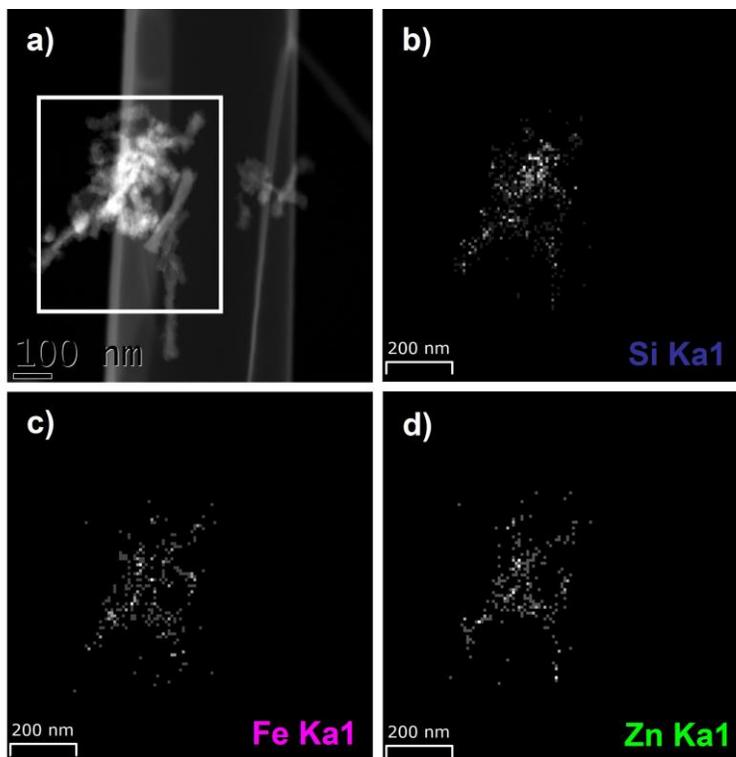
	<b>Proporción Fe/Zn</b>	<b>Longitud /nm</b>	<b>Anchura /nm</b>
<b>11</b>	1/0	147.7 ± 11.7	92.1 ± 12.1
<b>16</b>	0.8/0.2	142.8 ± 16.1	51.2 ± 9
<b>17</b>	0.7/0.3	146.3 ± 14.1	31.6 ± 5.5
<b>18</b>	0.5/0.5	188.9 ± 37.4	28.8 ± 7.1

Como hemos comentado anteriormente, al dopar el polímero de coordinación con iones Zn(II), existe una mayor variabilidad en las dimensiones de las nanopartículas. De hecho, se ha repetido esta síntesis varias veces, con las distintas proporciones Fe/Zn, y se han obtenido diferencias considerables en el tamaño medio. No obstante, las propiedades ópticas y magnéticas permanecen inalteradas.

### **2.6.2.2.- Campo Oscuro Anular de Gran Ángulo (HAADF) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)**

Para obtener información complementaria sobre la disposición del polímero Fe/Zn-Trz y de la capa de sílice en este tipo de nanopartículas se ha llevado a cabo un estudio adicional de microscopía electrónica sobre el material **18**, utilizando la técnica HAADF-STEM. Las imágenes obtenidas corroboran tanto el tamaño como la morfología de los nanorods previamente caracterizados por HR-TEM y HR-SEM. Asimismo, para determinar la composición química se han realizado medidas de EDX-STEM, y se ha representado la distribución de los elementos principales que conforman este

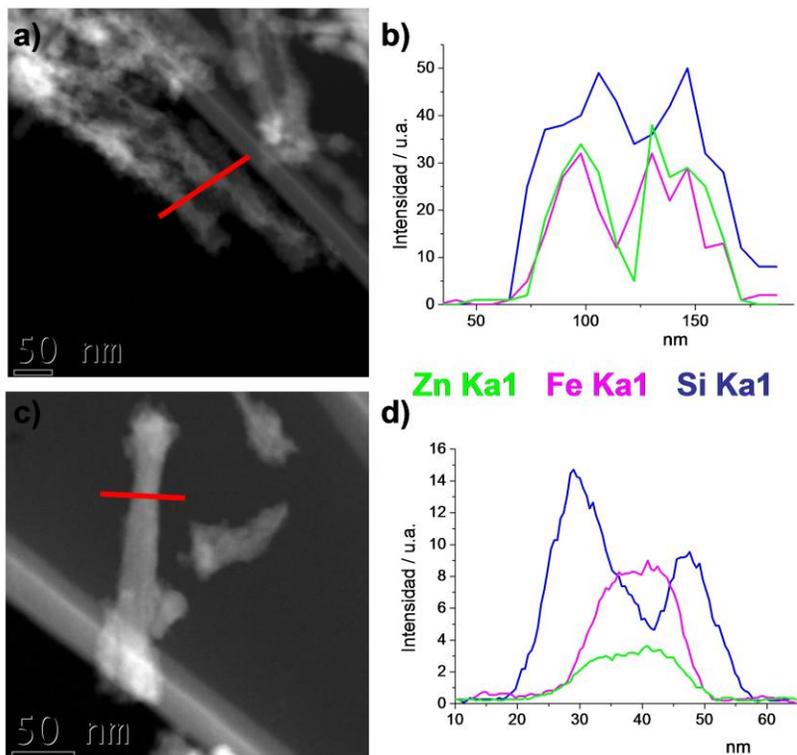
material, es decir, Si, Fe y Zn. Como se comentó anteriormente, una zona rica en alguno de estos elementos se presenta como un área más brillante.



**Figura 2.57.-** (a) Imagen HAADF-STEM para el material **18** indicando la región sobre la que se ha llevado a cabo análisis de composición química por EDX-STEM. (b), (c) y (d) Distribución de átomos de Si, Fe y Zn, respectivamente, en la región analizada.

La figura 2.58 muestra dos regiones distintas sobre la que se ha realizado un análisis químico lineal, así como los perfiles obtenidos. Estos resultados confirman la disposición de la sílice, de forma mayoritaria, cubriendo el polímero de coordinación. Como hemos visto anteriormente, el análisis global de la muestra confirma una proporción Fe/Zn 50/50, sin

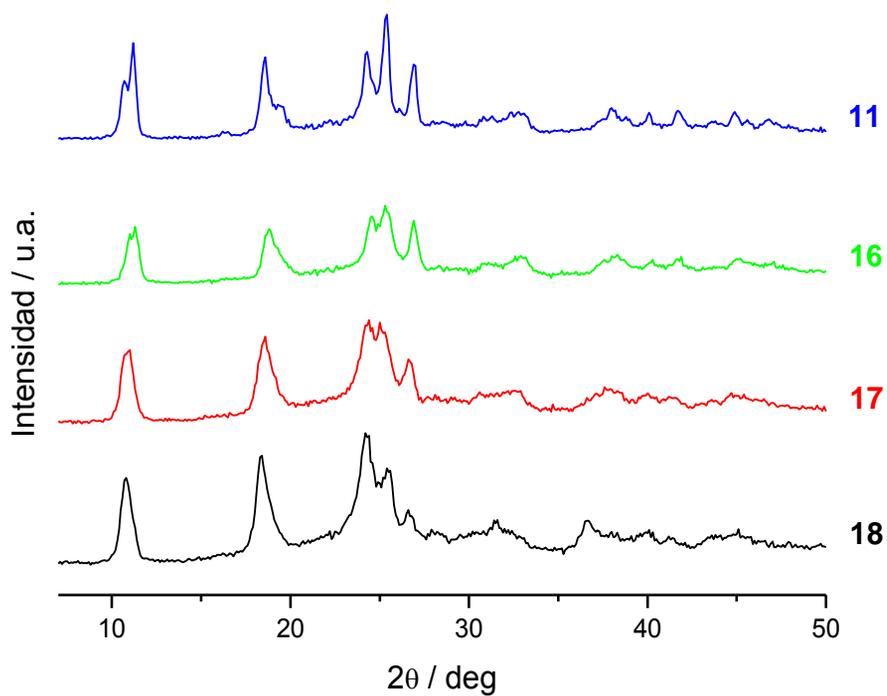
embargo, la distribución de ambos metales no es homogénea, hay zonas donde uno de estos elementos es más abundante que en otras. Así, el análisis lineal realizado sobre las nanopartículas de la figura 2.58a muestra una distribución homogénea de Fe y Zn 50:50 (figura 2.58b), mientras que este mismo análisis realizado sobre otra nanopartícula del mismo portamuestras (figura 2.58c) revela una proporción de Fe significativamente superior a la de Zn. Igualmente, se muestra como la proporción de Si no es homogénea en toda la nanopartícula, lo que indica que el espesor de la capa de sílice en estas nanopartículas no es completamente homogéneo. Este hecho no se había observado previamente en las Fe-Trz@SiO<sub>2</sub>NPs. Esto demuestra que la inserción de iones Zn(II) no sólo afecta, como cabía esperar, a las propiedades magnéticas del material, también a su topología y, lo que es más sorprendente, a la formación de la capa externa de sílice, consecuencia de la hidrólisis del TEOS.



**Figura 2.58.-** (a) y (c) Regiones sobre las que se ha realizado el análisis lineal. (b) y (d) Perfiles de Intensidades.

### 2.6.2.3.- Difracción de rayos X en polvo (XRPD).

La figura 2.59 muestra los diagramas de difracción de RX en polvo de los compuestos **16–18** comparados con el del compuesto **11**, ya que en todos estos materiales la concentración de iones metálicos ha sido siempre la misma, 0.625 M. En todos los casos se observa un patrón de difracción similar, lo que confirma que los polímeros de coordinación  $\{[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$  son isoestructurales entre sí y con el  $\{[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$  y que mantienen la cristalinidad cuando se encuentran embebidos en la matriz amorfa de sílice.



**Figura 2.59.-** Difractogramas de RX en polvo de los materiales **16**, **17** y **18** obtenidos y comparados con el difractograma del material **11**.

#### **2.6.2.4.- Análisis elemental.**

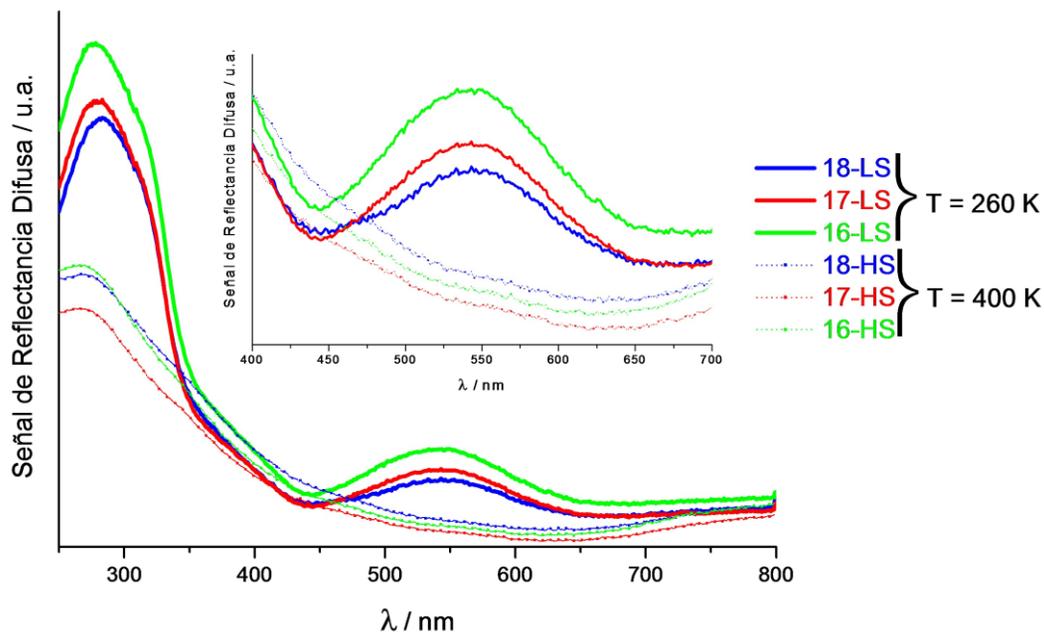
Los resultados experimentales del análisis elemental de **16-18** confirman, en todos los casos, la fórmula propuesta.

**Tabla 2.11.-** Análisis elemental **16-18**.

		<b>C</b>	<b>N</b>	<b>H</b>	
		<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>Fórmula propuesta</b>
<b>16</b>	Exp.	15.50	26.98	2.16	[Fe <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> (HTrz) <sub>2</sub> (Trz)](BF <sub>4</sub> )·(SiO <sub>2</sub> ) <sub>1.9</sub> ·
	Teo.	15.49	27.13	1.74	(H <sub>2</sub> O) (PM = 488.7 g/mol)
<b>17</b>	Exp.	15.35	25.75	2.00	[Fe <sub>0.7</sub> Zn <sub>0.3</sub> (HTrz) <sub>2</sub> (Trz)](BF <sub>4</sub> )·(SiO <sub>2</sub> ) <sub>1.9</sub> ·
	Teo.	15.47	27.08	1.73	(H <sub>2</sub> O) (PM = 489.7 g/mol)
<b>18</b>	Exp.	15.77	26.50	1.99	[Fe <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> (HTrz) <sub>2</sub> (Trz)](BF <sub>4</sub> )·(SiO <sub>2</sub> ) <sub>1.9</sub> ·
	Teo.	15.42	26.98	1.73	(H <sub>2</sub> O) (PM = 491.6 g/mol)

**2.6.3.- PROPIEDADES ÓPTICAS DE 16,17 Y 18.**

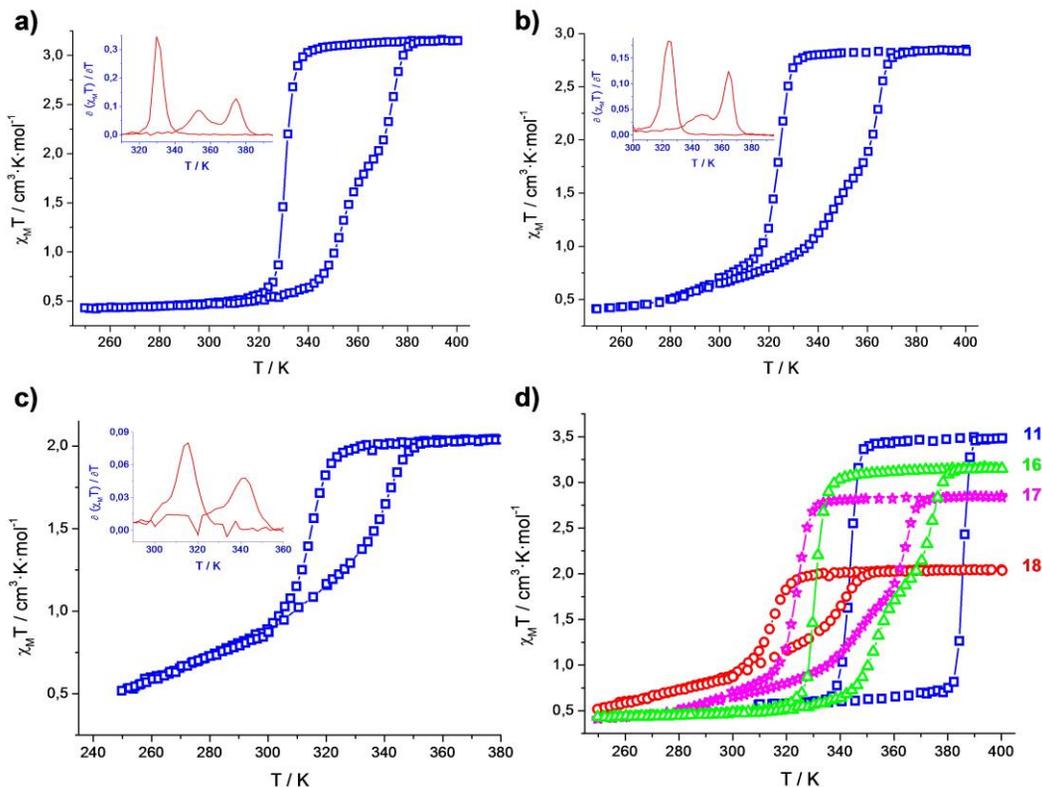
Al igual que en el caso de los compuestos **5-15**, a baja temperatura, la presencia de iones Fe(II) octaédrico con una configuración de bajo espín, confiere a estos materiales un color violeta, cuya intensidad evidentemente disminuye a medida que la proporción de Zn(II) aumenta. A  $T = 260$  K, los espectros ópticos de los compuestos **16-18** (figura 2.60) presentan las dos bandas de absorción esperadas, a 382 y 538 nm, correspondientes a las transiciones  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$  y  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ . Al aumentar la temperatura hasta 400 K, los espectros ópticos varían de forma idéntica a como lo hacían los de los compuestos **5-15**, es decir, ambas bandas desaparecen y los materiales adquieren una tonalidad blanca. El proceso es reversible, y al dejar enfriar la muestra, el color violeta vuelve a aparecer para todas las muestras.



**Figura 2.60.-** Espectros de Reflectancia Difusa para **16-18** medidos a 260 K (configuración de bajo espín, LS) y a 400 K (configuración de alto espín, HS).

#### 2.6.4.- PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE 16, 17 y 18.

La figura 2.61 muestra cómo varía el producto  $\chi_M T$  [por mol de Fe(II)] en función de la temperatura. Esta variación pone de manifiesto cómo el fenómeno de la transición de espín se mantiene para cada uno de los materiales estudiados y cómo, a medida que aumenta la proporción de Zn(II), la transición tiene lugar a una menor temperatura y, en general, con un ciclo de histéresis más estrecho.



**Figura 2.61.-** Dependencia con la temperatura del producto  $\chi_M T$  (por mol de Fe) para los materiales **16** (a), **17** (b) y **18** (c). (d) Comparación con **11**.

Como se puede observar, la transición de espín para los materiales **16** y **17**, en el modo de calentamiento, tiene lugar en dos etapas debido, como hemos comentado anteriormente y corroborado mediante las medidas de EDX, a la distribución aleatoria y no homogénea de iones Zn(II) a lo largo de la cadena. Además, en el caso de **17**, aproximadamente un 10% de los iones que transitan no están acompañados de histéresis. Este porcentaje aumenta hasta un 20% para **18**.

La figura 2.61d muestra las transiciones de los materiales **16-18** comparados con **11**, es decir, con Fe-Trz@SiO<sub>2</sub>NPs 0.625 M. Esta imagen permite visualizar claramente los cambios provocados a medida que aumenta la proporción de iones Zn(II).

La tabla 2.12 recoge los parámetros físicos que caracterizan a una transición de espín para cada uno de los compuestos obtenidos.

**Tabla 2.12.-** Parámetros físicos característicos de la T.E. para **16-18**.

	$T_c \downarrow$ (K)	$T_c \uparrow$ (K)	$\Delta T$ (K)	Frac. HS <sub>250K</sub> (%)
<b>16</b>	330	353	23	14
		374	44	
<b>17</b>	325	347	22	14
		364	39	
<b>18</b>	316	342	26	25
<b>11</b>	343	385	42	16.3

**Tabla 2.13.-** Temperaturas críticas para **13-15**.

	$T_c \downarrow$ (K)	$T_c \uparrow$ (K)	$\Delta T$ (K)
<b>13</b>	338	352	14
		372	34
<b>14</b>	342	374	32
<b>15</b>	334	360	26

Si comparamos estos materiales con las nanopartículas **13-15** preparadas sin sílice (tabla 2.13), podemos observar que la transición de espín se desplaza a temperaturas inferiores y, en general, presenta mayor ciclo de histéresis. Este desplazamiento equivale a 8 K para el material **16**,

mientras que para las nanopartículas **17** y **18**, la variación es mayor, produciéndose una disminución de la temperatura crítica de 16 y 18 K, respectivamente. Estos resultados corroboran que la capa de sílice que envuelve estos materiales modifica las propiedades magnéticas. Como hemos comentado anteriormente, la presencia de esta matriz facilita la propagación de las interacciones elásticas y, como consecuencia, aumenta la cooperatividad.

Por último indicar que el porcentaje de material que conserva el estado de alto espín a 250K es cercano al 15% para los compuestos **16** y **17** mientras que para el compuesto **18** dicha fracción es muy superior, cercana al 25 %. En este último caso, la variación de  $\chi_M T$  a dicha temperatura muestra aún una clara tendencia decreciente, lo que indica que a 250 K todavía existen iones Fe(II) sobre los cuales está teniendo lugar la transición de espín.

## **2.7.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-Trz})_3]$ @ $\text{SiO}_2$ NPs.**

Otra estrategia para disminuir la temperatura a la cual tiene lugar la transición consiste en sustituir parte de los ligandos HTrz por ligandos similares, como por ejemplo, 4-amino-4H-1,2,4-Triazol ( $\text{NH}_2\text{-Trz}$ ). Al aumentar la proporción de ligandos  $\text{NH}_2\text{-Trz}$ , la temperatura y la anchura del ciclo de histéresis de la transición van progresivamente disminuyendo. Así, por ejemplo, el polímero  $\{[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-Trz})_3]\text{Br}_2\}_n$  presenta una transición de espín con  $T_{1/2\uparrow} = 320$  K,  $T_{1/2\downarrow} = 305$  y  $\Delta T = 15$  K.<sup>44</sup> Los resultados obtenidos, utilizando esta vía, se detallan a continuación.

### **2.7.1.- SÍNTESIS DE [Fe(NH<sub>2</sub>-Trz)<sub>3</sub>]@SiO<sub>2</sub>NPs: 19, 20, 21 Y 22.**

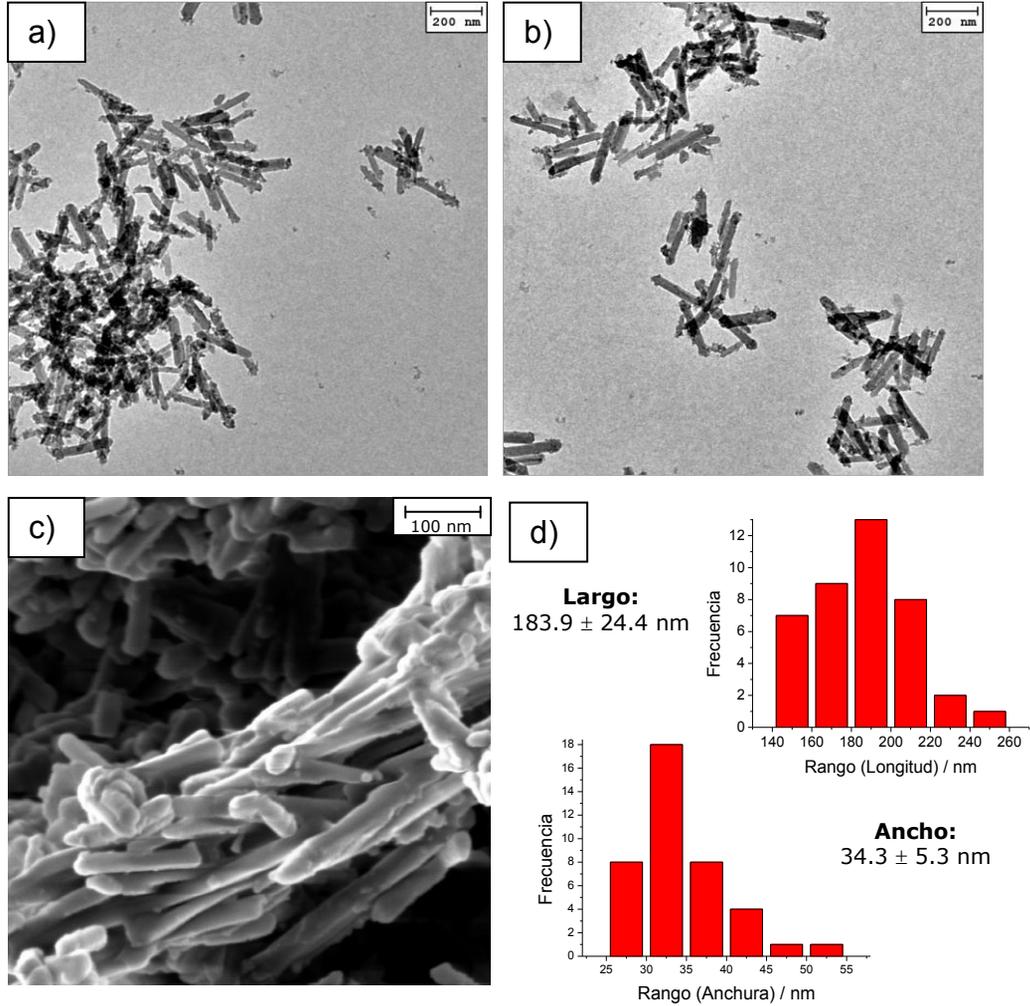
Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.3.1 se han preparado nanopartículas del polímero de coordinación {[Fe(NH<sub>2</sub>-Trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>}<sub>n</sub> recubiertas de sílice. Todos los parámetros de síntesis se han mantenido constantes, incluida la concentración de Fe(II) en agua. Así, para la obtención de **19** (1M), partimos de dos suspensiones acuosas que contienen 0.337 g (1 mmol) de Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en 0.5 mL de agua y 0.252 g (3 mmol) de NH<sub>2</sub>-Trz en 0.5 mL de agua, respectivamente. Para la síntesis de **20** (0.75M) utilizamos 0.253 g (0.75 mmol) de Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en 0.5 mL de agua y 0.189 g (2.25 mmol) de NH<sub>2</sub>-Trz en 0.5 mL de agua, respectivamente. Para la preparación de **21** utilizamos 0.221 g (0.625 mmol) de Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y 0.158 g (1.875 mmol) de NH<sub>2</sub>-Trz. Finalmente, la obtención de **22** se lleva a cabo a partir de 0.169 g (0.5 mmol) de Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y 0.126 g (1.5 mmol) de NH<sub>2</sub>-Trz.

### **2.7.2.- CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE 19, 20, 21 Y 22.**

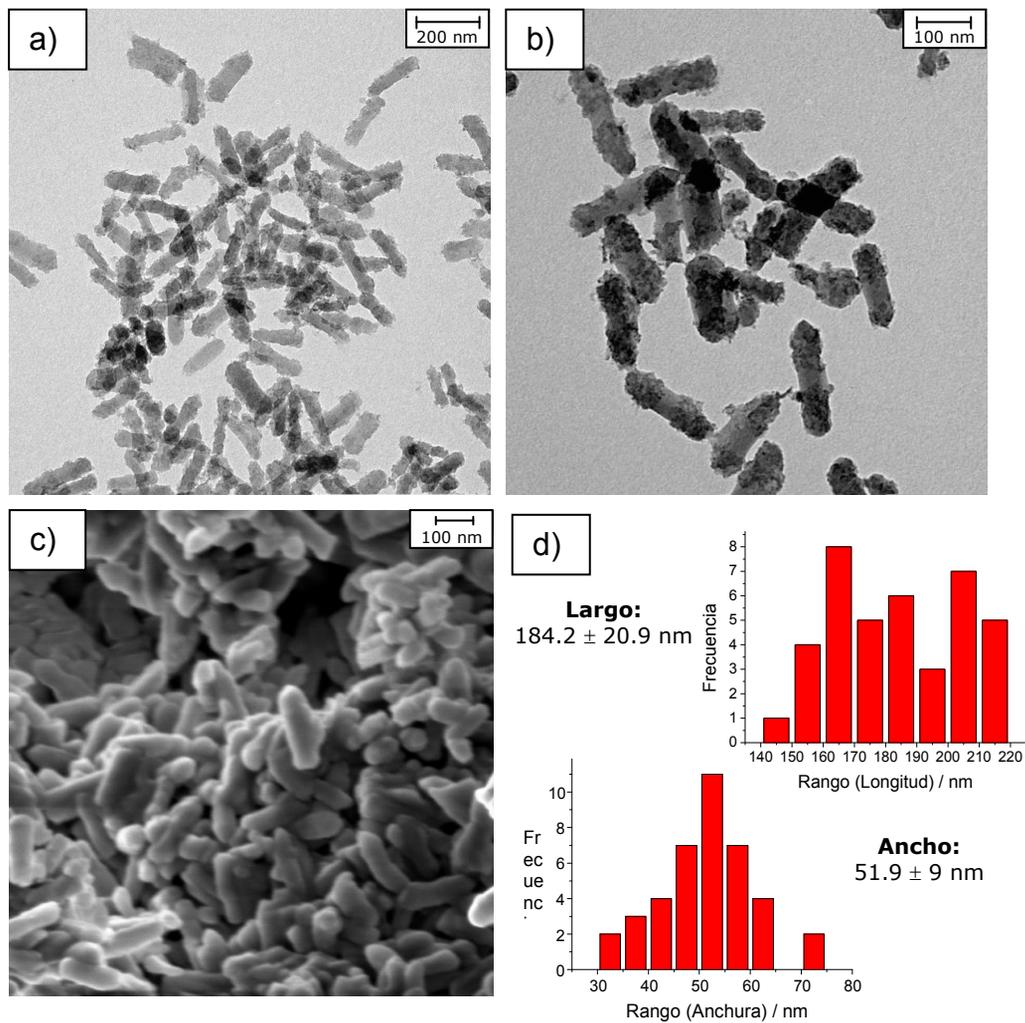
#### **2.7.2.1.- Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM) y Barrido (HR-SEM) de Alta Resolución.**

Igualmente, estos nuevos nanomateriales han sido caracterizados mediante HR-TEM y HR-SEM con el fin de de conocer su morfología y tamaño.

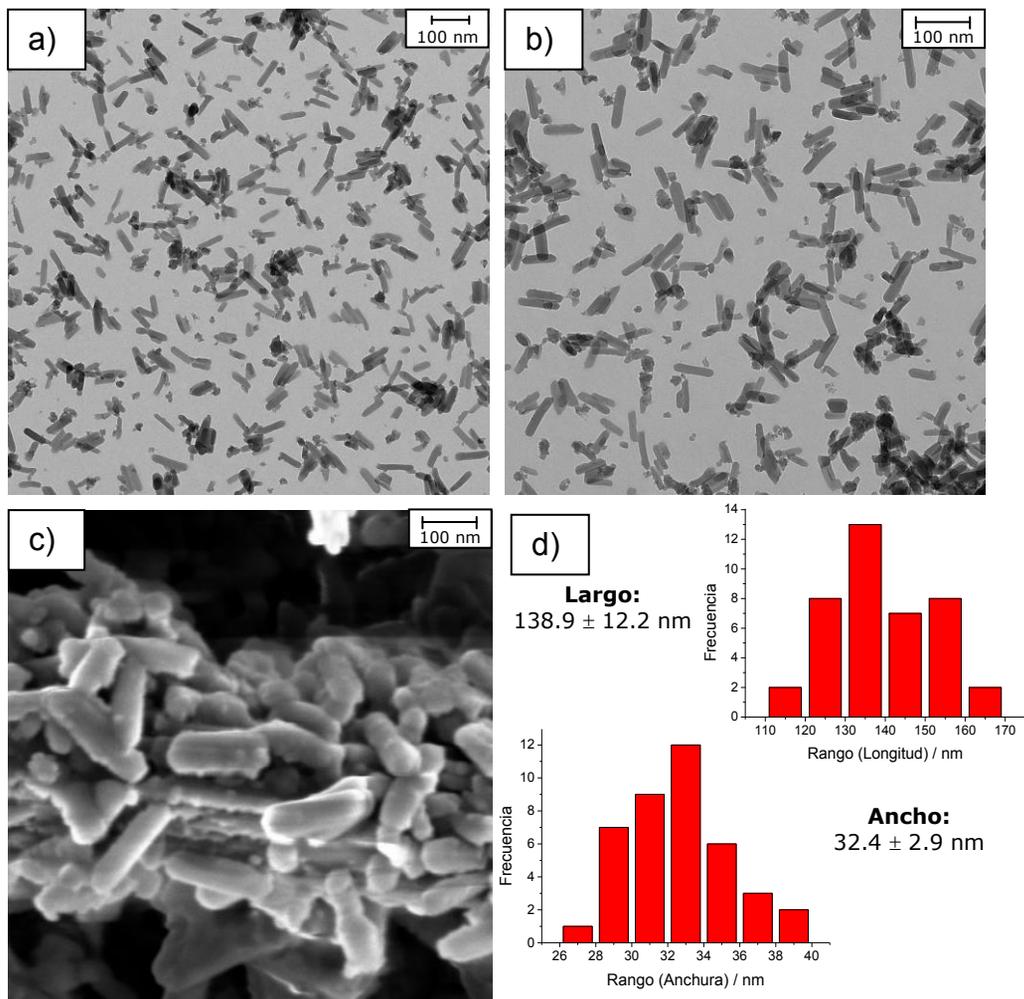
Las figuras 2.62-2.65 que aparecen a continuación muestran las imágenes obtenidas para los materiales **19-22**, respectivamente. De la misma forma, se representa un histograma que recoge la distribución estadística de tamaño de nanopartícula.



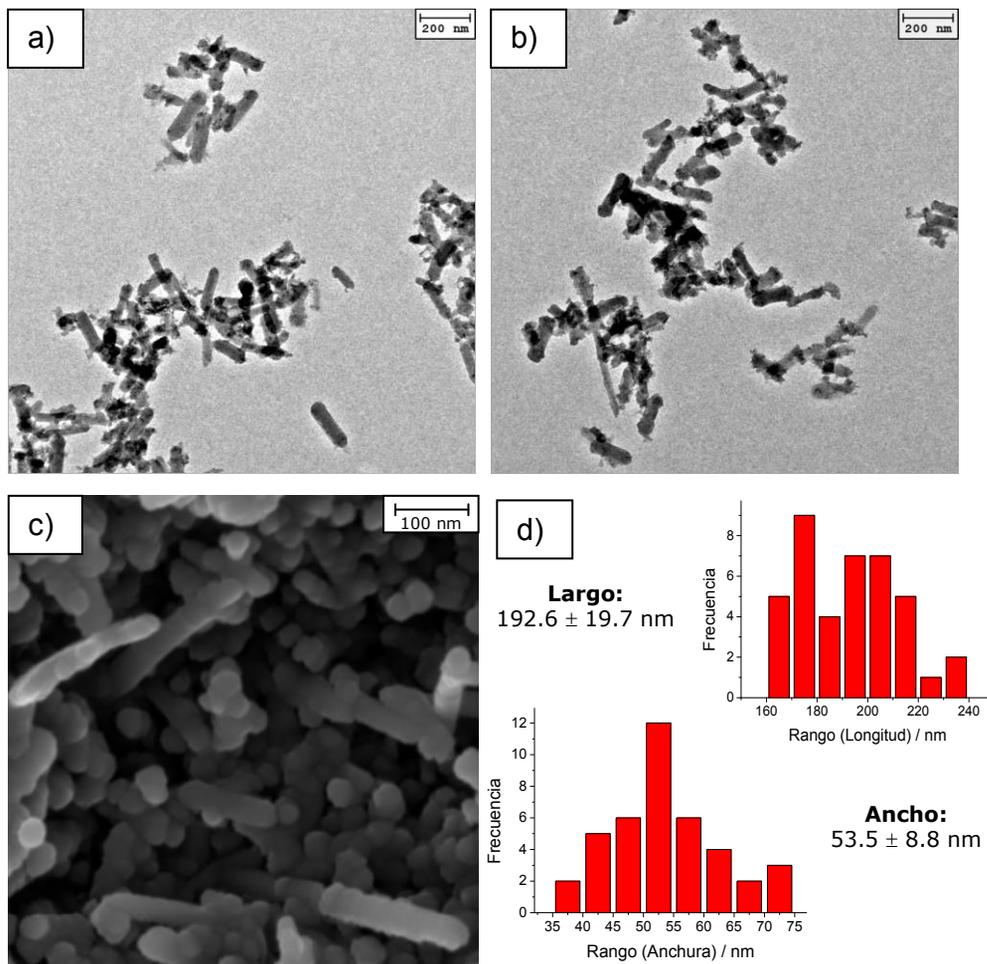
**Figura 2.62.-** Material 19: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.



**Figura 2.63.-** Material **20**: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.



**Figura 2.64.-** Material **21**: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.



**Figura 2.65.-** Material **22**: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.

Estas imágenes revelan, en todos los casos, la presencia de nanopartículas con una morfología rectangular en forma de nanobarra. Si las comparamos con **9-12**, es decir, aquéllas basadas en el polímero Fe-Trz, observamos una mayor aglomeración de las nanopartículas. No obstante, la diferencia más notable se encuentra en las dimensiones, ya que ahora no

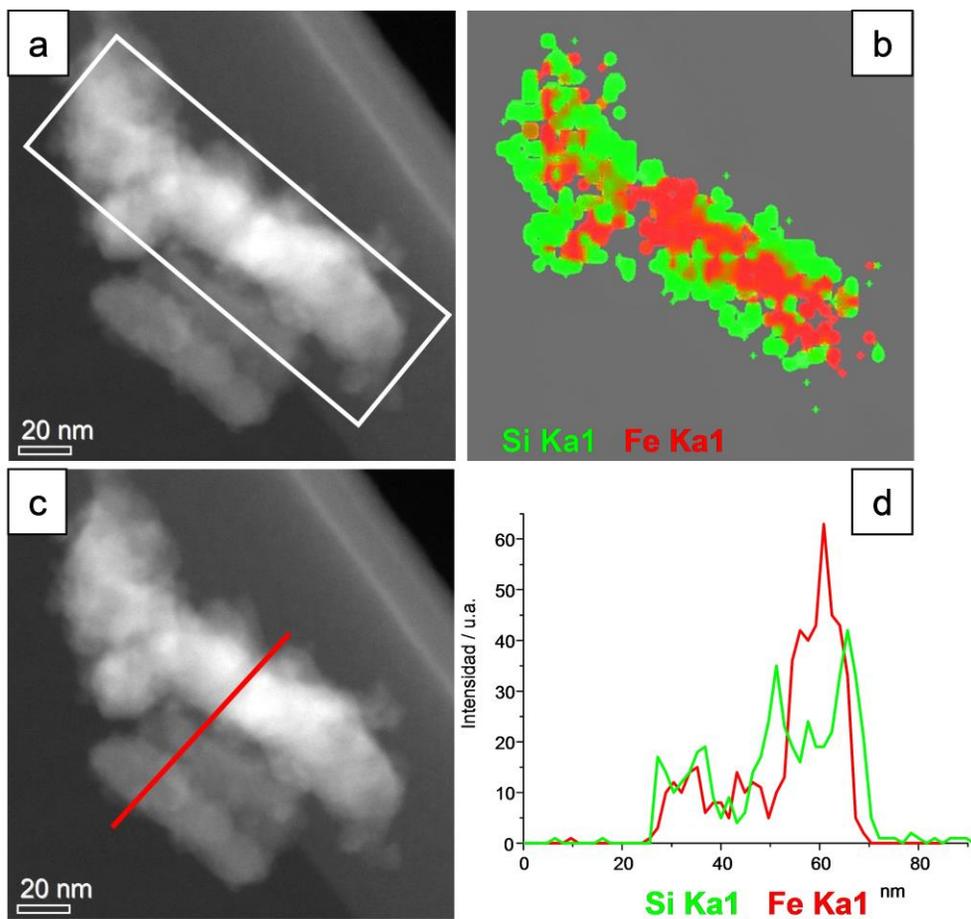
varían significativamente al disminuir la concentración. La tabla 2.14 resume los tamaños medios obtenidos para estos materiales.

**Tabla 2.14.-** Tamaños medios obtenidos para cada muestra.

	<b>[Fe(II)] / M</b>	<b>Longitud /nm</b>	<b>Anchura /nm</b>
<b>19</b>	1	183.9 ± 24.4	34.3 ± 5.3
<b>20</b>	0.75	184.2 ± 20.9	51.9 ± 9
<b>21</b>	0.625	138.9 ± 12.2	32.4 ± 2.9
<b>22</b>	0.5	192.6 ± 19.7	53.5 ± 8.8

### **2.7.2.2.- Campo Oscuro Anular de Gran Ángulo (HAADF) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).**

Para estudiar cómo está dispuesto el polímero de coordinación Fe-NH<sub>2</sub>Trz en estos nuevos nanomateriales, y adquirir información adicional sobre la composición de los mismos, se ha caracterizado el material **20** utilizando las técnicas HAADF y EDX, ambas en modo STEM. La figura 2.66b muestra el "mapping" de distribución de elementos adquirido mediante EDX-STEM. Dicha imagen muestra de forma inequívoca cómo la nanopartícula está constituida por un núcleo de hierro y rodeado por una capa de sílice. La figura 2.66d muestra el resultado del análisis lineal llevado a cabo sobre tres nanopartículas, corroborando que el polímero se encuentra en el centro de la nanopartícula y está envuelto por una capa externa de sílice.

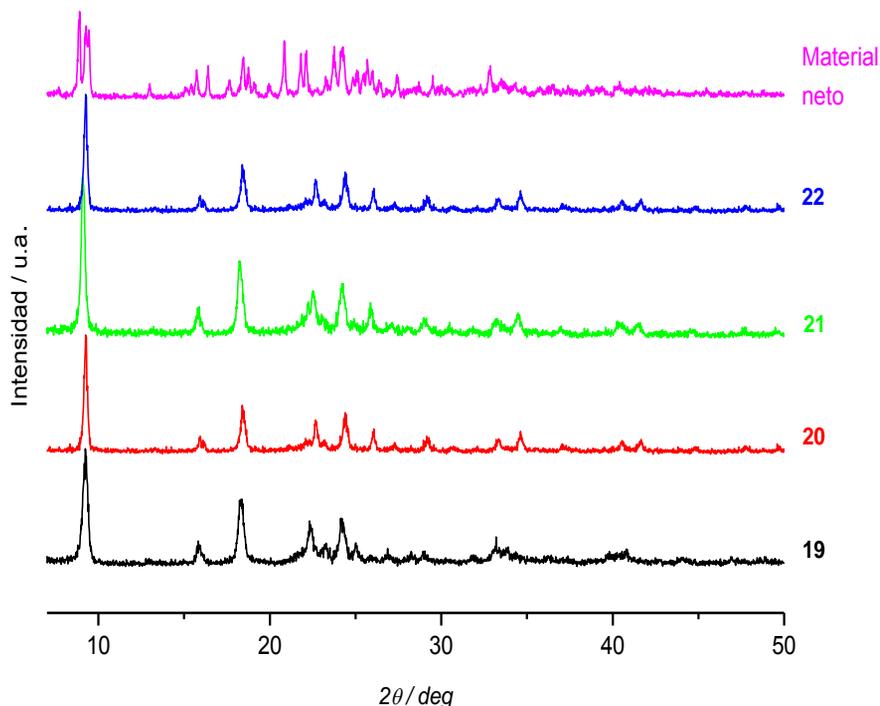


**Figura 2.66.-** (a) Imagen HAADF-STEM para el material **20** indicando la región sobre la que se ha llevado a cabo el análisis de composición química por EDX-STEM. (b) Distribución de átomos de Si (verde) y Fe (rojo) en la región analizada. (c) Región sobre la que se ha realizado el análisis lineal. (d) Perfil de Intensidades.

### 2.7.2.3.- Difracción de rayos X en polvo (XRPD).

A continuación se muestran los difractogramas de los materiales **19-22** comparados con el que presenta el material neto. Si bien en todos los nanomateriales se observa un patrón de difracción similar, éste difiere del que

exhibe el material neto y, curiosamente, se asemeja al que presentan las nanopartículas Fe-Trz. Esto se debe, probablemente, al diferente empaquetamiento que presentan los nanomateriales envueltos en la capa de sílice, cuya naturaleza es amorfa, con respecto al material neto.



**Figura 2.67.-** Difractogramas de RX en polvo de los materiales **19**, **20**, **21** y **22** obtenidos y comparados con el difractograma del material neto  $\{[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{Trz})_3](\text{BF}_4)_2\}$ .

#### 2.7.2.4.- Análisis elemental.

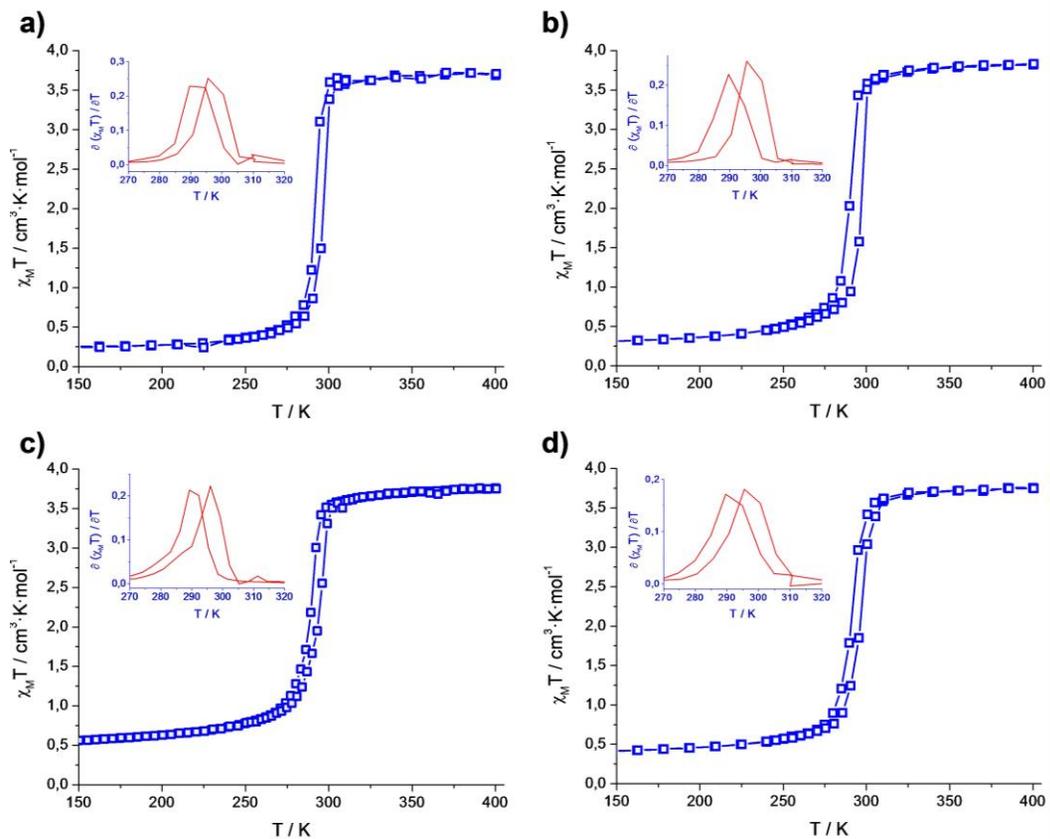
A continuación se muestran los resultados del análisis elemental llevado a cabo para estos materiales, así como las fórmulas moleculares propuestas.

**Tabla 2.15.-** Análisis elemental **19-22.**

		<b>C</b>	<b>N</b>	<b>H</b>	
		<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>Fórmula propuesta</b>
<b>19</b>	Exp.	12.29	28.51	2.87	[Fe(NH <sub>2</sub> Trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·(SiO <sub>2</sub> ) <sub>1.5</sub> ·(H <sub>2</sub> O)
	Teo.	12.20	28.48	2.39	(PM = 590.03 g/mol)
<b>20</b>	Exp.	12.48	28.55	3.09	[Fe(NH <sub>2</sub> Trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·(SiO <sub>2</sub> ) <sub>1.5</sub> ·(H <sub>2</sub> O)
	Teo.	12.20	28.48	2.39	(PM = 590.03 g/mol)
<b>21</b>	Exp.	12.60	27.88	2.17	[Fe(NH <sub>2</sub> Trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·(SiO <sub>2</sub> ) <sub>1.5</sub> ·(H <sub>2</sub> O)
	Teo.	12.20	28.48	2.39	(PM = 590.03 g/mol)
<b>22</b>	Exp.	12.37	28.68	2.45	[Fe(NH <sub>2</sub> Trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·(SiO <sub>2</sub> ) <sub>1.5</sub> ·(H <sub>2</sub> O)
	Teo.	12.20	28.48	2.39	(PM = 590.03 g/mol)

### 2.7.3.- PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE 19, 20, 21 Y 22.

La figura 2.68 muestra cómo varía el producto  $\chi_M T$  [por mol de Fe(II)] en función de la temperatura. Esta variación revela cómo el fenómeno de la transición de espín se mantiene para cada uno de los materiales estudiados. En general, la transición de espín es abrupta, tiene lugar a temperatura ambiente y está acompañada de un ciclo de histéresis de 5 K, aproximadamente.



**Figura 2.68.-** Dependencia con la temperatura del producto  $\chi_M T$  (por mol de Fe) para los materiales **19** (a), **20** (b), **21** (c) y **22** (d).

La tabla 2.16 recoge los parámetros físicos característicos de la transición de espín para cada uno de los compuestos obtenidos, así como los que presenta el material neto bajo nuestras condiciones de medida.

**Tabla 2.16.-** Parámetros físicos de **19-22**.

	$T_c \downarrow$ (K)	$T_c \uparrow$ (K)	$\Delta T$ (K)	Frac. HS <sub>150K</sub> (%)
<b>19</b>	291.6	296.7	5.1	6.6
<b>20</b>	290	296.7	6.7	8.3
<b>21</b>	288.9	293.9	5.0	14.8
<b>22</b>	290.8	296.4	5.6	11.1
<b>Mat. neto</b>	275	278.5	3.5	4.4

Como se puede observar, los materiales **19-22** presentan transición de espín centrada alrededor de 293 K, y con una histéresis térmica de 5 K, aproximadamente. Si los comparamos con el material neto, podemos apreciar un desplazamiento de las temperaturas críticas a temperaturas superiores, así como un aumento del ciclo de histéresis y un incremento de la fracción de Fe(II) que permanece en alto espín.

## 2.8.- CONCLUSIONES.

Los resultados expuestos en este capítulo demuestran que hemos obtenido 18 nuevos nanomateriales, basados en la familia de compuestos con fórmula general  $\{[\text{Fe}(\text{R-Trz})_3]\text{X}_2\}_n$ , que presentan transición de espín. De estos materiales, 11 se encuentran recubiertos de una capa de sílice. Si bien, en todos los casos, las propiedades ópticas permanecen inalteradas respecto al material neto, las propiedades magnéticas varían significativamente en presencia de la capa de sílice. En resumen, podemos concluir que:

- Se han sintetizado cuatro nuevos nanomateriales (**5-8**) utilizando el polímero de coordinación  $\{[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$ . Dichos materiales están constituidos por nanopartículas, homogéneas y

dispersas, cuyos tamaño y morfología dependen de la concentración de los precursores Fe y Trz. En estos compuestos la reducción del tamaño de partícula con respecto al material neto no afecta de manera significativa a las propiedades magnéticas.

- Se han preparado cuatro nuevos materiales nanoestructurados (**9-12**), con una morfología bien definida y tamaño homogéneo, en los cuales el polímero de coordinación  $\{[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$  se encuentra rodeado de una capa de sílice. Las propiedades magnéticas de dichos materiales mejoran, notablemente, respecto al material neto y a las nanopartículas **5-8**, presentando una histéresis térmica superior. Este comportamiento se debe a la presencia de la sílice, ya que, al ser una matriz rígida, propaga mejor las interacciones elásticas y, por tanto, aumenta la cooperatividad. Asimismo, se ha comprobado que un incremento de la presión estabiliza el estado de bajo espín, de manera que, a 1000 bar, el material **5** no muestra transición de espín en el rango de temperaturas 300-400 K.
- Se han obtenido tres tipos distintos de nanopartículas utilizando el polímero de coordinación  $\{[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$  (**13-15**), y se han observado los cambios provocado por la inserción de iones Zn(II), tanto en la morfología como en el tamaño, siendo estas modificaciones más notables cuanto mayor es la proporción de Zn(II). No obstante, la variación más relevante se produce en las propiedades magnéticas, ya que disminuye la temperatura a la que tiene lugar la transición hasta temperaturas cercanas a la ambiente.
- Se han sintetizado tres nuevos nanomateriales en los cuales el polímero de coordinación  $\{[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)\}_n$  se encuentra rodeado de una capa de sílice (**16-18**). En estos materiales la

transición de espín tiene lugar a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, tanto más cuanto mayor es la proporción de iones Zn(II). Además, la presencia de la matriz de sílice mejora las propiedades magnéticas respecto a los materiales **13-15**, aumentando la anchura del ciclo de histéresis.

- Finalmente, se han preparado cuatro nanomateriales en los cuales el polímero de coordinación  $\{[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-Trz})_3](\text{BF}_4)_2\}$  se encuentra recubierto por una película de sílice (**19-22**). En éstos, la transición de espín tiene lugar a temperatura ambiente y está acompañada de un pequeño ciclo de histéresis.

## 2.9.-BIBLIOGRAFÍA.

<sup>1</sup> **a)** J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel, M. C. Muñoz, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 236, 121; **b)** P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, 33, 2024; **c)** A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, M. Seredyuk, P. Gütlich, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2661; **d)** A. Galet, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, G. V. Bukin, G. Levchenko, J. A. Real, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 2949; **e)** N. Ould-Mousa, G. Mólnar, S. Bonhommeau, A. Zwick, S. Mouri, K. Tanaka, J. A. Real, A. Bousseksou, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 94, 107205, 1; **f)** M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 4767; **g)** S. M. Neville, G. J. Halder, K. W. Chapman, M. B. Duriska, P.D. Southon, J. D. Cashion, J. F. Létard, B. Moubaraki, K. S. Murray, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 2869; **h)** M. A. Halcrow (Ed.), *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, Wiley, **2013**.

<sup>2</sup> **a)** N. Fauconnier, A. B., J. Roger, J. N. Pons, Adsorption of gluconic and citric acids on maghemite particles in aqueous medium In *Progress in Colloid and Polymer Science*, Heidelberg, S. B., Ed. **1996**, Vol. 100, 212; **b)** N. Fauconnier, A. B., J. Roger and J. N. Pons, *Journal of Molecular Liquids*, **1999**, 83, 233; **c)** J. Roger, J. N. P., R. Massart, A. Halbreich, J.C. Bacri, *The European Physical Journal - Applied Physics*, **1999**, 5, 321; **d)** An-Hui Lu, E. L. S., Ferdi Schüth, *Angew. Chem. Int. End. Engl.*, **2007**, 46, 1222.

<sup>3</sup> **a)** P.G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 241; **b)** L. Kaustov, M.E. Tal, A.I. Shames, Z. Gross, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3503; **c)** V.V. Zelentsov, I.K. Somova IK, *Zh. Obshch. Khim.*, **1974**, 44, 1309.

<sup>4</sup> **a)** Jörg Rockenberger, E. C. S., A. Paul Alivisatos, *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, *121*, 11595; **b)** Dorothy Farrell, S. A. M., and Jess P. Wilcoxon, *Journal of Chemical Physics B*, **2003**, *107*, 11022; **c)** P. J. Koningsbruggen, Y. Maeda, H. Oshio, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 233, 259.

<sup>5</sup> **a)** T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J. A. Real, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 5305; **b)** P. Gütllich, V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 1811-1829.

<sup>6</sup> **a)** S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, *139*, 1; **b)** S. Decurtins, P. Gütllich, K. M. Hasselbach, H. Spiering, A. Hauser, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 2174.

<sup>7</sup> J.-F. Létard, C. Carbonera, E. Courcot, J. S. Costa, *Bull. Mater. Sci*, **2006**, *29*, 567.

<sup>8</sup> **a)** L. Cambi, L. Szego, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **1931**, *64*, 2591; **b)** L. Cambi, L. Szego, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **1933**, *66*, 656; **c)** L. Cambi, L. Malatesta, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **1937**, *70*, 2067.

<sup>9</sup> C. D. Coryell, F. Stitt, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, *59*, 633.

<sup>10</sup> L. Orgel, Proc. 10th Solvay Conference, Brussels, **1956**, R. Stoops (Ed.), Brussels.

<sup>11</sup> P. George, J. Beetlestone, J. S. Griffith, *Haematin Enzymes*, Pergamon Press, New York, **1961**.

<sup>12</sup> **a)** A. H. Ewald, R. L. Martin, I. Ross, A. H. White, *Proc. Roy. Soc. Ser. A.*, **1964**, *280*, 235; **b)** A. H. White, R. Roper, E. Kokot, H. Waterman y W. C.

Tennant, C. R. Kanekar, R. L. Martin, A. H. White, *J. Chem. Phys.*, **1966**, 45, 2688.

<sup>13</sup> W. A. Baker, Jr. H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 1184.

<sup>14</sup> E. König, K. Madeja, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 48.

<sup>15</sup> E. K. Barefield, D. H. Busch, S. M. Nelson, *Quart. Rev.*, **1968**, 22, 457.

<sup>16</sup> L. Sacconi, *Pure Appl. Chem.*, **1971**, 27, 161.

<sup>17</sup> H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.*, **1976**, 18, 293.

<sup>18</sup> P. Gütlich, *Struct. Bonding (Berlin)*, **1981**, 44, 83.

<sup>19</sup> E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.*, **1985**, 85, 219.

<sup>20</sup> P. Gütlich, H. A. G., *Topics in Current Chemistry*, **2004**, 233-235.

<sup>21</sup> **a)** O. Kahn, C. J. Martínez, *Science*, **1998**, 279, 44; **b)** S. Bonhommeau, G. Molnar, A. Galet, Z. Zwick, J. A. Real, J. J. McGarvey, A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4069; **c)** R. N. Muller, L. Vander Elst, S. J. Laurent, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 125, 8405. **d)** M. Ruben, E. Breuning, J-M. Lehn, V. Ksenofontov, F. Renz, P. Gütlich, G. Vaughen, *Chem.Eur. J.*, **2003**, 9, 4422; **e)** R. N. Muller, L. Vander Elst, S. Laurent, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8405.

<sup>22</sup> **a)** José Antonio Real et al, en *Topics in Current Chemistry*, **2004**, 233, 167. **b)** A. Galet, V. Niel, M. C. Muñoz, J. A. Real, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 14224. **c)** A. Bousseksou, G. Mólnar, J. A. Real, T. Koichiro, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 1822.

- <sup>23</sup> J. Kröber, J. Audière, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1404.
- <sup>24</sup> J. F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 221.
- <sup>25</sup> **a)** T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, a T. Nishihara, S.-I. Mouri, K. Tanaka, O. Fouche, E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Commun.*, **2008**, 4327; **b)** E. Coronado, J. R. Galán Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. García-Martínez, P. Pardo-Ibañez, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 1359 ; **c)** T. Forestier, A. Kaiba, S. Pechev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro, E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 6122.
- <sup>26</sup> **a)** V. Niel, J. M. Martínez-Agudo, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3838; **b)** A. Galet, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, V. G. Burkin, G. Levchenko, J. A. Real, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 2949.
- <sup>27</sup> I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Martínez, P. Pardo-Ibañez, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gütllich, J. A. Real, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **2008**, 47, 6433.
- <sup>28</sup> F. Volatron, L. Catala, E. Rivière, A. Gloter, O. Stéphan, T. Mallah, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 6584.
- <sup>29</sup> J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnár, A. Bousseksou, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **2008**, 47, 8236.
- <sup>30</sup> Y. Raza, F. Volatron, S. Moldovan, O. Ersen, V. Huc, C. Martini, F. Brisset, A. Gloter, O. Stéphan, A. Bousseksou, L. Catala, T. Mallah, *Chem. Comm.*, **2011**, 47, 11501.
- <sup>31</sup> S. Dorbes, L. Valade, J. Real, C. Faulmann, *Chem. Comm.*, **2005**, 69.

- <sup>32</sup> K. Takahashi, H. B. Cui, Y. Okano, H. Kobayashi, Y. Einaga, O. Sato, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 5739.
- <sup>33</sup> G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubarakai, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science*, **2002**, 298, 1762.
- <sup>34</sup> M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **2009**, 48, 4767.
- <sup>35</sup> C. Edder, C. Piguet, J.C. G. Bünzli, G. Hopfgartner, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 3014.
- <sup>36</sup> M. Hasegawa, F. Renz, T. Hara, Y. Kikuchi, Y. Fukuda, J. Okudo, T. Hoshi, W. Linert, *Chem Phys.*, **2002**, 277, 21.
- <sup>37</sup> H. Matsukizono, K. Kuroiwa, N. Kimizuka, *Chem. Lett.*, **2008**, 37, 446.
- <sup>38</sup> M. Matsuda, H. Isozaki, H. Tajima, *Chem. Lett.*, **2008**, 37, 374.
- <sup>39</sup> Y. Garcia, F. Robert, A. D. Naik, G. Zhou, B. Tinant, K. Robeyns, S. Michotte, L. Piraux, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 15850.
- <sup>40</sup> L. Salmon, G. Molnár, D. Zitouni, C. Quintero, C. Bergaud, J.C. Micheau, A. Bousseksou, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 5499.
- <sup>41</sup> F. Volatron, L. Catala, E. Rivière, A. Gloter, O. Stéphan, T. Mallah, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 6584.
- <sup>42</sup> C. P. Slitcher, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2142.

---

<sup>43</sup> **a)** E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. García-Martínez, P. Pardo-Ibáñez, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 1359; **b)** J. R. Galán-Mascarós, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, M. Monrabal-Capilla, E. Pinilla-Cienfuegos, M. Ceolin, *Inorg., Chem.*, **2010**, 49, 5706.

<sup>44</sup> **a)** L. G. Lavrenova, N. G. Yudina, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Polyhedron*, **1995**, 14, 1333; **b)** O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 718.



# **CAPÍTULO 3:**

**NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE**

**MAGNETO-LUMINISCENTES**

**BASADAS EN COMPUESTOS DE**

**TRANSICIÓN DE ESPÍN Y DANDSILO**



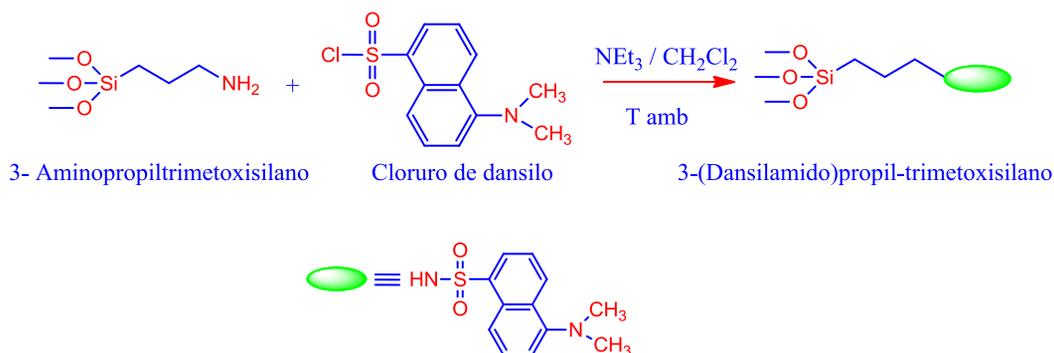
Con objeto de obtener nanopartículas híbridas magneto-luminiscentes, nuestro grupo ha desarrollado una nueva estrategia que consiste en utilizar la sílice como matriz para la incorporación de los complejos de transición de espín y de las especies luminiscentes <sup>1</sup> Como hemos comentado anteriormente, las nanopartículas Fe-Trz@SiO<sub>2</sub>NPs, caracterizadas previamente, constituyen un excelente punto de partida para la obtención de materiales multifuncionales que combinen transición de espín y fluorescencia debido a la posibilidad de funcionalizar la superficie de estos materiales con fluoróforos convenientemente funcionalizados con grupos alcóxidosilanos. Así, se han sintetizado 8 nuevos materiales a partir de las nanopartículas Fe-Trz@SiO<sub>2</sub>NPs y Fe/Zn-Trz@SiO<sub>2</sub>NPs, caracterizadas en el capítulo anterior, y se ha estudiado cómo afecta la transición de espín a la luminiscencia. Como fluoróforo, se ha utilizado un derivado de dansilo. Los resultados obtenidos se exponen a continuación.

### **3.1.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE Fe-Trz@SiO<sub>2</sub>NPs FUNCIONALIZADAS SUPERFICIALMENTE CON EL FLUORÓFORO 3-(Dansilamido)Propil-Trimetoxisilano: Fe-Trz@SiO<sub>2</sub>NPs/Dansilo.**

#### **3.1.1.- SÍNTESIS.**

##### **3.1.1.1- Síntesis del fluoróforo 3-(Dansilamido)propil-trimetoxisilano. (Dansilo).**

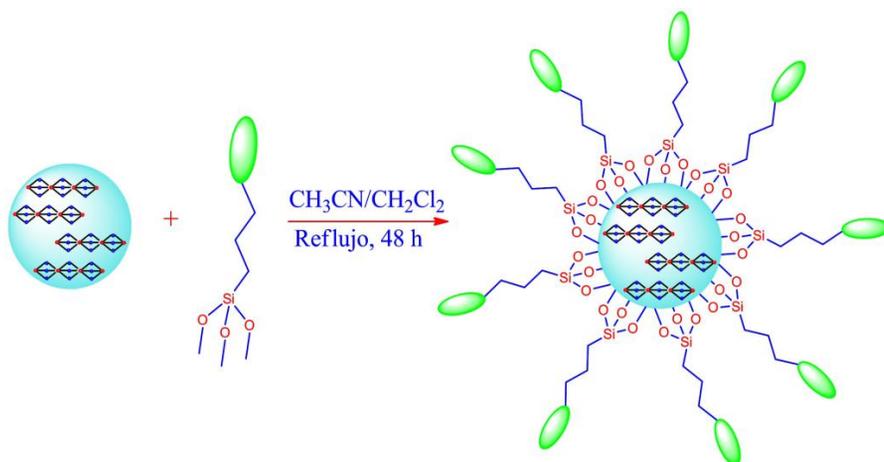
La síntesis fue llevada a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Tonellato y Lee.<sup>2</sup> Se prepara una disolución que contiene 0.76 g de cloruro de dansilo (2.76 mmol) en 30 mL de diclorometano. Sobre ésta se añade una segunda disolución formada por 0.51 mL de 3-aminopropiltrimetoxisilano (2.85 mmol) y un exceso de trietilamina (0.8 mL, 5.7 mmol) en 30 mL de diclorometano. La mezcla se deja reaccionar 2 horas a temperatura ambiente. A continuación, se lleva a cabo la evaporación del disolvente y el producto se purifica mediante cromatografía de sílice, utilizando como eluyente una mezcla tolueno/acetato de etilo (1:1). El producto deseado se obtiene en forma de aceite. <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.57 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.30 (m, 2H), 7.56 (m, 2H), 7.21 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 5.05 (t, *J* = 5.6 Hz, 1H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si), 3.51 (s, 9H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si-(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.93 (m, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si y N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.55 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si), 0.53 (t, *J* = 8.1 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si).



**Figura 3.1.-** Esquema de síntesis del fluoróforo 3-(Dansilamido)propil-trimetoxisilano.

### 3.1.1.2.- Síntesis de Fe-Trz@SiO<sub>2</sub>NPs/ Dansilo: 9-dansilo, 10-dansilo, 11-dansilo Y 12-dansilo.

Una vez sintetizado el fluoróforo procedemos a la funcionalización superficial de Fe-Trz@SiO<sub>2</sub>NPs, **9** (1 M), **10** (0.75 M), **11** (0.625 M) y **12** (0.5 M), obteniendo **9-dansilo**, **10-dansilo**, **11-dansilo** y **12-dansilo**, respectivamente. Para ello, se suspende 0.1 g de las nanopartículas en 20 mL de acetonitrilo seco y se añade una disolución que contiene 0.025 g (0.055 mmol) de 3-(Dansilamido)propil-trimetoxisilano en 20 mL de diclorometano. La mezcla resultante se deja reaccionar 48 horas a reflujo en atmósfera inerte. Transcurrido este tiempo, se centrifuga y se lava varias veces con diclorometano y acetonitrilo, con objeto de eliminar las moléculas de fluoróforo que no hayan quedado ancladas a la superficie. Finalmente, se lava con acetona y se seca en la estufa a 70 °C.

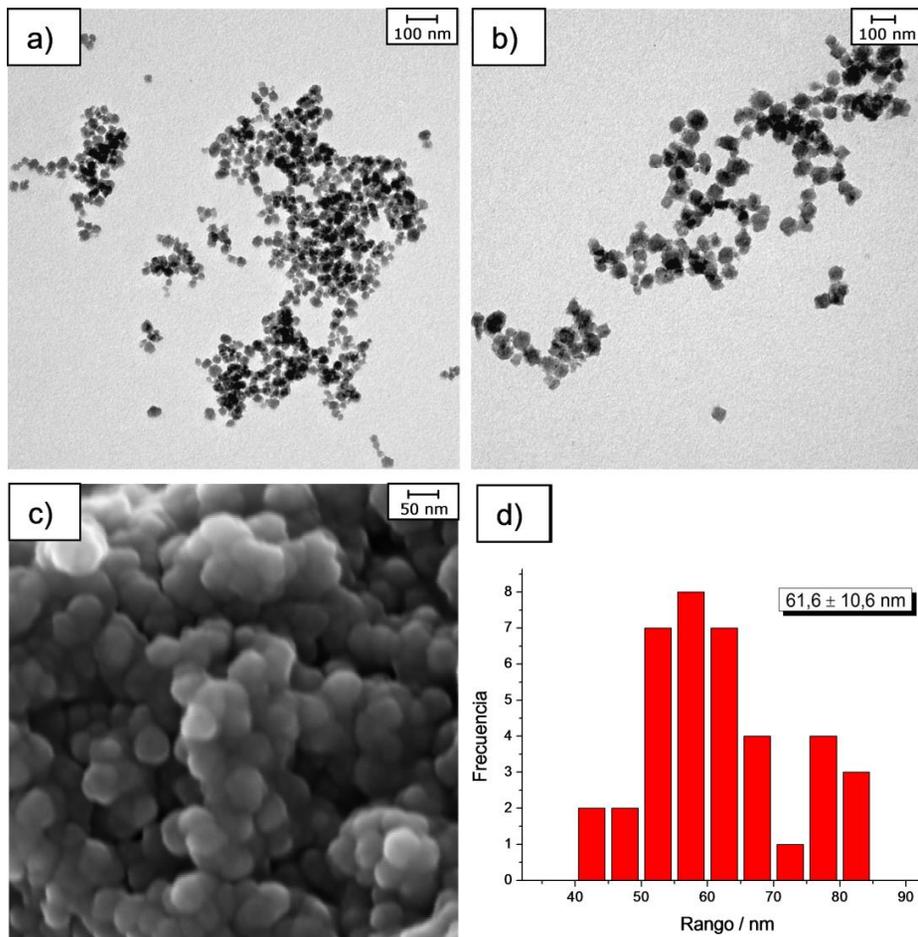


**Figura 3.2.-** Representación esquemática de la síntesis de Fe-Trz@SiO<sub>2</sub>NP/ Dansilo.

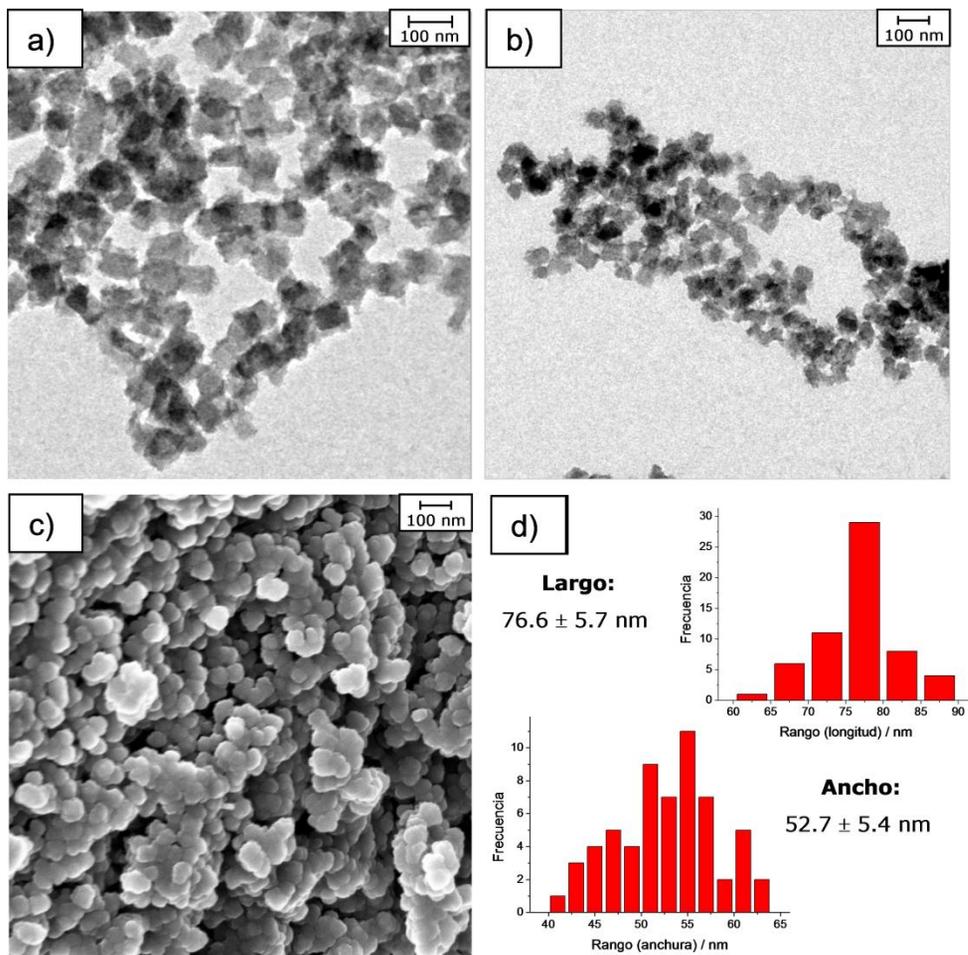
### 3.1.2.- CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE 9-dansilo, 10-dansilo, 11-dansilo Y 12-dansilo.

#### 3.1.2.1.- Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM) y Barrido (HR-SEM).

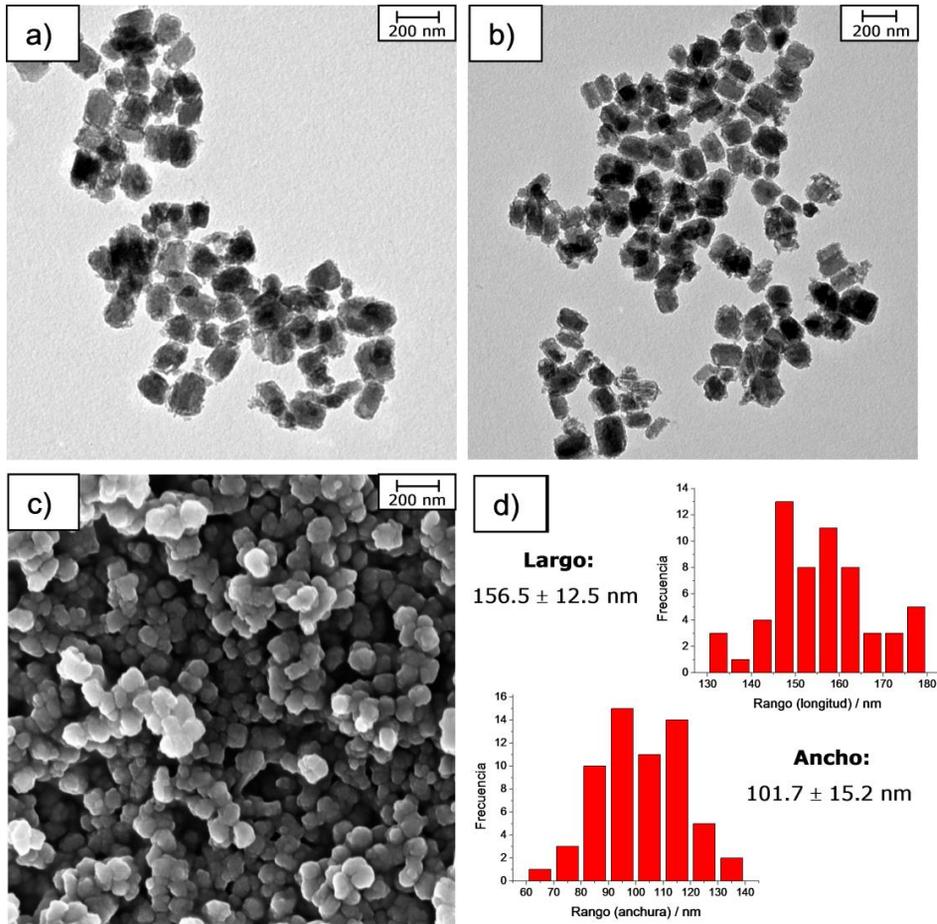
A continuación se muestran las imágenes obtenidas mediante HR-TEM y HR-SEM para estos materiales, así como los respectivos histogramas de distribución de tamaño.



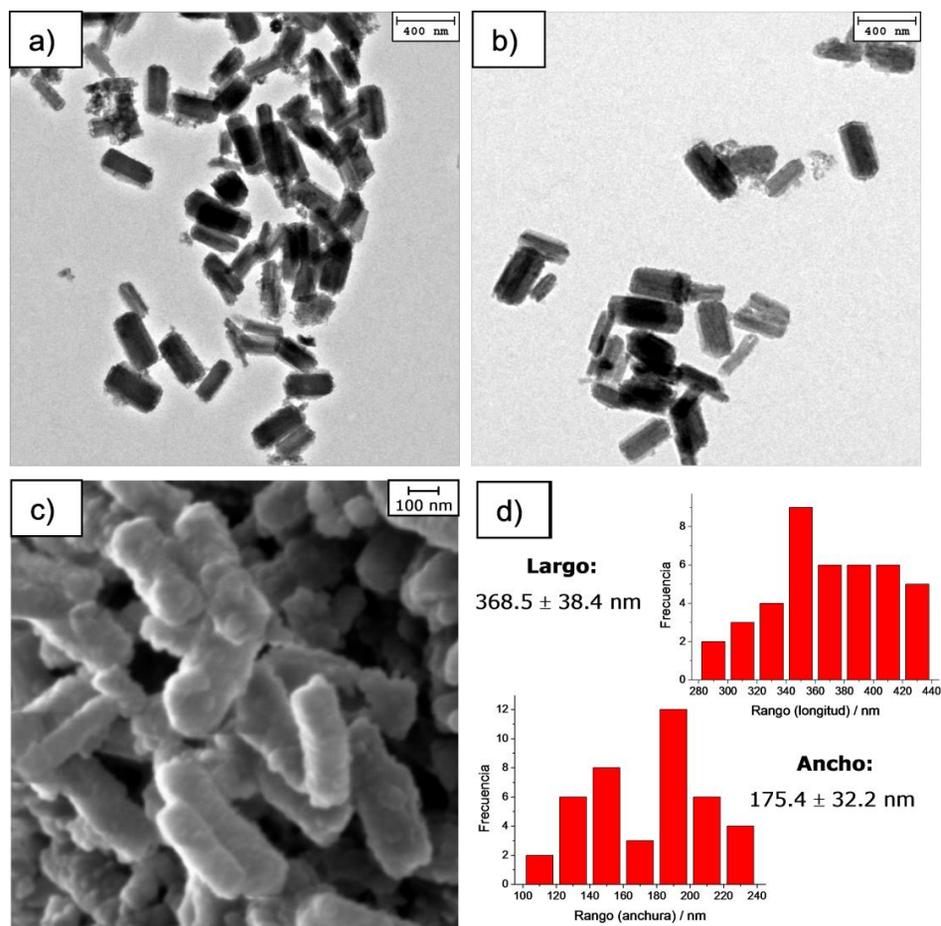
**Figura 3.3.-** Material **9-dansilo**: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.



**Figura 3.4.-** Material **10-dansilo**: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.



**Figura 3.5.-** Material **11-dansilo**: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.



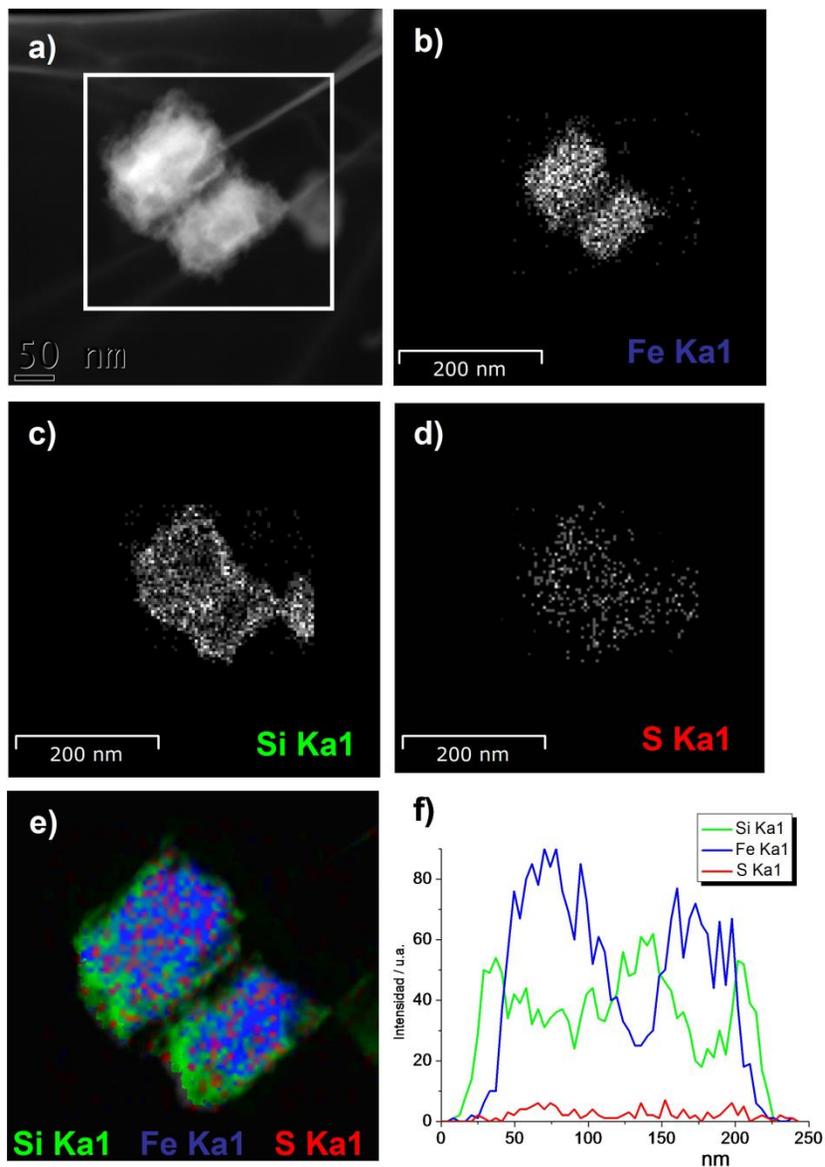
**Figura 3.6.-** Material **12-dansilo**: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.

Como se puede observar, la funcionalización superficial de las nanopartículas con el fluróforo orgánico no modifica significativamente ni la morfología ni el tamaño, si bien se observa una mayor aglomeración. Este fenómeno es típico de nanopartículas de sílice funcionalizadas superficialmente con especies orgánicas. El hecho de que las nanopartículas de sílice estén dispersas se debe a que existen repulsiones entre ellas

provocadas por la carga negativa presente en la superficie de la sílice, la cual procede de los grupos silanol desprotonados ( $\text{SiOH} \rightarrow \text{SiO}^-$ ). Cuando estas nanopartículas se funcionalizan superficialmente, los grupos organosilanos neutralizan esta carga y, como consecuencia, disminuyen las repulsiones, lo que se traduce en una mayor aglomeración.<sup>3</sup>

### **3.1.2.2.- Campo Oscuro Anular de Gran Ángulo (HAADF) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).**

Con objeto de obtener información adicional sobre la distribución del fluoróforo en las nanopartículas se han llevado a cabo medidas de EDX-STEM sobre el material **11-dansilo**. Al igual que en el material **11**, este análisis muestra que la nanopartícula está formada por un núcleo rico en hierro y rodeado de una capa de sílice. Además, ahora se obtiene una señal que indica la presencia de átomos de azufre, que pertenecen a los distintos grupos dansilo, y que confirman, por un lado, que el fluoróforo se ha anclado exitosamente a la superficie a través de los grupos alcoxisilano y, por otro, que la distribución del mismo a lo largo de la nanopartícula es muy homogénea. Igualmente, el resultado del análisis lineal llevado a cabo sobre estas nanopartículas (figura 3.7e) corrobora tanto la estructura de tipo “*core-shell*”, con el polímero Fe-Trz embebido y rodeado de una capa de sílice de 15 nm de espesor, aproximadamente, como la distribución homogénea del fluoróforo sobre la superficie. Cabe mencionar que este espesor es superior al que presenta el material **11**, 11 nm, lo cual puede ser debido a la presencia de los grupos organosilano en la superficie de la sílice.



**Figura 3.7.-** (a) Imagen HAADF-STEM para el compuesto **11-dansilo**. (b) Distribución de átomos de Fe en la región analizada. (c) Distribución de átomos de Si en la región analizada. (d) Distribución de átomos de S en la región analizada. (e) Distribución de átomos de Si (verde), Fe (azul) y S (rojo). (f) Perfil de Intensidades.

### 3.1.2.3.- Análisis elemental.

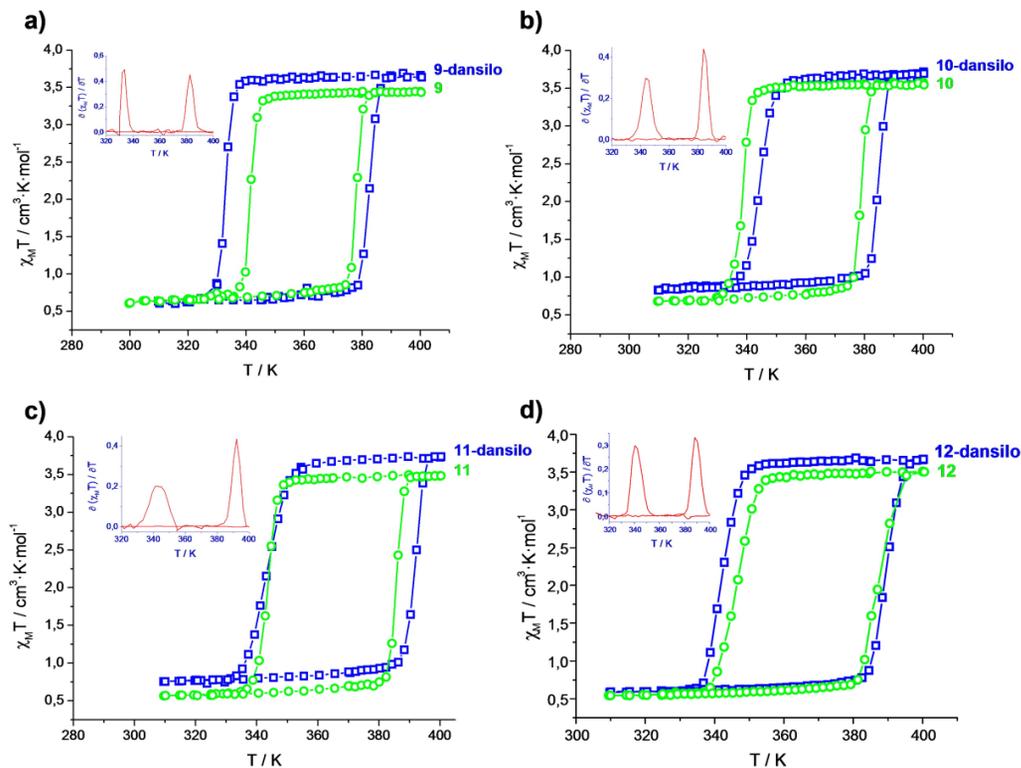
El resultado del análisis elemental obtenido para estos materiales es muy similar en todos los casos, siendo la proporción molar Fe(II)/dansilo 1/0.1, aproximadamente.

**Tabla 3.1.-** Análisis elemental **9-dansilo-12-dansilo.**

		<b>C</b>	<b>N</b>	<b>H</b>	<b>S</b>	<b>Fórmula propuesta</b>
		<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	
<b>9-dansilo</b>	Exp.	17.89	24.33	2.34	0.49	[Fe(HTrz) <sub>2</sub> (Trz)](BF <sub>4</sub> )·(SiO <sub>2</sub> ) <sub>1.9</sub> ·(H <sub>2</sub> O)·(SiO <sub>5</sub> N <sub>2</sub> SC <sub>15</sub> H <sub>19</sub> ) <sub>0.1</sub>
	Teo.	17.39	24.89	2.32	0.61	(PM = 517.7 g/mol)
<b>10-dansilo</b>	Exp.	17.79	24.49	2.28	0.46	[Fe(HTrz) <sub>2</sub> (Trz)](BF <sub>4</sub> )·(SiO <sub>2</sub> ) <sub>1.9</sub> ·(H <sub>2</sub> O)·(SiO <sub>5</sub> N <sub>2</sub> SC <sub>15</sub> H <sub>19</sub> ) <sub>0.1</sub>
	Teo.	17.39	24.89	2.32	0.61	(PM = 517.7 g/mol)
<b>11-dansilo</b>	Exp.	18.35	24.13	2.27	0.59	[Fe(HTrz) <sub>2</sub> (Trz)](BF <sub>4</sub> )·(SiO <sub>2</sub> ) <sub>1.9</sub> ·(H <sub>2</sub> O)·(SiO <sub>5</sub> N <sub>2</sub> SC <sub>15</sub> H <sub>19</sub> ) <sub>0.12</sub>
	Teo.	17.83	24.64	2.36	0.72	(PM = 525.1 g/mol)
<b>12-dansilo</b>	Exp.	18.15	24.04	2.54	0.69	[Fe(HTrz) <sub>2</sub> (Trz)](BF <sub>4</sub> )·(SiO <sub>2</sub> ) <sub>1.9</sub> ·(H <sub>2</sub> O)·(SiO <sub>5</sub> N <sub>2</sub> SC <sub>15</sub> H <sub>19</sub> ) <sub>0.12</sub>
	Teo.	17.83	24.64	2.36	0.72	(PM = 525.1 g/mol)

### 3.1.3.- PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE 9-dansilo, 10-dansilo, 11-dansilo y 12-dansilo.

El estudio de las propiedades magnéticas de estos materiales confirma que el fenómeno de la transición de espín se mantiene tras la funcionalización superficial. Al igual que las nanopartículas **9-12**, la transición es muy abrupta y está acompañada de un ciclo de histéresis.



**Figura 3.8.-** Dependencia con la temperatura del producto  $\chi_M T$  (por mol de Fe) antes (verde) y después de la funcionalización superficial (azul). (a) **9** y **9-dansilo**. (b) **10** y **10-dansilo**. (c) **11** y **11-dansilo**. (d) **12** y **12-dansilo**.

Como se puede observar, la anchura del ciclo de histéresis es ligeramente superior en las nanopartículas que contienen el fluoróforo, lo cual puede ser debido al mayor espesor de la capa de sílice que rodea al polímero Fe-Trz.

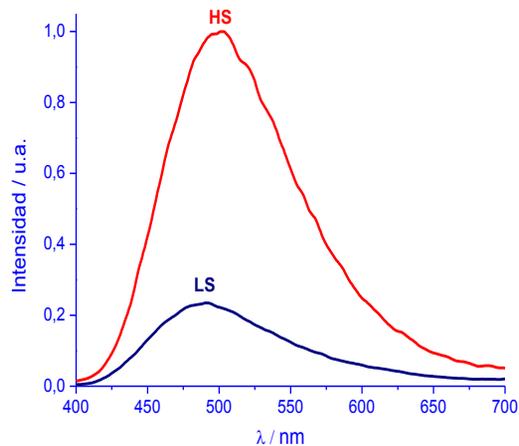
La tabla 3.2 recoge los parámetros físicos característicos de la transición de espín.

**Tabla 3.2.-** Parámetros físicos característicos de la T.E. para los materiales **9-dansilo** – **12-dansilo**.

	$T_c \downarrow$ (K)	$T_c \uparrow$ (K)	<i>Frac.</i> <i>HS</i> <sub>320K</sub> (%)	$\Delta T$ (K)
<b>9-dansilo</b>	332	382	17.1	50
<b>10-dansilo</b>	343	384	23.5	41
<b>11-dansilo</b>	342	391	20.6	49
<b>12-dansilo</b>	341	388	16.1	47

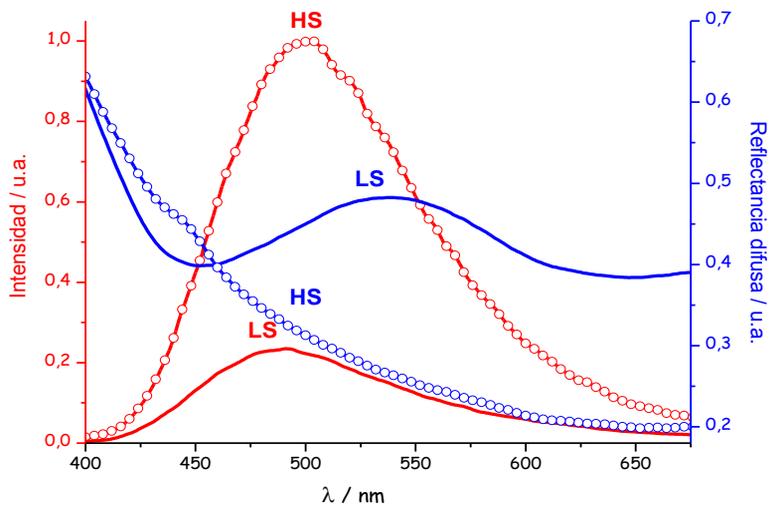
### 3.1.4.- PROPIEDADES LUMINISCENTES DE 9-dansilo, 10-dansilo, 11-dansilo y 12-dansilo.

Se han medido los espectros de emisión, en estado sólido, de los materiales **9-dansilo** – **12-dansilo** a temperatura ambiente, irradiando a 315 nm. A esta temperatura, situación de bajo espín, aparece, en todos los casos, la banda de emisión típica del dansilo, cuyo máximo se encuentra centrado a 495 nm. Con objeto de estudiar si existe alguna relación entre la transición de espín y la luminiscencia, se ha medido también la fluorescencia a 400 K, es decir, a alto espín. A esta temperatura, cabe esperar una disminución de la intensidad de emisión, debido a la desactivación térmica de los estados excitados. Sin embargo, el comportamiento que presentan los cuatro materiales es el opuesto, es decir, a 400 K se produce un considerable aumento de la intensidad de emisión, siendo su valor, aproximadamente, tres veces superior.



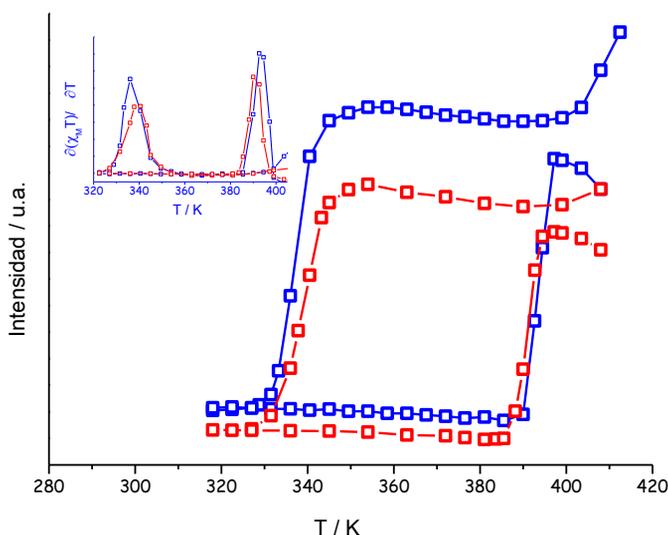
**Figura 3.9.-** Espectros de emisión del material **9-dansilo** medidos a 300 K (azul) y a 400 K (rojo).

Esta variación de la intensidad se puede justificar si comparamos los espectros de absorción y emisión en las situaciones de alto y bajo espín.



**Figura 3.10.-** Variación de los espectros de reflectancia difusa (azul) y fluorescencia (rojo) para el material **9-dansilo**, medidos a 260 K (LS) y a 400 K (HS).

Como se puede observar, la intensidad de la fluorescencia aumenta en el estado de alto espín, en el cual la banda de absorción  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ , característica de iones  $Fe^{II}$  en bajo espín, desaparece. Con objeto de comprobar si, efectivamente, el origen de esta variación de la intensidad se encuentra en la transición  $Fe(LS) \rightarrow Fe(HS)$ , se ha estudiado cómo varía la intensidad de emisión en función de la temperatura. Para ello, se ha utilizado un dispositivo de fabricación propia que permite modificar la temperatura de la muestra de manera controlada entre 130 °C y temperatura ambiente. La figura 3.10 muestra dicha variación, medida en esta sólido, para el material **9-dansilo**.



**Figura 3.11.-** Variación térmica de la intensidad de la fluorescencia para el material **9-dansilo**, (1<sup>er</sup> ciclo-azul, 2<sup>o</sup> ciclo-rojo).

Como se puede observar, la variación térmica de la intensidad de la fluorescencia, a 495 nm, muestra un ciclo de histéresis muy similar al que presenta la dependencia con la temperatura del producto  $\chi_M T$ , siendo las

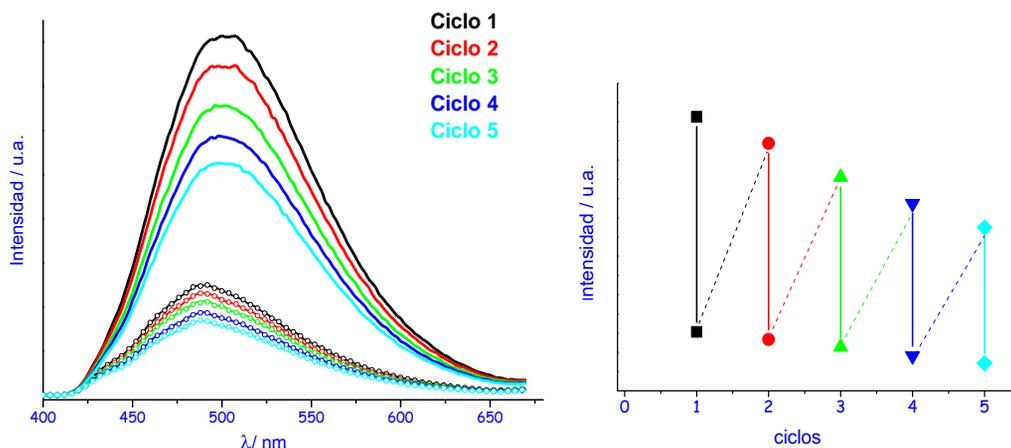
temperaturas críticas de calentamiento y enfriamiento muy similares a las obtenidas a partir de los datos magnéticos. Así, para el primer ciclo  $T_{c\downarrow} = 336$  K y  $T_{c\uparrow} = 393$  K; para el segundo,  $T_{c\downarrow} = 338$  K y  $T_{c\uparrow} = 391$  K y, para el producto  $\chi_{MT}$ ,  $T_{c\downarrow} = 343$  K y  $T_{c\uparrow} = 392$  K. Estos resultados corroboran, de forma inequívoca, la sinergia entre ambas propiedades: la transición  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LS}) \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}(\text{HS})$ , que tiene lugar en el núcleo de la nanopartícula, regula la intensidad de la emisión fluorescente de los grupos dansilo anclados a la superficie de la misma.

No obstante, el ciclo de histéresis no es exactamente igual al observado para la variación de las propiedades magnéticas. Como se puede apreciar, a temperaturas superiores a 395 K, aparecen diferencias significativas.

Al iniciar la medida (1<sup>er</sup> ciclo, 420 K), la intensidad de emisión se atenúa ligeramente conforme disminuye la temperatura, alcanzando un valor estable a 395 K, aproximadamente. Dicho valor se mantiene constante hasta que tiene lugar la transición  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HS}) \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}(\text{LS})$ , la cual provoca una disminución considerable de la intensidad de emisión. Por debajo de 330 K, aproximadamente, la intensidad vuelve a estabilizarse hasta 315 K. A continuación, comenzamos el ciclo de calentamiento, observando que la intensidad permanece invariable hasta una temperatura cercana a 390 K donde, coincidiendo con la transición  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LS}) \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}(\text{HS})$ , aumenta significativamente hasta 395 K, aproximadamente. A partir de dicha temperatura, la intensidad vuelve a disminuir, impidiendo por tanto, que el ciclo de histéresis se cierre completamente.

Esta disminución de la intensidad de emisión, a temperaturas superiores a 395 K, es irreversible y, probablemente, esté originada por la

descomposición térmica de algunos de los grupos dansilo presentes en la muestra. Para confirmar esta hipótesis, se ha sometido la muestra a varios ciclos de calentamiento (400 K) - enfriamiento (300 K) y se ha comprobado que existe una disminución gradual de la intensidad de emisión, tanto a alta (situación de alto espín) como a baja temperatura (situación de bajo espín).

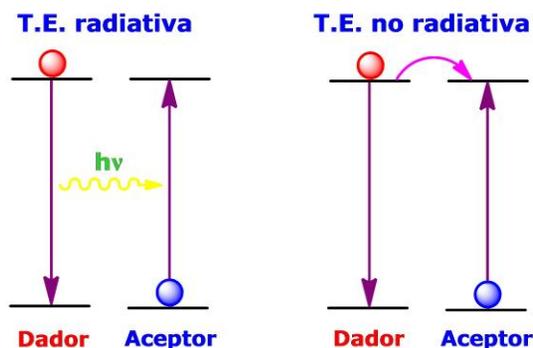


**Figura 3.12.-** Variación del espectro de emisión, en LS (300 K) y HS (420 K), tras varios ciclos de calentamiento/enfriamiento.

Independientemente de la descomposición parcial de los grupos dansilo, es evidente que en este material la transición de espín  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LS}) \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{II}}(\text{HS})$  regula la intensidad de la emisión fluorescente.

A lo largo de la realización de esta tesis doctoral, diferentes grupos de investigación han preparado materiales de transición de espín derivados del polímero Fe-Trz dopados con distintos fluoróforos, en los que se observa un comportamiento similar al de nuestro sistema.<sup>4</sup> Sin embargo, en ningún caso se ha corroborado, de forma definitiva, el mecanismo que rige este proceso.

Dicho mecanismo puede consistir en un proceso de transferencia de energía radiativa (filtro interno) o en un proceso de transferencia de energía no-radiativo de tipo Förster (interacción dipolo-dipolo). La figura 3.13 muestra un esquema de ambos procesos.



**Figura 3.13.-** Mecanismos de transferencia de energía.

En ambos casos, para que el proceso de transferencia de energía tenga lugar es necesario que exista un solapamiento entre el espectro de absorción de los grupos aceptores (iones  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LS})$  en nuestro caso) y el espectro de emisión de los donores (grupos dansilo). En nuestro caso, dicho solapamiento es evidente (figura 3.10).

Ahora bien, para diferenciar entre un proceso de transferencia de energía radiativo y uno no-radiativo se deben considerar varios factores:<sup>5</sup>

- *Eficiencia del proceso (distancia y localización de los grupos dador-aceptor).*

En un proceso de transferencia de energía radiativo, la eficiencia del mismo es independiente de la distancia dador-aceptor, si bien depende de la concentración de los grupos aceptores (intensidad de la banda de

absorción del aceptor, la cual depende del coeficiente de extinción molar), y de la geometría de la muestra considerada. En un proceso no-radiativo de tipo Förster, la eficiencia depende de la distancia que separa a los grupos dador y aceptor, siendo ésta proporcional a  $r^{-6}$  (donde  $r$  es la distancia dador-aceptor).

Desafortunadamente, en nuestro caso, dada la naturaleza heterogénea de los materiales, donde la concentración de Fe<sup>II</sup>(LS) puede variar de una nanopartícula a otra, así como el número y disposición de los grupos dansilo en su superficie, este factor no es determinante para poder distinguir entre un mecanismo u otro.

- *Modificación del espectro de emisión.*

En un proceso radiativo, sólo participan en el proceso de transferencia los fotones emitidos cuya energía solapa con la banda de absorción del grupo aceptor. Así, en presencia de grupos aceptores, el espectro de emisión característico del grupo dador se distorsiona con respecto al que presenta en ausencia de éstos. En el caso de la transferencia no-radiativa, la intensidad de la emisión del grupo donador puede ser total o parcialmente anulada (dependiendo de la eficiencia), pero la forma del espectro no varía.

En nuestro caso, no se aprecia una variación significativa de la forma del espectro en presencia o ausencia de los grupos dadores (situación de bajo y alto espín, respectivamente), por tanto, en base a este criterio, se trataría de un proceso de transferencia de energía no-radiativo.

- *Tiempo de vida del dador.*

Este es el factor determinante para discernir entre un proceso y otro. En el caso de un proceso radiativo, los grupos dadores y aceptores son independientes entre sí y no interaccionan directamente, por lo que los tiempos de vida no se ven afectados. Sin embargo, en un proceso no-radiativo, el tiempo de vida del estado excitado de los grupos dadores se reduce significativamente en presencia de los grupos aceptores. Esta disminución del tiempo de vida se puede entender si consideramos los procesos involucrados en la desactivación del estado excitado, en ausencia y presencia de otras moléculas.

Para una determinada especie luminiscente, D, existen, en general, tres procesos unimoleculares a través de los cuales puede tener lugar la desactivación del estado excitado (D\*): procesos radiativos (fluorescencia o fosforescencia), procesos no radiativos (vibración, cruce entre sistemas...) y reacción química unimolecular (tal como una reacción de disociación). Así, la desactivación del estado excitado tiene lugar a través de un proceso cinético de primer orden, cuyo tiempo de vida,  $\tau_0$ , es:

$$\tau_0 = \frac{1}{K_r + K_{nr} + K_p} \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde  $K_r$ ,  $K_{nr}$  y  $K_p$  representan las constantes de velocidad de relajación para los procesos radiativos, no radiativos y de reacción unimolecular, respectivamente.

Ahora bien, cuando existen en el medio otras especies químicas, A, la desactivación del estado excitado puede ocurrir a través de procesos

bimoleculares, tales como desactivación por colisión, transferencia electrónica o transferencia de energía intermolecular. En presencia de estas especies, el tiempo de vida de la molécula D,  $\tau$ , es:

$$\tau = \frac{1}{K_r + K_{nr} + K_p + K_q[A]} \quad \text{Ec. 3.2}$$

donde  $K_q$  representa la constante cinética de desactivación en presencia de A y  $[A]$  la concentración de dicha especie.

Para poder comparar los tiempos de vida media en presencia y ausencia de Fe<sup>II</sup>, se han funcionalizado superficialmente nanopartículas de sílice comerciales (LUDOX AS-40) con grupos dansilo, de forma que estos grupos dadores se encuentran en un entorno similar al que presentan en presencia de Fe<sup>II</sup>. El tiempo de vida obtenido para estas nanopartículas es de 12.03 ns, mientras que el del material **11-dansilo** corresponde a 7.36 ns. Estos resultados corroboran, de forma inequívoca, la existencia de un proceso no radiativo de transferencia de energía. La eficiencia de dicho proceso, calculada a partir de la ecuación 3.3, presenta un valor  $\eta_{EnT} = 38.8 \%$ , siendo la constante  $K_{EnT} = 5.3 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ .

$$\eta_{EnT} = \frac{K_{EnT}}{K_{EnT} + K_{in}} \quad \text{Ec. 3.3}$$

$$K_{in} = \frac{1}{\tau_u} \quad \text{Ec 3.4}$$

$$K_{EnT} = \frac{1}{\tau_q} - \frac{1}{\tau_u} \quad \text{Ec. 3.5}$$

donde  $\tau_q$  representa el tiempo de vida del material **11-dansilo** y  $\tau_u$  el de las nanopartículas de sílice funcionalizadas.

### **3.2.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE Fe-Trz@SiO<sub>2</sub>NPs DOPADAS EN SU NÚCLEO CON FLUORÓFOROS DERIVADOS DE DANSILO.**

Con objeto de demostrar que efectivamente el mecanismo de la transferencia de energía dansilo→Fe<sup>II</sup>(LS) es de tipo Förster y, por tanto, dependiente de la distancia entre ambas especies, se ha llevado a cabo la síntesis de nanopartículas en las que se ha procurado que la mayoría de grupos dansilo no estén anclados sobre la superficie de la sílice, sino embebidos en la misma, de forma que se encuentren más cerca del núcleo de Fe-Trz aceptor de energía en la situación de bajo espín. La síntesis y caracterización de este tipo de material se detalla a continuación.

#### **3.2.1.- SÍNTESIS DE Fe-Trz/Dansilo@SiO<sub>2</sub>NPs: 23.**

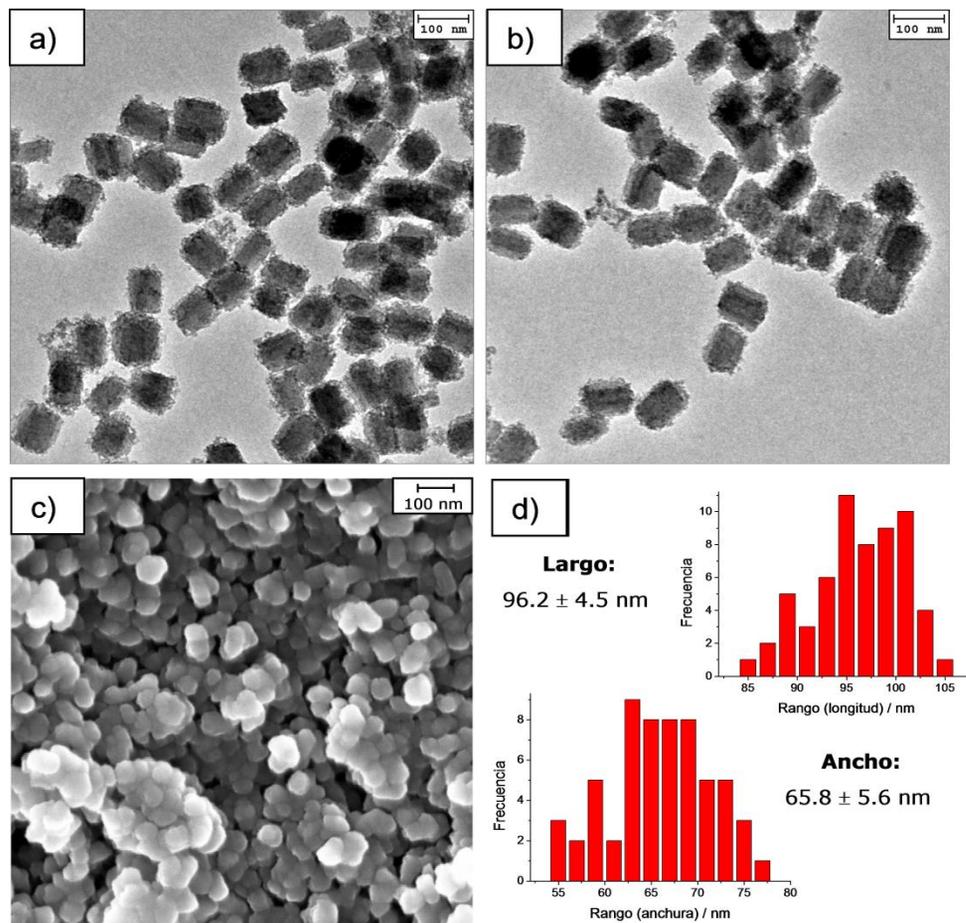
La síntesis se ha llevado a cabo siguiendo el método de micelas inversas. Para ello se prepara una microemulsión que contiene 1.8 mL de surfactante Tritón X-100, 7.5 mL de ciclohexano lipofílico y 1.8 mL de hexanol (co-surfactante). A continuación, se añaden 0.131 g (1.875 mmol) del ligando triazol, disueltos en 0.5 mL de agua, y 0.0129 g (0.028 mmol) de 3-(Dansilamido)propil-trimetoxisilano, en estado sólido. Transcurridos 10 minutos, se agregan 100  $\mu$ L de TEOS y se mantiene 24 horas, bajo agitación vigorosa, con el objetivo de que los grupos alcóxisilano co-polimericen con el precursor de sílice. Pasado este tiempo, se prepara, de la misma forma, una microemulsión que contiene los iones Fe(II) (0.221 g (0.625 mmol) de

Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en 0.5 mL de agua). A continuación, se mezclan ambas microemulsiones, apareciendo el color violeta característico del polímero de coordinación {[Fe(HTrz)<sub>2</sub>(Trz)](BF<sub>4</sub>)}<sub>n</sub>. La mezcla de reacción se mantiene 24 horas más, bajo agitación intensa, en ausencia de luz. Pasado este tiempo, se añade acetona como agente desnaturalizante para romper la microemulsión y las nanopartículas formadas se aíslan mediante centrifugación. El material obtenido se lava varias veces con diclorometano, con objeto de eliminar las moléculas de fluoróforo que no hayan quedado ancladas, posteriormente con etanol absoluto, para eliminar los restos de surfactante, y, finalmente, con acetona y se deja secar durante 16 horas a 70 °C.

### **3.2.2- CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE 23.**

#### **3.2.2.1.- Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM) y Barrido (HR-SEM).**

A continuación se muestran las imágenes obtenidas mediante HR-TEM y HR-SEM para este nuevo material, así como su respectivo histograma de distribución de tamaño obtenido tras el correspondiente tratamiento estadístico.



**Figura 3.14.-** Material **23**: (a) y (b) Imágenes de HR-TEM. (c) Imagen de HR-SEM. (d) Histograma de distribución de tamaño.

Un primer hecho remarcable en este material es que se observa una considerable disminución en las dimensiones de las nanopartículas comparadas con las que presenta el material **11-dansilo** ( $156.5 \pm 12.5$  nm x  $101.7 \pm 15.2$  nm); disminución que debe de estar relacionada con las ligeras modificaciones que se han introducido en el proceso de síntesis. Igualmente, en el caso de **11-dansilo**, las imágenes de HR-TEM mostraban cierto grado

de aglomeración entre las nanopartículas, hecho atribuido a que los grupos alcóxidos del dansilo neutralizaban la carga negativa superficial de la sílice (consecuencia de la desprotonación de grupos silanol,  $\text{SiOH} \rightarrow \text{SiO}^-$ ) desapareciendo las repulsiones de tipo electrostático entre las nanopartículas. En este caso, la dispersión es mayor, lo cual puede deberse a que ahora la carga negativa superficial no está anulada, ya que la mayoría de los grupos dansilo se encuentran embebidos en la corteza de sílice y no sobre su superficie. Para confirmar esta posibilidad se necesitan estudios de microscopía adicionales que se encuentran actualmente en fase de realización.

### 3.2.2.2.- Análisis elemental.

A continuación se muestra el resultado del análisis elemental obtenido para este material.

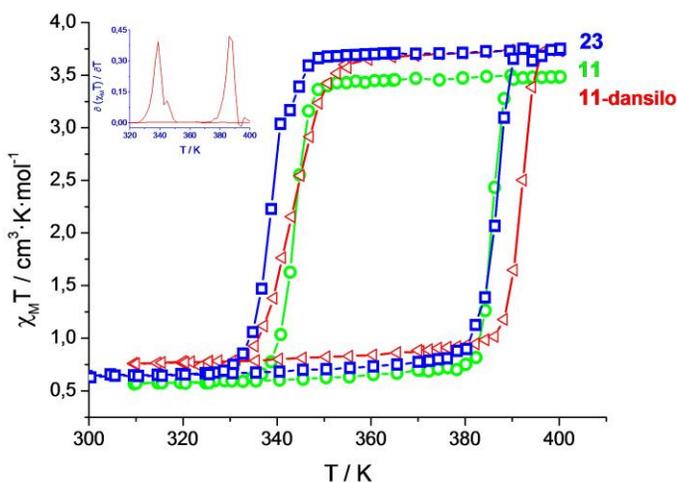
**Tabla 3.3.-** Análisis elemental de **23**.

	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>H</b>	<b>S</b>	<b>Fórmula propuesta</b>
	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	
Exp.	17.26	26.08	1.45	0.34	$[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4) \cdot (\text{SiO}_2)_{1.8} \cdot$
<b>23</b>					$(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{SiO}_5\text{N}_2\text{SC}_{15}\text{H}_{19})_{0.06}$
Teo.	16.66	25.70	2.26	0.39	(PM = 497.0 g/mol)

Este análisis muestra una concentración de grupos dansilo inferior a la observada en la muestra **11-dansilo**.

### 3.2.3.- PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE 23.

La variación térmica del producto  $\chi_M T$  por mol de Fe(II) confirma que la transición de espín no se ve afectada cuando el fluoróforo se encuentra en el interior de la nanopartícula. Así, las temperaturas críticas de enfriamiento y calentamiento obtenidas para este material,  $T_{c\downarrow} = 339$  K y  $T_{c\uparrow} = 387$  K, no difieren significativamente de las que presentan el compuesto **11** (Fe-Trz@SiO<sub>2</sub>NPs 0.625 M) y el material **11-dansilo**.

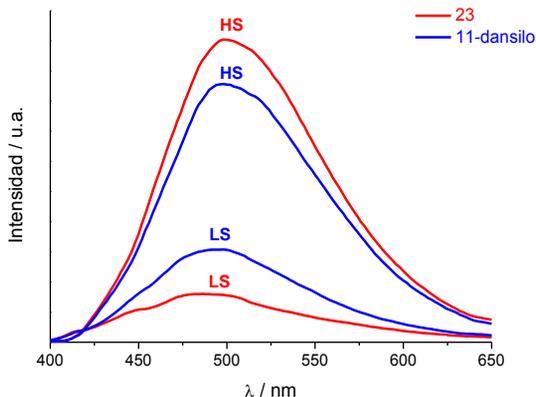


**Figura 3.15.-** Dependencia con la temperatura del producto  $\chi_M T$  (por mol de Fe) para el compuesto **23** (azul) comparado con **11** (verde) y **11-dansilo** (rojo).

### 3.2.4.- PROPIEDADES LUMINISCENTES DE 23.

Se han estudiado las propiedades luminiscentes de **23** en las situaciones de alto y bajo espín. Los espectros de emisión obtenidos aparecen representados en la figura 3.16, donde se han incluido igualmente los espectros para el material **11-dansilo** con fines comparativos. Se observa

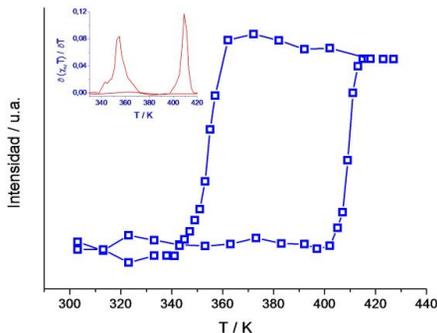
como para el material **23**, donde los grupos dansilo y el polímero Fe-Trz están en principio más próximos, la diferencia de intensidades de emisión entre las situaciones de alto y bajo espín es muy superior a la observada para **11-dansilo**, lo que indica una mayor eficiencia en el proceso de transferencia de energía. A 300 K, en presencia de iones aceptores Fe<sup>II</sup>(LS) la emisión de los grupos dansilo en **23** es menor que la observada en **11-dansilo**. Al aumentar la temperatura a 400 K, en ausencia de iones aceptores Fe<sup>II</sup>(LS), la emisión de los grupos dansilo en **23** es superior a la observada en **11-dansilo**, si bien los análisis elementales reflejaban una proporción de dansilo inferior en **23**. Esto puede justificarse si consideramos que efectivamente en el material **23**, los grupos dansilo están encapsulados dentro de la matriz de sílice, que como hemos comprobado a lo largo de esta tesis, desfavorece la desactivación no-radiativa de la especie luminiscente al limitar la movilidad de la misma. Para confirmar definitivamente que la eficiencia del proceso de transferencia de energía mejora al situar más próximos entre sí a los grupos dadores y aceptores, es necesario medir los tiempos de vida de emisión en el material **23** y compararlos con los que presentan los grupos dansilo al estar embebidos en una nanopartícula de sílice puro. Estas experiencias se encuentran actualmente en fase de estudio.



**Figura 3.16.-** Espectros de emisión de **11-dansilo** y **23**, medidos a 300 K (LS) y a 400 K (HS).

Igualmente, se ha estudiado la variación térmica de la intensidad de emisión para este material. Una vez más, la forma de dicha variación es similar a la que presenta la dependencia térmica  $\chi_M T$ , siendo, en este caso, las temperaturas críticas de enfriamiento y calentamiento, 354 K y 409 K, respectivamente.

Sin embargo, en este material no se aprecia la descomposición parcial del dansilo a 400 K. Esto podría deberse a que al estar los grupos dansilo embebidos en la matriz de sílice, ésta actúa como un escudo protector de los mismos evitando su descomposición.



**Figura 3.17.-** Variación térmica de la intensidad de la fluorescencia para el material **23**.

### **3.3.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE [Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(HTrz)<sub>2</sub>(Trz)]@SiO<sub>2</sub>NPs FUNCIONALIZADAS SUPERFICIALMENTE CON FLUORÓFOROS DERIVADOS DE DANSILO.**

Como vimos en el apartado 3.1.4, para que las nanopartículas **9-dansilo** alcancen el estado de alto espín, es necesario calentar el material hasta 400 K, temperatura a la cual, el dansilo experimenta una descomposición parcial, disminuyendo la intensidad de su emisión. Con objeto de evitar dicha descomposición, se han funcionalizado superficialmente las nanopartículas que contienen el polímero [Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(HTrz)<sub>2</sub>(Trz)](BF<sub>4</sub>), cuya transición de espín tiene lugar a temperaturas inferiores.

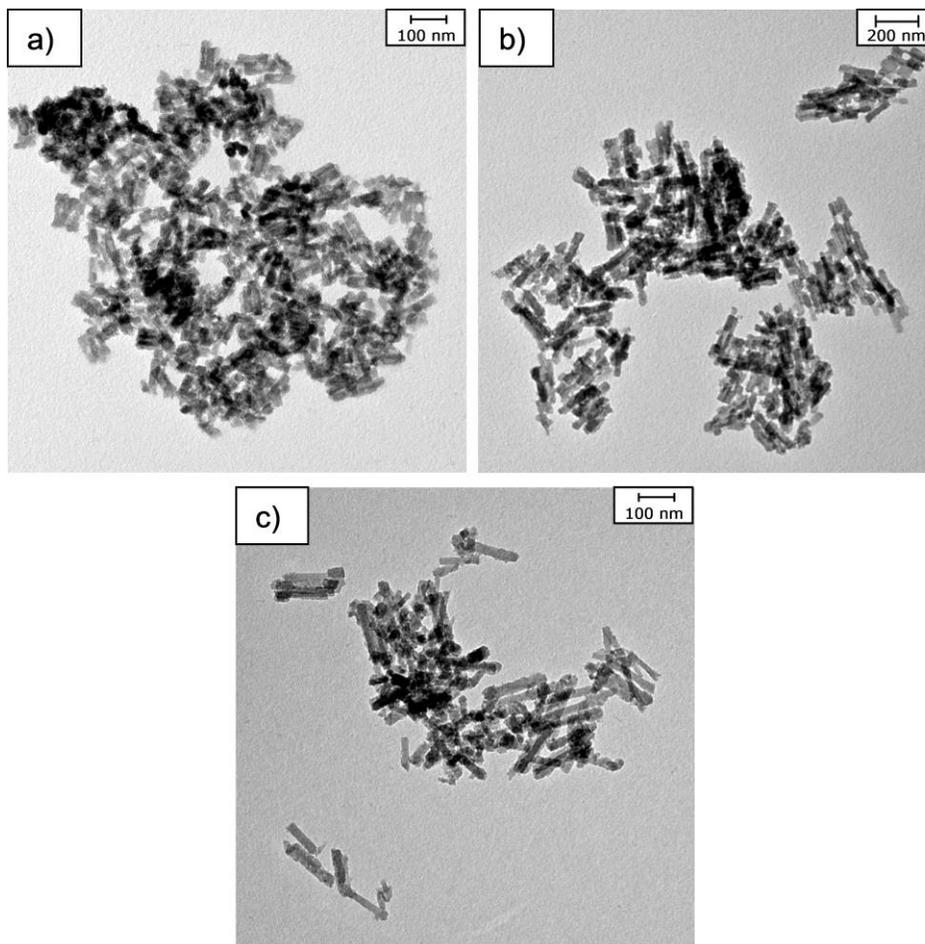
#### **3.3.1.- SÍNTESIS DE [Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(HTrz)<sub>2</sub>(Trz)]@SiO<sub>2</sub>NPs / Dansilo : 16-dansilo, 17-dansilo Y 18-dansilo.**

La síntesis de estos nuevos materiales se lleva a cabo siguiendo el mismo procedimiento descrito en el apartado 3.1.1.2. Así, partiendo de **16**, **17** y **18**, es decir, nanopartículas Fe/Zn-Trz con una concentración de iones metálicos 0.625 M y una proporción Fe/Zn 0.8/0.2, 0.7/0.3 y 0.5/0.5, respectivamente, se obtienen los materiales **16-dansilo**, **17-dansilo** y **18-dansilo**.

#### **3.3.2.- CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE 16-dansilo, 17-dansilo Y 18-dansilo.**

##### **3.3.2.1.- Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM).**

A continuación se muestra una imagen representativa para cada material obtenida mediante HR-TEM.



**Figura 3.17.-** Imágenes de HR-TEM para los materiales **16-dansilo** (a), **17-dansilo** (b) y **18-dansilo** (c).

Al igual que en los materiales **9-dansilo** - **12-dansilo**, la funcionalización superficial no provoca cambios significativos en la morfología de las nanopartículas, si bien existe mayor aglomeración. Como hemos comentado anteriormente, esto es debido a la neutralización de la carga negativa de la superficie de la sílice, provocada por el anclaje de los grupos organosilanos.

A continuación se resumen los tamaños medios obtenidos para estos materiales, si bien, cabe destacar, que no existe una variación significativa de las dimensiones tras la funcionalización superficial.

**Tabla 3.4.-** Tamaños medios obtenidos para cada muestra.

	<b>Proporción Fe/Zn</b>	<b>Longitud /nm</b>	<b>Anchura /nm</b>
<b>16-dansilo</b>	0.8/0.2	144.6 ± 15.9	53.5 ± 10.2
<b>17-dansilo</b>	0.7/0.3	147.8 ± 14.6	37.2 ± 6.7
<b>18-dansilo</b>	0.5/0.5	204.5 ± 30.8	34.8 ± 5.1

### 3.3.2.2.- Análisis elemental.

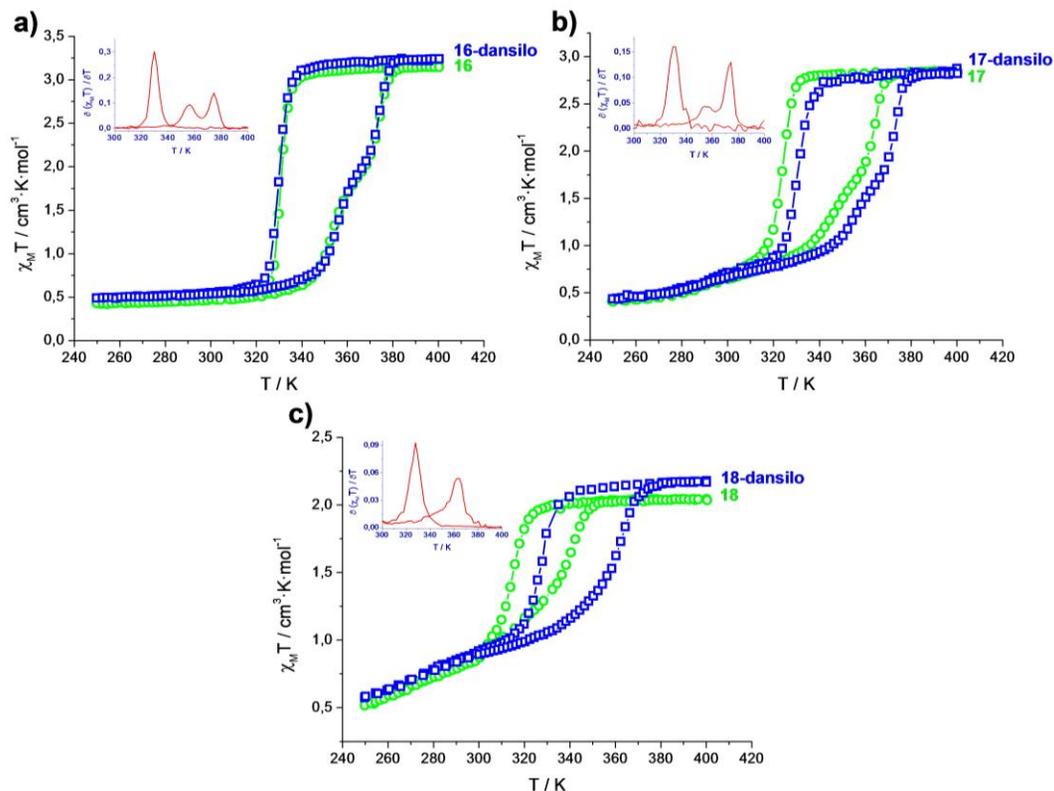
Igualmente, estos materiales presentan unos contenidos de C, N, H y S muy similares entre sí.

**Tabla 3.5.-** Análisis elemental de **16-dansilo** – **18-dansilo**.

		<b>C (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>Fórmula propuesta</b>
<b>16-dansilo</b>	Exp.	17.91	23.49	2.23	0.63	[Fe <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> (HTrz) <sub>2</sub> (Trz)](BF <sub>4</sub> )· (SiO <sub>2</sub> ) <sub>1.9</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ·(SiO <sub>5</sub> N <sub>2</sub> SC <sub>15</sub> H <sub>19</sub> ) <sub>0.13</sub>
	Teo.	17.40	23.65	2.66	0.76	(PM = 548.3 g/mol)
<b>17-dansilo</b>	Exp.	17.87	23.39	2.18	0.68	[Fe <sub>0.7</sub> Zn <sub>0.3</sub> (HTrz) <sub>2</sub> (Trz)](BF <sub>4</sub> )· (SiO <sub>2</sub> ) <sub>1.9</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ·(SiO <sub>5</sub> N <sub>2</sub> SC <sub>15</sub> H <sub>19</sub> ) <sub>0.13</sub>
	Teo.	17.37	23.61	2.66	0.76	(PM = 549.1 g/mol)
<b>18-dansilo</b>	Exp.	16.25	23.47	2.32	0.65	[Fe <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> (HTrz) <sub>2</sub> (Trz)](BF <sub>4</sub> )· (SiO <sub>2</sub> ) <sub>1.9</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1.5</sub> ·(SiO <sub>5</sub> N <sub>2</sub> SC <sub>15</sub> H <sub>19</sub> ) <sub>0.13</sub>
	Teo.	17.61	23.94	2.51	0.76	(PM = 541.7 g/mol)

### 3.3.3.- PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE 16-dansilo, 17-dansilo Y 18-dansilo.

Igualmente, en estos materiales se mantiene la transición de espín después de la funcionalización superficial.



**Figura 3.18.-** Dependencia con la temperatura del producto  $\chi_M T$  (por mol de Fe) antes (verde) y después de la funcionalización (azul). (a) **16** y **16-dansilo**. (b) **17** y **17-dansilo**. (c) **18** y **18-dansilo**.

Al igual que en los materiales de partida, al aumentar la proporción de iones Zn(II), la transición de espín tiene lugar a temperaturas inferiores, de forma menos abrupta y con menor ciclo de histéresis. Sin embargo, existen

pequeñas diferencias entre las temperaturas críticas de enfriamiento y calentamiento para estos materiales antes y después de la funcionalización. Como ocurre en los compuestos **9-dansilo-12-dansilo**, el ciclo de histéresis tiende, en general, a aumentar. Como hemos comentado anteriormente, este comportamiento es debido, probablemente, al mayor espesor que presenta la sílice tras la funcionalización superficial.

La tabla 3.6 resume los parámetros físicos que caracterizan a una transición de espín.

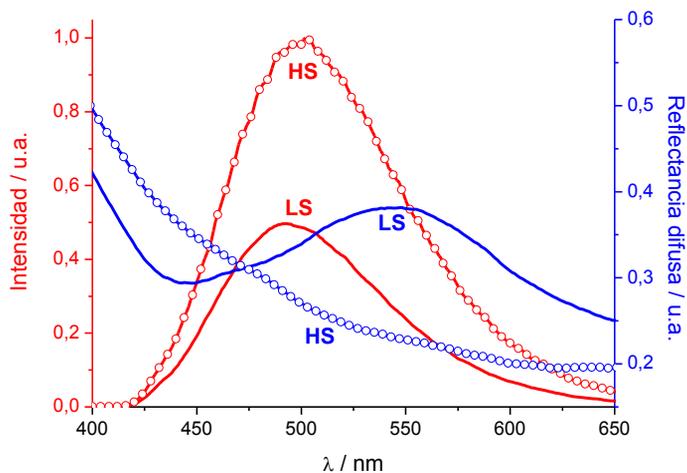
**Tabla 3.6.-** Parámetros físicos característicos de la T.E. para **16-dansilo-18-dansilo**.

	$T_c \downarrow$ (K)	$T_c \uparrow$ (K)	$\Delta T$ (K)	Frac. HS <sub>250K</sub> (%)
<b>16-dansilo</b>	330	355	25	15.1
		374	44	
<b>17-dansilo</b>	330	355	25	12.0
		374	44	
<b>18-dansilo</b>	328	363	35	26.9

### 3.3.4.- PROPIEDADES LUMINISCENTES DE 16-dansilo, 17-dansilo Y 18-dansilo.

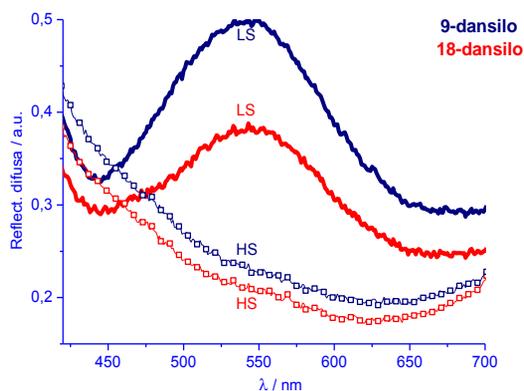
El estudio de las propiedades luminiscentes de los materiales **16-dansilo-18-dansilo**, en bajo y alto espín, manifiesta el mismo comportamiento que el de los materiales previamente estudiados, es decir, a 380 K (HS) la intensidad de la emisión es muy superior a la observada a 280 K (LS).

A continuación se muestran estas medidas de fluorescencia para el material **18-dansilo**.



**Figura 3.19.-** Variación de los espectros de reflectancia difusa y fluorescencia para el material **18-dansilo**, medidos a 280 K (LS) y a 380 K (HS).

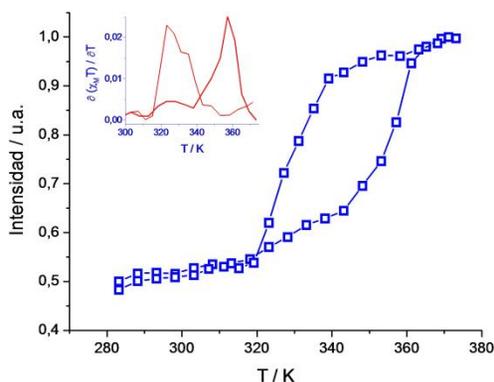
Como se puede observar, la intensidad de la emisión en situación de alto espín es, aproximadamente, el doble que la obtenida en bajo espín. Sin embargo, la diferencia de intensidades es inferior a la que presenta el material **9-dansilo**. Esto se puede justificar si comparamos los espectros de reflectancia difusa de ambos materiales.



**Figura 3.20.-** Espectros de Reflectancia Difusa de **9-dansilo** y **18-dansilo**, medidos a 260 (LS) y 400 K (HS).

Al dopar el polímero de coordinación Fe-Trz con iones Zn(II), la intensidad del color violeta, característico de estos materiales, disminuye, como se refleja en su espectro de reflectancia difusa. Por tanto, cuanto menor es la banda de absorción  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ , mayor la intensidad de la fluorescencia en estado de bajo espín, lo que ratifica que los iones Fe(II) están actuando como aceptores, absorbiendo parte de la energía del dansilo en estado de bajo espín.

Asimismo, se ha estudiado la variación de la intensidad de la emisión en función de la temperatura para el material **18-dansilo**, corroborando que presenta la misma forma que la dependencia térmica  $\chi_M T$ , siendo las temperaturas críticas de enfriamiento y calentamiento 323 y 357 K, respectivamente.



**Figura 3.21.-** Variación térmica de la intensidad de la fluorescencia para el material **18-dansilo**.

Además, en este caso, la intensidad de la emisión, a 380 K, en los modos de calentamiento y enfriamiento, es la misma, por tanto, se confirma que la descomposición parcial del dansilo tiene lugar a partir de 400 K.

### **3.4.- CONCLUSIONES.**

Los resultados obtenidos en este capítulo permiten extraer las siguientes conclusiones:

- Se han preparado ocho nuevos nanomateriales híbridos magneto-luminiscentes, en las cuales la intensidad de la fluorescencia puede ser modulada por la configuración electrónica, de bajo o alto espín, que presenten los iones Fe(II).
- El estudio de los tiempos de vida ha permitido determinar que se trata de un proceso de transferencia de energía no radiativo de tipo Förster, cuya eficiencia depende de la distancia aceptor-dador. Así, las nanopartículas que contienen los grupos dansilo embebidos en su núcleo, muestran mayor diferencia entre los espectros de emisión, en bajo y alto espín, que aquéllas en las que el fluoróforo está anclado a su superficie.
- El análisis de la intensidad de emisión en función de la temperatura revela una descomposición parcial de los grupos dansilo a 400 K, mientras que, a temperaturas inferiores, los grupos dansilo son estables.
- Las propiedades magnéticas no varían significativamente tras la funcionalización, si bien existe una pequeña tendencia a aumentar la anchura del ciclo de histéresis, debido, probablemente, al mayor espesor de la capa de sílice.

---

### 3.5.- BIBLIOGRAFÍA.

---

<sup>1</sup> S. Titos-Padilla, J. M. Herrera, X. Chen, J. J. Delgado, E. Colacio, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 3290.

<sup>2</sup> **a)** E. Brasola, F. Mancin, E. Rampazzo, P. Tecilla, U. Tonellato, *Chem. Commun.* **2003**, 3026; **b)** L. Mu, W. Shi, G. She, J. C. Chang, S. T. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 3469.

<sup>3</sup> L. Wang, K. Wang, S. Santra, X. Zhao, L.R. Hilliard, J. Smith, Y. Wu, W. Tan, *Anal. Chem.*, **2006**, 78, 646.

<sup>4</sup> **a)** L. Salmon, G. Molnár, D. Zitouni, C. Quintero, C. Bergaud, J.-C. Micheau, A. Bousseksou, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 5499; **b)** C. M. Quintero, I. A. Gural'skiy, L. Salmon, G. Molnár, C. Bergaud, A. Bousseksou, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 3745; **c)** Y. Garcia, F. Robert, A. D. Naik, G. Zhou, B. Tinant, K. Robeyns, S. Michotte, L. Piraux, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 15850 ; **d)** H. Matsukizono, K. Kuroiwa, N. Kimizuka, *Chem. Lett.*, **2008**, 37, 446; **e)** R. González-Prieto, B. Fleury, F. Schramm, G. Zoppellaro, R. Chandrasekar, O. Fuhr, S. Lebedkin, M. Kappes, M. Ruben, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 7564.

<sup>5</sup> G. Liu, B. Jacquier, *Spectroscopic properties of rare Earths in optical materials*, Tsinghua University Press & Springer Verlag, Beijing & Heidelberg, **2005**.



**CAPÍTULO 4:**

**MOLÉCULAS IMÁN LUMINISCENTES**

**BASADAS EN COMPUESTOS DE**

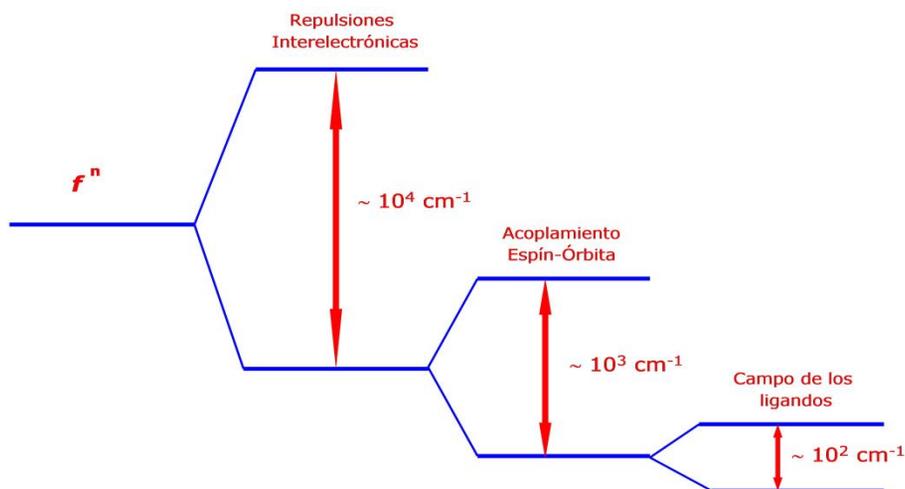
**COORDINACIÓN DE IONES LANTÁNIDOS**



## 4.1.- INTRODUCCIÓN.

En los últimos años, los compuestos de coordinación que contienen iones lantánidos ha sido objeto de un gran número de estudios, debido fundamentalmente a las interesantes propiedades magnéticas y luminiscentes que presentan.<sup>1,2</sup>

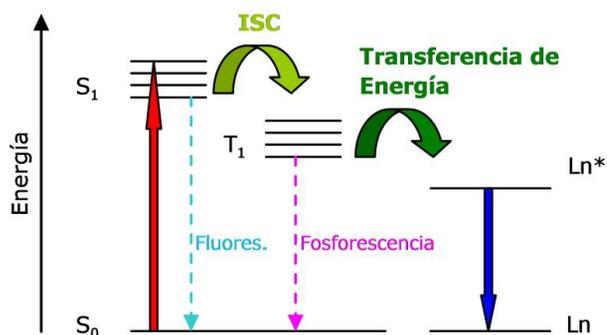
Dichas propiedades derivan de la presencia de electrones desapareados en los orbitales 4f. Las repulsiones entre dichos electrones generan términos  $^{2S+1}L$ , que se encuentran separados por una energía del orden de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Estos términos se desdoblan parcialmente por acoplamiento espín-órbita, dando lugar a los estados,  $^{2S+1}L_J$ , cuya separación es del orden de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ . El efecto del campo de los ligandos sobre estos estados es mucho más pequeño, del orden de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ , ya que al estar estos electrones 4f protegidos por los electrones 5s y 5p, la interacción entre los electrones 4f y los electrones de los ligandos es muy pequeña. Debido a que el campo de los ligandos que experimentan los electrones 4f es pequeño, el momento angular de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  no se atenúa por los efectos de dicho campo, de modo que los complejos de los iones lantánidos presentan momentos angulares muy grandes y, en consecuencia, momentos magnéticos muy elevados en el estado fundamental y una gran anisotropía magnética. Estos dos factores, anisotropía magnética elevada y grandes momentos magnéticos en el estado fundamental, favorecen, como veremos posteriormente, el comportamiento de molécula imán (en inglés, *single molecule magnet*, SMM). El interés por este tipo de sistemas se debe a sus importantes aplicaciones potenciales en espintrónica molecular<sup>3</sup>, en dispositivos de almacenamiento de información de ultra alta densidad<sup>3</sup> y en computación cuántica a nivel molecular.<sup>4</sup>



**Figura 4.1.-** Representación esquemática del desdoblamiento de los niveles  $f^n$ .

Otra de las áreas de investigación de mayor dinamismo en el campo de los compuestos de coordinación de los iones lantánidos es el estudio de sus propiedades fotofísicas, especialmente de sus propiedades luminiscentes. El pequeño efecto provocado por el campo de los ligandos, que hace que sus transiciones electrónicas (que cubren las regiones del visible (VIS) y del infrarrojo cercano (NIR)) sean de tipo f-f, es el responsable de que las bandas de absorción y emisión sean muy estrechas, dando lugar a colores de emisión extremadamente puros. Debido a que las transiciones f-f están prohibidas por la regla de Laporte, los espectros electrónicos de los lantánidos presenta una intensidad muy pequeña. Sin embargo, los tiempos de vida media de los estados excitados son largos (del orden incluso de milisegundos), lo cual es de gran interés para su uso en distintas aplicaciones técnicas. Como la excitación directa de los iones lantánidos resulta ineficaz, ya que presentan coeficientes de absorción ( $\epsilon$ ) muy bajos, para utilizar los complejos de los lantánidos como materiales emisivos es necesario eliminar este problema. Para ello, se ha recurrido tradicionalmente, al conocido "efecto antena", que

consiste en coordinar los iones Ln(III) con ligandos orgánicos que presentan bandas de absorción muy intensas. La excitación de estos ligandos ("antenas") va seguida de un proceso de transferencia de energía desde el ligando a niveles excitados del centro metálico y la posterior emisión característica del ión lantánido considerado (figura 4.2).<sup>5</sup>



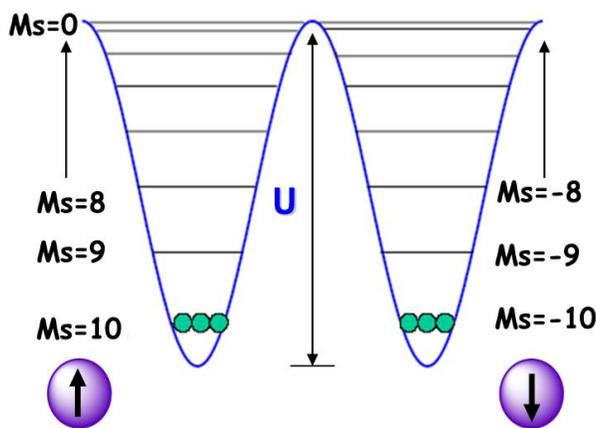
**Figura 4.2.-** Diagrama de Jablonsky simplificado.

La luminiscencia de los complejos de los iones lantánidos se ha utilizado, entre otras aplicaciones, en la fabricación de dispositivos electrónicos (OLEDs),<sup>6</sup> sensores luminiscentes,<sup>7</sup> marcadores biológicos,<sup>8</sup> imagen celular<sup>9</sup> y la monitorización de la liberación de fármacos.<sup>10</sup>

#### 4.1.1 MOLECULAS IMÁN.

Uno de los objetivos fundamentales del magnetismo molecular, y que actualmente se encuentra en plena fase de desarrollo, consiste en la obtención de moléculas imán. Generalmente, estos sistemas se basan en moléculas discretas o clusters metálicos que presentan una relajación de la magnetización extremadamente lenta por debajo de una temperatura, conocida como temperatura de bloqueo, y como consecuencia de esto, histéresis magnética.<sup>11</sup> El comportamiento de estos nanoimanes se debe al

alto valor de espín del estado fundamental ( $S$ ) y a la anisotropía magnética negativa ( $D$ ), que originan que el espín del estado fundamental encuentre una barrera térmica que le impide invertir su orientación. Este es el resultado del desdoblamiento a campo cero del estado fundamental, causado por el acoplamiento espín-órbita junto a una pequeña distorsión del poliedro de coordinación del ión metálico, que rompe la degeneración de los niveles  $2S+1$  en ausencia de campo.



**Figura 4.3.-** Niveles de Energía en un SMM con  $S = 10$  y  $D < 0$ .

La altura de dicha barrera térmica depende del valor de espín y del parámetro de desdoblamiento a campo cero según las ecuaciones:

$$U = S^2|D| \quad \{S = \text{entero}\} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

$$U = (S^2 - \frac{1}{4})|D| \quad \{S = \text{semientero}\} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

Dado que esta barrera se opone a la inversión de la orientación de la componente  $M_s$  con mayor valor de  $S$ , cuanto mayor sea la altura más lenta será la relajación. Se trata, por tanto, de un proceso activado térmicamente, en el cual el tiempo necesario para que ocurra la relajación depende del valor

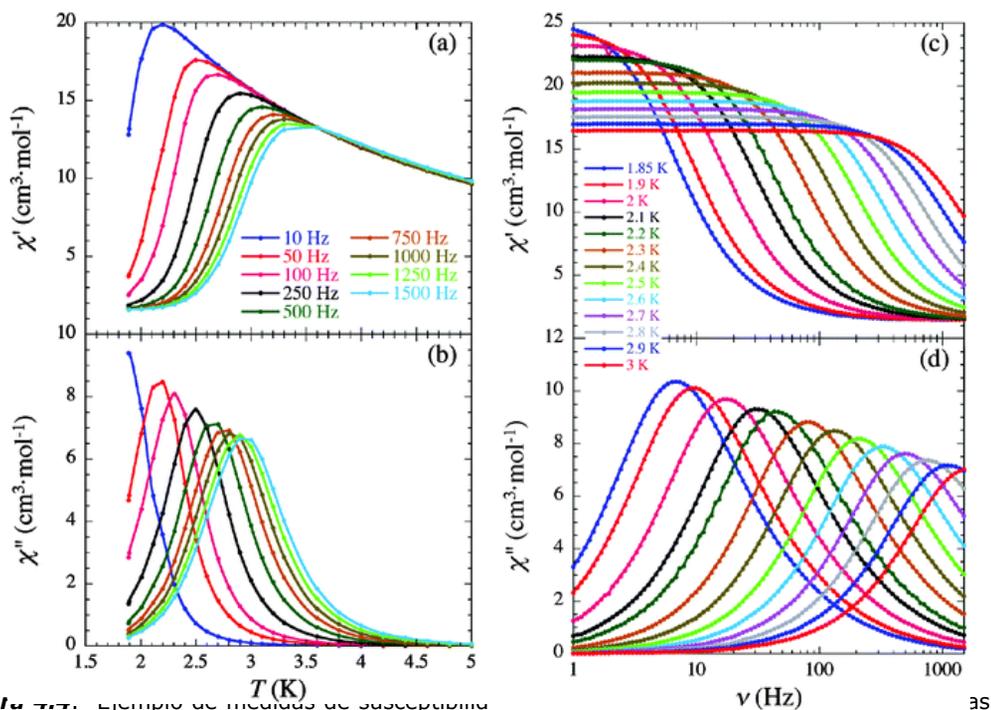
de la altura de la barrera y de la temperatura, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp (U / k_B T) \quad (\text{Ec. 4.3})$$

Cuando las moléculas se exponen a un campo magnético externo, suficientemente intenso, sus momentos magnéticos se orientan en la dirección del campo aplicado y la magnetización ( $M$ ) alcanza la saturación. Al anular el campo externo, la magnetización tiende a relajarse para volver a su estado de equilibrio ( $M=0$ ), pero para ello necesita superar la barrera de energía. Si la temperatura está por debajo de la que se conoce como temperatura de bloqueo,  $T_B$ , la magnetización queda bloqueada y, por tanto, tiende muy lentamente hacia el equilibrio. El material presenta entonces histéresis magnética, pues una vez se ha anulado el campo aplicado, la magnetización es diferente a cero.<sup>11</sup> La existencia de dicha histéresis convierte a los SMMs en ejemplos de biestabilidad y pueden ser usados para almacenar información a temperaturas inferiores a  $T_B$ .

El estudio de la relajación de la magnetización se lleva a cabo, generalmente, mediante medidas de susceptibilidad magnética en campo alterno (*ac*). La relajación puede ser tan rápida, que el sistema no muestre susceptibilidad fuera de fase,  $\chi''$ , y la dependencia con la temperatura de la susceptibilidad en fase,  $\chi'$ , equivale a la de la susceptibilidad *dc*. Sin embargo, cuando existe una barrera de activación térmica, a partir de una determinada temperatura  $\chi'$  disminuye y  $\chi''$  aumenta, mostrando ambas componentes máximos en las curvas  $\chi$  vs  $T$  y una fuerte dependencia con la frecuencia (figura 4.4). Para medidas donde sólo existe un proceso de relajación, una representación gráfica de  $\chi''$  en función de  $T$  dará un máximo a una temperatura donde  $\omega = 1/\tau$  ( $\omega=2\pi f$ ) cuando el periodo de variación del campo

alterno  $ac$ ,  $H_{ac}$ , sea igual al tiempo de relajación de la muestra, es decir, cuando  $\omega\tau=1$ . Al incrementar la frecuencia, este máximo se desplazará a temperaturas más altas.

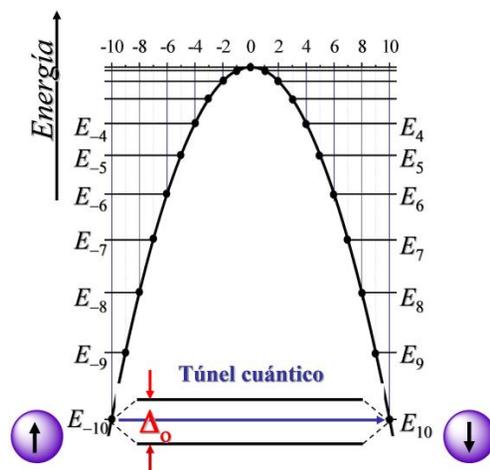


**Figura 4.7.** Ejemplo de medidas de susceptibilidad en función de la temperatura a distintas frecuencias (a) y (b) y en función de la frecuencia a distintas temperaturas (c) y (d).

Si bien la mayoría de ejemplos que existen en bibliografía presentan anisotropía negativa, recientemente, han sido publicados algunos complejos de Fe(II), Co(II) e Yb(III) que, aún mostrando valores de anisotropía positivos, exhiben comportamiento de molécula imán.<sup>12</sup>

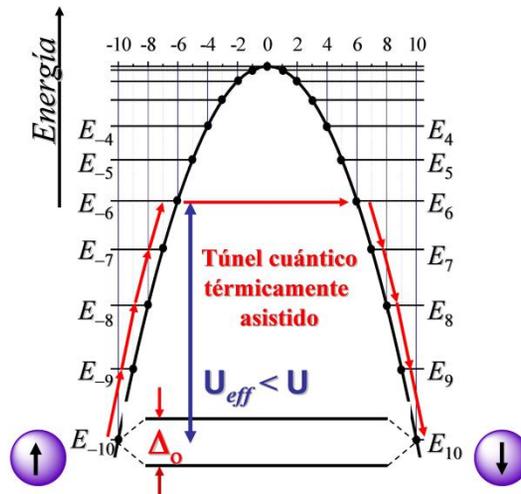
Por otra parte, la naturaleza cuántica de estas moléculas posibilita la inversión del momento magnético por efecto túnel, es decir, sin tener que superar la barrera energética. Para sistemas con  $D < 0$  y  $S =$  número entero,

la anisotropía transversal permite la mezcla de estados degenerados  $M_s$  a ambos lados de la barrera favoreciendo, de esta forma, el túnel cuántico (figura 4.5). Sin embargo, si  $S$  es un número semientero (sistema Kramers), la mezcla de los estados  $M_s$  debido a la anisotropía transversal está prohibida a campo cero, ya que el teorema de Kramers predice que el mínimo número posible de estados degenerados es dos. No obstante, el efecto túnel puede ser inducido tanto por interacciones dipolares, entre los momentos magnéticos de diferentes moléculas, como por interacciones hiperfinas, entre el espín electrónico y el espín nuclear.



**Figura 4.5.-** Inversión de la magnetización por efecto túnel cuántico.

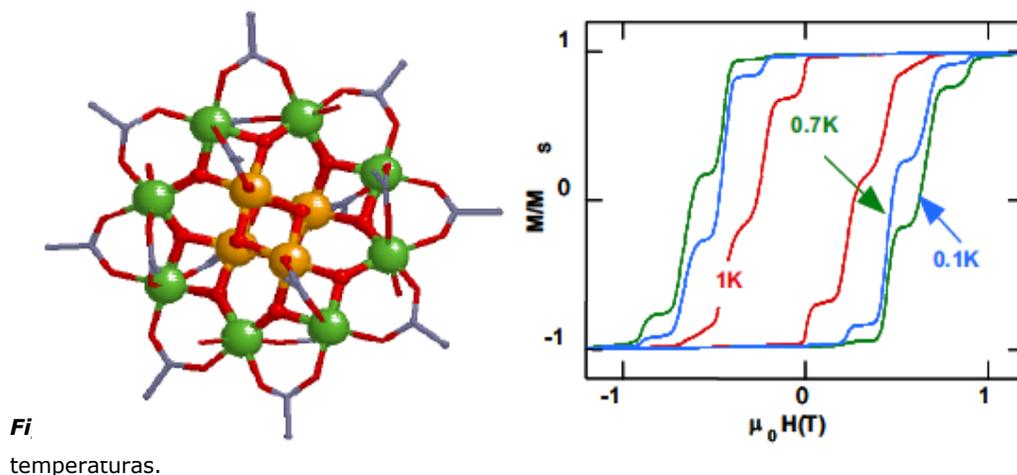
La figura 4.5 muestra el efecto túnel entre los estados de más baja energía,  $M_s = \pm S$ . Sin embargo, el túnel cuántico puede también ocurrir entre pares de estados excitados degenerados. Este es el fenómeno conocido como *túnel cuántico térmicamente activado*. Cuando ocurre este proceso, existe una barrera de activación térmica efectiva,  $U_{\text{eff}}$ , que es menor que la barrera de activación térmica esperada ( $U = S^2/D$ ).



**Figura 4.6.**- Inversión de la magnetización por efecto túnel cuántico térmicamente asistido.

Una estrategia para suprimir el túnel cuántico consiste en aplicar un pequeño campo magnético *dc*, ya que dicho campo estabiliza los niveles  $M_s$  negativos respecto a los positivos  $\gamma$ , y, por tanto, elimina la degeneración de estos estados a ambos lados de la barrera. El sistema queda entonces fuera de resonancia, por lo que se favorece el proceso de relajación térmicamente activado. De esta forma se determinaría, en los casos en los que hay túnel cuántico, un valor más cercano al esperado para la barrera de activación térmica.





Durante los últimos 15 años, las líneas que han suscitado mayor interés en el área del nanomagnetismo molecular han sido, por una parte, el diseño de nuevas moléculas imán con mayores temperaturas de bloqueo que las mostradas por la molécula de Mn12-ac (del orden de 4 K) y, por otra, la integración de estos sistemas en dispositivos de tamaño nanométrico, con vistas a su previsible futura aplicación tecnológica.

Para llevar a cabo esa reducción de tamaño existen dos aproximaciones:

- *Top-down*: En esta aproximación, se parte de un material de dimensiones macroscópicas y se va dividiendo hasta conseguir partículas del tamaño adecuado. El elemento de memoria magnética más pequeño que se puede construir en la actualidad mediante esta aproximación viene determinado por el *tamaño superparamagnético* (entre 10 y 100 nm a temperatura ambiente) que es el tamaño a partir del cual las partículas

magnéticas no pueden mantener la orientación de sus espines permanentemente.

- *Bottom-up*: Esta aproximación consiste en construir estructuras complejas mediante el ensamblaje de partes simples tales como moléculas o átomos. La limitación de esta aproximación en cuanto al tamaño de los sistemas viene dada por el tamaño de los átomos o moléculas que los integran.



**Figura 4.9.-** Tipos de materiales magnéticos en función del tamaño.

Sin embargo, aunque se han preparado cientos de clusters de metales de transición que exhiben el comportamiento de molécula imán, la barrera energética observada en éstos sigue siendo baja y, como consecuencia, los SMMs sólo se comportan como imán a temperaturas muy bajas. Un intento para aumentar la altura de la barrera consiste en introducir en el cluster magnético iones de tierras raras, en particular, iones lantánidos, ya que presentan una elevada anisotropía magnética intrínseca y un elevado momento magnético en el estado fundamental. Así, se han preparado sistemas polinucleares 3d-4f,<sup>14</sup> complejos 4f de baja nuclearidad<sup>15</sup> e incluso complejos mononucleares (en inglés, *Single-Ions Magnets*, SIM) de lantánidos<sup>16</sup> y actínidos<sup>17</sup> que presentan relajación lenta de la magnetización, llegando a alcanzar valores de  $U$  y  $T_B$  de  $790 \text{ cm}^{-1}$  y  $14 \text{ K}$ , respectivamente.<sup>18</sup>

Recientemente, nuestro grupo de investigación,<sup>19</sup> así como otros autores,<sup>20</sup> han mostrado de forma experimental que los complejos dinucleares 3d/4f ( $M^{II} = \text{Cu}, \text{Ni} \text{ y } \text{Co}$ ) con triples puentes difenoxonitrato y difenoxoacetato presentan constantes de acoplamiento  $J_{M-Ln}$  pequeñas, que dan lugar, a su vez, a desdoblamientos pequeños del estado fundamental y, como consecuencia de ello, a barreras de activación térmica también pequeñas. En vista de ello, una buena estrategia para mejorar el comportamiento de molécula imán sería eliminar las interacciones  $M^{2+} - Ln^{3+}$ , reemplazando los iones paramagnéticos  $M^{2+}$  por iones diamagnéticos, tales como  $Zn^{2+}$ .

En esta clase de nanoimanes, la anisotropía magnética proviene del desdoblamiento del multiplete fundamental,  $J$ , del ión  $Ln(III)$ , causado por el campo de ligandos. Para ciertas simetrías, este desdoblamiento puede estabilizar los subniveles  $\pm M_J$  con valores elevados de  $|M_J|$ , lo que conduce a la aparición de un eje fácil de magnetización, de manera que para invertir la orientación del momento magnético de  $+M_J$  a  $-M_J$  es necesario superar una barrera energética.

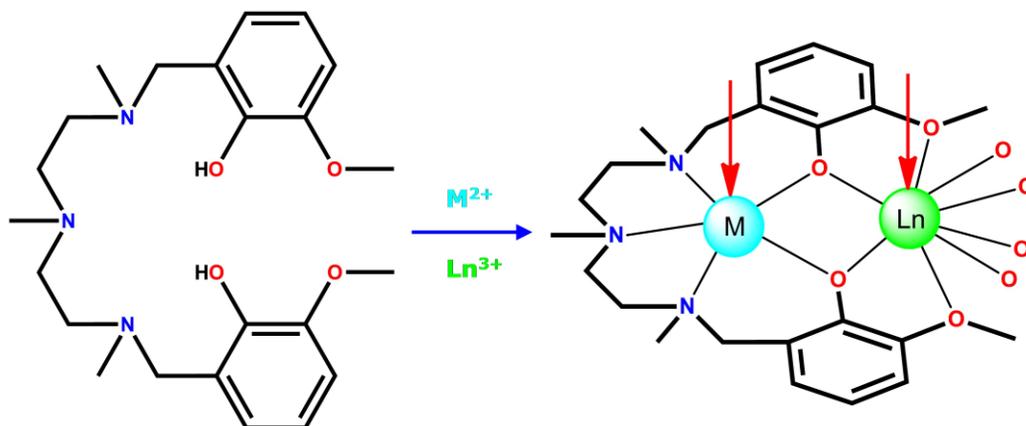
#### **4.2.- COMPLEJOS MONONUCLEARES DE $Ln^{III}$ Y HETERONUCLEARES $Zn^{II}-Ln^{III}$ .**

En este capítulo se recoge la síntesis, caracterización estructural y estudio de las propiedades magnéticas de diversos complejos de iones lantánidos, bien de tipo mononuclear o bien de tipo polinuclear, conteniendo iones  $Ln^{3+}$  e  $Zn^{2+}$ . El objetivo último de este trabajo es obtener moléculas imán con barreras de activación más altas que sus análogos con iones de transición paramagnéticos.

Para preparar dichos complejos se ha utilizado el ligando N,N',N''-trimetil-N,N''-bis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil) dietielentriamina ( $H_2L$ ), sintetizado por nuestro grupo de investigación (figura 5.3).<sup>21</sup> Se trata de un ligando compartimental que presenta un sitio interno de coordinación  $N_3O_2$ , con preferencia por iones metálicos de transición, y un sitio externo  $O_4$ , con preferencia por iones oxofílicos como los lantánidos. A diferencia de los ligandos compartimentales de tipo bases de Schiff, utilizadas en multitud de sistemas 3d-4f, que tienen un sitio interno de coordinación de tipo  $N_2O_2$ , este ligando dispone de un sitio interno pentacoordinado de tipo  $N_3O_2$ , que fuerza a los iones metálicos con gran preferencia por una geometría octaédrica ( $M^{2+} = Mn, Co, Ni, Zn$ ) a saturar su esfera de coordinación con un átomo dador. Dicho átomo puede proceder de un ligando puente que une el ión lantánido y el ión de transición, generando complejos 3d-4f con triple puente, o puede pertenecer a un ligando puente que conecte dos unidades 3d-4f, generando complejos de mayor nuclearidad. Por otra parte, este ligando carece de enlaces imino, por lo que presenta mayor flexibilidad facilitando la

coordinación en el sitio interno de metales de transición de diferentes tamaño. Por último, no presenta átomos de hidrógeno activos que puedan dar lugar a la formación de enlaces de hidrógeno, favoreciendo la formación de moléculas aisladas en el cristal y, por tanto, el comportamiento de molécula imán.

Así, si hace reaccionar dicho ligando con un lantánido, éste irá al sitio externo, mientras que si se hace reaccionar con un ión metálico, tal como Zn(II), y después con un lantánido es de esperar que se obtengan compuestos dinucleares Zn(II)-Ln(III).



**Figura 4.10.**- Representación esquemática del modo de coordinación del ligando.

Como en los compuestos análogos de  $M^{2+}-Ln^{3+}$  ( $M^{2+} = Mn, Co, Ni$ ) previamente preparados en nuestro grupo,<sup>15</sup> es de esperar que la esfera de coordinación del ión  $Zn^{2+}$  se sature, con átomos dadores de un ligando puente o de moléculas de disolvente. Los ligandos puente pueden provenir bien de las sales metálicas utilizadas o bien de un ligando que se ha utilizado expresamente para dicho fin. En concreto, hemos utilizado el 9-antracencarboxilato (9-An), que es un buen luminóforo en la región del visible. Con ello, pretendemos añadir otra funcionalidad a los compuestos

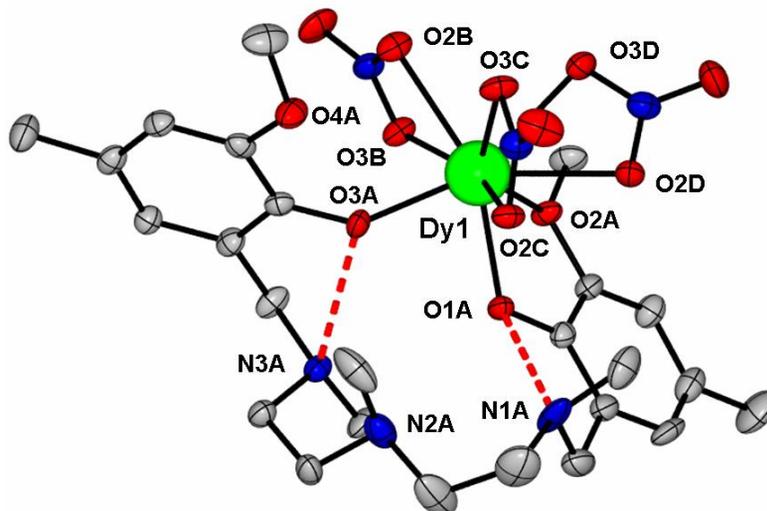
$Zn^{II}$ - $Ln^{III}$  y de esta forma obtener sistemas q combinen propiedades de moléculas imán y luminiscencia.

#### 4.2.1. COMPLEJO $[Dy(H_2L)(NO_3)_3] \cdot 2CH_3OH$ (**24**).

La reacción del ligando con  $Ln(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  en MeOH da lugar a toda la serie de compuestos isoestructurales de fórmula  $[Ln(H_2L)(NO_3)_3] \cdot 2CH_3OH$ , en los que el ligando no se encuentra desprotonado. Ahora bien, debido a que solamente el complejo de  $Dy^{III}$  presenta comportamiento de molécula imán, este compuesto  $[Dy(H_2L)(NO_3)_3] \cdot 2CH_3OH$  (**24**) es el único que se ha incluido en la Memoria.

##### 4.2.1.1. ESTRUCTURA CRISTALINA.

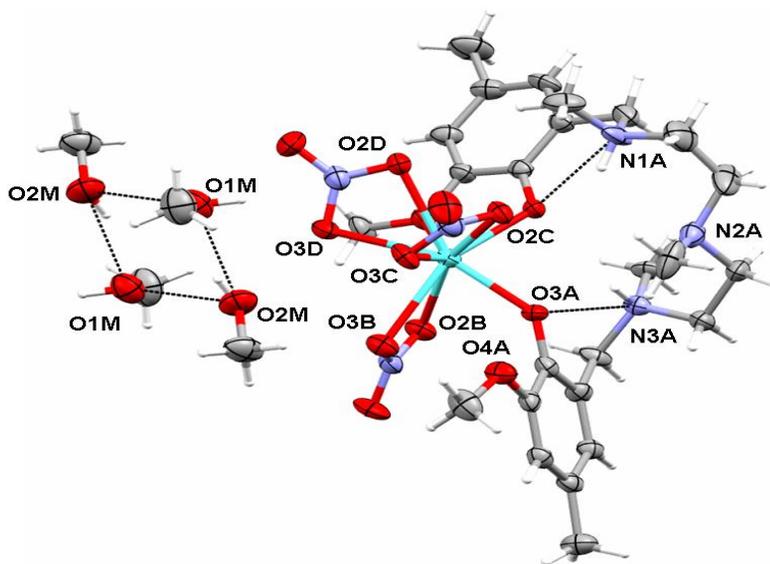
La estructura de  $[Dy(H_2L)(NO_3)_3] \cdot 2CH_3OH$  consiste en moléculas mononucleares  $[Dy(H_2L)(NO_3)_3]$  y dos moléculas de metanol de cristalización, las cuales, por claridad, no han sido incluidas en la figura 4.11.



**Figura 4.11.-** Estructura cristalina del complejo **24** (C gris, N azul, O rojo, Dy verde).

Dentro de la unidad mononuclear, el ión Dy<sup>3+</sup> presenta una esfera de coordinación DyO<sub>9</sub> bastante asimétrica, formada por dos átomos de oxígeno fenoxo, con distancias de enlace Dy1-O3A y Dy1-O1A 2.167 y 2.265 Å, respectivamente, seis átomos de oxígeno correspondientes a tres aniones nitrato bidentados, con distancias de enlace Dy-O comprendidas entre 2.391 y 2.515 Å, y un átomo de oxígeno del grupo metoxi, con distancia de enlace Dy1-O2A de 2.579 Å. Cabe destacar que la coordinación de los dos átomos de oxígeno fenoxo al ión Dy<sup>3+</sup> tiene lugar con la simultánea migración de los dos protones fenólicos a los grupos amino, que están próximos a los anillos de benceno, dando lugar a la forma zwitteriónica fenolato-amonio. Dicha forma zwitteriónica se estabiliza gracias a la formación de fuertes enlaces de hidrógeno entre los átomos de oxígeno del fenolato y los grupos amino, siendo las distancias de enlace N1A...O1A y N3A...O3A de 2.758 y 2.669 Å, respectivamente.

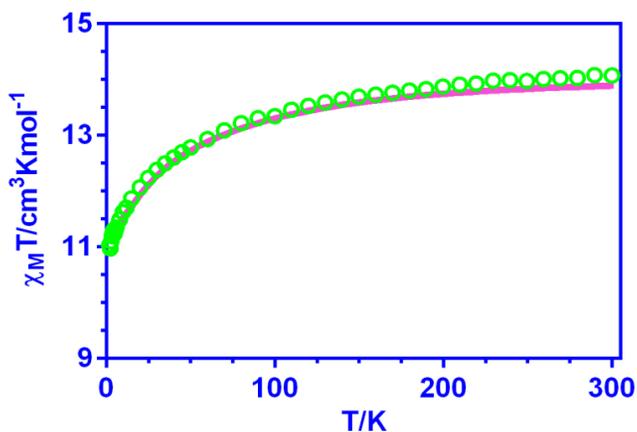
Por último, cabe mencionar que las moléculas de metanol de cristalización forman entre sí fuertes enlaces de hidrógeno, con distancias O...O de 2.713 y 2.720 Å. Las distancias Dy-Dy son 9.476 y 9.780 Å.



**Figura 4.12.-** Estructura de **24** mostrando los enlaces de hidrógeno y las moléculas de metanol de cristalización.

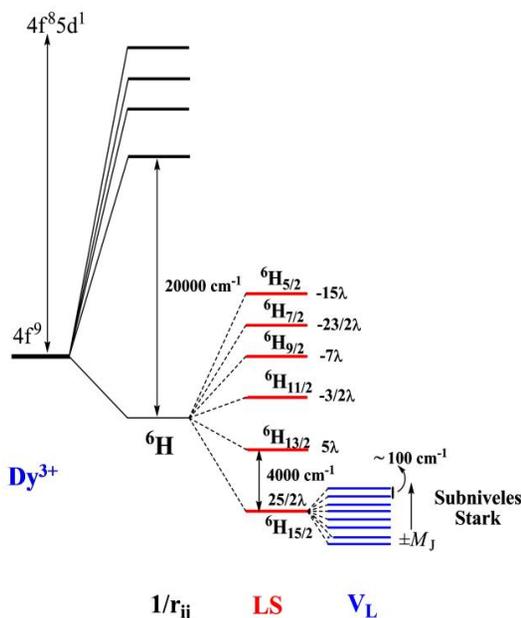
#### 4.2.1.2 PROPIEDADES MAGNÉTICAS.

La figura 4.13 muestra la representación gráfica del producto  $\chi_M T$  en función de T (entre 2 y 300 K) obtenido para el complejo **24** al aplicar un campo magnético *dc* de 0.1 T.



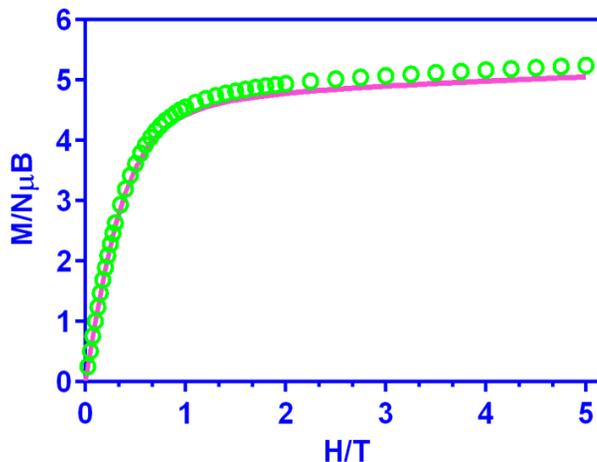
**Figura 4.13.-** Dependencia del producto  $\chi_M T$  en función de T. La línea rosa representa dicha dependencia obtenida a partir de los datos teóricos.

Como se puede observar, a 300 K, el producto  $\chi_M T$  presenta un valor de  $14.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , el cual prácticamente coincide con el valor de  $14.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  calculado para el estado fundamental del ión  $\text{Dy}^{3+}$  ( $4f^9$ ,  $J = 15/2$ ,  $S = 5/2$ ,  $L = 5$ ,  $g = 4/3$ ,  ${}^6\text{H}_{15/2}$ ). Al disminuir la temperatura, el producto  $\chi_M T$  disminuye de forma continua hasta alcanzar un valor de  $11.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  a 2K. Este comportamiento se debe, principalmente, a la despoblación térmica de los subniveles Stark en el ión  $\text{Dy}^{3+}$ . Estos subniveles Stark se conforman por el desdoblamiento de los niveles de acoplamiento espín-órbita por el campo de los ligandos, y se encuentran separados por una diferencia de energía del orden de  $100 \text{ cm}^{-1}$  (figura 4.14).



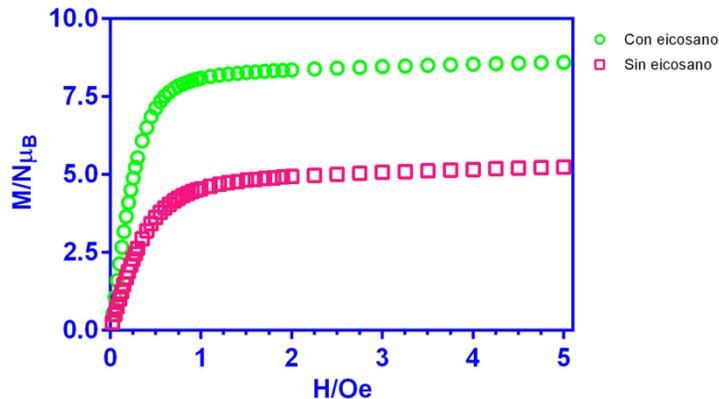
**Figura 4.14.-** Desdoblamiento de los niveles de energía para el  $Dy^{3+}$  debido a las repulsiones interelectrónicas ( $1/r_{ij}$ ), acoplamiento espín-órbita (LS) y campo de los ligandos ( $V_L$ ).

La figura 4.15 muestra la dependencia de la magnetización con el campo a 2 K. Como se puede observar, la magnetización experimenta un incremento relativamente rápido a campos bajos, seguido de un aumento lineal muy lento, hasta alcanzar un valor de  $5.2 N_{\mu_B}$  a 5 T. Este valor es muy inferior a la magnetización de saturación correspondiente al  $Dy^{3+}$ ,  $M_{sat} = g_J J = 10 N_{\mu_B}$  (con  $g = 4/3$  y  $J = 15/2$ ), lo que sugiere la presencia de una anisotropía magnética significativa, debido a los efectos del campo de los ligandos.



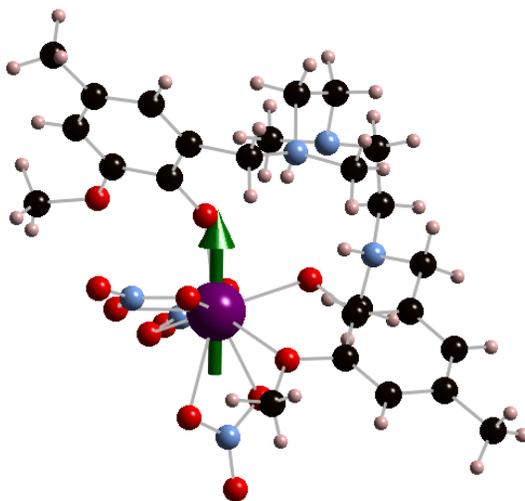
**Figura 4.15.-** Magnetización en función del campo a 2 K. La línea rosa representa los valores obtenidos a partir de los datos teóricos.

Con el objetivo de corroborar la existencia de dicha anisotropía se han llevado a cabo medidas adicionales de magnetización sobre un polvo microcristalino. Para ello, el compuesto **24** se calienta en eicosano a 320 K (temperatura por encima del punto de fusión del eicosano), y se aplica un campo magnético *dc* de 5 T, provocando que los cristales se ordenen. A continuación, se deja enfriar por debajo de esta temperatura, de manera que los microcristales quedan retenidos en el eicosano, evitando su movimiento. En estas condiciones, el eje principal de los microcristales debe estar alineado con el campo magnético. Al enfriar hasta 2 K, la magnetización alcanza prácticamente la saturación a 2 T, con un valor de  $8.5 \text{ N}\mu_{\text{B}}$ , manifestando la presencia de una fuerte anisotropía axial (figura 4.16). Sin embargo, este valor es inferior a la magnetización de saturación del ión  $\text{Dy}^{3+}$  para  $M_J = \pm 15/2$ ,  $M_{\text{sat}} = g_J J = 10 \text{ N}\mu_{\text{B}}$ , lo cual es probablemente debido a una pequeña desviación en la alineación de los cristales respecto al campo magnético o a que el doblete fundamental no corresponda al  $M_J = \pm 15/2$ .



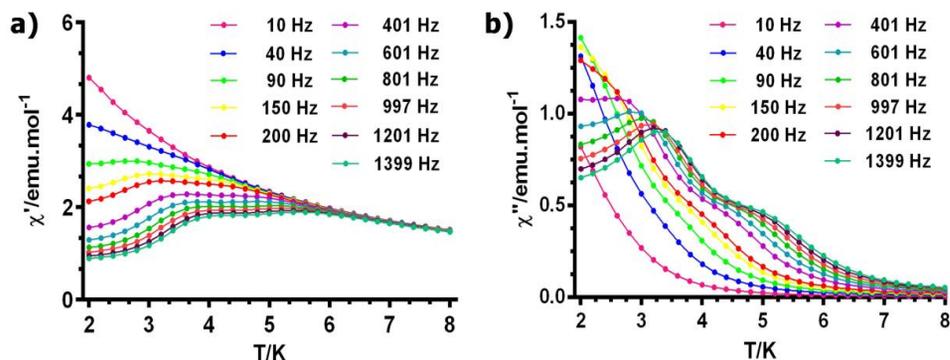
**Figura 4.16.-** Magnetización en función del campo a 2 K en eicosano.

Con objeto de apoyar teóricamente la existencia de anisotropía axial en **24**, se han llevado a cabo cálculos CASSCF (en inglés, *Complete Active Space Self Consistent Field*) con el paquete MOLCAS 7.2 *ab initio*. Los resultados obtenidos muestran que el campo de los ligandos desdobra el estado fundamental,  ${}^6H_{15/2}$ , en ocho dobletes de Kramers con una diferencia de energía entre el fundamental y el de más alta energía de  $504\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente, mientras la diferencia de energía entre el estado fundamental ( $J_z = \pm 15/2$ ) y el primer estado excitado de  $73\text{ cm}^{-1}$ . El doblete de Kramers fundamental muestra anisotropía axial,  $g_z = 18.81$ , siendo las componentes transversales  $g_x = 0.26$  y  $g_y = 0.81$  (ver figura 4.17). A partir de los niveles de energía teóricos se calculan la dependencia con la temperatura de la susceptibilidad y la magnetización, los cuales coinciden bastante bien con los experimentales (ver figuras 4.13 y 4.15).



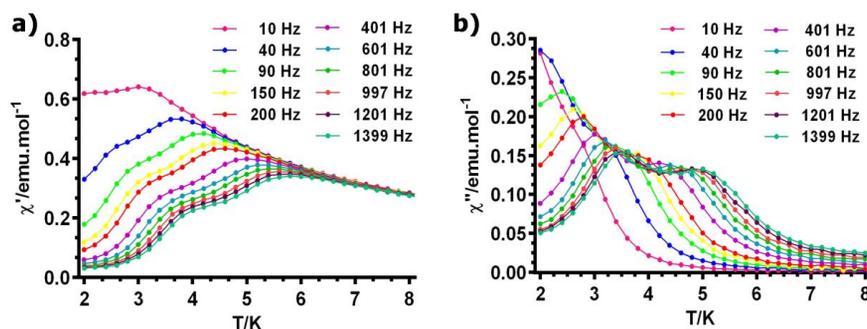
**Figura 4.17.-** Orientación del eje de anisotropía en el Dy (flecha verde)

Dado que **24** presenta un alto valor de  $J$  en el estado fundamental y una significativa anisotropía axial, es un buen candidato para comportarse como molécula imán. Así, se han llevado a cabo medidas de susceptibilidad magnética, en función tanto de la temperatura como de la frecuencia, en campo alterno. A pesar de la alta anisotropía del  $\text{Dy}^{3+}$  en este compuesto, el complejo no muestra señal fuera de fase ( $\chi_M''$ ) en ausencia de campo externo, lo cual puede ser debido a una relajación rápida de la magnetización a través de un túnel cuántico, provocado por las interacciones dipolares o interacciones hiperfinas que permiten la mezcla de niveles degenerados a ambos lados de la barrera. Para suprimir este efecto túnel y observar el proceso de relajación térmicamente activado, las medidas *ac* se llevan a cabo en presencia de un pequeño campo externo *dc* de 1000 Oe. En este caso, el complejo muestra comportamiento de molécula imán por debajo de 8 K, con dos máximos fuera de fase en las curvas  $\chi''$  vs  $T$ , uno de relajación rápida, en el rango 2.5 K (400 Hz)-3.1 K (1400 Hz), y otro de relajación lenta, en el rango 3.25 K (50 Hz)-5 K (1400 Hz).



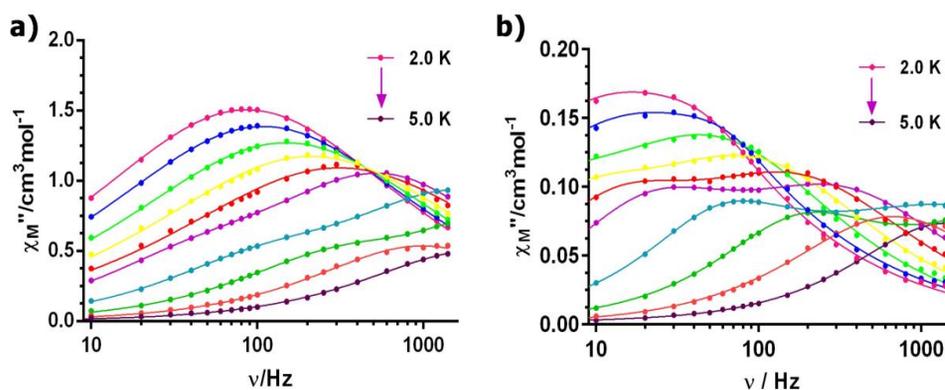
**Figura 4.18.-** Dependencia térmica de la susceptibilidad *ac* en fase (a) y fuera de fase (b) de **24**

Como se puede observar, a temperaturas bajas, el valor de la susceptibilidad, tanto en fase como fuera de fase, no tiende a cero, lo que indica que el túnel cuántico no se ha suprimido completamente. Así, con objeto de reducir las interacciones intermoleculares y, por ende, el efecto túnel, se ha diluido el complejo utilizando el ión itrio (III), el cual es diamagnético y da lugar a un complejo isoestructural a **24**, usando una relación molar Dy/Y 1:10. La cantidad de **24** presente en la muestra diluida se ha calculado a partir de los datos de susceptibilidad *dc*, a bajas temperaturas, para ambos materiales. El porcentaje de Dy<sup>3+</sup> en **24'** corresponde al 11%. La figura 4.19 muestra la medida de la susceptibilidad *ac* para este complejo diluido, **24'**.



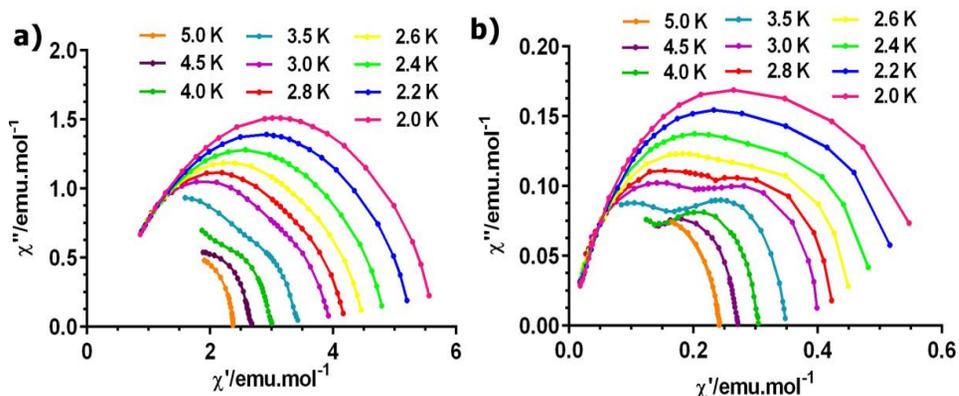
**Figura 4.19.-** Dependencia térmica de la susceptibilidad *ac* fuera de fase de **24'**.

La representación gráfica de  $\chi_M''$  en función de T muestra que los dos máximos se mantienen después de la dilución. Además, la señal  $\chi_M''$  del proceso de relajación rápida decrece a baja temperatura y los máximos se desplazan, ligeramente, a altas temperaturas y bajas frecuencias (figura 4.20). Este comportamiento sugiere, por un lado, que el proceso de dilución suprime de forma más eficiente el túnel cuántico de la magnetización a campo cero y, por otro, que ambos máximos tienen su origen en el ión Dy<sup>3+</sup> y no en las interacciones intermoleculares. De hecho, el compuesto isoestructural de Gd<sup>3+</sup> no presenta relajación lenta de la magnetización, que eventualmente pudiera deberse a interacciones intermoleculares.



**Figura 4.20.-** Variación de la susceptibilidad ac fuera de fase en función de la frecuencia para **24** (a) y **24'** (b). Las líneas sólidas representan el mejor ajuste correspondiente a la suma de dos funciones Debye modificadas.

Asimismo, se han representado las gráficas Cole-Cole para los complejos **24** y **24'** (figura 4.15), donde se observan, claramente, los procesos de relajación rápida y lenta.



**Figura 4.21.**- Gráficas Cole-Cole para **24** (a) y **24'** (b). Las líneas sólidas corresponden al ajuste.

Como se puede observar en ambos casos, a 2 K, sólo aparece un semicírculo que corresponde a los procesos de relajación rápida. Sin embargo, al aumentar la temperatura, dichos procesos de relajación rápida se desplazan gradualmente a frecuencias más altas, superando el límite de medida del equipo ( $<1500$  Hz, ver figura 4.20). Así, a 4.5 K, sólo se observa un semicírculo debido al proceso de relajación lenta.

Cabe destacar que la presencia de dos procesos de relajación térmicamente activados en una estructura que contiene un único ión  $\text{Dy}^{3+}$  es inesperada. Sin embargo, este comportamiento ha sido observado previamente en otros SIMs con iones 4f.<sup>22</sup>

A partir de los datos  $\chi_M''$  vs  $\chi_M'$  a cada temperatura, y utilizando el modelo de Debye (ecuación 4.4) hemos obtenido los valores de  $\chi_0$  (susceptibilidad isotérmica),  $\chi_s$  (susceptibilidad adiabática) y  $\alpha$  (este parámetro determina la anchura de distribución de los tiempos de relajación, de manera que  $\alpha = 1$  indica la presencia de varios procesos de relajación,

mientras que  $\alpha = 0$  representa un único proceso de relajación). Los valores de  $\alpha$  se encuentran comprendidos entre 0.134-0.388 y 0.04-0.289 para **24** y **24'**, respectivamente, lo que sugiere la existencia de varios procesos de relajación. Asimismo, se ha llevado a cabo el ajuste de los datos de  $\chi_M''$  en función de la frecuencia (figura 4.20), a cada temperatura, a la ecuación Cole-Cole (Ec. 4.5), obteniendo, los valores de los tiempos de relajación entre 2 y 5 K (tablas 4.1 y 4.2).

Ecuación 4.4.

$$\chi''(\chi') = \frac{\chi_0 - \chi_s}{2 \tan[1/2\pi(1-\alpha)]} + \left\{ (\chi' - \chi_s) * (\chi_0 - \chi') + \left( \frac{\chi_0 - \chi_s}{2 \tan[1/2\pi(1-\alpha)]} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

Ecuación 4.5.

$$\chi''(\omega) = \frac{\chi_0 - \chi_s}{2} \left( \frac{\cos(1/2\alpha\pi)}{\cosh[(1-\alpha)\ln(\omega\tau_c)] + \text{sen}(1/2\alpha\pi)} \right)$$

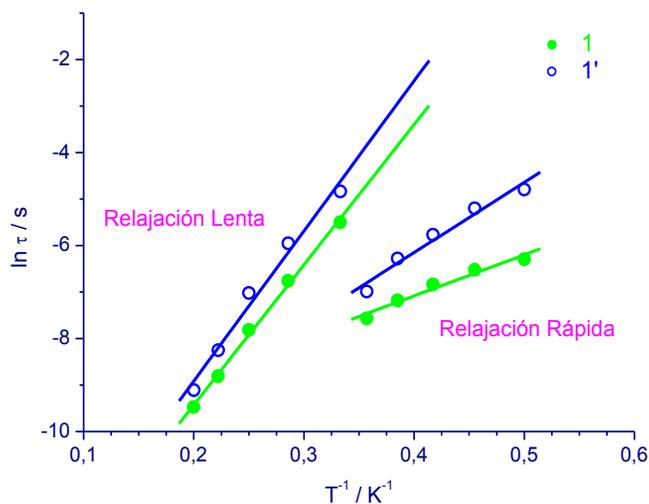
**Tabla 4.1.** - Tiempos de relajación para **24**.

<b>Relajación Rápida</b>		<b>Relajación Lenta</b>	
	$\tau / \text{s}$		$\tau / \text{s}$
<b>2.0 K</b>	0.001844	<b>3.0 K</b>	0.0040910
<b>2.2 K</b>	0.001467	<b>3.5 K</b>	0.0011600
<b>2.4 K</b>	0.001072	<b>4.0 K</b>	0.0004030
<b>2.6 K</b>	0.000758	<b>4.5 K</b>	0.0001490
<b>2.8 K</b>	0.000515	<b>5.0 K</b>	0.0000769

**Tabla 4.2.-** Tiempos de relajación para **24'**.

Relajación Rápida		Relajación Lenta	
	$\tau / s$		$\tau / s$
<b>2.0 K</b>	0.00830	<b>3.0 K</b>	0.00790
<b>2.2 K</b>	0.00550	<b>3.5 K</b>	0.00259
<b>2.4 K</b>	0.00329	<b>4.0 K</b>	0.00089
<b>2.6 K</b>	0.00187	<b>4.5 K</b>	0.00026
<b>2.8 K</b>	0.00092	<b>5.0 K</b>	0.00011

La dependencia térmica de los tiempos de relajación,  $\tau$ , nos permite obtener la gráfica de Arrhenius.



**Figura 4.22.-** Gráfica de Arrhenius para **24** y **24'**.

El ajuste lineal, obtenido mediante la ecuación de Arrhenius, confirma que ambos procesos están térmicamente activados. Los datos del término pre-exponencial,  $\tau_0$ , y de la energía de activación,  $U_{eff}$ , se detallan en la tabla 4.3.

**Tabla 4.3.** Valores de  $\tau_0$  y U para **24** y **24'**.

	Relajación Rápida		Relajación Lenta	
	<b>24</b>	<b>24'</b>	<b>24</b>	<b>24'</b>
$\tau_0$ / s	$2.4 \cdot 10^{-5}$	$1.37 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-7}$	$6.1 \cdot 10^{-8}$
$U_{\text{eff}}$ / K	8.8	12.8	32	37.7

Cabe destacar que los valores de  $\tau_0$  obtenidos para los procesos de relajación rápida son mayores que los esperados para los SMMs, lo que sugiere que la relajación a través del túnel cuántico, a muy baja temperatura, no ha sido suprimida completamente mediante los efectos combinados del campo aplicado y de la dilución. Asimismo, los valores de la barrera de activación térmica del proceso de relajación lenta se encuentran en la parte baja del intervalo de valores observados para otros SIMs de Dy(III), aunque el valor  $\tau_0$  es típico de SMMs. El relativamente bajo valor de la barrera de activación térmica puede ser debido a la baja simetría del campo de los ligandos alrededor del ión Dy<sup>3+</sup>, que conduce a una reducida anisotropía axial. Además, dicha barrera (37.7 K) es más baja que el primer doblete excitado de Kramers, el cual se encuentra a 105 K por encima del fundamental. Esta diferencia puede ser debida a limitaciones inherentes a este tipo de cálculos cuánticos *ab initio*, tal como se ha observado en otros compuestos de Dy<sup>3+</sup>.

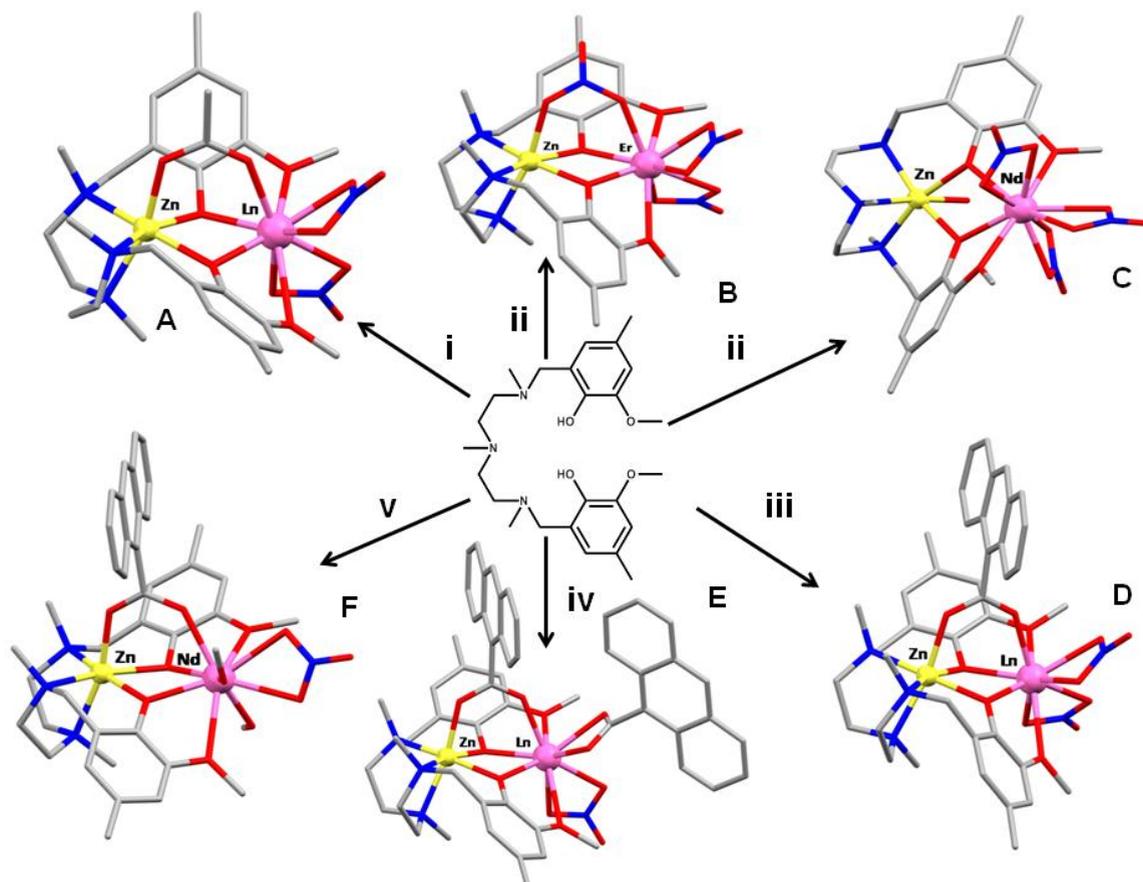
#### 4.2.2 COMPLEJOS HETEROMETÁLICOS Zn<sup>II</sup>-Ln<sup>III</sup> (25-37).

Como era de esperar, la reacción del ligando H<sub>2</sub>L con Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O y posteriormente con Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O en MeOH y usando una proporción molar 1:1:1 permitió la obtención de los compuestos [Zn(μ-L)(μ-OAc)Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Ln<sup>III</sup> = Tb (**25**), Dy (**26**), Er (**27**), Yb (**28**)), con triples puentes difenoxoacetato entre el ión Zn<sup>II</sup> y el Ln<sup>III</sup>. La misma reacción, pero utilizando Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O en lugar de Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O y Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Ln<sup>III</sup> = Nd, Er) condujo a la obtención de dos diferentes complejos dinucleares [Zn(μ-L)(μ-NO<sub>3</sub>)Er(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2CH<sub>3</sub>OH (**29**) and [Zn(H<sub>2</sub>O)(μ-L)Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·2CH<sub>3</sub>OH (**30**). El primero con triples puentes difenoxonitrato y el segundo con dobles puente difenoxo. Los complejos de formula [Zn(μ-L)(μ-9-An)Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2CH<sub>3</sub>CN (Ln<sup>III</sup> = Tb(**31**), Dy (**32**), Er (**33**), Yb (**34**)), que contienen ligandos puente 9-antraceno caboxilato conectando los iones Zn<sup>II</sup> y Ln<sup>III</sup>, se prepararon por reacción de una disolución que contenía H<sub>2</sub>L, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O y Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O en proporción molar 1:1:1 molar en acetonitrilo, con otra disolución que contenía el ácido 9-antracencarboxílico y trietilamina en proporción molar 1:1 en el mismo disolvente. Utilizando las mismas condiciones de reacción que para la preparación de los complejos **31-34**, pero empleando metanol como disolvente, el Yb<sup>III</sup> originó un precipitado blanco, el cual después de recristalizarlo en acetonitrilo, dio lugar al compuesto [Zn(μ-L)(μ-9-An)Yb(9-An)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·3CH<sub>3</sub>CN (**35**), que posee dos ligandos 9-An, uno puente y el otro bidentado y coordinado al Yb<sup>III</sup>. Cuando se emplean las mismas condiciones de reacción que en la síntesis de los compuestos **31-34**, el Nd<sup>III</sup> dio lugar al complejo [Zn(μ-L)(μ-9-An)Nd(9-An)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2CH<sub>3</sub>CN·3H<sub>2</sub>O (**36**). Sin embargo, cuando se utiliza metanol como disolvente y Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en lugar de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O se obtuvo el complejo [Zn(μ-L)(μ-9-An)Nd(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>OH (**37**) (ver Figura 4.23). La síntesis de todos estos complejos se detalla en el anexo I.

No podemos justificar por el momento por qué las condiciones de reacción empleadas conducen a los complejos de Yb<sup>III</sup> y el Nd<sup>III</sup> **34-37**, pero es muy probable que la polaridad del disolvente, su capacidad para formar enlaces de hidrógeno, la solubilidad del compuesto, así como el tamaño del ión lantánido (el radio del Nd<sup>III</sup> es mucho mayor que el del Yb<sup>III</sup>), jueguen un papel determinante en el complejo que finalmente se obtiene.

#### **4.2.2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS COMPLEJOS [Zn(μ-L)(μ-OAc)Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Ln<sup>III</sup> = Tb(**25**), Dy (**26**), Er (**27**), Yb(**28**)).**

El complejo **25** es isoestructural a los complejos análogos Ni-Ln and Co-Ln previamente publicados por nuestro grupo<sup>15</sup> y cristaliza en el sistema triclinico, grupo espacial *P*-1. Su estructura consiste en dos moléculas dinucleares Zn<sup>II</sup>-Tb<sup>III</sup> casi idénticas, en las cuales los iones Tb<sup>III</sup> y Zn<sup>II</sup> se encuentran unidos por dos grupos fenoxo puente del ligando y un grupo acetato con un modo de coordinación de tipo *syn-syn*. Los complejos **27** y **28** cristalizan en el sistema monoclinico, grupo espacial *P*21/*n*. Su estructura es muy similar a la del complejo **25**, pero en este caso solo existe una molécula dinuclear Zn<sup>II</sup>-Ln<sup>III</sup> cristalográficamente independiente. La estructura del compuesto **26**, fue previamente publicada por nuestro grupo y es isoestructural a la del complejo **25**. La estructura de estos complejos aparece recogida en la figura 23A, mientras que una selección de las distancias y ángulos de enlace para **25-28**, así como sus datos cristalográficos se muestran en el anexo I.



**Figure 5.4.-** (i)  $\text{H}_2\text{L}/\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 1:1:1, en MeOH ( $\text{Ln}^{\text{III}}$  = Tb (**25**), Dy (**26**), Er (**27**), Yb (**28**)). (ii)  $\text{H}_2\text{L}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 1:1:1, en MeOH ( $\text{Ln}^{\text{III}}$  = Er (**29**), Nd (**30**)). (iii)  $\text{H}_2\text{L}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / 9\text{-An}/\text{Et}_3\text{N}$ , 1:1:1:1:1, in  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{Ln}^{\text{III}}$  = Tb (**31**), Dy (**32**), Er (**33**), Yb (**34**)). (iv) (a)  $\text{H}_2\text{L}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / 9\text{-An}/\text{Et}_3\text{N}$ , 1:1:1:1:1, en MeOH, precipitado blanco recristalizado en  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Ln}^{\text{III}}$  = Yb (**35**). (b)  $\text{H}_2\text{L}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / 9\text{-An}/\text{Et}_3\text{N}$ , 1:1:1:1:1, in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Nd (**36**). (v)  $\text{H}_2\text{L}/\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / 9\text{-An}/\text{Et}_3\text{N}$ , 1:1:1:1:1, en MeOH (**37**).

En todos estos complejos, el ion Zn<sup>II</sup> presenta un poliedro de coordinación de tipo NiN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> con una geometría octaédrica ligeramente distorsionada trigonalmente, donde los tres átomos de nitrógeno de los grupos amino y, en consecuencia los tres átomos de oxígeno, pertenecientes a los grupos fenoxo y acetato puente, adoptan una disposición de tipo *fac*. Las distancias de enlace Zn-O y Zn-N se encuentran comprendidas entre 2.037(3) Å y 2.189(2) Å y entre 2.164(2) Å y 2.262(2) Å, respectivamente.

El ión Ln<sup>3+</sup> presenta una esfera de coordinación asimétrica LnO<sub>9</sub>, formada por cuatro átomos de oxígeno pertenecientes al ligando puente L<sup>2-</sup>, dos fenoxo- y dos metoxi-, un átomo de oxígeno del ligando puente acetato, y cuatro átomos de oxígeno correspondientes a dos aniones nitrato bidentados. Las distancias de enlace Ln-O<sub>fenoxo</sub> and Ln-O<sub>acetato</sub> son las más cortas y están comprendidas entre 2.209(2) Å y 2.329(2) Å, mientras que las distancias de enlace Ln-O<sub>nitrato</sub> and Ln-O<sub>metoxi</sub> son más largas y mayores de 2.369(2) Å (uno de los grupos metoxi está débilmente coordinado con una distancia de enlace Ln-O mayor de 2.675(1) Å). Como era de espera, la distancia de enlace media Ln-O<sub>fenoxo</sub> disminuye paulatinamente al pasar de Tb<sup>III</sup> a Er<sup>III</sup> como consecuencia de la contracción lantánida, produciéndose un aumento simultáneo de las distancias medias de enlace Zn-Ln y Ln-O<sub>acetato</sub>.

La unidad Zn(di-μ-fenoxo)(μ-acetato)Ln es bastante asimétrica, no solo porque las distancias de enlace Zn-O<sub>fenoxo</sub> y Ln-O<sub>fenoxo</sub> son diferentes, sino también porque los ángulos de enlace Zn-O-Ln son distintos, con valores medios para los complejos **25-28**, de 107.30(7)° y 100.00(9)°. El grupo acetato puente obliga a la estructura a plegarse, presentando un ángulo bisagra, β, en el fragmento Zn(μ-O<sub>2</sub>)Ln (β es el ángulo diedro entre los planos O-Ni-O y O-Ln-O en el fragmento puente) de ~22°.

#### 4.2.2.2.- ESTRUCTURA CRISTALINA DEL COMPLEJO $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-NO}_3)\text{Er}(\text{NO}_3)_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**29**).

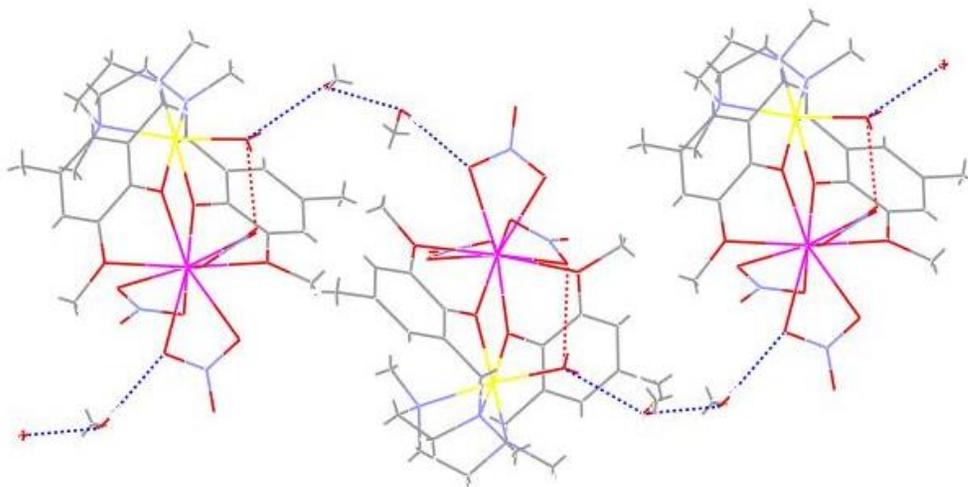
El complejo **29** es isoestructural con dos complejos Ni-Ln previamente publicados por nuestro grupo.<sup>15</sup> Su estructura es muy similar a la de los complejos **25-28**, pero el ligando puente que une los iones  $\text{Er}^{\text{III}}$  y  $\text{Zn}^{\text{II}}$  es en este caso un anión nitrato (ver la figura 4.23B). Una selección de las distancias y ángulos de enlace se dan en la tabla AI7 (anexo I).

Cuando se compara el complejo **29** con el complejo **27**, que también contiene el par  $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-Er}^{\text{III}}$ , se observa que el efecto más importante de la coordinación del ligando puente nitrato es que la estructura se encuentra menos plegada que en el compuesto **27**, de modo que el ángulo bisagra disminuye desde  $22.6^\circ$  en **27** hasta  $14.4^\circ$  en **29**, produciéndose una disminución simultánea los ángulos of Er-O-Zn y del desplazamiento del enlace O-C de los grupos fenoxo puente con respecto al plano  $\text{Zn}(\text{O})_2\text{Er}$ . Al contrario que el compuesto **27**, en el que el grupo acetato y los dos átomos metálicos están el mismo plano, en el complejo **29** el plano del anión nitrato y el plano que contiene los iones metálicos y los dos átomos de oxígeno coordinados a esos iones metálicos forman un ángulo de  $28.6^\circ$ . Las distancias de enlace  $\text{Zn-O}_{\text{nitrato}}$  y  $\text{Er-O}_{\text{nitrato}}$  son  $0.1 \text{ \AA}$  más largas que las correspondientes distancias que involucran a los átomos de oxígeno del ligando acetato puente. El resto de distancias y ángulos de enlace en el complejo **29** son muy similares a las encontradas en el complejo **27** y, por tanto, no merecen mayor discusión.

#### 4.2.2.3.- ESTRUCTURA CRISTALINA DEL COMPLEJO [Zn(H<sub>2</sub>O)(μ-L)Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] $\cdot$ 2CH<sub>3</sub>OH (30).

El complejo **30** se preparó utilizando las mismas condiciones de reacción que el complejo **29**, pero en este caso no hay un grupo nitrato puente conectando los iones Nd<sup>III</sup> y Zn<sup>II</sup>. Este hecho puede deberse a que el mayor tamaño del ión Nd<sup>III</sup> origina una tensión en el ligando puente nitrato, haciendo que la estructura sin grupo nitrato puente sea la más estable. La estructura del compuesto **30** se muestra en la figura 4.23C, mientras que una selección de sus distancias y ángulos de enlace aparece en la tabla AI7 (anexo I). La estructura está formada por moléculas dinucleares neutras [Zn(H<sub>2</sub>O)(μ-L)Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] y dos moléculas de metanol de cristalización, todas ellas involucradas en enlaces de hidrógeno. Como era de esperar, la ausencia del ligando puente nitrato da lugar a un fragmento Zn(μ-O<sub>2</sub>)Nd más plano con un ángulo bisagra de 6.6°. Además, una molécula de agua ocupa la sexta posición de coordinación del ion Zn<sup>II</sup> y, lo que es más importante, se produce la coordinación de un tercer ligando nitrato bidentado al Nd<sup>III</sup> dando lugar a una esfera de coordinación ampliada y más simétrica de tipo NdO<sub>10</sub>.

Finalmente, hay que señalar que este complejo presenta enlaces de hidrógeno inter- e intramoleculares. Los primeros se establecen entre las moléculas de metanol, la molécula de agua coordinada de una unidad Zn<sup>II</sup>-Nd<sup>III</sup> y uno de los átomos de oxígeno de un grupo nitrato de una molécula Zn<sup>II</sup>-Nd<sup>III</sup> vecina, relacionada con la primera por un centro de simetría, con distancias dador-aceptor en el intervalo 2.623 Å-2.823 Å. Los enlaces de hidrógeno intramoleculares se establecen entre la molécula de agua coordinada y uno de los átomos de oxígeno de un anión nitrato de la misma unidad dinuclear Zn<sup>II</sup>-Nd<sup>III</sup>, con una distancia O $\cdots$ O de 2.920 Å.



**Figura 4.24.-** Enlaces de hidrógeno intermoleculares (línea discontinua azul) e intramoleculares (línea discontinua roja) para el compuesto **30**.

#### 4.2.2.4.- ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS COMPLEJOS $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-9-An})\text{Ln}(\text{NO}_3)_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb}$ (**31**), **Dy** (**32**), **Er** (**33**), **Yb**(**34**)).

Los compuestos isosestructurales **31-34** presentan una estructura muy similar a la de los complejos **25-28**, pero con un ligando puente 9-antracencarboxilato uniendo los iones  $\text{Zn}^{\text{II}}$  y  $\text{Ln}^{\text{III}}$  y dos moléculas de acetonitrilo de cristalización. La estructura de estos complejos se muestra en la Figura 4.23D, mientras que una selección de distancias y ángulos de enlace se da en las tablas AI8 y AI9 del anexo I. Cuando se comparan los complejos **31-34** con los análogos **25-28**, que tienen grupos acetato puente, se observa que los primeros tienen ángulos bisagra menores y ángulos  $\text{Zn-O-Dy}$  más cercanos entre sí, produciéndose, por tanto, un menor grado de asimetría en la región puente  $\text{Zn}(\text{O})_2\text{Ln}$ . Hay que señalar que una de las distancias de enlace  $\text{Dy-O}_{\text{metoxi}}$  es significativamente más corta que las observadas en los

complejos **25-28**, dando lugar a una menor asimetría, en lo que concierne a las distancias de enlace, en la esfera de coordinación LnO<sub>9</sub>.

El plano del anillo de antraceno y el plano del grupo carboxilato son casi perpendiculares, con un ángulo diedro de ~84°. El resto de distancias y ángulos de enlace son muy parecidas a las observadas para los compuestos análogos con grupos acetato puente y no merecen mayor discusión.

#### 4.2.2.5.- ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS COMPLEJOS [Zn(μ-L)(μ-9-An)Yb(9-An)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ 3CH<sub>3</sub>CN (35) y [Zn(μ-L)(μ-9-An)Nd(9-An)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2CH<sub>3</sub>CN $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O (36).

Los complejos **35** y **36** presentan una estructura muy similar y contienen dos ligandos bidentados 9-antracencarboxilato, uno puente entre los iones Zn<sup>II</sup> y Ln<sup>III</sup> y otro coordinado en forma quelato al ión Ln<sup>III</sup>. Su estructura se muestra en la Figura 4.23D, mientras que una selección de distancias y ángulos de enlace aparece en la tabla AI13 del anexo I.

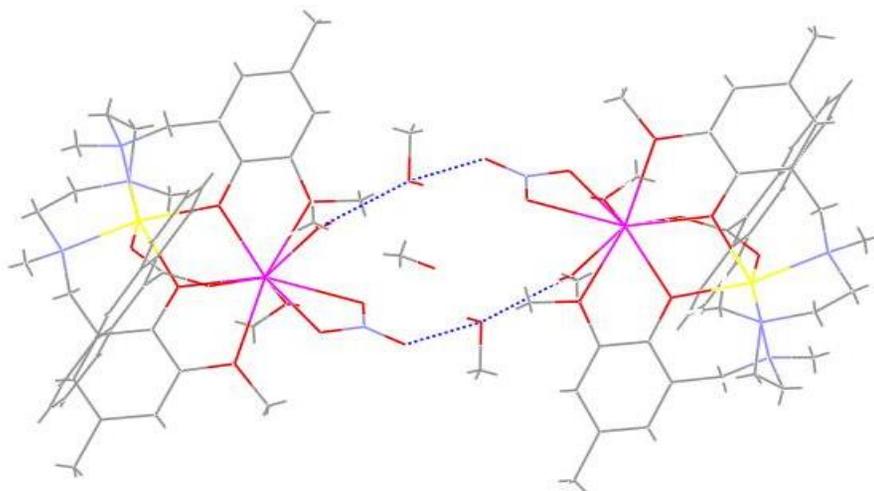
Al igual que el complejo isoestructural Ni<sup>II</sup>-Dy<sup>III</sup>, publicado previamente por nuestro grupo<sup>15</sup>, estos compuestos cristalizan en un grupo espacial no centrosimétrico (ortorrómbico, Pca21) y, por tanto, son moléculas quirales que se obtiene a partir de reactivos aquirales. No obstante, es de esperar que en el conjunto de cristales obtenidos para los complejos **35** y **36** existan ambas formas enantioméricas en igual proporción, de modo que haya una mezcla racémica. Como en los complejos **31-34**, los anillos de antraceno son casi perpendiculares a los planos de los grupos carboxilato, con unos ángulos diedros entre estos planos de ~89° y ~82°, para los ligando puente y quelato, respectivamente, mientras que el ángulo diedro entre los grupos antraceno de los dos ligandos 9-An es de ~55°. La esfera de coordinación LnO<sub>9</sub> es bastante asimétrica, pues las distancias Ln-O que involucran a los átomos de oxígeno

del ligando 9-An quelato son más cortas que las distancias Ln-O<sub>nitrato</sub> (~ 0.1 Å), las distancias Ln-O<sub>metoxi</sub> son las más largas y bastante diferentes (~ 0.2 Å) y las dos distancias Ln-O<sub>fenoxo</sub> son más cortas que las distancias Ln-O<sub>carboxilato</sub> (~ 0.1 Å).

Por último cabe mencionar que las moléculas de agua de cristalización en **36** solo forman enlaces entre ellas y no con las moléculas de complejo de dinuclear Zn<sup>II</sup>-Ln<sup>III</sup>.

#### **4.2.2.6.- ESTRUCTURA CRISTALINA DEL COMPLEJO [Zn(μ-L)(μ-9-An)Nd(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)](ClO<sub>4</sub>)·2CH<sub>3</sub>OH (37).**

La estructura de **37** es muy similar a la de los compuestos **31-34**, pero en la que uno de los grupos nitrato bidentados coordinados al ión Ln<sup>III</sup> se ha sustituido por dos moléculas de metanol coordinadas en posición *cis* (ver figura 4.23F). La estructura está formada por unidades dinucleares catiónicas, [Zn(μ-L)(μ-9-An)Nd(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>, aniones perclorato y dos moléculas de metanol de cristalización. Una selección de distancias y ángulos para la unidad dinuclear se dan en la tabla AI12. Las distancias Nd-O se encuentran en el intervalo 2.30-2.57 Å y, por tanto, la esfera de coordinación LnO<sub>9</sub> es la menos asimétrica, en lo que concierne a las distancias de enlace, de la serie de complejos Zn<sup>II</sup>-Ln<sup>III</sup>. Las moléculas no se encuentran aisladas en la red cristalina, sino que cada dos moléculas vecinas y relacionadas por un centro de simetría se encuentran unidas por enlaces de hidrógeno que involucran a una molécula de metanol de cristalización, que forma dos enlaces de hidrógeno bifurcados, uno con el átomo de oxígeno no coordinado de un anión nitrato bidentado y el otro con la molécula de metanol coordinada de una unidad vecina con distancias O...O de 2.977 Å y 2.651 Å, respectivamente.

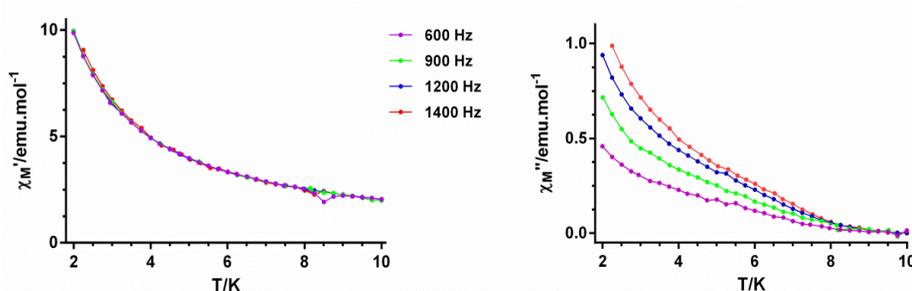


**Figura 4.25.** Enlaces de hidrógeno intermoleculares (línea discontinua azul) en **37**.

#### 4.2.2.7- COMPORTAMIENTO DE MOLÉCULA IMÁN DE LOS COMPLEJOS HETERONUCLEARES Zn<sup>II</sup>-Ln<sup>III</sup>.

Para conocer si la sustitución de ión 3d paramagnético por Zn<sup>2+</sup> mejora las propiedades de molécula imán los sistemas 3d-4f con grupos difenoxo puente, hemos realizado medidas de susceptibilidad dinámica  $ac$  en función de la temperatura y de la frecuencia. Cuando el campo estático  $H_{dc} = 0$ , solo el compuesto **32** presenta una débil dependencia por debajo de 10 K de la señal de susceptibilidad fuera de fase  $ac$ ,  $\chi''_M$ , con la frecuencia, pero sin mostrar máximo por encima de 2 K, aún a frecuencias tan altas como 1400 Hz (Figura 4.26). Este comportamiento indica que, o bien la barrera para la reorientación de la magnetización ( $\Delta$ ) es muy pequeña, no permitiendo que la magnetización quede atrapada en una de sus configuraciones equivalentes por encima de 2 K, o bien existe túnel cuántico (en inglés, quantum tunneling of the magnetization, QTM), que hace que la magnetización se reoriente a una

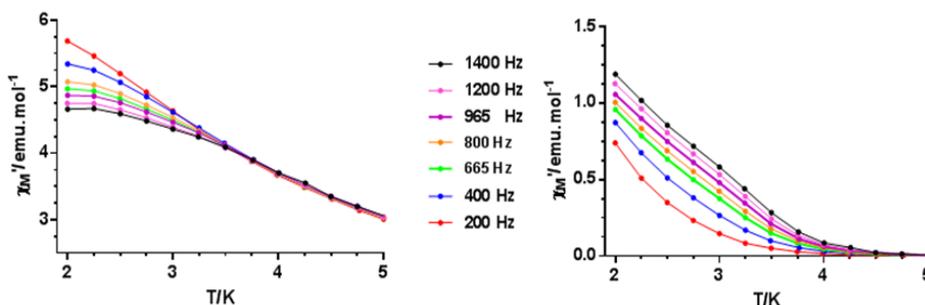
velocidad tan rápida que no es posible observar máximo en la componente fuera de fase,  $\chi''_M$ , por encima de 2 K. El hecho de que la señal *ac* fuera de fase para **32** no tienda a cero por debajo de 6 K (donde parece existir un máximo no bien definido), sino que aumente de forma brusca, apoya la existencia de QTM en este compuesto. Como indicamos cuando discutimos las propiedades magnéticas del compuesto **24**, este proceso de relajación muy rápido a través del túnel cuántico se favorece por la anisotropía transversal y por interacciones dipolo-dipolo e hiperfina. No obstante, para iones de tipo Kramers (con espines semienteros) la anisotropía transversal no favorece el QTM, puesto que no puede mezclar, en estos casos, estados degenerados a un lado y otro de la barrera de activación térmica.



**Figura 4.26.-** Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad *ac* en fase,  $\chi'_M$  (izquierda) y fuera de fase  $\chi''_M$  (derecha) a las frecuencias indicadas a para el complejo **32**.

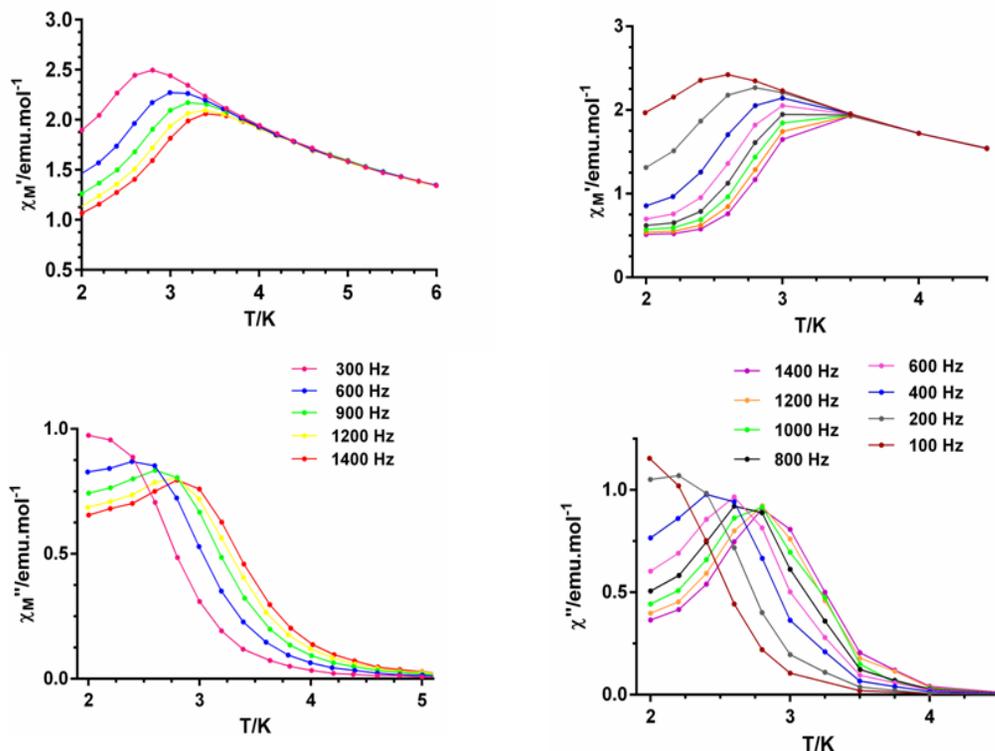
Cuando las medidas de susceptibilidad *ac* se realizan en presencia de un campo magnético estático  $H_{dc} = 1000$  G, para eliminar parcial o totalmente el túnel cuántico para la relajación de la magnetización, los compuestos de  $\text{Er}^{\text{III}}$  **27**, **29** y **33**, así como los de  $\text{Dy}^{\text{III}}$  **26** y **32**, muestran relajación lenta de la magnetización, aunque el **33** (figura 4.27) no presenta ningún máximo en la curva  $\chi''_M$  vs T por encima de 2K. El resto de los compuestos, **26**, **32**, **27** y **29** muestra un comportamiento típico de

molécula imán, con máximos en los intervalos 6.75 K (1488 Hz)-4.25 K (50 Hz), 6.5 K (900 Hz)-4.25 K (50 Hz), 3 K (1400 Hz)-2.5 K (600 Hz), 2.75 K (1400 Hz)-2.2 K (400 Hz), respectivamente. Las gráficas correspondientes a la dependencia con la temperatura de las susceptibilidades  $\chi_c$  en fase y fuera de fase se indican en la figura 4.28 para los compuestos de Er<sup>III</sup> y figura 4.29 para los compuestos de Dy<sup>III</sup>.



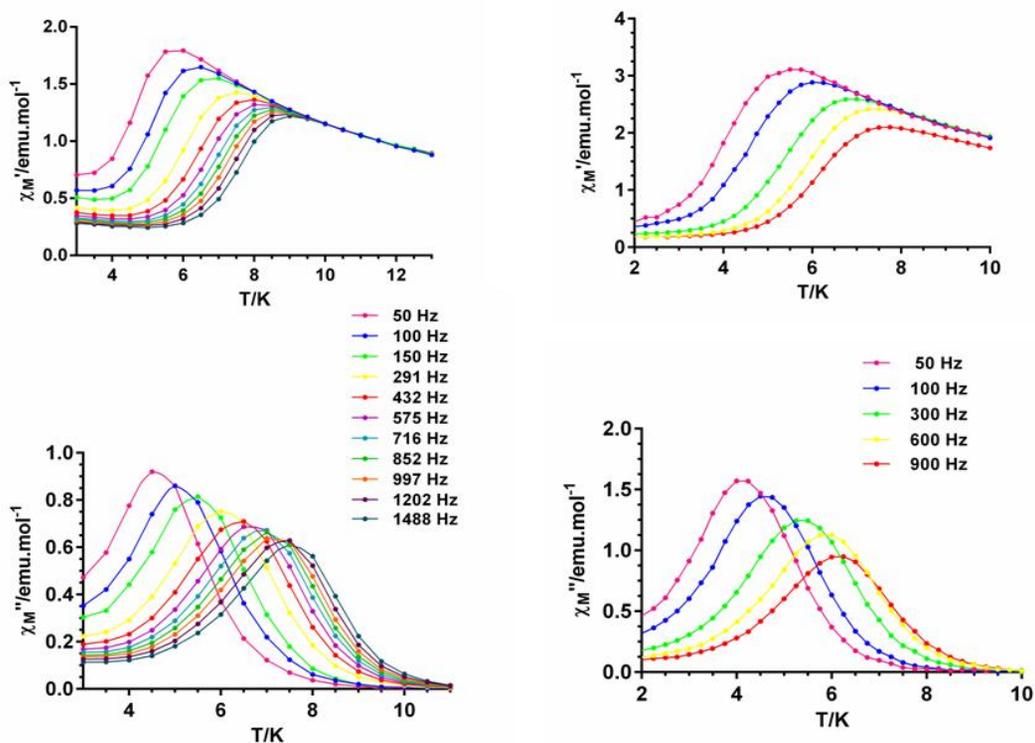
**Figura 4.27.-** Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad  $\chi_c$  en fase,  $\chi'_{M_r}$  (izquierda) y fuera de fase,  $\chi''_{M_r}$  (derecha) a las frecuencias indicadas y a un campo  $H_{dc} = 1000$  G a para el complejo **33**.

Los tiempos de relajación,  $\tau$ , para los complejos **29**, **26** y **32** se obtuvieron a partir del ajuste al modelo generalizado de Debye de la dependencia de la señal fuera de fase,  $\chi_M''$ , con la frecuencia a distintas temperaturas. En el caso del compuesto **27**, que no presenta ningún máximo en las curvas  $\chi_M''$  vs frecuencia, un ajuste análogo al empleado para los compuestos **29**, **26** y **32** sería poco preciso, por lo que se utilizaron las temperaturas y frecuencias de los máximos de la dependencia con la temperatura de la señal fuera de fase, a distintas frecuencias, para obtener los tiempos de relajación a cada temperatura.



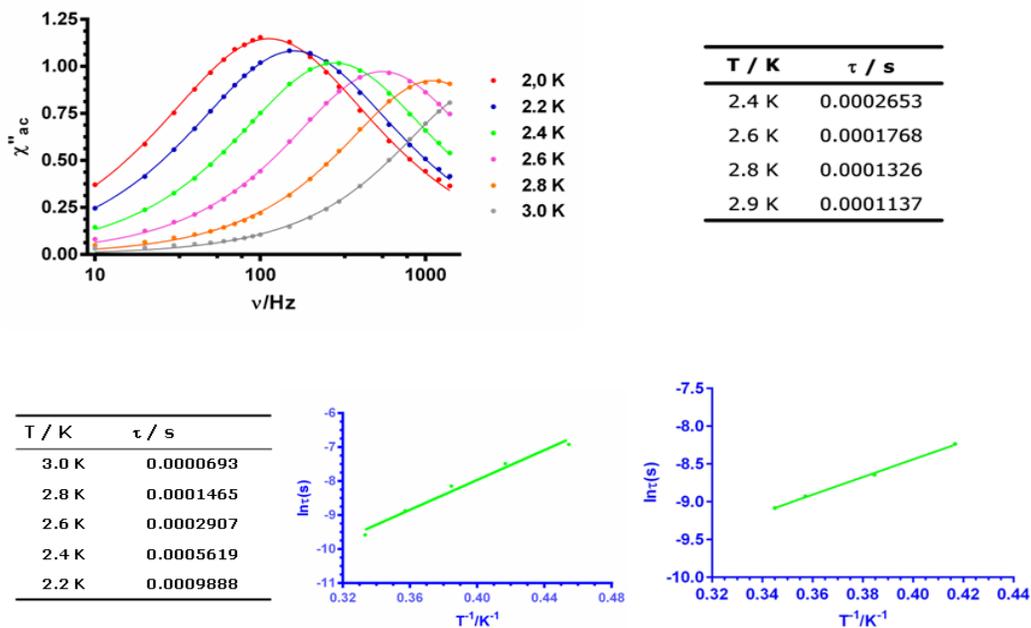
**Figura 4.28.-** Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad *ac* en fase,  $\chi'_{M'}$ , (arriba) y fuera de fase,  $\chi''_{M'}$ , (abajo) a las frecuencias indicadas y a un campo  $H_{dc} = 1000$  G para el complejo **27** (izquierda) y **29** (derecha).

A partir de los tiempos de relajación a cada temperatura se construyeron las representaciones de Arrhenius,  $\tau = \tau_0 \exp(U/k_B T)$ , para cada uno de estos compuestos, los cuales se indican, junto a las gráficas correspondientes a la dependencia de  $\chi''_{M'}$  con la frecuencia, y su ajuste al modelo de Debye, en la figura 4.30 para los compuestos de  $\text{Er}^{\text{III}}$  **27** y **29**, y en la figura 4.31 para los compuestos de  $\text{Dy}^{\text{III}}$  **26** y **32**.



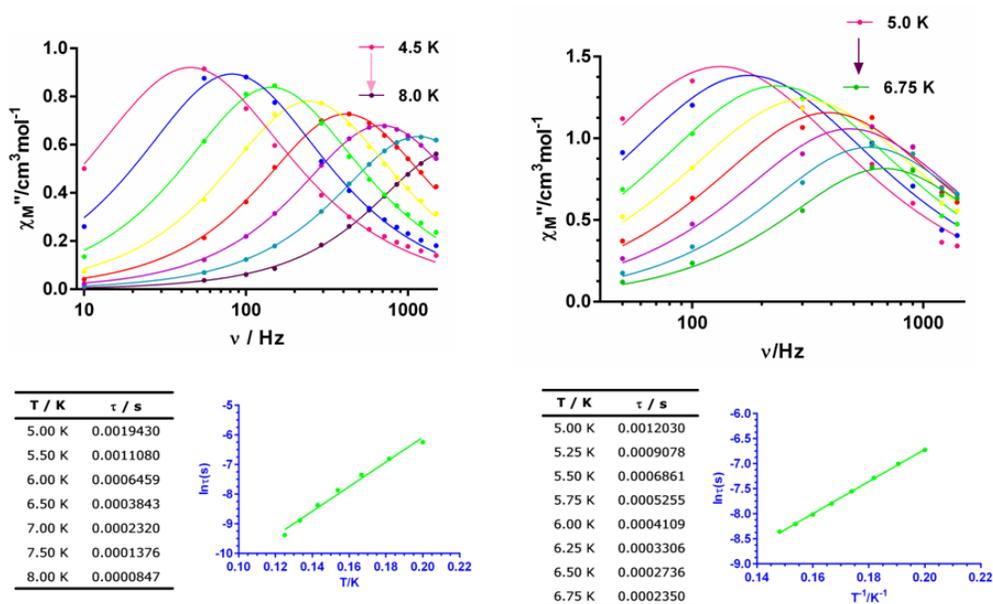
**Figura 4.29.-** Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad *ac* en fase,  $\chi'_{M_r}$  (arriba) y fuera de fase,  $\chi''_{M_r}$  (abajo) a las frecuencias indicadas y a un campo  $H_{\text{dc}} = 1000$  G para el complejo **26** (izquierda) y **32** (derecha).

El ajuste de la porción lineal de los datos en la zona de alta temperatura, donde tiene lugar el proceso térmicamente activado, a la ecuación de Arrhenius permitió la obtención de las barreras de energía para la reorientación de la magnetización ( $U$ ) y  $\tau_0$ , los cuales se recogen en la tabla 4.4.



**Figura 4.30.-** Dependencia con la frecuencia de la susceptibilidad *ac* fuera de fase,  $\chi''_M$  (arriba) y representación de Arrhenius (abajo) para el complejo **29** (izquierda) y representación de Arrhenius para el complejo **27** (derecha).

Hay que señalar que los ajustes a la ecuación de Arrhenius de los datos extraídos a partir de las temperaturas y frecuencias de los máximos observados en las gráficas  $\chi''_M$  vs T, de las figuras 4.30 y 4.31, para los compuestos **29**, **26** y **32** conducen a valores U y  $\tau_0$  prácticamente idénticos a los incluidos en la tabla 4.4, como era de esperar. El hecho de que la susceptibilidad fuera de fase tienda a cero después del máximo en las gráficas  $\chi''_M$  vs T para los compuestos **26**, **29** y **32** indica que el QTM se ha eliminado casi por completo. Sin embargo, para el compuesto **27** la eliminación del QTM parece ser solo parcial. Esto puede ser debido a que para su supresión, o bien se necesitan campos más altos, o bien diluir el compuesto para eliminar las interacciones dipolares.



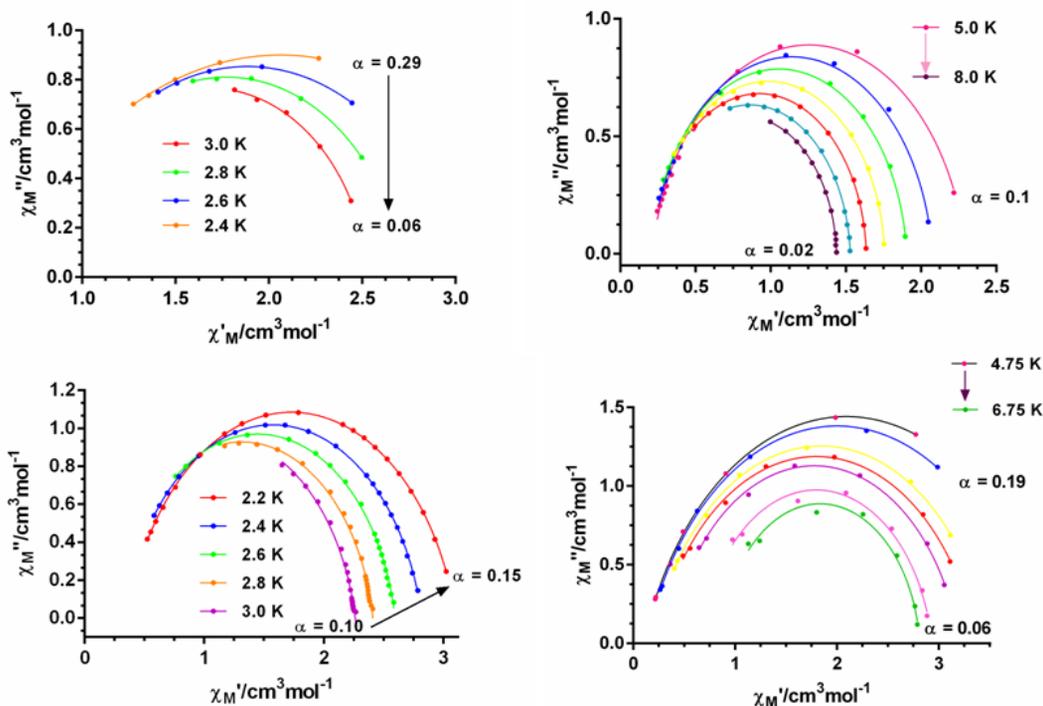
**Figura 4.31.-** Dependencia con la frecuencia de la susceptibilidad ac fuera de fase,  $\chi''_M$  (arriba) y representación de Arrhenius (abajo) para el complejo **26** (izquierda) y representación de Arrhenius para el complejo **28** (derecha).

Los diagramas Cole-Cole para estos compuestos se muestran en la figura 4.32. Los diagramas correspondientes a los complejos **29**, **26** y **32** son bastante simétricos y en la región de altas temperaturas, que corresponde a la parte lineal de la gráfica de Arrhenius, presentan forma semicircular con valores de  $\alpha$  que se encuentran en los intervalos 0.02 (8 K)-0.10 (5 K), 0.1(3 K)-0.15 (2.2 K), 0.06 (6.75 K)-0.19 (5 K) para **29**, **26** y **32**, respectivamente. Estos bajos valores de  $\alpha$  indican una distribución muy estrecha de procesos de relajación en esas regiones de temperatura, que en esencia es compatible con la existencia de un solo proceso de relajación térmicamente activado. En el caso del complejo **27**, el diagrama Cole-Cole no es simétrico, presentando valores de  $\alpha$  en el intervalo 0.06 (3 K)-0.29 (2.4

K), que indica que el paso de un proceso térmicamente activado a túnel cuántico ocurre a  $\sim 2.6$  K.

**Tabla 4.4.-** Valores de  $U$  y  $\tau_0$  para los complejos **27**, **29**, **26** y **32**.

Complejo	<b>27</b>	<b>29</b>	<b>26</b>	<b>32</b>
$\tau_0 / \text{s}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$	$5.3 \cdot 10^{-8}$	$5.6 \cdot 10^{-7}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$
$U_{\text{eff}} / \text{K}$	11.7	22	41.2	32.1



**Figura 4.32.-** Diagramas de Cole-Cole para los complejos de  $\text{Er}^{\text{III}}$  (izquierda) **27** (arriba) y **29** (abajo) y para los complejos de  $\text{Dy}^{\text{III}}$  (derecha) **26** (arriba) y **32** (abajo).

Los compuestos **26** y **32** presentan valores de  $U/k_B$  intermedios con

respecto a los encontrados experimentalmente para complejos mono- y polinucleares de Dy<sup>III</sup>.<sup>23</sup> Las diferencias en la esfera de coordinación para los complejos con iones Ln<sup>III</sup> iguales, es decir, **26** y **32**, y **27** y **29**, producirán cambios en el campo de los ligandos y, en consecuencia, en la anisotropía del ión metálico que en última instancia serán los responsables de las distintas barreras de activación térmica. Además, hay que señalar que el valor máximo de U que se ha encontrado experimentalmente para complejos M<sup>II</sup>-Dy<sup>III</sup> ( M<sup>II</sup> = Ni y Co) isoestructurales a los complejos **26** y **32**, es de 19.2 K.<sup>16</sup> Por tanto, nuestros resultados apoyan la hipótesis de que la sustitución de un ión de transición paramagnético por Zn<sup>2+</sup> en sistemas 3d-4f es una estrategia apropiada para aumentar la barrera de activación térmica y, por tanto, las propiedades de molécula imán. Los complejos **26** y **32** no presentan una geometría definida, pues su esfera de coordinación es intermedia entre varios poliedros ideales de nueve vértices, tal como se ha encontrado para sus compuestos isoestructurales M<sup>II</sup>-Dy<sup>III</sup> (M<sup>II</sup> = Ni y Co).<sup>16</sup> No obstante, cálculos *ab initio* sobre el fragmento que contiene solo Dy<sup>III</sup> de un complejo Co-Dy isoestructural a **26**, mostraron claramente que el doblete de Kramers fundamental, que se obtiene por desdoblamiento del término fundamental de acoplamiento espín-órbita <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> por el campo de los ligandos, presenta una gran anisotropía axial con  $g_z = 18.9$  ( $g_x = 0.06$  and  $g_y = 0.09$ ), y con el eje principal de anisotropía muy cercano a la dirección Dy-Co. Esta gran anisotropía axial del Dy<sup>III</sup> debe ser la responsable del comportamiento de molécula imán inducido por el campo que se ha observado en estos complejos.

Hay que señalar en este punto que los campos de los ligandos de tipo axial inducen una fuerte anisotropía axial del Dy<sup>III</sup>, porque este ión presenta una densidad electrónica achatada<sup>a</sup>. Este tipo de campo de los ligandos es fácil de conseguir de forma accidental y ésta es una de las

razones por la que la mayoría de las moléculas imán que contiene iones lantánidos son de Dy<sup>III</sup>. En relación con esto, en los complejos **26** y **32**, el campo creado por los nueve átomos de oxígeno sobre el Dy<sup>III</sup> no es claramente axial y, sin embargo, estos complejos presentan una fuerte anisotropía axial y comportamiento de molécula imán.

Hay que señalar que las moléculas imán que contienen Er<sup>III</sup> son relativamente muy escasas y, por lo que nosotros conocemos, sólo existen tres ejemplos de este tipo de sistemas descritos en bibliografía. Uno de ellos, Na<sub>9</sub>[Er(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]·xH<sub>2</sub>O (el Er<sup>III</sup> se encuentra encapsulado entre dos aniones polioxometalato diamagnéticos) presenta comportamiento de molécula imán a campo cero con una barrera de activación térmica de ~ 55 K.<sup>24</sup> Los otros dos son complejos de tipo Zn<sub>3</sub>Er con ligandos macrocíclicos planos ligandos muy similares con seis enlaces imina.<sup>25</sup> El primero de ellos (el de Coronado) posee una esfera de coordinación LnO<sub>8</sub> con una geometría de antiprisma cuadrado achatada, lo que conduce a un estado fundamental con M<sub>J</sub> = ± 13/2, que se encuentra separado del primer excitado ~30 cm<sup>-1</sup>. Los otros dos complejos tiene esferas de coordinación LnO<sub>9</sub> y LnO<sub>10</sub> (aunque la estructura de este complejo no se ha resuelto) que conservan un campo de los ligandos ecuatorial fuerte. Al contrario que el Dy<sup>III</sup>, la densidad electrónica del ión Er<sup>III</sup> es alargada<sup>a</sup> y para generar una anisotropía axial importante es necesario un campo de los ligandos ecuatorial. Los dos complejos Zn<sub>3</sub>Er<sup>3+</sup> son ejemplos de este tipo de sistemas con campos ecuatoriales, mientras que el complejo Er<sup>III</sup>-polioxometalato posee un campo de los ligandos que puede considerarse como intermedio entre axial y ecuatorial. Para complejos **27** y **29**, que poseen una esfera de coordinación LnO<sub>9</sub>, muy similar a la que presentan los complejos **26** y **32**, la ausencia de un campo axial claro puede permitir la existencia de anisotropía axial en el Er(III) que sea la responsable del

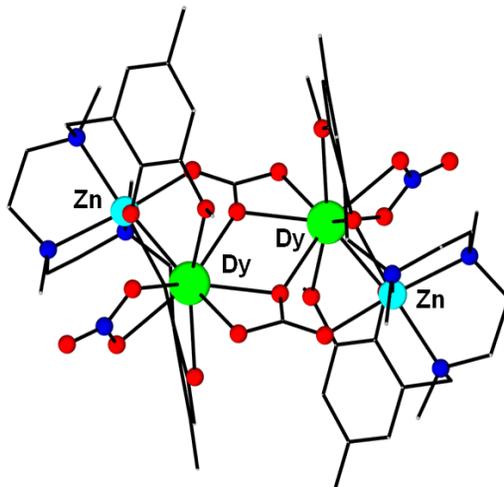
comportamiento débil de molécula imán que poseen.

#### **4.2.3- COMPLEJO $\{(\mu_3\text{-CO}_3[\text{Zn}(\mu\text{-L})\text{Dy}(\text{NO}_3)]_2)\cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (**38**).**

Cuando se lleva a cabo la reacción entre el H<sub>2</sub>L with Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O y posteriormente con Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O in MeOH y usando una proporción molar 1:1 en presencia de un ligero exceso de trietilamina, se obtuvieron cristales incoloros del compuesto tetranuclear  $\{(\mu_3\text{-CO}_3[\text{Zn}(\mu\text{-L})\text{Dy}(\text{NO}_3)]_2)\cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$  (**38**), en los que dos grupos carbonato, generados a partir de la fijación del CO<sub>2</sub> atmosférico, conectan dos unidades dinucleares Zn<sup>II</sup>-Dy<sup>III</sup>, análogas a las observadas en los compuestos 25-37.

##### **4.2.3.1- ESTRUCTURA CRISTALINA.**

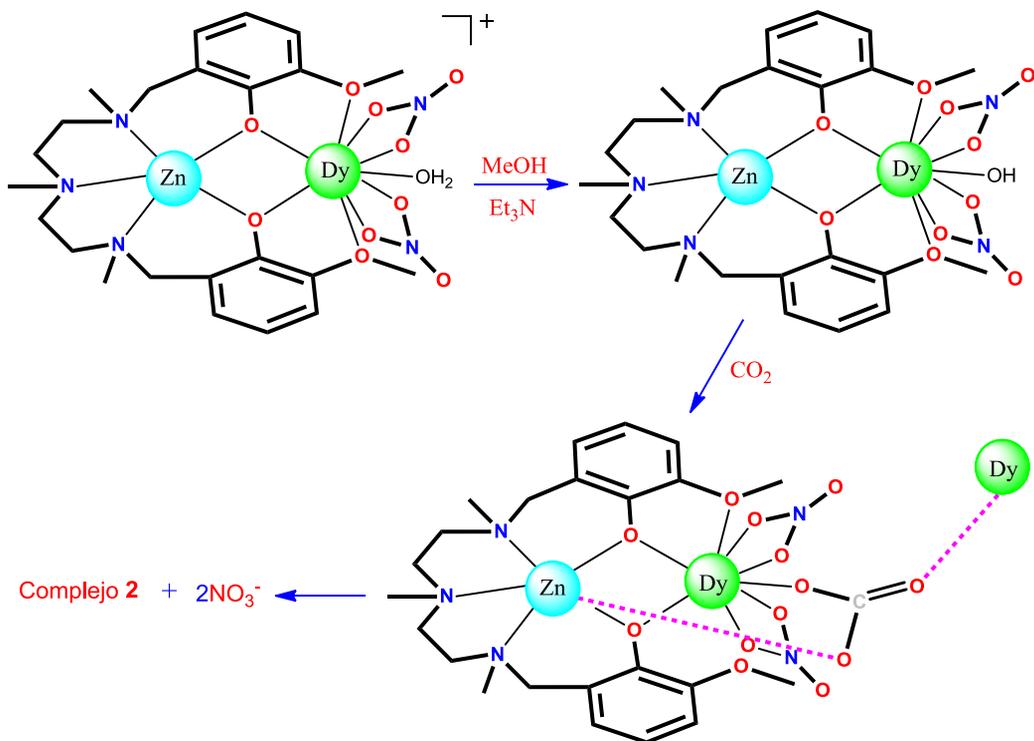
La figura 4.33 muestra la estructura cristalina del complejo **38**. Sus datos cristalográficos, así como las distancias y ángulos de enlace más significativos, se detallan en las tablas AI14 y AI15 del anexo I.



**Figura 4.33.-** Estructura cristalina de **2** (N azul, O rojo, Dy verde, Zn azul claro). Los átomos de hidrógeno no se han incluido.

Como se puede observar la estructura tetranuclear del complejo **38** consiste en dos unidades dinucleares  $[\text{Zn}(\mu\text{-L})\text{Dy}(\text{NO}_3)]$  unidas por dos ligandos puente carbonato actuando con un modo de coordinación  $\mu_3\text{-}\kappa^2\text{-O}_2\text{O}:\kappa\text{-O}:\kappa\text{-O}$ . La parte quelante del ligando carbonato se encuentra coordinada al ión  $\text{Dy}^{3+}$ , mientras que el oxígeno restante se encuentra coordinado al ión  $\text{Zn}^{2+}$ . Cabe destacar que los átomos de oxígeno de cada ligando puente carbonato une a los dos iones  $\text{Dy}^{3+}$  de forma no simétrica, dando lugar a una unidad romboidal  $\text{Dy}(\text{O})_2\text{Dy}$ , siendo el ángulo de enlace Dy-O-Dy  $115.72^\circ$  y las distancias Dy-O 2.360 y 2.419 Å. Dicho ligando carbonato se genera, probablemente, por la fijación del  $\text{CO}_2$  atmosférico en medio básico a través del ataque nucleofílico de los aniones hidroxilo enlazados a los iones lantánidos (originados por la desprotonación de las moléculas de agua coordinadas) al átomo de C electrofílico del  $\text{CO}_2$  (figura 4.33). Cabe destacar

que la formación de ligandos puentes carbonato por procesos similares ha sido previamente observada en otros complejos polinucleares de Dy<sup>3+</sup>.<sup>26</sup>



**Figura 4.33.-** Mecanismo propuesto para la formación de **2** a partir de la fijación de CO<sub>2</sub> atmosférico.

También puede ocurrir que los iones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> se encuentren en disolución y sustituyan a un nitrato coordinado al lantánido. A partir de ahí, la reacción seguiría el mismo camino.

Las unidades dinucleares de **38** son similares a las observadas para los compuestos Zn-Ln comentados en el apartado 4.2.2. Así, dentro de cada unidad dinuclear [Zn(μ-L)Dy(NO<sub>3</sub>)], los iones Zn<sup>2+</sup> y Dy<sup>3+</sup> se encuentran unidos por los dos grupos fenoxo del ligando L<sup>2-</sup>, los cuales se coordinan al ión

$Zn^{2+}$  de forma que los tres átomos de nitrógeno de los grupos amina, y los tres átomos de oxígeno pertenecientes a los grupos carbonato y fenoxo, ocupan las posiciones *fac* de la esfera de coordinación  $ZnN_3O_3$ , presentando una ligera distorsión de tipo trigonal. El ión  $Dy^{3+}$  exhibe una esfera de coordinación no simétrica  $DyO_9$ , formada por los dos átomos de oxígeno del ligando puente fenoxo, los dos átomos de oxígeno de los grupos metoxi, tres átomos de oxígeno pertenecientes al ligando puente carbonato y dos átomos de oxígeno de un anión nitrato. Las distancias Dy-O se encuentran en el rango 2.280 Å - 2.559 Å. Las moléculas tetranucleares  $\{(\mu_3-CO_3[Zn(\mu-L)Dy(NO_3)]_2)\}$  se encuentran separadas por moléculas de metanol, siendo la distancia más corta  $Dy \cdots Dy$  de 12.33 Å. Una de las moléculas de metanol forma enlaces de hidrógeno con un átomo de oxígeno de la parte quelante del ligando carbonato, así como con el átomo de oxígeno de la otra molécula de metanol, con distancias donador-aceptor de 2.672 y 2.601 Å, respectivamente.

Muy recientemente, Tang y colaboradores han publicado un complejo tetranuclear,  $Zn_2Dy_2$ , similar a **38**.<sup>26d</sup> Las diferencias más significativas entre ambos complejos son:

- i) En el complejo de Tang el ligando puente carbonato es plano, mientras que en **38** no lo es.
- ii) Las distancias de enlace Dy-O y los ángulos Dy-O-Dy son mayores y menores, respectivamente en el complejo de Tang.
- iii) Los cinco átomos de oxígeno coordinados al ión  $Dy^{3+}$  son casi coplanares en el complejo de Tang, mientras que en **38** dichos oxígenos se desvían significativamente del plano medio.

- iv) La esfera de coordinación de cada ión Dy<sup>3+</sup> se completa con un ligando nitrato bidentado en el complejo **38**, mientras que en el complejo publicado por Tang se satura con un ligando bidentado acetato.

Cabe destacar que los dos últimos puntos favorecen que la interacción intramolecular de canje magnético entre los iones Dy<sup>III</sup> sea más fuerte en el complejo de Tang, mientras que el punto iii) favorece que la anisotropía axial sea también mayor en este complejo.

#### 4.2.3.2.- PROPIEDADES MAGNÉTICAS.

La figura 4.34 muestra la representación gráfica del producto  $\chi_M T$  ( $\chi_M$  es la susceptibilidad molar por unidad Zn<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>) en función de T obtenido para el complejo **38** al aplicar un campo magnético *dc* de 0.1 T. La medida se ha llevado a cabo sobre una pastilla de polvo microcristalino para evitar el movimiento de los microcristales.

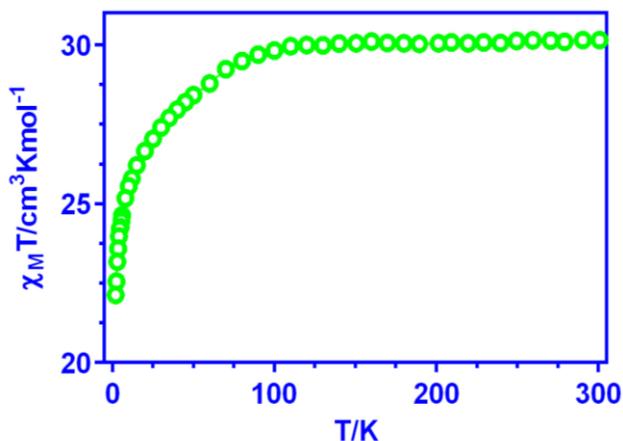
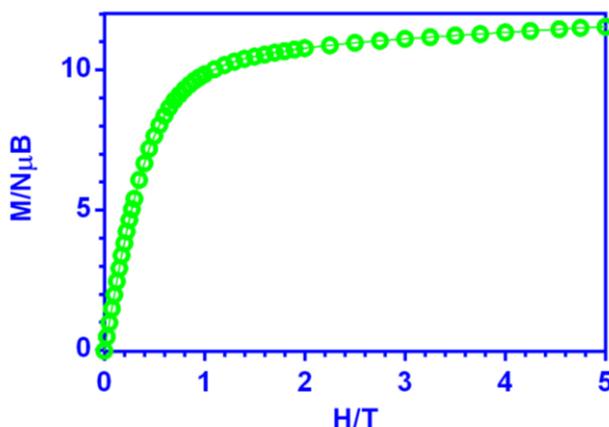


Figura 4.34.- Dependencia del producto  $\chi_M T$  en función de T.

Como se puede observar, a 300 K, el producto  $\chi_M T$  presenta un valor de  $30.15 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , el cual es ligeramente mayor, aunque está en buen

acuerdo con el valor de  $28.34 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  calculado para dos iones  $\text{Dy}^{3+}$  aislados magnéticamente según la aproximación del ión libre ( $4f^9$ ,  $J = 15/2$ ,  $S = 5/2$ ,  $L = 5$ ,  $g = 4/3$ ,  ${}^6\text{H}_{15/2}$ ). Al disminuir la temperatura, el producto  $\chi_{\text{M}}T$  disminuye de forma continua hasta alcanzar un valor de  $22.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  a 2K. Como hemos comentado anteriormente, este comportamiento se debe, principalmente, a la despoblación térmica de los subniveles Stark en el ión  $\text{Dy}^{3+}$ , y no a las interacciones intramoleculares entre los iones  $\text{Dy}^{3+}$ , ya que éstas son muy débiles, tal como se ha observado en el complejo isoestructural  $\text{Zn}_2\text{Gd}_2$  que presenta interacciones ferromagnéticas muy débiles entre los iones  $\text{Gd}^{3+}$ .<sup>27</sup> Por el contrario, en el complejo preparado por Tang,  $\chi_{\text{M}}T$  experimenta un aumento por debajo de 50 K, lo que indica que la interacción ferromagnética  $\text{Dy} \cdots \text{Dy}$  es más fuerte en este complejo que en **38**.

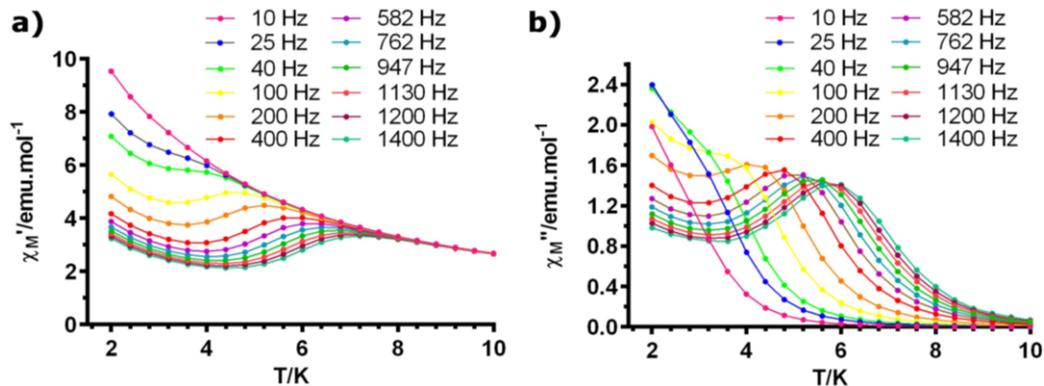
La figura 4.35 muestra la dependencia de la magnetización con el campo a 2 K. Como se puede observar, la magnetización experimenta un incremento relativamente rápido a campos bajos, seguido de un aumento lineal muy lento, hasta alcanzar un valor de  $11.54 \text{ N}\mu_{\text{B}}$  a 5 T. Este comportamiento sugiere la presencia de una anisotropía magnética muy significativa y/o la presencia de estados excitados cercanos en energía que se encuentran parcialmente poblados por efecto de la energía térmica y/o del campo magnético. Estos estados excitados cercanos están de acuerdo con la existencia de interacciones magnéticas 4f-4f muy débiles. El valor de la magnetización a 5 T es muy inferior a la magnetización de saturación correspondiente a dos iones  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $M_{\text{sat}} = 2 \cdot g_J J = 20 \text{ N}\mu_{\text{B}}$ , debido, probablemente, a los efectos del campo cristalino que eliminan la degeneración de los 16 dobletes del estado fundamental  ${}^6\text{H}_{15/2}$ , provocando una anisotropía magnética significativa.



**Figura 4.36.-** Magnetización en función del campo a 2 K.

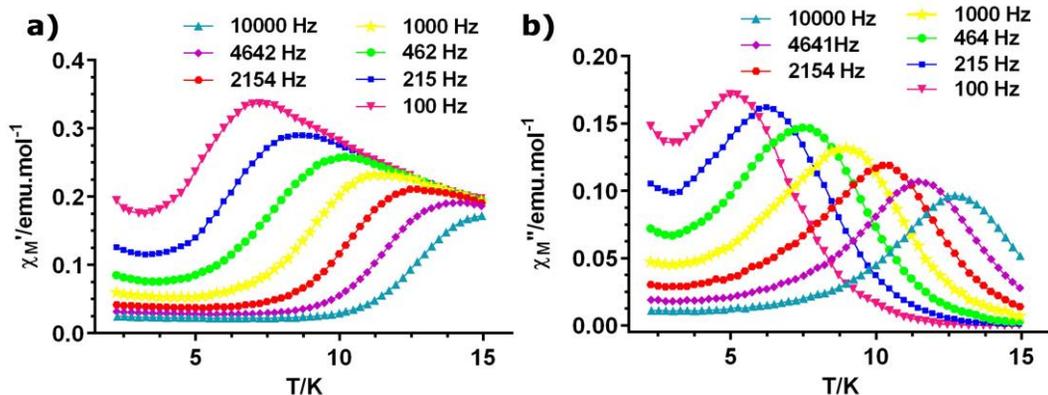
Con objeto de comprobar si **38** presenta comportamiento de molécula imán, se han llevado a cabo medidas de susceptibilidad magnética, en función tanto de la temperatura como de la frecuencia, en campo alterno. Desafortunadamente, a pesar de la gran anisotropía esperada para el ión  $\text{Dy}^{3+}$ , el complejo **38** no muestra señal fuera de fase en ausencia de campo externo. Como hemos comentado anteriormente, este comportamiento puede ser debido a una relajación rápida de la magnetización a través de un túnel cuántico entre niveles degenerados. Si bien el complejo de Tang muestra señal fuera de fase a campo cero, con un máximo por debajo de 8 K y una barrera de activación  $U_{\text{eff}} = 34$  K, puede ser debido a la mayor interacción intramolecular  $\text{Dy}\cdots\text{Dy}$ , así como a la mayor anisotropía. De hecho, se ha demostrado que el acoplamiento magnético reduce el túnel cuántico de la magnetización a campo cero.<sup>15d,e</sup>

Sin embargo, cuando aplicamos un pequeño campo externo *dc* de 1000 Oe se suprime el efecto túnel y el complejo muestra relajación lenta de la magnetización por debajo de 10 K, con un máximo fuera de fase en el rango 3.5 K (100 Hz)-6 K (1400 Hz).



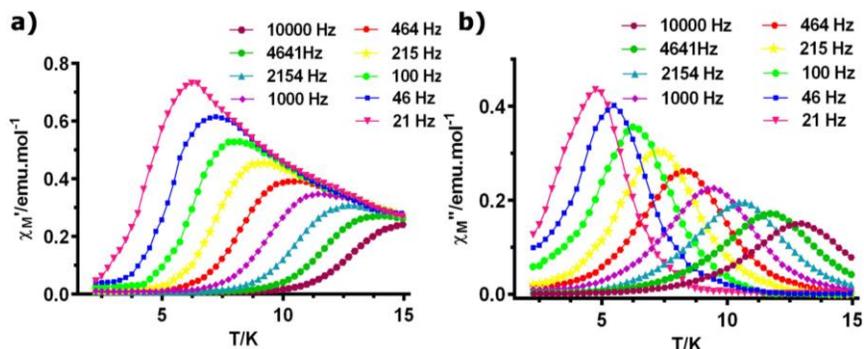
**Figura 4.36.-** Dependencia térmica de la susceptibilidad *ac* en fase (a) y fuera de fase (b) de **38**, en presencia de un campo externo  $H_{dc} = 1000$  G.

Como se puede observar, el túnel cuántico no se ha suprimido completamente, ya que el valor de la susceptibilidad, tanto en fase como fuera de fase, no tiende a cero a bajas temperaturas. Dado que este efecto túnel puede estar provocado por las interacciones intermoleculares, se ha estudiado la influencia de las mismas en la relajación mediante la dilución del complejo, utilizando para ello el ión diamagnético itrio (III) que forma un complejo isoestructural a **38** (los datos cristalográficos se muestran en el anexo I), con una relación molar Dy/Y 1:10. El porcentaje de Dy presente en la muestra diluida, calculado a partir de los datos de susceptibilidad *dc* a baja temperatura, corresponde al 12.6%. La figura 4.37 muestra la medida de la susceptibilidad *ac*, en ausencia de campo externo, para este complejo diluido, **38'**.



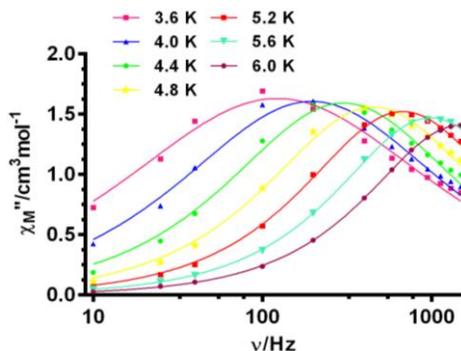
**Figura 4.37.-** Dependencia térmica de la susceptibilidad  $\chi_M'$  en fase (a) y fuera de fase (b) de **38'**, a  $H_{dc} = 0$  G.

Como se puede observar, el complejo **38'** muestra relajación lenta de la magnetización, incluso a campo cero, con máximos fuera de fase en el rango 5 K (100 Hz)- 13 K (10000 Hz). Este resultado corrobora que la dilución diamagnética reduce significativamente el efecto túnel, permitiendo la observación del proceso térmicamente activado. No obstante, en ausencia de campo externo no se elimina completamente, como pone de manifiesto la divergencia que se observa a bajas temperaturas y frecuencias en la figura 4.22. Por ello, se han llevado a cabo las medidas en presencia de un campo  $dc$  de 1000 G, el cual induce el proceso de relajación más lento y el efecto túnel se elimina casi por completo (figura 4.38).

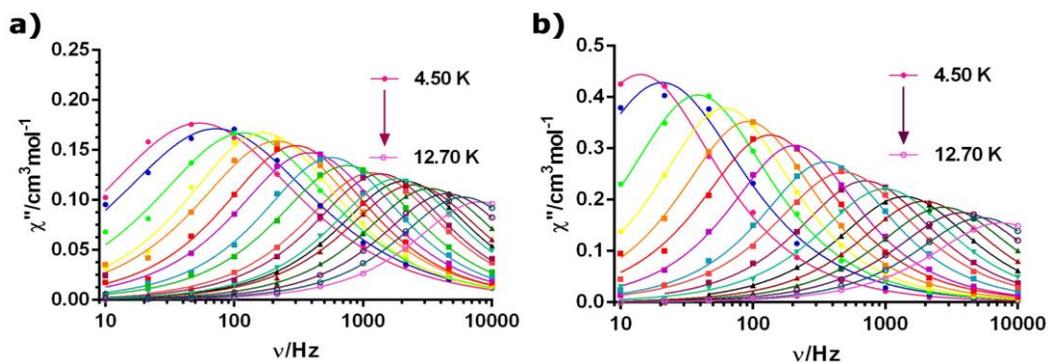


**Figura 4.38.-** Dependencia térmica de la susceptibilidad  $ac$  en fase (a) y fuera de fase (b) de **38'** en presencia de un campo externo  $H_{dc} = 1000$  G.

A continuación se representa la variación de la susceptibilidad fuera de fase en función de la frecuencia en el rango de temperaturas en el que los complejos muestran el proceso de relajación térmicamente activado. Así, la figura 4.39 muestra dicha variación para **38**, entre 3.6 y 6 K, y la figura 4.40 para **38'**, entre 4.5 y 12.7 K.



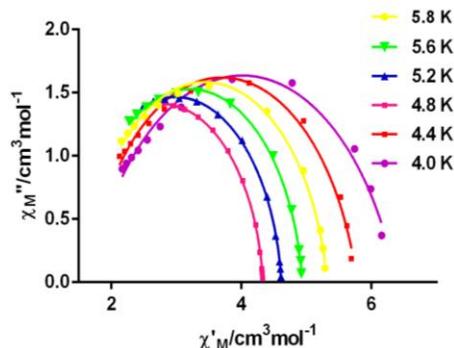
**Figura 4.39.-** Variación de la susceptibilidad  $ac$  fuera de fase en función de la frecuencia para **28** a las temperaturas indicadas. Las líneas sólidas representan el ajuste de los data experimentales al modelo de Debye.



**Figura 4.40.-** Variación de la susceptibilidad ac fuera de fase en función de la frecuencia para **38'** a 0 G (a) y 1000 G (b). Las líneas sólidas representan el ajuste de los datos experimentales al modelo de Debye

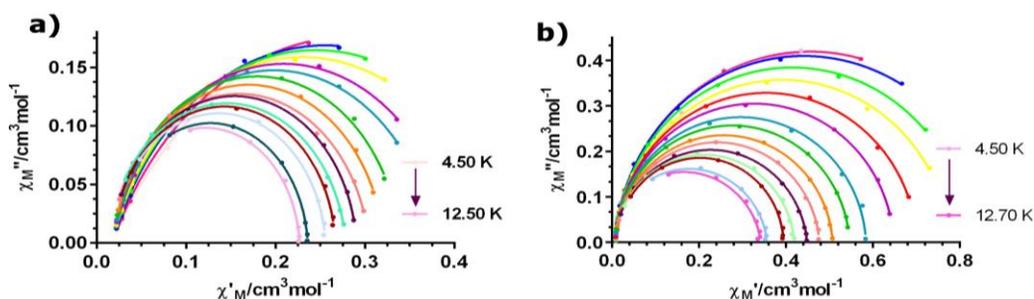
Estas gráficas muestran cómo al diluir el máximo se desplaza para la misma temperatura frecuencias más bajas, poniendo de manifiesto la ralentización del proceso de relajación con la dilución.

Asimismo, se han representado las gráficas Cole-Cole para ambos complejos (figuras 4.41 y 4.42) y se han ajustado al modelo de Debye (Ec. 4.4, ver apartado 4.2.1), obteniendo los correspondientes valores de  $\alpha$ . En el caso de **38**, dichos valores se encuentran comprendidos entre 0.266 (4 K) y 0.061 (6 K), lo que sugiere la existencia de más de un proceso de relajación a bajas temperaturas. Un comportamiento similar se observa para **38'** a bajas temperaturas, tanto en ausencia como en presencia de campo externo. Sin embargo, a temperaturas superiores, en el rango entre 8.7 K-12.7 K, los valores de  $\alpha$  son inferiores a 0.04, lo que confirma la existencia de un único proceso térmicamente activado.



**Figura 4.41.-** Gráfica Cole-Cole para **38**.

Las líneas sólidas muestran el ajuste.



**Figura 4.42.-** Gráficas Cole-Cole para **38'** a 0 G (a) y 1000 G (b). Las líneas sólidas corresponden al ajuste.

Las tablas 4.6 y 4.7 muestran los tiempos de relajación a cada temperatura, obtenidos al ajustar los datos de  $\chi_M''$  en función de la frecuencia (figuras 4.39 y 4.40) a la ecuación Cole-Cole (Ec. 4.5, ver apartado 4.2.1).

**Tabla 4.6.-** Tiempos de relajación para **38**.

<b>38</b>	
<b>T / K</b>	<b><math>\tau</math> / s</b>
<b>4.0 K</b>	0.0008137
<b>4.4 K</b>	0.0005288
<b>4.8 K</b>	0.0003512
<b>5.2 K</b>	0.0002357
<b>5.6 K</b>	0.0001606
<b>6.0 K</b>	0.0001098

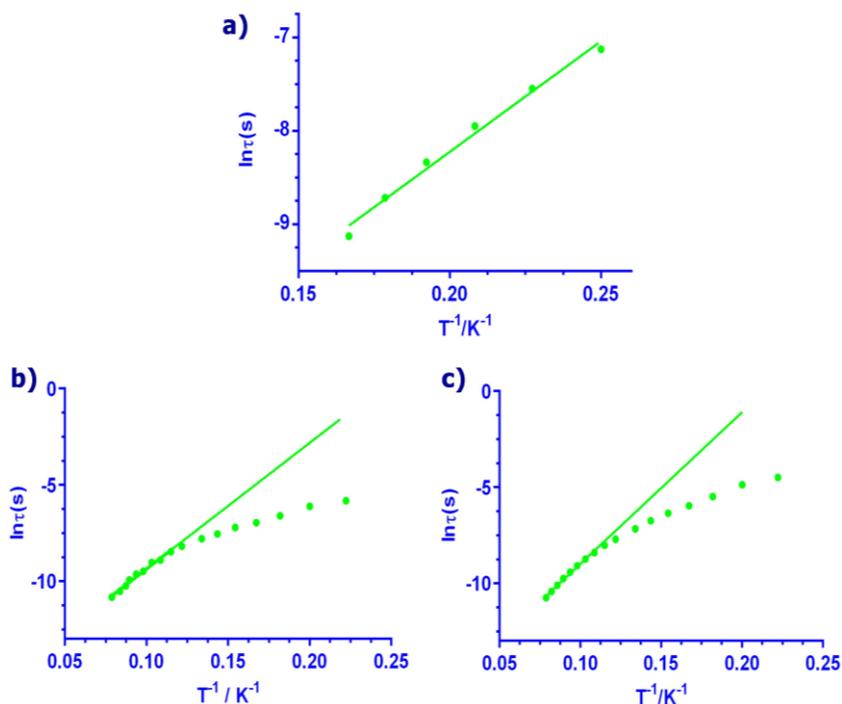
**Tabla 4.7.-** Tiempos de relajación para **38'**.

<b>38'</b>		
	<b>0 G</b>	<b>1000 G</b>
	<b><math>\tau</math> / s</b>	<b><math>\tau</math> / s</b>
<b>4.5 K</b>	0.00295800	0.00834000
<b>5.0 K</b>	0.00220700	0.00769500
<b>5.5 K</b>	0.00135300	0.00412300
<b>6.5 K</b>	0.00074220	0.00173300
<b>7.5 K</b>	0.00041460	0.00077130
<b>8.7 K</b>	0.00021100	0.00032710
<b>9.2 K</b>	0.00013640	0.00022550
<b>10.2 K</b>	0.00007593	0.00011380
<b>11.2 K</b>	0.00004809	0.00005782
<b>11.5 K</b>	0.00003558	0.00003558
<b>12.7 K</b>	0.00001979	0.00002151

Estos tiempos de relajación también han sido determinados a partir de los máximos de la susceptibilidad fuera de fase en función de la temperatura,  $\omega=1/\tau$  (siendo  $\omega=2\pi f$ ), obteniendo, como cabía esperar, valores muy similares.

La figura 4.43 muestra la dependencia de los tiempos de relajación con la inversa de la temperatura para ambos complejos, así como el ajuste obtenido mediante la ecuación de Arrhenius.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{K_B T}\right) \quad (\text{Ec. 4.6})$$



**Figura 4.43.-** Gráficas de Arrhenius para **38** (a) y **38'** a 0 G (b) y 1000 G (c). Las líneas sólidas representan el ajuste lineal.

**Tabla 4.8.** Valores de  $\tau_0$  y  $U$  para **38** y **38'**.

	<b>38</b>	<b>38' (0 G)</b>	<b>38' (1000 G)</b>
$\tau_0 / \text{s}$	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$9.8 \cdot 10^{-8}$	$4.7 \cdot 10^{-8}$
$U_{\text{eff}} / \text{K}$	24	68	78

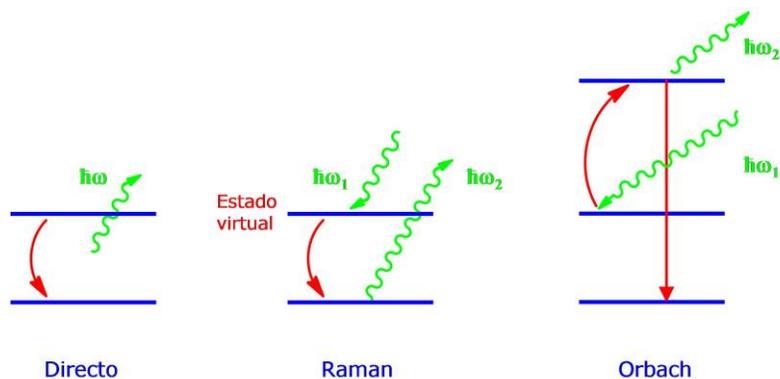
Si comparamos los valores de la barrera de energía entre **38** y **38'** observamos que ésta aumenta drásticamente al diluir, por tanto, podemos ratificar que la supresión de las interacciones intermoleculares favorece una relajación más lenta de la magnetización, y comportamiento de molécula imán a campo cero. Cabe destacar que estas barreras se encuentran en la parte alta de las observadas para compuestos de Dy<sup>3+</sup>, mono y polinucleares, con comportamiento SMM.<sup>28</sup>

El ajuste lineal llevado a cabo sobre **38**, en el rango 4 K-6 K, corrobora que el proceso está térmicamente activado. En cuanto a **38'**, los tiempos de relajación que siguen la ley de Arrhenius son los comprendidos entre 8.7 K y 12.7 K. La desviación de la linealidad del  $\ln\tau$  a temperaturas inferiores a éstas indica la existencia de otros procesos de relajación. Si bien a campo cero esta relajación puede tener lugar a través del túnel cuántico, a 1000 G dicho túnel se ha suprimido casi por completo, por lo que la relajación debe tener lugar por otros procesos.

Los mecanismos de acoplamiento espín-fonón que facilitan la relajación espín-red (entorno) son (figura 4.44):

1. Proceso directo: El espín relaja absorbiendo o emitiendo un fonón con la misma energía que la diferencia de energía entre los dos estados de espín,  $\omega_1$ .

2. Proceso Raman: El espín absorbe un fonón con una determinada frecuencia,  $\omega_1$ , pasando a un estado virtual desde el cual relaja rápidamente emitiendo un nuevo fonón de frecuencia  $\omega_2$ . Así, la energía transferida a la red es la diferencia entre la absorbida y la emitida por los dos fonones.
  
3. Proceso Orbach: Es un proceso en dos etapas, en el cual el espín absorbe un fonón con una determinada frecuencia,  $\omega_1$ , pasando al primer estado excitado, desde el cual relaja emitiendo un nuevo fonón de frecuencia  $\omega_2$ . Por tanto, la energía transferida a la red es la diferencia entre la absorbida y la emitida por los dos fonones.



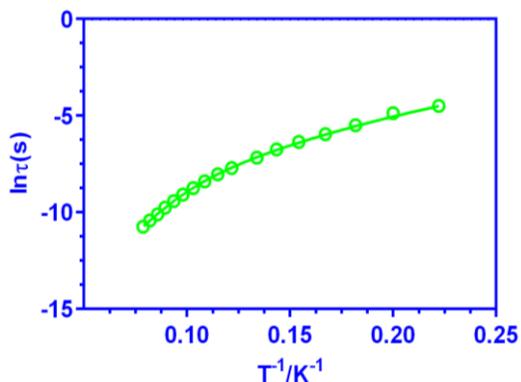
**Figura 4.44.**- Representación esquemática de los tres procesos de relajación.

El proceso Raman no tiene ninguna restricción en lo que respecta a la energía del fotón incidente, de forma que todo el espectro de fonones puede dar lugar a este proceso y , por tanto, se puede producir en todo el intervalo de temperaturas, desde temperatura ambiente a muy baja temperatura. Sin embargo, el proceso directo y el de Orbach utilizan energías que se encuentran localizadas en bandas muy estrechas. Como el proceso directo se

da con fonones de baja energía se produce a bajas temperaturas, mientras que el proceso Orbach requiere fonones que sean capaces de excitar los espines a su primer estado excitado, de modo que este proceso prevalece a las temperaturas que corresponden a la diferencia de energía producida por el campo de los ligandos. Con el campo aplicado de 1000 Oe, la diferencia de energía entre los dos estados del doblete de Kramers fundamental es muy pequeña, por lo que el proceso directo debe ocurrir fundamentalmente a temperaturas más bajas de 2K. Por tanto, la relajación el compuesto diluido 38' debe producirse fundamentalmente a través de procesos Raman y Orbach. Este último corresponde al proceso térmicamente activado, responsable de la relajación lenta de la magnetización, mientras que el primero, junto con el proceso directo que se pueda producir por encima de 2K, debe ser el responsable de la desviación de los datos de la linealidad a baja temperatura. Por ello, se han ajustado los datos experimentales a la ecuación 4.7, que considera que la relajación tiene lugar por procesos Raman y Orbach.<sup>29</sup>

$$\tau^{-1} = BT^n + \tau_0^{-1} \exp\left(\frac{-U_{\text{eff}}}{KT}\right) \quad (\text{Ec. 4.7})$$

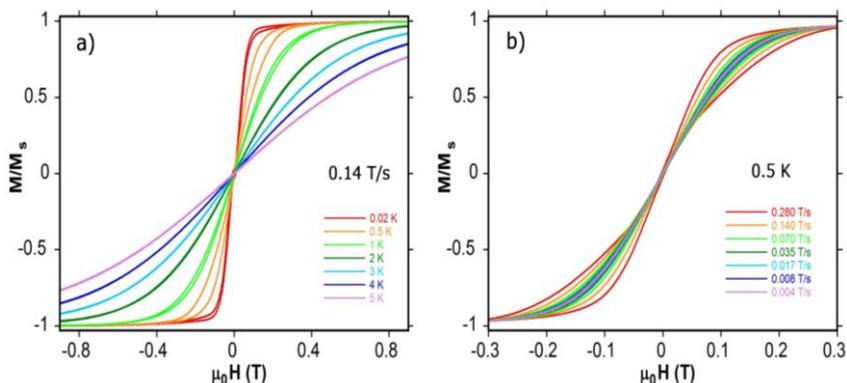
El primer término de esta ecuación corresponde a un proceso Raman (que incluiría el proceso directo que depende de T) y el segundo a un proceso Orbach. En general, para iones Kramers,  $n = 9$ . Sin embargo, dependiendo de la estructura de los niveles, valores de  $n$  entre 1 y 6 se consideran aceptables.<sup>30</sup> Los valores del término pre-exponencial y de la barrera de energía obtenidos mediante el ajuste,  $\tau_0 = 2.5 \times 10^{-8}$  s y  $U_{\text{eff}} = 121$  K (siendo  $n = 5.2$ ,  $B = 0.04$ ), indican que el proceso de relajación Raman afecta significativamente al proceso Orbach, reduciendo el valor de la barrera de energía. La figura XXX muestra el ajuste de los datos experimentales a dicha ecuación.



**Figura 4.45.**- Ajuste de los datos experimentales a los procesos de relajación de Orbach y Raman.

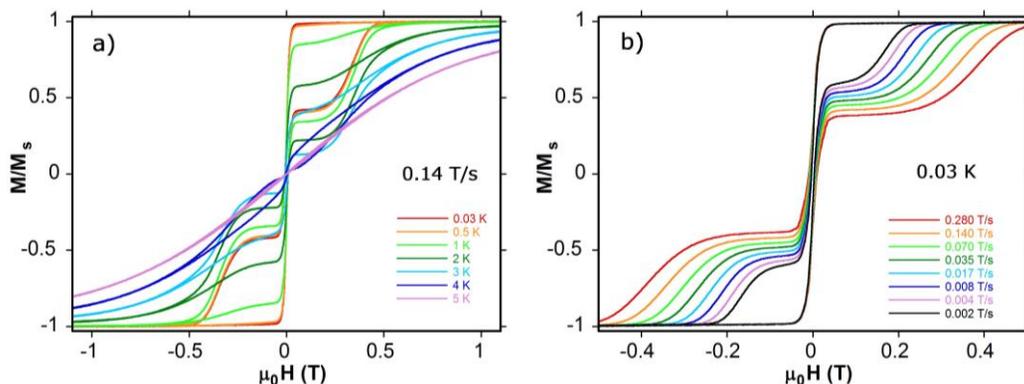
Con objeto de confirmar el comportamiento de SMM de los complejos **38** y **38'**, se han llevado a cabo medidas adicionales de dinámica magnetización y ciclo de histéresis, utilizando para ello un Micro-SQUID. Dichas medidas se realizan sobre un cristal alineado con el eje de fácil de magnetización. La figura 4.46 muestra los ciclos de histéresis obtenidos a distintas temperaturas y velocidades de barrido del campo magnético para el complejo **38**. A campo cero tiene lugar un gran salto, el cual está en consonancia con el túnel cuántico observado previamente en la gráfica  $\chi_M''$  vs  $T$ , y que generalmente exhiben los complejos con iones 4f. Al incrementar el campo, por debajo de 1 K, se observan ciclos de histéresis con una pequeña anchura, siendo sus coercitividads dependientes tanto de la temperatura como de la velocidad de barrido. Este comportamiento es típico de los SMM, en los que se observa un aumento del campo coercitivo al disminuir la temperatura e incrementar la velocidad de barrido. Sin embargo, por debajo de 0.5 K, el campo coercitivo aumenta al aumentar la temperatura. Este comportamiento ha sido observado previamente en otros SMMs de Dy y se

atribuye a una reducción del túnel debido a fluctuaciones térmicas alrededor del desdoblamiento del túnel.<sup>31</sup>



**Figura 4.46.-** Magnetización normalizada ( $M/M_s$ ) en función del campo  $dc$  aplicado para **38**. (a) Con una velocidad de barrido de 0.14 T/s y diferentes temperaturas. (b) A 0.5 K y diferentes velocidades de barrido.

El complejo diluido **38'** (figura 4.47), muestra ciclos de histéresis en dos etapas por debajo de 4 K, cuya coercitividad aumenta al disminuir la temperatura e incrementar la velocidad de barrido. El hecho de que exista un significativo campo coercitivo demuestra, por un lado, que la dilución disminuye significativamente el túnel cuántico, y por otro, que la histéresis se confina en el ión  $\text{Dy}^{3+}$  y no se debe a interacciones de canje o a un ordenamiento magnético tridimensional. De hecho, para la muestra diluida Dy:Y 1:10, la probabilidad de encontrar especies dinucleares DyY (en las que la histéresis se debe al ión  $\text{Dy}^{3+}$ ) es 0.18, mientras que la de las especies DyDy es 0.01.



**Figura 4.47.-** Magnetización normalizada ( $M/M_s$ ) en función del campo  $dc$  aplicado para **38'**. (a) Con una velocidad de barrido de 0.14 T/s y diferentes temperaturas. (b) A 0.03 K y diferentes velocidades de barrido.

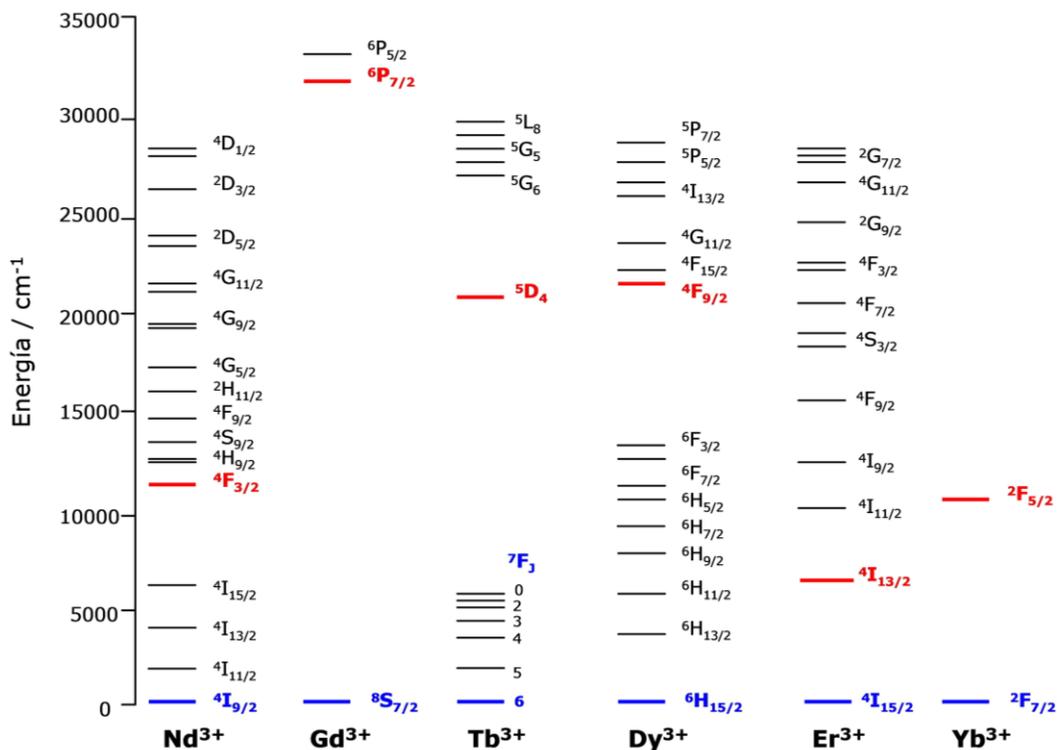
### 4.3.- PROPIEDADES LUMINISCENTES DE LOS COMPLEJOS CON IONES LANTÁNIDOS.

Como indicamos en la introducción de este capítulo, los lantánidos presentan emisiones muy intensas, con bandas muy estrechas y con tiempos de vida largos, que aparecen desde el UV cercano al IR cercano. Las transiciones electrónicas en estos iones, de tipo f-f, están prohibidas por la regla de Laporte y, como consecuencia de ello, las bandas de absorción presentan generalmente muy poca intensidad, de modo que, para que se produzca la emisión del ión lantánido por excitación directa, es necesaria la utilización de fuentes muy potentes. Como esta limitación podría impedir la aplicación de los materiales basados en iones lantánidos, se utiliza el "efecto antena", que es un proceso en tres etapas que consiste en la absorción eficiente de la luz por un cromóforo del ligando coordinado al ión lantánido, la transferencia de una parte de esta luz al ión lantánido, y la emisión de los estados excitados de este último.

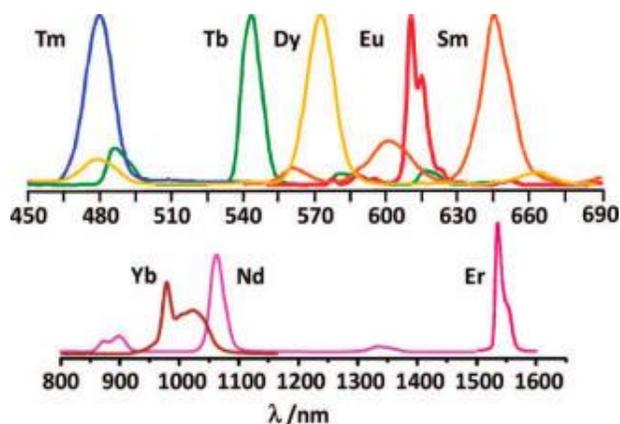
Si bien la mayoría de los iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$  son luminiscentes, no todos emiten con la misma intensidad, ya que ésta propiedad depende de la facilidad con la que puedan ser poblados los estados excitados, así como de la minimización de los procesos de desactivación por vía no radiativa. El rendimiento cuántico de un complejo  $\text{Ln}^{\text{III}}$  viene dado por la ecuación 4.8.

$$Q_{\text{Ln}}^L = \eta_{\text{sens}} Q_{\text{Ln}}^{L_n} \quad \text{Ec. 4.8}$$

donde  $Q_{\text{Ln}}^L$  y  $Q_{\text{Ln}}^{L_n}$  representan los rendimientos cuánticos resultantes de la excitación indirecta y directa, respectivamente, y  $\eta_{\text{sens}}$  la eficacia con la que la energía es transferida del ligando al metal.  $Q_{\text{Ln}}^{L_n}$  depende, esencialmente, de la separación entre el nivel de energía excitado más bajo y el subnivel más alto del multiplete del estado fundamental. Cuanto más pequeña sea esta separación, más fácil será la desactivación por procesos no radiativos. La figura 4.48 muestra los niveles de energía más significativos de los iones lantánidos utilizados en este capítulo, mientras que en la figura 4.49 aparecen, a título de ejemplo, los espectros de emisión de los complejos tris( $\beta$ -dicetonatos) de lantánidos. Como el efecto del campo de los ligandos sobre los niveles de acoplamiento espín-orbita en los iones lantánidos es relativamente pequeño, las bandas de emisión de cada ión lantánido aparecen, prácticamente, a la misma energía en todos sus complejos.



**Figura 4.48.-** Niveles de energía de Ln(III). Los principales niveles luminiscentes se representan en rojo, los niveles fundamentales en azul.



**Figura 4.49.-** Espectros de emisión de los complejos tris( $\beta$ -dicetonatos) de lantánidos.

Los complejos de los iones lantánidos que emiten en la región del visible, particularmente  $\text{Eu}^{\text{III}}$  y  $\text{Tb}^{\text{III}}$ , que poseen tiempos de vida muy grandes (entre 1 y 10 ms), son los más ampliamente utilizados, entre otras aplicaciones, en análisis biomédico e imagen de células y tejidos.<sup>32</sup> No obstante, en la última década, se ha generado un creciente interés por el estudio de las propiedades luminiscentes de complejos metálicos de iones lantánidos cuya radiación luminiscente aparece en la región espectroscópica del infrarrojo cercano [ $\text{Pr}(\text{III})$ ,  $\text{Nd}(\text{III})$ ,  $\text{Er}(\text{III})$  e  $\text{Yb}(\text{III})$ ], pues presentan aplicaciones en dispositivos ópticos y electrónicos, especialmente para comunicaciones ópticas, aplicaciones biológicas y como sensores.<sup>33</sup>

La radiación luminiscente en la región del IR cercano (850 – 1600 nm) es importante por dos razones muy diferentes:

1.- Desde un punto de vista biomédico, porque el tejido humano es transparente a la radiación entre 800-1000 nm, por lo que iones tales como  $\text{Yb}(\text{III})$  o  $\text{Nd}(\text{III})$ , que emiten a 980 y 880 nm respectivamente, son candidatos ideales para formar parte de biomarcadores luminiscentes *in vivo*, pues su emisión puede detectarse a través de una capa de piel considerablemente gruesa.<sup>33e,34</sup>

2.- Las redes ópticas de telecomunicaciones basadas en fibra de vidrio hacen uso de la radiación en el infrarrojo cercano (1000 -1600 nm) para el envío de información, ya que la sílice no absorbe en dicho intervalo. Así, iones como  $\text{Pr}(\text{III})$  ( $\lambda_{\text{em}} = 1300\text{nm}$ ,  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ) y  $\text{Er}(\text{III})$  ( $\lambda_{\text{em}} = 1500\text{nm}$ ,  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{H}_{15/2}$ ) se utilizan como amplificadores en estas redes ópticas, ya que su emisión coincide con la "ventana de transparencia" de la sílice.<sup>35</sup>

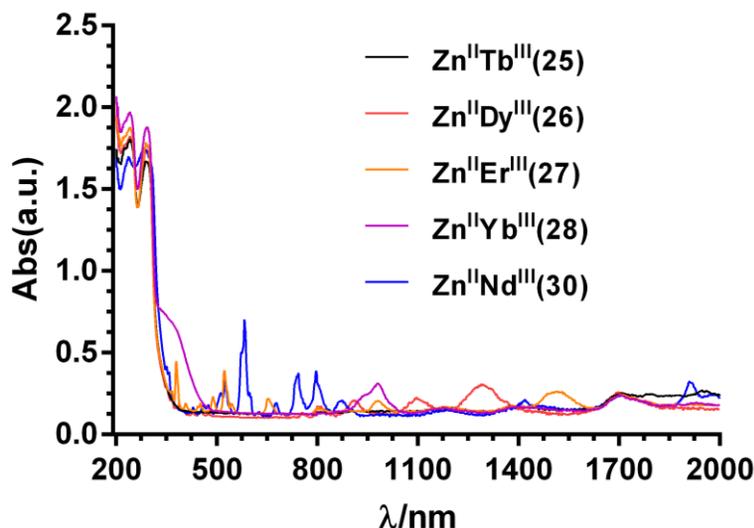
En vista de las interesantes propiedades luminiscentes que presentan los complejos de los iones lantánidos, se necesita más investigación fundamental en esta área. Es por ello, por lo que hemos decidido estudiar las propiedades fotofísicas de todos los complejos recogidos en este capítulo. El estudio de dichas propiedades se ha realizado, fundamentalmente, en estado sólido, pues muchas de las investigaciones que actualmente se realizan sobre complejos de los iones lantánidos se enfocan hacia su uso como materiales emisores en estado sólido para dispositivos ópticos y electrónicos.

Los objetivos concretos de este estudio son:

- 1.- Conocer si este ligando, al igual que otros similares, pero de tipo base de Schiff, es capaz de actuar como grupo antena, activando la emisión de los iones lantánidos en las regiones del visible y del IR cercano.
- 2.- Conocer cómo se afecta la previsible emisión de los complejos al introducir un buen grupo luminóforo como el 9-antracencarboxilato.
- 3.- Conocer si algunos de los complejos que se comportan como molécula imán tienen también propiedades luminiscentes, preferentemente en el IR cercano, y que, por tanto, puedan considerarse como un nuevo tipo de materiales bifuncionales magnético luminiscentes.

#### **4.3.1.- PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE LOS COMPLEJOS QUE CONTIENEN SOLO EL LIGANDO (H<sub>2</sub>L) COMO GRUPO ANTENA (24-28).**

Los espectros de absorción de los compuesto **24**, **38** y **29** son virtualmente idénticos a los de los compuestos **26** y **27**, respectivamente, por lo que no se han recogido en la figura 4.50.



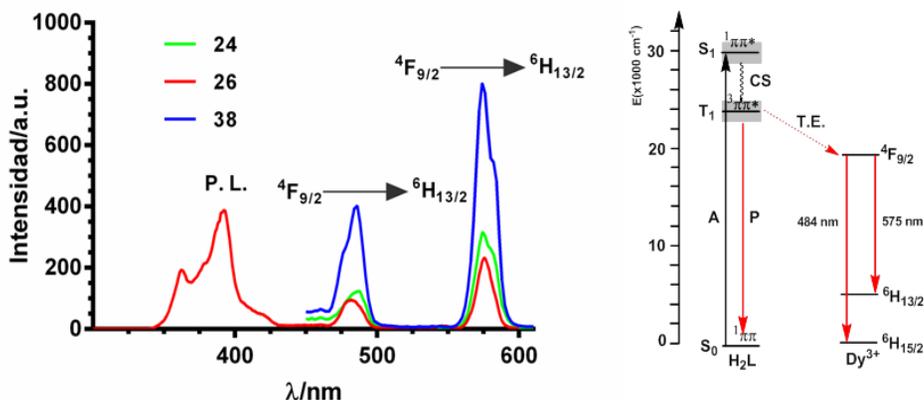
**Figura 4.50.-** Espectros de absorción de **25-28** y **30**.

Estos complejos presentan dos bandas en la zona del UV de similar intensidad a  $\sim 240$  nm y  $\sim 290$  nm, que corresponden a transiciones  $\pi-\pi^*$  del ligando. El complejo **28** presenta además un hombro a  $\sim 350$  nm. Las bandas en la zona UV disminuyen bruscamente a partir de  $\sim 300$  nm hasta llegar a anularse a  $\sim 390$  nm, a excepción del compuesto **28**, en el que la banda desaparece a  $\sim 500$  nm. Además, en la zona del visible y del IR cercano aparecen bandas muy estrechas que corresponden a transiciones f-f en los iones lantánidos.

a) Fotoluminiscencia en el visible

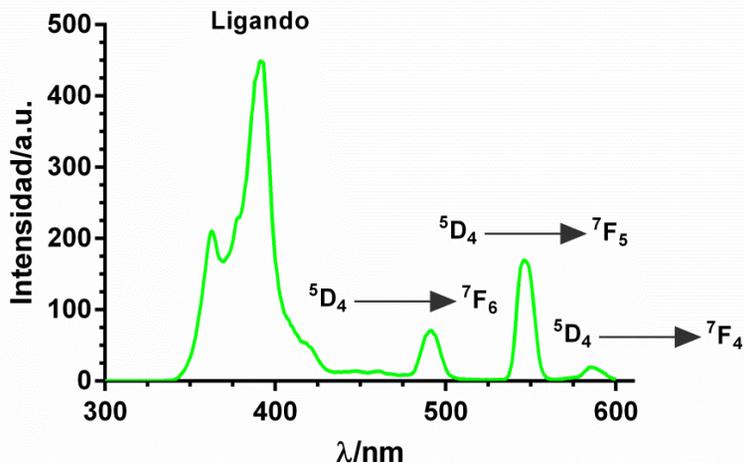
Los complejos **24-26** y **38**, que no contienen grupos 9-antracencarboxilato puente, cuando se irradian en estado sólido a 290 nm (longitud de onda a la que aparece en sus espectros de absorción una banda muy intensa debida a transiciones  $\pi-\pi^*$  del ligando), emiten a las energías características de los iones lantánidos Tb<sup>III</sup> y Dy<sup>III</sup> en la zona del visible. Además de estas bandas estrechas, aparece una banda bastante ancha en la

zona comprendida entre 330-450 nm, que se debe a la emisión del ligando, lo que indica que la transferencia de energía del estado triplete excitado del ligando a los estados excitados de los iones lantánidos, aunque eficaz, no es completa. Los espectros de los complejos **24**, **26** y **38** (figura 4.51) presentan dos bandas a 484 y 575 nm, correspondientes a las transiciones  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_J$  ( $J = 15/2, 13/2$ ) del ión  $Dy^{III}$ . La banda de emisión en el amarillo  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  es mucho más intensa que la azul  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ , lo que sugiere que el ligando es muy apropiado para la sensibilización de la luminiscencia amarilla del  $Dy^{III}$ .



**Figura 4.51.-** Espectro de emisión en estado sólido de los complejos de  $Dy^{III}$  **24**, **26** y **38** (izquierda). Representación esquemática de los procesos foto físicos en los complejos de  $Dy^{III}$ . A= absorción. P = fosforescencia P. L. = fosforescencia del ligando C. S = cruzamiento entre sistemas.

El espectro de emisión del complejo **25** presenta en la región 300-600 nm, la banda ancha correspondiente a la emisión del ligando y tres bandas estrechas a 490, 540 y 580 nm, correspondientes a transiciones  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 6, 5, 4$ ) del ión  $Tb^{III}$ .



**Figura 4.52.-** Espectro de emisión en estado sólido de los complejos de Tb<sup>III</sup> **24**.

b) Fotoluminiscencia en el IR cercano

Se ha demostrado recientemente que los ligandos orgánicos conjugados de tipo Bases de Schiff similares al ligando H<sub>2</sub>L pueden actuar como sensibilizadores o antenas muy eficaces para mejorar las propiedades luminiscentes de los iones lantánidos en la zona del IR cercano.<sup>36</sup>

Habida cuenta de la similitud existente entre estos ligandos de tipo Schiff y nuestro ligando L<sup>2-</sup>, se han llevado a cabo estudios de luminiscencia en fase microcristalina para comprobar si el ligando L<sup>2-</sup> puede actuar igualmente como grupo antena e inducir la emisión luminiscente propia de los iones Nd(III), Er(III) e Yb(III) en la región del infrarrojo cercano.

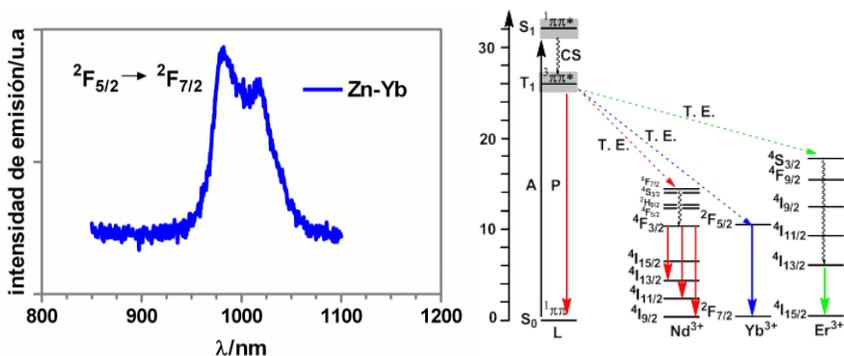
Para determinar los tiempos de vida media de los complejos **27**, **28**, **29** y **30**, que emiten en el IR cercano, se ha excitado a una longitud de onda de 355 nm (limitaciones del fluorímetro impiden excitar a 290 nm donde el ligando presenta una banda de absorción muy intensa de tipo  $\pi-\pi^*$ ). Aunque a esta longitud de onda estos compuestos presentan muy poca absorción (ver

Figura 4.50), es suficiente para observar la emisión propia del Yb<sup>III</sup> a 980 nm en el compuesto **28**, correspondiente a la transición  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ , y para determinar su tiempo de vida (tabla 4.9). Para los compuestos **27** y **29-30**, derivados de Er(III) y Nd(III), respectivamente, las bandas de emisión propias de estos iones [Er(III): $\lambda_{em} = 1530$  nm,  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4H_{15/2}$ ; Nd(III): $\lambda_{em} = 1060$ nm, 1340 nm,  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ,  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ), no fueron detectadas por nuestro instrumento de medida, aunque sí se pudo determinar los tiempos de vida correspondientes a dichas emisiones, los cuales aparecen reflejados en la tabla siguiente.

**Tabla 4.9.-** Tiempos de vida para los compuestos **27-30**.

Complejo	<b>27</b> (Zn-Er)	<b>28</b> (Zn-Yb)	<b>29</b> (Zn-Nd)	<b>30</b> (Zn-Nd)
$\tau$ ( $\mu$ s)	2.08	10.3	2.14	0.47

La figura 4.53 muestra la emisión propia del ión Yb(III) detectada para el complejo **28** así como un diagrama de Jablonski donde aparecen representados de manera cualitativa las energía de los niveles fundamentales y excitados para el ligando L y los iones Ln(III) y se indica el proceso de transferencia de energía L→Ln que tiene lugar.

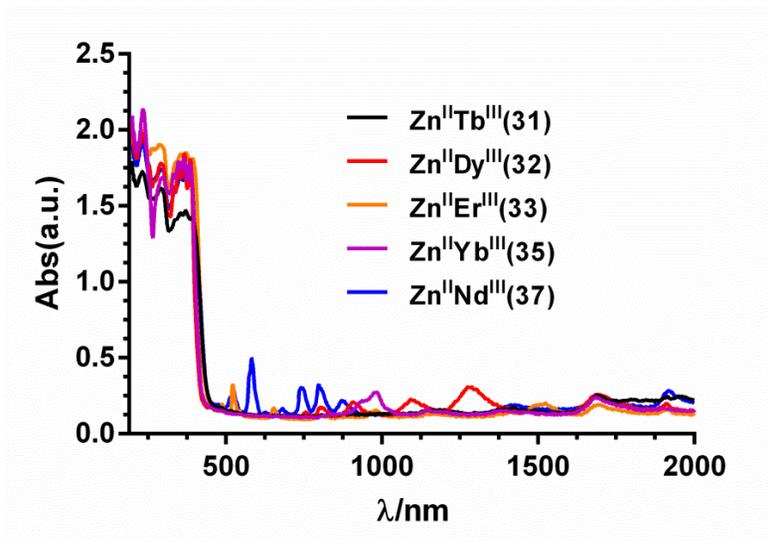


**Figura 4.53.-** Espectro de emisión de 28 (izda) y representación esquemática de los procesos fotofísicos en los complejos de 27-30 (diagrama de Jablonsky, dcha).

#### 4.3.2.- PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE LOS COMPLEJOS QUE CONTIENEN 9-ANTRACENO CARBOXILATO (31-37).

##### a) Espectros de absorción

Los espectros de absorción del compuesto **34 y 36** son virtualmente idénticos a los de los compuestos **35 y 37**, respectivamente, por lo que no se han recogido en la figura 4.54.

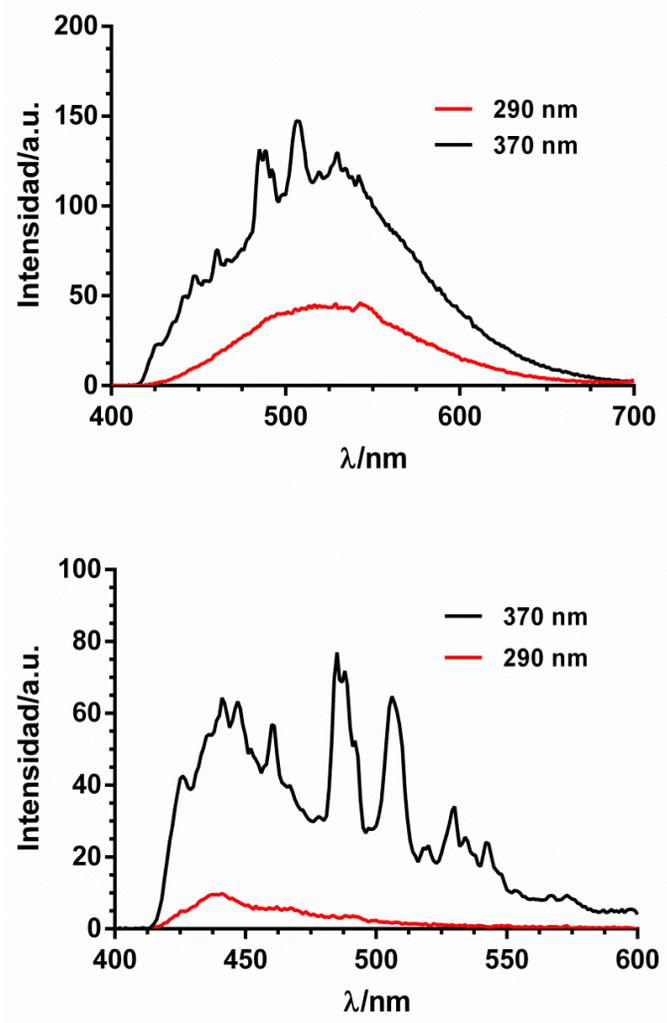


**Figura 4.53.-** Espectro de absorción de los complejos **31-33**, **35** y **37**.

Estos complejos presentan tres bandas en la zona del UV de similar intensidad, dos de ellas a  $\sim 240$  nm y  $\sim 290$  nm, que corresponden a transiciones  $\pi-\pi^*$  del ligando, y la tercera a 370 nm que corresponde a una transición  $\pi-\pi^*$  del 9-antraceno carboxilato. Las bandas en la zona UV disminuyen bruscamente a partir de  $\sim 400$  nm hasta llegar a anularse a  $\sim 430$  nm. Además, en la zona del visible y del IR cercano aparecen bandas muy estrechas que corresponden a transiciones f-f en los iones lantánidos.

a) Fotoluminiscencia en el visible

Los compuestos que contienen el luminóforo 9-antracencarboxilato **31**(Tb<sup>III</sup>) y **32** (Dy<sup>III</sup>) cuando se excitan a 290 nm (donde absorbe el ligando) o bien a 370 nm (donde absorbe el antraceno) dan lugar a emisiones en la zona del visible que solo corresponden al antraceno, tal como se puede observar en la figura 4.54.



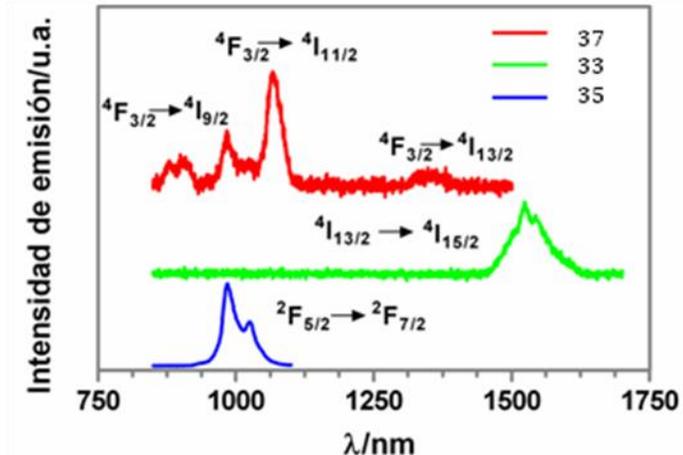
**Figura 4.54.-** Espectros de emisión del compuesto **31** (arriba) y **32** (abajo).

El hecho de que aparezcan las bandas de emisión del antraceno indica que el estado triple del antraceno se puebla cuando se excita el ligando, como consecuencia de la transferencia de energía desde el singlete excitado del ligando al triplete del 9-antraceno carboxilato, que se encuentra a más bajo

energía. La intensidad de la emisión, como cabía esperar, es mayor cuando se irradia en el propio 9-An a 370 nm que en el ligando a 290 nm. Por otra parte, el hecho de que no se observen bandas de emisión características del  $Tb^{3+}$  y del  $Dy^{3+}$  se debe a que probablemente los niveles excitados de estos iones lantánidos y el nivel triplete del antraceno se encuentran muy cercanos en energía ( $\sim <2000\text{ cm}^{-1}$ ), produciéndose un proceso de retrodonación de energía desde los primeros hasta el segundo, que suprime la emisión de los lantánidos.<sup>37</sup>

#### b) Fotoluminiscencia en el IR cercano

En el caso de los complejos **33–37**, un ligando orgánico 9-antraceno carboxilato forma parte de los mismos actuando de puente entre los iones  $Zn(II)$  y  $Ln(III)$  y, en el caso de los complejos **35 y 36**, un segundo ligando 9-antraceno carboxilato se coordina en forma bidentada directamente al ión lantánido. Este ligando puede igualmente actuar como un grupo antena efectivo para inducir la luminiscencia propia de los iones  $Nd(III)$ ,  $Er(III)$  e  $Yb(III)$  en el infrarrojo cercano. Además, con respecto a  $L^{2-}$ , tiene la ventaja de que su espectro óptico presenta intensas bandas de absorción correspondientes a transiciones  $n-n^*$  que se extienden bien entrada la región espectroscópica del visible, por lo que la excitación a 370 nm será absorbida en mayor medida. Así, al irradiar a esta longitud de onda se observa en todos los casos una relativamente intensa emisión luminiscente en la región del infrarrojo cercano propia de cada uno de los iones  $Ln(III)$  considerados. Los espectros de emisión para las muestras **33**, **35** y **37** aparecen representados en la siguiente figura 4.55, mientras los de los complejos **34** y **36** se recogen en la figura 4.56.



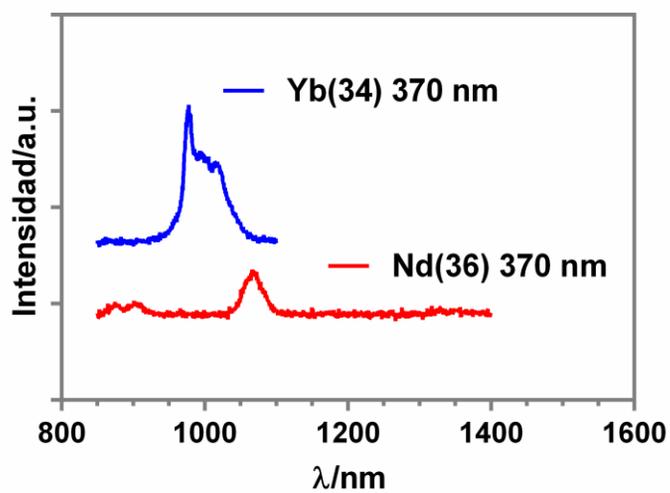
**Figura 4.55.-** Espectros de emisión excitando a 350 nm de los complejos **33**, **35**, **37**

Los tiempos de vida observados en cada caso están reagrupados en la tabla 4.10.

**Tabla 4.10.-** Tiempos de vida para los complejos 33-37 con excitación a 370 nm.

<b>Complejo</b>	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>	<b>36</b>	<b>37</b>
	(Zn-Er)	(Zn-Yb)	(Zn-Yb)	(Zn-Nd)	(Zn-Nd)
$\tau$ ( $\mu$ s)	2.77	6.86	11.82	0.797	1.12

En general, los tiempos de vida son mayores para los complejos que contienen el luminóforo 9-antraceno carboxilato, y dentro de estos para los que contienen dos grupos antraceno carboxilato.



**Figura 4.56.-** Espectros de emisión excitando a 370 nm de los complejos **34** y **36**.

#### 4.4.- CONCLUSIONES.

Los resultados expuestos en este capítulo permiten extraer las siguientes conclusiones:

- El ligando compartimental  $N,N',N''$ -trimetil- $N,N''$ -bis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil) dietielentriamina ( $H_2L$ ), que posee un sitio de coordinación interno de tipo  $N_3O_2$ , con preferencia por iones metálicos de transición, y un sitio externo de tipo  $O_4$ , con preferencia por iones lantánidos, permite la obtención de complejos mononucleares de iones  $Ln^{III}$ , en los que dichos iones ocupan el sitio externo de coordinación sin que se produzca desprotonación del ligando, de modo que al producirse la coordinación, los átomos de hidrógeno de los grupos fenólicos migran sobre los átomos de nitrógeno de los grupos amina más cercanos. La esfera de coordinación del ión lantánido, de tipo  $LnO_9$  y bastante distorsionada, se forma por la coordinación de los dos átomos de oxígeno de los grupos fenoxo, de cuatro átomos de oxígeno, dos grupos nitrato bidentados y del átomo de oxígeno de uno de los grupos metoxi del ligando.
- El complejo mononuclear  $[Dy(H_2L)(NO_3)_3] \cdot 2CH_3OH$  (**24**), a pesar de la gran anisotropía del ión  $Dy^{III}$ , tal como demuestran los cálculos teóricos *ab initio* realizados sobre el mismo, no presenta relajación lenta de la magnetización a campo magnético cero debido a la existencia de un proceso de relajación muy rápido de tipo túnel cuántico, que impide ver el proceso de relajación térmicamente activado. Sin embargo, en presencia de un campo magnético de 1000 Oe se elimina parcialmente el túnel cuántico y es posible observar dos procesos de relajación térmicamente activados por debajo de 8 K. Uno rápido, con máximos en la dependencia de la señal de susceptibilidad

ac fuera de fase con la temperatura en el rango 2.5 K (400 Hz)-3.1 K (1400 Hz), y otro, de relajación lenta, con dichos máximos en el rango 3.25 K (50 Hz)-5 K (1400 Hz). Por tanto, este complejo presenta comportamiento de molécula imán inducido por el campo magnético y es, además, uno de los pocos ejemplos de complejos imán mononucleares, en los que, a pesar de poseer un solo átomo de Dy<sup>III</sup> cristalográficamente independiente, existen dos procesos de relajación térmicamente activados. Las barreras de activación térmica para dichos procesos, determinadas a partir de los tiempos de relajación a cada temperatura, son de 8.8 K y 32 K para los procesos rápido y lento, respectivamente. Cuando se diluye magnéticamente el compuesto **24**, mediante cocrystalización de una disolución que contiene una relación molar Dy/Y 1:10, se reduce eficientemente el túnel cuántico en presencia de un campo de 1000 Oe, aumentando la barrera de activación térmica para el proceso de relajación de 32 K a 37.7 K.

- Se ha logrado preparar una amplia familia de complejos dinucleares Zn<sup>II</sup>-Ln<sup>III</sup> por reacción, en medio neutro, del ligando con una sal de Zn<sup>II</sup>, ZnX·nH<sub>2</sub>O (X = acetato, nitrato, perclorato) y, posteriormente, con el correspondiente nitrato del ión lantánido. Todos estos complejos tienen en común un fragmento central con dos grupos difenoxo puente, uniendo los iones Zn<sup>II</sup> y Ln<sup>III</sup>, que ocupan el sitio interno y externo del ligando compartimental, respectivamente. Dependiendo del anión de la sal de Zn<sup>II</sup> utilizada, los complejos pueden poseer además un tercer ligando puente entre dichos iones metálicos, generando complejos con triples puentes difenoxoacetato y difenoxonitrato. Los complejos que contienen solo dos puentes difenoxo son prácticamente planos y el ión lantánido tiene una esfera de coordinación LnO<sub>10</sub>,

formada por la coordinación adicional de seis átomos de oxígeno provenientes de tres ligandos nitrato bidentados, mientras que en los que tienen tres puentes, la coordinación del ligando acetato o nitrato pliega ligeramente la estructura por la línea que une los átomos de oxígeno de los grupos fenoxo del fragmento puente  $\text{Zn}(\text{O})_2\text{Ln}$ , generando una esfera de coordinación  $\text{LnO}_9$ , que está formada, además de por los cuatro átomos de oxígeno del sitio externo del ligando  $\text{L}^{2-}$ , por los cuatro átomos de oxígeno de dos aniones nitrato bidentados y por un átomo de oxígeno del anión acetato o nitrato puente.

- Las medidas susceptibilidad *ac* en campo alterno muestran que solo el compuesto **31**,  $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-9-An})\text{Ln}(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ , presenta una relajación de la magnetización débil por debajo de 10 K, pero sin mostrar máximo por encima de 2 K en la gráfica  $\chi''_{\text{M}}$  vs T debido a la existencia de relajación a través de túnel cuántico. Cuando las medidas de susceptibilidad *ac* se realizan en presencia de un campo magnético estático  $H_{\text{dc}} = 1000$  G, para eliminar parcial o totalmente el túnel cuántico para la relajación de la magnetización, los compuestos de  $\text{Er}^{\text{III}}$  **27**,  $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-OAc})\text{Er}(\text{NO}_3)_2]$ , **29**,  $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-NO}_3)\text{Er}(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ , y **33**,  $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-9-An})\text{Er}(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ , así como los de  $\text{Dy}^{\text{III}}$  **26**,  $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-OAc})\text{Dy}(\text{NO}_3)_2]$  y **32**,  $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-9-An})\text{Dy}(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ , muestran relajación lenta de la magnetización, aunque el **33** no presenta ningún máximo en la curva  $\chi''_{\text{M}}$  vs T por encima de 2K. El resto de los compuestos, **26**, **32**, **27** y **29**, muestran un comportamiento típico de molécula imán, con máximos en los intervalos 6.75 K (1488 Hz)-4.25 K (50 Hz), 6.5 K (900 Hz)-4.25 K (50 Hz), 3 K (1400 Hz)-2.5 K (600 Hz), 2.75 K (1400 Hz)-2.2 K (400 Hz), respectivamente. Las barreras de activación

térmica para estos compuestos son: 11.7 K, 22 K, 41.2 K y 31 K, respectivamente.

- Estos resultados demuestran que la sustitución de un ión de transición paramagnético por  $Zn^{2+}$  en sistemas 3d-4f es una estrategia apropiada para aumentar la barrera de activación térmica y, por tanto, las propiedades de molécula imán, pues el valor máximo de la barrera de activación térmica, que se ha encontrado experimentalmente para complejos  $M^{II}-Dy^{III}$  ( $M^{II} = Ni$  y  $Co$ ) isoestructurales a los complejos **26** y **32**, es de 19.2 K.
- Los complejos de  $Er^{III}$  **27** y **29** representan una importante contribución al campo de las moléculas imán basadas en compuestos de coordinación de iones lantánidos, pues, aparte de **27** y **29**, solo existen otros tres compuestos de coordinación de  $Er^{III}$  que muestran comportamiento de molécula imán descritos en bibliografía.
- Las mismas condiciones de reacción que las utilizadas en la preparación del compuesto **26**, pero en presencia de un ligero exceso de trietilamina, da lugar al compuesto tetranuclear  $\{(\mu_3-CO_3[Zn(\mu-L)Dy(NO_3)]_2)\cdot 4CH_3OH$  (**38**), en el que dos grupos carbonato, generados a partir de la fijación del  $CO_2$  atmosférico, conectan dos unidades dinucleares  $Zn^{II}-Dy^{III}$ .
- El complejo **38** muestra, cuando se somete a un campo estático de 1000 Oe, relajación lenta de la magnetización por debajo de 10 K, con un máximo en la curva  $\chi''_M$  vs T en el rango 3.5 K (100 Hz)-6 K (1400 Hz). Por tanto, presenta comportamiento de molécula imán inducido por el campo magnético con una barrera de activación térmica de 24 K.

- La dilución diamagnética de **38**, siguiendo un procedimiento análogo al del compuesto **25**, reduce las interacciones dipolo-dipolo en este compuesto en tal magnitud, que el túnel cuántico que impide observar el proceso térmicamente activado, desaparece casi por completo. Como consecuencia de ello, el complejo diluido **38'** muestra relajación lenta de la magnetización y comportamiento de molécula imán a campo cero con una barrera de activación térmica bastante alta de 68 K. Este resultado es muy importante, porque **38** es uno de los pocos ejemplos de materiales en los que la dilución magnética induce comportamiento de molécula imán y, porque pone de manifiesto el papel tan destacado que juegan las interacciones dipolares en la facilitación del túnel cuántico. Cuando, además se aplica un campo estático de 1000 Oe sobre **38'**, el túnel cuántico desaparece completamente y la barrera de activación aumenta hasta 78 K, valor que se encuentra en la parte alta del intervalo de valores observados experimentalmente para compuestos mono-y polinucleares de Dy<sup>III</sup> con comportamiento de molécula imán.
- Las medidas de magnetización dinámica de **38** y **38'**, obtenidas en un Micro-SQUID, corroboran que ambos complejos tienen comportamiento de molécula imán, ya que el campo coercitivo aumenta al disminuir la temperatura e incrementar la velocidad de barrido. La histéresis magnética es esencialmente debida a los iones Dy<sup>3+</sup> individuales, pues la probabilidad de encontrar en el compuesto diluido especies Dy:Y es del 18%, mientras la de encontrar especies Dy:Dy, que podrían débiles interacciones de canje intramoleculares, es solo del 0.01 %.
- Los datos de  $\ln\tau$  vs  $1/T$  del complejo **38'** en presencia de un campo estático de 1000 Oe se desvían de la ley lineal de Orbach, a pesar de

que el túnel cuántico se ha eliminado, lo que sugiere la presencia de múltiples procesos de relajación. No obstante, los datos de tiempos de relajación se ajustan a una combinación de procesos Orbach y Raman. Los parámetros extraídos de dicho ajuste indican que el proceso Raman afecta de forma muy significativa al proceso Orbach, reduciendo la energía de activación térmica hasta un valor efectivo.

- El estudio de las propiedades fotofísicas de todos los compuestos recogidos en este capítulo muestran que el ligando compartimental ( $H_2L$ ), una vez coordinado a los iones lantánidos, es capaz, en la mayoría de los casos, de sensibilizar la emisión de los mismos por efecto antena. Los complejos **24-26** y **38**, que no contienen grupos 9-antracencarboxilato puente, cuando se irradian en estado sólido a 280 nm (longitud de onda a la que aparece para todos ellos en el espectro de absorción una banda muy intensa del ligando debida a transiciones  $\pi-\pi^*$ ), emiten a las energías típicas de cada uno de los iones lantánidos  $Tb^{III}$  y  $Dy^{III}$  en la zona del visible. Además de estas bandas estrechas, aparece una banda bastante ancha en la zona comprendida entre 330-450 nm, que se debe a la emisión del ligando. Para determinar los tiempos de vida media de los complejos **27**, **28**, **29** y **30**, que emiten en el IR cercano, se ha excitado a una longitud de onda de 355 nm (por limitaciones del fluorímetro impiden excitar a 290 nm). Aunque a esta longitud de onda estos compuestos presentan muy poca absorción, es suficiente para observar la emisión propia del  $Yb^{III}$ , y para determinar sus tiempos de vida que resultaron ser 2.08  $\mu s$  para el  $Er^{III}$ (**27**), 10.3  $\mu s$  para el  $Yb^{III}$ (**28**) y 0.47 $\mu s$  para el  $Nd$ (**30**). Los compuestos que contienen el luminóforo 9-antraceno carboxilato **31**( $Tb^{III}$ ) y **32** ( $Dy^{III}$ ) cuando se excitan a 280 nm (donde absorbe el ligando) o bien a 370 nm (donde absorbe el antraceno) dan lugar a

emisiones en la zona del visible que solo corresponden al antraceno. El hecho de que no se observen bandas de emisión características del  $Tb^{3+}$  y del  $Dy^{3+}$  se debe a que probablemente los niveles excitados de estos iones lantánidos y el nivel triplete del antraceno se encuentran muy cercanos en energía ( $\sim <2000\text{ cm}^{-1}$ ), produciéndose un proceso de retrodonación de energía desde los primeros hasta el segundo, que suprime la emisión de los lantánidos. Cuando se excitan los complejos de  $Er^{III}$ ,  $Nd^{III}$  e  $Yb^{III}$  que contienen 9-antraceno carboxilato (**33-37**) a 370 nm, se observan las bandas características de dichos iones con los tiempos de vida que se indican a continuación: **33** ( $Er^{III}$ , 2.77  $\mu$ s), **34** ( $Yb^{III}$ , 6.86 ms), **35** ( $Yb^{III}$ , 11.82 ms), **36** ( $Nd^{III}$ , 0.797 ms) y **37** ( $Nd^{III}$ , 1.12 ms). En general, los tiempos de vida son mayores para los complejos que contienen el luminóforo 9-antraceno carboxilato, y dentro de estos para los que contienen dos grupos antraceno carboxilato.

- Los complejos **24**, **26**, **27**, **29**, **32** y **38** presentan propiedades de moléculas imán y emisión, bien en zona de NIR bien del visible, y por tanto, se pueden considerar como materiales moleculares bifuncionales magnético-luminiscentes.

#### 4.5.- BIBLIOGRAFÍA.

<sup>1</sup> **a)** J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078; **b)** L. Sorace, C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *42*, 3278; **c)** J. Luzon, R. Sessoli, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 13556; **d)** J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7464.

<sup>2</sup> **a)** M. D. Ward, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 1663; **b)** K. Binnemans, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 4283; **c)** J.-C. G. Bünzli, *Acc. Chem. Res.*, **2006**, *39*, 53; **d)** J.-C. G. Bünzli, *Acc. Chem. Res.*, **2006**, *39*, 53.

<sup>3</sup> **a)** A. R. Rocha, V. M. García-Suárez, S. W. Bailey, C. J. Lambert, J. Ferrerand S. Sanvito, *Nat. Mater.*, **2005**, *4*, 335; **b)** L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.*, **2008**, *7*, 179; **c)** M. Affronte, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 1731.

<sup>4</sup> **a)** M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature*, **2001**, *410*, 789; **b)** A. Ardavan, O. Rival, J. J. L. Morton, S. J. Blundell, A. M. Tyryshkin, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, *98*, 057201-1; **c)** P. C. E. Stamp, A. Gaita-Ariño, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 1718.

<sup>5</sup> **a)** N. Sabbatini, M. Guardigli, J. M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, *123*, 201; **b)** S. Lis, M. Elbanowski, R. Makowska, Z. Hnatejko, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2002**, *150*, 233; **c)** G. A. Hebbink, L. Grave, L. A. Woldering, D. N. Reinhoudt, F. C. J. M. Van Veggel, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2483; **d)** M. P. O. Wolbers, F. C. J. M. Van Veggel, F. G. A. Peters, E. S. E. Van Beelen, J. W. Hofstraat, F. A. J. Geurts, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 772; **e)** A. Beeby, R. S. Dickens, S. Fitzgerald, L. J. Govenlock, C. L. Maupin, D. Parker, J. P. Riehl, G. Siligardi, J. A. G. Williams, *Chem. Comm.*,

---

**2000**, 1183; **f)** R. F. Ziessel, G. Ulrich, L. Charbonniere, D. Imbert, R. Scopelliti, J. C. G. Bünzli, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 5060; **g)** J. C. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 1897-1928.

<sup>6</sup> **a)** J. Silver, en: M. D. Ward (Ed.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 9, 2nd Ed., Elsevier, Oxford, **2004**, p. 689; **b)** R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 2093.

<sup>7</sup> **a)** O. S. Wolfbeis, A. Durkop, M. Wu, Z. H. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 4495; **b)** S. Pandya, J. H. Yu, D. Parker, *Dalton Trans.*, **2006**, 2757; **c)** K. Hanaoka, K. Kikuchi, H. Kojima, Y. Urano, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 12470.

<sup>8</sup> **a)** S. Faulkner, S. J. A. Pope, B. P. Burton-Pye, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **2005**, *40*, 1; **b)** G. R. Motson, J. S. Fleming, S. Brooker, *Adv. Inorg. Chem.*, **2004**, *55*, 361.

<sup>9</sup> C. P. Montgomery, B. S. Murray, E. J. New, R. Pal, D. Parker, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 925.

<sup>10</sup> Y. Fan, P. Yang, S. Huang, J. Jiang, H. Lian, J. Lin, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 7628.

<sup>11</sup> **a)** D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 268; **b)** C. J. Milios, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, F. Lloret, R. Vicente, S. P. Perlepes, A. Escuer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 210; **c)** E. Coronado, A. Forment-Aliaga, A. Gaita-Ariño, C. Jimenez-Sainz, F. M. Romero, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 6152; **d)** D. Gatteschi, R. Sessoli, J.

Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University, Press: Oxford, UK, **2006**;  
**e)** G. Aromí, E. K. Brechin, *Struct. Bond.*, **2006**, *122*, 1; **f)** "Molecular Magnets", themed issue (Editor: E. K. Brechin), *Dalton Trans.*, **2010**.

<sup>12</sup> **a)** J. M. Zadrozny, J. Liu, N. A. Piro, C. J. Chang, S. Hill, J. R. Long, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 3927; **b)** J. Vallejo, I. Castro, R. Ruiz-García, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, G. De Munno, W. Wernsdorfer, E. Pardo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 15704; **c)** J.-L. Liu, K. Yuan, J.-D. Leng, L. Ungur, W. Wernsdorfer, F.-S. Guo, L. F. Chibotaru, M.-L. Tong, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 8538.

<sup>13</sup> T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1980**, *36*, 2042.

<sup>14</sup> **a)** M. Andruh, J. P. Costes, C. Diaz, S. Gai, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 3342; **b)** M. Andruh, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 3015; **c)** L. Sorace, C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 3092.

<sup>15</sup> **a)** Y.-N. Guo, G.-F. Xu, Y. Guo, J. Tang, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 9953; **b)** R. J. Blagg, C. A. Muryn, E. J. L. McInnes, F. Tuna, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 6530; **c)** C.-S. Liu, M. Du, E. C. Sañudo, J. Echeverría, M. Hu, Q. Zhang, L.-M. Zhou, S.-M. Fang, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 9366; **d)** J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *Nat. Chem.*, **2011**, *3*, 538; **e)** J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 14236.

<sup>16</sup> **a)** S. Takamatsu, T. Ishikawa, S.-Y. Koshihara, N. Ishikawa, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 7250; **b)** M. A. AlDamen, S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, C. Martí-Gastaldo, F. Luis, O. Montero, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 3467; **c)** D.-P. Li, T.-W. Wang, C.-H. Li, D.-S. Liu, Y.-Z. Li, X.-Z. You, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 2929; **d)** Y. Bi, Y.-N. Guo, L. Zhao, Y.

---

Guo, S.-Y. Lin, S. D. Jiang, J. Tang, B. W. Wang, S. Gao, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 12 476; **e)** G.-J. Chen, Y.-N. Guo, J.-L. Tian, J. Tang, W. Gu, X. Liu, S.P. Yan, P. Cheng, D.-Z. Liao, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 2484; **f)** A. Yamashita, A. Watanabe, S. Akine, T. Nabeshima, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 4016; **g)** H. L. C. Feltham, Y. Lan, F.Klöwer, L. Ungur, L. F. Chibotaru, A. K. Powell, S. Brooker, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 4362; **h)** G. Cuccinota, M. Perfetti, J. Luzon, M. Etienne, P.-E. Car, A. Caneschi, Calvez, K. Bernot, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 1606; **h)** S. D. Jiang, S.-S. Liu, L.-N. Zhou, B. W. Wang, Z. M. Wang, S. Gao, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 3079; **i)** K. R. Meihaus, J. R. Rinehart, J. R. Long, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 8484; **j)** J. Ruiz, Antonio J. Mota, A. Rodríguez-Diéguez, S. Titos, J. M. Herrera, E. Ruiz, E. Cremades, J. P. Costes, E. Colacio, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 7916.

<sup>17</sup> K. R. Meihaus; J. R. Rinehart; J. R. Long, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 8484 y referencias.

<sup>18</sup> **a)** I. J. Hewitt, J. Tang, N. T. Madhu, C. E. Anson, Y. Lan, J. Luzon, M. Etienne, R. Sessoli, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 6352; **b)** R. J. Blagg, C. A. Muryn, E. J. L. McInnes, F. Tuna, and R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 6530; **c)** N. Ishikawa, M. Sugita, N. Tanaka, T. Ishikawa, S.-Y.Koshihara, Y. Kaizu, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 5498; **d)** S.Takamatsu, T. Ishikawa, S.-Y. Koshihara, N. Ishikawa, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 7250; **e)** J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *Nature Chem.*, **2011**, *3*, 538; **f)** J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 14236.

<sup>19</sup> **a)** C. Kalogridis, M. A. Palacios, A. Rodríguez-Diéguez, A. J. Mota, D. Choquesillo-Lazarte, E. K. Brechin, E. Colacio, *Inorg. Chem.*, **2011**, *34*, 5225; **b)** E. Colacio, J. Ruiz, G. Lorusso, E. K. Brechin, M. Evangelisti, *Chem. Comm.*, **2013**, *49*, 3845; **c)** E. Colacio, J. Ruiz, A. J. Mota, M. A. Palacios, E. Cremades, E. Ruiz, F. J. White, E. K. Brechin, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 5857; **d)** E. Colacio, J. Ruiz, A. J. Mota, M. A. Palacios, E. Cremades, M. M. Hänninen, R. Sillanpää, E. K. Brechin, *C. R. Chimie*, **2012**, *15*, 878.

<sup>20</sup> A. Watanabe, A. Yamashita, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 7428.

<sup>21</sup> E. Colacio, J. Ruiz-Sanchez, F. J. White, E. K. Brechin, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 7628.

<sup>22</sup> **a)** G. Cuccinota, M. Perfetti, J. Luzon, M. Etienne, P.-E. Car, A. Caneschi, G. Calvez, K. Bernot, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 1606; **b)** S. D. Jiang, S.-S. Liu, L.-N. Zhou, B. W. Wang, Z. M. Wang, S. Gao, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 3079; **c)** K. R. Meihaus, J. R. Rinehart, J. R. Long, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 8484.

<sup>23</sup> Some reviews: **a)** Y. N. Guo, Y. N.; Xu, G. F.; Guo, Y.; Tang, J. *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 9953; **b)** Habib, F.; Mugesu, M. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *42*, 3278.

<sup>24</sup> J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7464.

- 
- <sup>25</sup> **a)** A. Yamashita, A. Watanabe, S. Akine, T. Nabeshima, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 4016; **b)** H. L. C. Feltham, F. Klöwer, A. Scott A. Cameron, D. S. Larsen, Y. Lan, M. Tropiano, S. Faulkner, A. K. Powell, S. Brooker, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 11425.
- <sup>26</sup> **a)** J. Vallejo, J. Cano, I. Castro, M. Julve, F. Lloret, O. Fabelo, L. Cañadillas-Delgado, E. Pardo, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 7726; **b)** S. K. Langley, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 3947; **c)** S. Sakamoto, T. Fujinari, K. Nishi, N. Matsumoto, N. Mochida, T. Ishida, Y. Sunatsuki, Re. N. Publicado en la web, <http://dx.doi.org/101021/ic40083121>; **d)** P. Zhang, L. Zhang, S. Y. Lin, J. Tang, *Inorg. Chem.*, publicado en la web, <http://dx.doi.org/101021/ic400620j>.
- <sup>27</sup> E. Colacio, J. Ruiz, G. Lorusso, E. K. Brechin, M. Evangelisti, manuscript in preparation.
- <sup>28</sup> Algunos reviews: **a)** F. Habib, M. Mugesu, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *42*, 3278; **b)** J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7464.
- <sup>29</sup> A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press: Oxford, **1970**.
- <sup>30</sup> K. N. Shirivastava, *Phys. Status Solidi B*, **1983**, *117*, 437.
- <sup>31</sup> Y. N. Guo, G. F. Xu, W. Wernsdorfer, L. Ungur, Y. Guo, J. Tang, H. J. Zhang, L. F. Chibotaru, A. K. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 11948.
- <sup>32</sup> J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 2729.

<sup>33</sup> **a)** W. D. Horrocks Jr, J. P. Bolender, W. D. Smith, R. M. Supkowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 5972; **b)** V. Vicinelli, P. Ceroni, M. Maestri, V. Balzani, M. Gorka and F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 6461; **c)** S. I. Klink, G. A. Hebbink, L. Grave, F. G. A. Peters, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudtand, J. W. Hofstraat, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 1923; **d)** A. Dossing, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1425; **e)** J. C. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 1048.

<sup>34</sup> S. Faulkner, J. L. Matthews, *Fluorescent and luminescent complexes for Biomedical Applications*, in Volume 9 of *Comprehensive Coordination Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Edition, ed. M. D. Ward, Elsevier, Oxford, **2003**, pp 913-944.

<sup>35</sup> **a)** E. Desurvire en *Erbium-doped amplifiers. Principles and Applications*, **1994**, John Wiley & Sons, New York; **b)** Y. Oshishi, T. Kanamori, Y. Kitagawa, S. Takashashi, E. Snitzer, G. H. Sigel Jr, *Opt. Lett.*, **1991**, *16*, 1747.

<sup>36</sup> **a)** S. S. Zhao, X. Q. Lü, A. X. Hou, W.-Y. Wong, W.-K. Wong, X. P. Yang, R.A. Jones, *Dalton Trans.*, **2009**, 9595; **b)** W. X. Feng, Y. N. Hui, T. Wei, X. Q. Lü, J. R. Song, Z. N. Chen, S. S. Zhao, W.-K. Wong, R. A. Jones, *Chem. Commun.*, **2011**, *14*, 75; **c)** S. Zhao, X. Liu, W. Feng, X. Lü, W.-Y. Wong, W.-K. Wong, *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *20*, 41; **d)** T. D. Pasatoiu, C. Tiseanu, A. M. Madalan, B. Jurca, C. Duhayon, J. P. Sutter, M. Andruh, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 5879.

<sup>37</sup> **a)** M. Latva, H. Takalo, V. M. Mukkala, C. Matachescu, J. C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare, *J. Lumin.*, **1997**, *75*, 149; **b)** K. Binnemans, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 2483.



# **CONCLUSIONS**



# CONCLUSIONS

The main goal of the research work developed in this PhD was the design, synthesis and characterization of new materials based on coordination complexes or polymers showing interesting luminescent and/or magnetic properties. Regarding the magnetic properties, we focused in particular in the spin crossover (SCO) and single-molecule magnet (SMM) behaviours. To achieve these objectives, two different synthetic strategies were employed.

The first approach was based on the synthesis of hybrid silica nanoparticles (SiO<sub>2</sub>NPs) doped with luminescent or SCO materials and functionalized on their surface with additional luminophores leading to multi-coloured or bifunctional SCO-luminescent materials respectively. In the search of bifunctional materials a second synthetic strategy was considered seeking to combine emissive and single-molecule magnet properties into a single molecule. In this case, lanthanide ions were considered as it is well known that both properties can stem from these elements as they show intense light emission in the visible or near-infrared spectroscopic regions and large intrinsic magnetic anisotropy and magnetic moments in the ground state.

The results and discussions presented in this manuscript allow drawing the following conclusions:

**1.-** Phosphorescent silica nanoparticles doped with the blue-greenish emitting Ir-tpy complex [Ir(tpy)<sub>2</sub>]X<sub>3</sub> (tpy = 2,2':6',2''-terpyridine; X = PF<sub>6</sub><sup>-</sup> or NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) were prepared and characterized. Depending on the type of counterion and the solubility of the complex, three different kinds of Ir(tpy)-doped silica nanoparticles were prepared by the Stöber, water-in-oil and direct micelles

synthetic approaches. The materials prepared through the Stöber(**1**) and the water-in-oil (**2**) approaches showed enhanced photochemical stability and higher luminescence efficiency compared to the free Ir-tpy complex. In these cases, the silica matrix hampers the diffusion of O<sub>2</sub> and restrains the mobility of the complexes resulting in a decrease of the vibration relaxation and restraining the nonradiative decay. Conversely, for the material prepared by the direct micelles method (**3**), in which the structure of silica shows some degree of mesoporosity, the luminescence properties of the Ir-tpy complex remained almost unchanged after silica encapsulation. Additionally, the nanoparticles prepared by the Stöber method were chosen to functionalize their surface with a red-emitting Eu(hfac)<sub>3</sub>-alcoxysilaned derivate leading to multicoloured luminescent silica nanoparticles (**1-Eu**) in which the colour of the emission could be tuned by changing the excitation wavelength and where an Ir(core) → Eu(shell) energy transfer was evidenced.

**2.-** Nanoparticles of the SCO Fe<sup>II</sup> polymer [Fe(HTrz)<sub>2</sub>(Trz)](BF<sub>4</sub>)<sub>n</sub> (HTrz = 1,2,4-1*H*-triazole) were prepared following a reverse micelle synthetic approach [(Fe-Trz)-Nps]. Four types of nanoparticles (**5-8**) with different shapes and sizes were obtained by controlling the molar concentration of the HTrz ligand and Fe<sup>II</sup> salt into the aqueous phase. As the reagents concentration decreases, the size of the nanoparticles increases and they tended to adopt a rod-like topology as that shown by the bulk material. In these nanoparticles, the SCO phenomenon was preserved and remained very similar to that shown for the bulk material: large thermal hysteresis loops of about 25 K in width and critical temperatures for the low spin-high spin transition located above room temperature. In order to decrease the critical temperatures of the spin transition and to reduce the width of the thermal hysteresis loop, three more samples were prepared from the polymer {[Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(HTrz)<sub>2</sub>(Trz)](BF<sub>4</sub>)<sub>n</sub>} (**13-15**) by replacing some of the SCO actives

Fe<sup>II</sup> centres by diamagnetic Zn<sup>II</sup> ions at different ratios. As expected, as the Zn<sup>II</sup> ratio increases, the thermal hysteresis loop decreases in width and the critical temperatures came closer to room temperature. As in the bulk phase, the low spin (LS)→ high spin (HS) transition is accompanied by a noticeable change of colour, from pink-violet (LS state) to white (HS state). The diffuse reflectivity spectra at 280 K of **5-8** and **13-15** display two absorption bands centred at 538 and 382 nm, which are characteristic of the d-d transition for a 3d<sup>6</sup> metal ion in the LS state (<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>→<sup>1</sup>T<sub>1g</sub> and <sup>1</sup>A<sub>1g</sub>→<sup>1</sup>T<sub>2g</sub>). These bands vanish at 400 K, which confirms the HS configuration of the Fe<sup>II</sup> ions at this temperature.

**3.-** Four new type of hybrid silica nanoparticles doped with the SCO Fe<sup>II</sup> polymer [Fe(HTrz)<sub>2</sub>(Trz)](BF<sub>4</sub>)<sub>n</sub>(**9-12**) following the same synthetic procedure as for **5-8** but now an hydrophilic silica precursor, tetraethylorthosilicate (TEOS) was added to the aqueous phase (Fe-Trz@SiO<sub>2</sub>NPs). Electron microscopy studies realized on these systems revealed a core/shell type architecture with the Fe-Trz polymer located at the core of the nanoparticle and surrounded by a narrow shell of pure silica. In these samples, changes in nanoparticle size and topology followed the same trend as observed for **5-8**. Magnetic studies showed that the SCO properties of the Fe-polymer were not only present but enhanced, as a significant enlargement on the thermal hysteresis width was observed ( $\Delta T_C \approx + 10$  K compared to the non-silica analogous **5-8**). This is understandable as the rigid silica shell surrounding the SCO polymer is a very effective media to propagate elastic interactions within the nanoparticles leading to a global increase of the cooperativity in the sample. Three analogous Fe/Zn-Trz@SiO<sub>2</sub>NPs samples (**16-18**) were also prepared using different Fe/Zn molar ratios. As expected, as the Zn<sup>II</sup> ratio increases, the hysteresis width decreases and the critical temperatures for the LS-HS transition came closer to

room temperature. Compared to samples **13-15**, an increased cooperativity was observed for the SCO transition in **16-18** due to the aforementioned efficiency of silica in propagating intra-particle elastic interactions. In these systems, the change of colour from pink-violet (LS state) to white (HS state) is also observed as transparent silica does not affect to the optical properties of the systems.

**4.-** Four hybrid SiO<sub>2</sub>NPs doped with the SCO polymer  $\{[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-Trz})_3](\text{BF}_4)_2\}_n$  were also prepared. Substitution of the HTrz ligand for the amino derivative 4-amino-1,2,4-Triazole (NH<sub>2</sub>-Trz) originated a drastic reduction on the cooperativity of the system ( $\Delta T_C \approx 5$  K) and the critical temperatures for the LS-HS transition which are now located at room-temperature.

**5.-** Bifunctional SCO/luminescent materials (**9-dansyl**, **10-dansyl**, **11-dansyl**, **12-dansyl**, **16-dansyl**, **17-dansyl** y **18-dansyl**) were prepared by grafting the organic fluorophore 3-(dansylamido)propyltrimethoxysilane on the surface of the Fe-Trz@SiO<sub>2</sub>NPs and Fe/Zn@SiO<sub>2</sub>NPs materials previously prepared. In these samples, the magnetic and optical changes induced by the spin transition were similar to that shown for the parent samples without dansyl groups on the surface, although the thermal hysteresis width slightly increased due to the rise of the silica shell thickness after surface functionalization. At room-temperature (LS regime), irradiation at 315 nm generated a broad fluorescent band centered at 495 nm, which is typical for dansyl groups. Conversely to the expected thermal quenching of the luminescence, the emission intensity at 400 K (HS regime) increased up to a factor of three. When the absorption and emission spectra of these samples in both spin regimes were compared, it was found that fluorescence becomes more intense when the LS absorption band  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$  at 538 nm bleached. Thermal variation of the fluorescence intensity measurements presented a

hysteresis loop almost identical in shape to the thermal dependence of the  $\chi_{MT}$  product. Therefore, it appeared that the changes in the fluorescence intensity were synchronized with the thermally induced SCO transition. The quenching of the dansyl fluorescence in the LS state was ascribed to an energy transfer from the dansyl groups to the low spin  $\text{Fe}^{\text{II}}(t_{2g}^6e_g^0)$  ions since there existed a reasonable spectral overlap between the dansyl emission and the LS absorption band  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ . Time-resolve luminescent measurements allow to determine that such an energy transfer was regulated by a dipole-dipole non-radiative energy transfer mechanism (Förster type). These results clearly show that  $\text{SiO}_2\text{NPs}$  are an excellent and versatile platform to prepare new multimodananomaterials exhibiting synergy between core- and shell-active components.

**6.-** The silica surface of sample **5** was also functionalized with thiol groups (3-mercaptopropyl-trimethoxysilane) (**5-SH**), which allowed the covalent deposition of these nanoparticles onto a gold surface. Atomic Force Microscopy (AFM) studies revealed that the nanoparticles were homogeneously fixed onto the gold terraces, without significant aggregation.

**7.-** The compartmental ligand  $N,N',N''$ -trimethyl- $N,N''$ -bis(2-hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzyl)diethylene triamine ( $\text{H}_2\text{L}$ ), that presents an inner coordination site of the  $\text{N}_3\text{O}_2$  type, showing preference for transition metal ions, and an outer coordination site ( $\text{O}_4$ ), showing preference for lanthanides ions, affords mononuclear lanthanide complexes, in which these ions occupy the outer site without ligand deprotonation and, as a result, the coordination of the two phenoxo oxygen atoms to the  $\text{Ln}^{3+}$  ion takes place with the concomitant migration of the phenolic protons to the amine groups. The  $\text{Ln}^{3+}$  ion exhibits a rather unsymmetrical  $\text{DyO}_9$  coordination environment which is

made by the two phenoxo and one methoxy oxygen atoms belonging to the ligand, and six oxygen atoms belonging to three bidentate nitrate anions.

**8.-** In spite of the easy-axis anisotropy of the  $\text{Dy}^{3+}$  ion, which was confirmed by *ab initio* calculations, the mononuclear  $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)_3]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  complex (**24**) did not show slow relaxation of the magnetization under zero external field due to the presence of a fast relaxation of the magnetization through a quantum tunneling mechanism. However, in the presence of a small external dc field of 1000 Oe the quantum tunneling relaxation of the magnetization is partly suppressed and the complex shows typical SMM behaviour below 8 K with two out-of-phase peaks in the 2.5 K (400 Hz)–3.1 K (1400 Hz) range (fast relaxation, FR) and 3.25 K (50 Hz)–5 K (1400 Hz) range (slow relaxation, SR). This is one of a few examples in which the presence of two thermally activated relaxation processes has been observed, even though the structure only contains one crystallographic independent  $\text{Dy}^{3+}$  ion. The thermal energy barrier for the fast and slow relaxation processes are 8 K and 32 K, respectively. Interestingly, the diluted complex crystallized using 1:10 Dy/Y ratio (**24'**) was shown to reduce the quantum tunneling in the presence of an external field of 1000 Oe, increasing the thermal energy barrier of the slowest relaxation process to 37.7 K.

**9.-** A series of  $\text{Zn}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$  dinuclear complexes of formula  $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-X})\text{Ln}(\text{NO}_3)_2]$  ( X = none,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OAc}^-$ , and 9- An;  $\text{Ln}^{\text{III}}$  = Gd, Dy, Tb, Eu, Er, Nd, Yb) have been prepared by the reaction of the ligand with a zinc salt,  $\text{ZnX}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (X = acetate, nitrate, perchlorate) and then with the corresponding lanthanide. In all these complexes,  $\text{Zn}^{\text{II}}$  and  $\text{Ln}^{\text{III}}$  ions are bridged by two phenoxo groups of the  $\text{L}^{2-}$  ligand. Moreover, depending on the of  $\text{Zn}^{\text{II}}$  salt counter ion, these complexes can contain one additional another bridging  $\text{Zn}^{\text{II}}$  and  $\text{Ln}^{\text{III}}$  ions, giving rise to diphenoxo-acetate and diphenoxo-nitrate triply bridged. Those

complexes with two diphenoxo bridges are almost planar and the lanthanide coordination sphere is  $\text{LnO}_{10}$ , which is formed by the additional coordination of six oxygen atoms belonging to three bidentate nitrate ligands. Compounds containing triple bridging ligands exhibit  $\text{LnO}_9$  sphere, consisting of the two phenoxo bridging oxygen atoms, the two methoxy oxygen atoms, one oxygen atom from the acetate or nitrate bridging group and four oxygen atoms belonging to two bidentate nitrate anions. In these complexes the coordination of the acetate or nitrate bridging group forces the structure to be folded.

**10.-** Dynamic *ac* magnetic susceptibility measurements as a function of the temperature show that only  $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-9-An})\text{Ln}(\text{NO}_3)_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (**31**) exhibits a weak relaxation of the magnetization below 10 K but without showing any out-of-phase signal above 2 K. However, in the presence of a small external dc field of 1000 Oe, to partly or fully suppress quantum tunneling relaxation of the magnetization, the  $\text{Er}^{\text{III}}$  complexes **27**,  $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-OAc})\text{Er}(\text{NO}_3)_2]$ , **29**,  $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-NO}_3)\text{Er}(\text{NO}_3)_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ , and **33**,  $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-9-An})\text{Er}(\text{NO}_3)_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ , as well as the  $\text{Dy}^{\text{III}}$  complexes **26**,  $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-OAc})\text{Dy}(\text{NO}_3)_2]$  and **32**,  $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-9-An})\text{Dy}(\text{NO}_3)_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  present slow relaxation of the magnetization, although **33** do not show out-of-phase any maximum above 2 K. Complexes **26**, **32**, **27** and **29** show typical SMM behaviour with out-of-phase peaks in the 6.75 K (1488 Hz)-4.25 K (50 Hz), 6.5 K (900 Hz)-4.25 K (50 Hz), 3 K (1400 Hz)-2.5 K (600 Hz), 2.75 K (1400 Hz)-2.2 K (400 Hz) ranges, respectively. The thermal energy barriers for these compounds are 11.7 K, 22 K, 41.2 K and 31 K, respectively.

**11.-** These results confirm that the replacement of paramagnetic  $\text{M}^{2+}$  ions by diamagnetic  $\text{Zn}^{2+}$  is a good strategy to enhance the SMM properties in diphenoxo-bridged 3d-4f complexes, as the maximum value for the thermal

barrier observed in isostructural  $M^{II}\text{-Dy}^{III}$  ( $M^{II} = \text{Ni}$  and  $\text{Co}$ ) complexes to **26** and **32** was 19.2 K.

**12.-** The  $\text{Er}^{III}$  complexes **27** and **29** are also an important contribution to the field of the SMM based on lanthanide complexes because, as far as we know, only three  $\text{Er}^{III}$  coordination compounds have been reported so far.

**13.-** The same reactions conditions used in **26**, but in the presence of a slight excess of triethylamine, gave rise to the tetranuclear complex  $\{(\mu_3\text{-CO}_3[\text{Zn}(\mu\text{-L})\text{Dy}(\text{NO}_3)]_2)\cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$  (**38**), in which two dinuclear units  $\text{Zn}^{II}\text{-Dy}^{III}$  are connected by two carbonato bridging ligands, which were generated from the fixation of atmospheric  $\text{CO}_2$ .

**14.-** The complex **38** shows, in the presence of a small external dc field, slow relaxation of the magnetization as is demonstrated by the appearance below 10 K of out-of-phase peaks in the 3.5 K (100 Hz)-6K (1400 Hz). Therefore, **38** exhibits SMM behaviour, which is characterized by an effective thermal energy barrier  $U = 24$  K.

**15.-** The diluted complex **38'** crystallized using a 1:10 Dy/Y ratio was shown to almost eliminate the QTM indicating that it occurs by intermolecular dipolar interactions. In this case, SMM behavior is observed even under zero field with almost three-times higher thermal energy barrier ( $U = 68$  K) than the undiluted complex **38**. This is a very important result as this is one of the few examples of  $\text{Dy}^{3+}$  complexes where the SMM behavior is triggered by dilution. The magnetization study of the diluted complex at low temperatures clearly shows that the slow-relaxation of the magnetization is due to the single-ion relaxation of the  $\text{Dy}^{3+}$ . Moreover, when an external field of 1000 G is applied, the QTM is completely suppressed and thermal energy barrier raises to 78 K.

This value is found in the high end of the  $U$  values observed for mono and polynuclear Dy-SMMs.

**16.-** Dynamic magnetization measurements of **38** and **38'**, which have been performed with a Micro-SQUID, confirm that both complexes have SMM properties as their coercitivity increases with decreasing temperature and increasing field sweep rates. The hysteresis is essentially a single-ion feature rather than due to a long-range ordering or magnetic interactions. In fact for a 1:10 Dy:Y diluted system the probability for observing the dinuclear species DyY is 0.18 whereas that of the DyDy species is only 0.01.

**17.-** The experimental relaxation times for **38'** under an applied magnetic field of 1000 Oe, when the QTM is suppressed, deviate from the Orbach linear law indicating the presence of multiple relaxation processes. These data have been fitted to the equation that considers a combination Raman and Orbach processes. It seems that Raman relaxation process significantly affects the Orbach relaxation process reducing the thermal energy barrier for the slow relaxation of the magnetization to an effective value  $U_{\text{eff}}$ .

**18.-** The study of the photophysical properties of all compounds reported in this chapter show that the compartmental ligand ( $H_2L$ ) is able, in almost every case, to sensitize the lanthanide ion by an energy transfer process (antenna effect). The complexes **24-26** and **38**, which do not contain any 9-anthracene carboxylate ligand, exhibit the characteristic narrow-line emission for  $Tb^{III}$  and  $Dy^{III}$  in the visible region when they are excited in solid state at 290 nm (wavelength at which the ligand absorption is maximum). In order to know the lifetimes of NIR-emitting complexes **27**, **28** y **30**, measurements with  $\lambda_{\text{exc}} = 355$  nm have been performed

(technical limitations have prevented to irradiate at 290 nm). Even at this wavelength, when the absorption is minimal, Yb<sup>III</sup> emission have been observed as well as all the lifetimes: 2.08  $\mu$ s for Er<sup>III</sup>(**27**), 10.3  $\mu$ s for Yb<sup>III</sup>(**28**) and 0.47 $\mu$ s for Nd(**30**). On the other hand, complexes containing an 9-anthracene carboxylate bridging ligand, **31**(Tb<sup>III</sup>) and **32** (Dy<sup>III</sup>), under excitation at 290 nm (ligand absorption) or 370 nm (anthracene absorption) do not show lanthanide emission but the anthracene emission. This is probably because the excited levels of these lanthanides and the triplet state of the anthracene are very close to each other in energy and an back energy transfer can occur. However, for those NIR-emitting, i.e., Er<sup>III</sup>, Nd<sup>III</sup> and Yb<sup>III</sup> with one or two 9-anthracene carboxylate (**33-37**) the excitation at 355 nm allows to observe the emission spectra of the lanthanides in all the cases. The lifetimes obtained are: **33** (Er<sup>III</sup>, 2.77  $\mu$ s), **34** (Yb<sup>III</sup>, 6.86 ms), **35** (Yb<sup>III</sup>, 11.82 ms), **36** (Nd<sup>III</sup>, 0.797 ms) y **37** (Nd<sup>III</sup>, 1.12 ms).

**19.-** The complexes **24**, **26**, **27**, **29**, **32** and **38** show SMM and luminescence properties either in the NIR or in the visible regions and therefor therefore, they can be considered as bifunctional magneto-luminescent molecular materials.

**ANEXO I:**

**EXPERIMENTAL**



# ANEXO I: EXPERIMENTAL

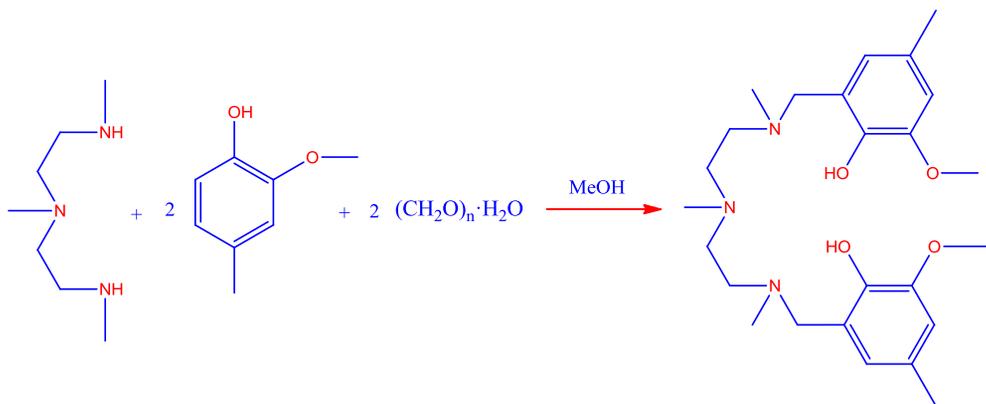
A continuación se detalla la síntesis, datos cristalográficos, y distancias y ángulos de enlace más significativos de los complejos presentados en el capítulo 4.

## I.1.- SÍNTESIS.

Salvo otra especificación, todas las reacciones se llevan a cabo en condiciones ambientales, con reactivos obtenidos comercialmente y utilizados sin más purificación.

### I.1.1- Síntesis del ligando *N,N',N''*-trimetil-*N,N''*-bis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil) dietilentriamina ( $H_2L$ ).

La síntesis del ligando se lleva a cabo mediante una reacción de Mannich, disolviendo 5.81 g (40 mmol) de *N, N', N''*-trimetiletientriamina, 11.04 g (80 mmol) de 2-metoxi-4-metil-fenol y 6.28 g (80 mmol) de paraformaldehído al 37 % en metanol (150 mL). La mezcla se mantiene a reflujo durante 8 horas. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se filtra a vacío, se lava con metanol y se seca con dietil éter. El producto deseado se obtiene en forma de agujas blancas. Rendimiento: 67%. Análisis encontrado C, 67.21; H, 9.05; N, 9.32 %. Calculado para  $C_{25}H_{39}N_3O_4$  C, 67.37; H, 8.83; N, 9.43%.  $^1H$  RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ): 6.58 (s, 2H,  $C_4$ -H,  $C_4'$ -H), 6.37 (s, 2H,  $C_6$ -H,  $C_6'$ -H), 3.82 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.62 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>, N-CH<sub>2</sub>-C<sub>1'</sub>), 2.55-2.61 (m, 8H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 2.25 (s, 6H, -C<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>, -C<sub>5'</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 9H, N-CH<sub>3</sub>).



**Figura 11.-** Esquema de síntesis del ligando N,N',N''-trimetil-N,N''-bis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil) dietielentriamina.

### I.1.2.- Síntesis de complejos monocleares de Ln<sup>III</sup>.

#### *[Dy(H<sub>2</sub>L)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·2CH<sub>3</sub>OH (24).*

A una disolución que contiene 56 mg (0.125 mmol) del ligando H<sub>2</sub>L en 5 mL de metanol se le añaden 54.8 mg (0.125 mmol) de Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O. La mezcla resultante se filtra y se deja cristalizar a temperatura ambiente, obteniéndose unos cristales incoloros aptos para la difracción de rayos X. Análisis encontrado C, 37.53; H, 5.73; N, 9.95 %. Calculado para DyC<sub>27</sub>H<sub>47</sub>N<sub>6</sub>O<sub>15</sub> C, 37.79; H, 5.52; N, 9.79%.

#### *[Dy<sub>0.11</sub>Y<sub>0.89</sub>(H<sub>2</sub>L)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·2CH<sub>3</sub>OH (24').*

A una disolución que contiene 111.4 mg (0.25 mmol) del ligando H<sub>2</sub>L en 10 mL de metanol se le añaden 10.96 mg (0.025 mmol) de Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O y 86.18 mg (0.225 mmol) de Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. La mezcla resultante se filtra y se deja cristalizar a temperatura ambiente, obteniéndose unos cristales incoloros

aptos para la difracción de rayos X. Análisis encontrado C, 40.63; H, 5.78; N, 10.85%. Calculado para  $C_{27}H_{47}N_6O_{15}Dy_{0.11}Y_{0.89}$  C, 40.88; H, 5.98; N, 10.60%.

### I.1.3.- Síntesis de complejos heteronucleares $Zn^{II}-Ln^{III}$ .

$[Zn(\mu-L)(\mu-OAc)Ln(NO_3)_2]$  ( $Ln^{III} = Tb$  (**25**),  $Dy$  (**26**),  $Er$  (**27**),  $Yb$  (**28**)).

La preparación de estos complejos se lleva a cabo utilizando el siguiente procedimiento general: A una disolución que contiene 56 mg (0.125 mmol) del ligando  $H_2L$  en 5 mL de metanol se le añaden 27 mg (0.125 mmol) de  $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  y 0.125 mmol de  $Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ . La mezcla resultante se filtra y se deja cristalizar a temperatura ambiente. Después de dos días, se obtienen cristales incoloros con forma de prisma para **25** y **26**, cristales rosas para **27** y amarillos para **28**, con rendimientos basados en Zn en el rango 40-55 %.

$[Zn(\mu-L)(\mu-NO_3)Er(NO_3)_2]$  (**29**) y  $[Zn(H_2O)(\mu-L)Nd(NO_3)_3] \cdot 2CH_3OH$  (**30**).

Estos complejos se preparan siguiendo el procedimiento descrito para **25-28**, pero utilizando  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (37 mg, 0.125 mmol) en lugar de  $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ . Después de dos días, se obtienen cristales rosas para **29** y violetas para **30**, con un rendimiento del 60 %.

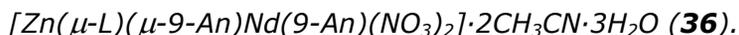
$[Zn(\mu-L)(\mu-9-An)Ln(NO_3)_2] \cdot 2CH_3CN$  ( $Ln^{III} = Tb$  (**31**),  $Dy$  (**32**),  $Er$  (**33**),  $Yb$  (**34**)).

A una disolución que contiene 56 mg (0.125 mmol) del ligando  $H_2L$  en 5 mL de acetonitrilo se le añaden 37 mg (0.125 mmol) de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y 0.125 mmol de  $Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ . A continuación, se agrega otra disolución que contiene 28 mg de ácido 9-antraceno carboxílico (0.125 mmol) y 0.125 mmol

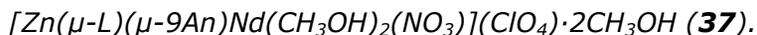
de trietilamina. Posteriormente, se filtra y se deja cristalizar a temperatura ambiente, obteniéndose, dos días después, cristales incoloros para **31** y **32**, rosas para **33** y amarillos para **34**, con rendimientos basados en Zn en el rango 40-50 %.



A una disolución que contiene 56 mg (0.125 mmol) del ligando H<sub>2</sub>L en 5 mL de metanol se le añaden 37 mg (0.125 mmol) de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y 0.125 mmol de Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O. A continuación, se agrega otra disolución que contiene 28 mg de ácido 9-antraceno carboxílico (0.125 mmol) y 0.125 mmol de trietilamina en metanol, formándose un precipitado blanco. Este precipitado se recristaliza en acetonitrilo, se filtra y se mantiene a temperatura ambiente. Después de una semana, se obtienen cristales amarillos de **35**, con un rendimiento del 32 % basado en Zn.



A una disolución que contiene 56 mg (0.125 mmol) del ligando H<sub>2</sub>L en 5 mL de acetonitrilo se le añaden 37 mg (0.125 mmol) de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y 55 mg (0.125 mmol) de Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. A continuación, se agrega otra disolución que contiene 28 mg de ácido 9-antraceno carboxílico (0.125 mmol) y 0.125 mmol de trietilamina. La disolución resultante se filtra y se deja cristalizar a temperatura ambiente, obteniéndose, dos días después, cristales violetas de **36**, con un rendimiento de 41 % basado en Zn.



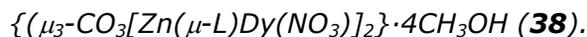
A una disolución que contiene 56 mg (0.125 mmol) del ligando H<sub>2</sub>L en 5 mL de metanol se le añaden 46 mg (0.125 mmol) de Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y 56

mg (0.125 mmol) de  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . A continuación, se agrega otra disolución que contiene 28 mg de ácido 9-antraceno carboxílico (0.125 mmol) y 0.125 mmol de trietilamina en metanol. La disolución resultante se filtra y se deja cristalizar a temperatura ambiente. Después de una semana, se obtienen cristales violetas de **37**, con un rendimiento de 38 % basado en Zn.

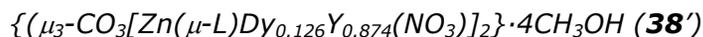
Los análisis elementales que se aparecen a continuación muestran la pureza de estos complejos.

**Tabla AI.1.-** Análisis elemental **25-37**.

	% C <sub>teor</sub>	(% C <sub>exp</sub> )	% H <sub>teor</sub>	(% H <sub>exp</sub> )	% N <sub>teor</sub>	(% N <sub>exp</sub> )
<b>25</b>	38.11	(38.04)	4.74	(4.65)	8.23	(8.30)
<b>26</b>	37.95	(37.90)	4.72	(4.67)	8.20	(8.37)
<b>27</b>	37.74	(37.70)	4.69	(4.61)	8.15	(8.24)
<b>28</b>	37.49	(37.55)	4.66	(4.73)	8.10	(8.20)
<b>29</b>	34.82	(34.90)	4.33	(4.41)	9.75	(9.90)
<b>30</b>	35.20	(35.31)	5.14	(5.30)	9.12	(9.01)
<b>31</b>	48.25	(48.40)	4.78	(4.91)	8.95	(9.07)
<b>32</b>	48.10	(48.15)	4.77	(4.83)	8.92	(9.00)
<b>33</b>	47.89	(47.80)	4.75	(4.76)	8.88	(8.98)
<b>34</b>	47.64	(47.53)	4.73	(4.75)	8.84	(8.80)
<b>35</b>	55.94	(55.90)	4.93	(5.00)	7.49	(7.44)
<b>36</b>	54.77	(54.86)	5.22	(5.30)	6.50	(6.60)
<b>37</b>	45.40	(45.48)	5.37	(5.45)	4.81	(4.90)

**I.1.4.- Síntesis de complejos tetranucleares Zn<sup>II</sup><sub>2</sub>-Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>.**

A una disolución que contiene 56 mg (0.125 mmol) del ligando H<sub>2</sub>L en 5 mL de metanol se le añaden 37.18 mg (0.125 mmol) de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 54.8 mg (0.125 mmol) de Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O y 20 μL (0.14 mmol) de trietilamina. La mezcla resultante se deja cristalizar a temperatura ambiente, obteniéndose unos cristales incoloros aptos para la difracción de rayos X. Análisis encontrado C, 39.17; H, 5.56; N, 6.74 %. Calculado para C<sub>56</sub>H<sub>90</sub>N<sub>8</sub>O<sub>24</sub>Zn<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub> C, 39.22; H, 5.29; N, 6.54%.



El complejo diluido se obtiene siguiendo el mismo procedimiento descrito para **38** pero utilizando 0.0125 mmol de Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O y 0.1125 mmol de Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O en lugar de 0.125 mmol de Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O. Análisis encontrado C, 42.41; H, 5.61; N, 7.44%. Calculado para C<sub>56</sub>H<sub>90</sub>N<sub>8</sub>O<sub>24</sub>Zn<sub>2</sub>Y<sub>1.75</sub>Dy<sub>0.25</sub> C, 42.40; H, 5.72; N, 7.06%.

## I.2.- DATOS CRISTALOGRAFICOS, DISTANCIAS Y ÁNGULOS DE ENLACE.

### I.2.1.- Complejos mononucleares de Ln<sup>III</sup>.

**Tabla AI.2.-** Datos cristalográficos de **24**, **24'**.

Complejo	24	24'
<b>Fórmula</b>	C <sub>27</sub> H <sub>47</sub> N <sub>6</sub> O <sub>15</sub> Dy	C <sub>27</sub> H <sub>47</sub> N <sub>6</sub> O <sub>15</sub> Dy <sub>0.11</sub> Y <sub>0.89</sub>
<b>M<sub>r</sub></b>	858.21	792.71
<b>Sistema Cristalino</b>	Triclínico	Triclínico
<b>Grupo espacial</b>	<i>P</i> -1 (2)	<i>P</i> -1 (2)
<b>a (Å)</b>	9.7795(10)	9.7740(5)
<b>b (Å)</b>	12.3752(13)	12.368(5)
<b>c (Å)</b>	15.1260(16)	15.119(5)
<b>α (°)</b>	76.3780(10)	76.302(5)
<b>β (°)</b>	86.1800(10)	86.088(5)
<b>γ (°)</b>	81.4960(10)	81.445(5)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1758.6(3)	1754.9(13)
<b>Z</b>	2	2
<b>D<sub>c</sub> (g·cm<sup>-3</sup>)</b>	1.621	1.5
<b>μ (MoK<sub>α</sub>) (mm<sup>-1</sup>)</b>	2.200	1.789
<b>T (K)</b>	100(2)	100(2)
<b>Reflexiones observadas</b>	6175 (5368)	6161 (5281)
<b>R<sub>int</sub></b>	0.0485	0.0426
<b>GOF</b>	1.029	1.028
<b>R<sub>1</sub><sup>a, b</sup></b>	0.0463 (0.0379)	0.0559 (0.0462)
<b>wR<sub>2</sub><sup>c</sup></b>	0.0857 (0.0812)	0.01188 (0.1121)

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|.$$

<sup>b</sup> Los valores entre paréntesis indican reflexiones con  $I > 2\sigma(I)$ .

$$^c wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)] \}^{1/2}$$

**Tabla AI.3.-** Distancias y ángulos de enlace de **24, 24'**.

<b>Complejo</b>	<b>24</b>	<b>24'</b>
<b>Ln(1)-O(1A)</b>	2.265(3)	2.255(2)
<b>Ln(1)-O(2A)</b>	2.579(3)	2.570(2)
<b>Ln(1)-O(3A)</b>	2.167(3)	2.157(2)
<b>Ln(1)-O(1B)nitrato</b>	2.455(3)	2.486(2)
<b>Ln(1)-O(2B)nitrato</b>	2.504(3)	2.382(2)
<b>Ln(1)-O(1C)nitrato</b>	2.501(3)	2.469(2)
<b>Ln(1)-O(2C)nitrato</b>	2.391(3)	2.500(2)
<b>Ln(1)-O(1D)nitrato</b>	2.487(3)	2.447(2)
<b>Ln(1)-O(2D)nitrato</b>	2.514(4)	2.488(2)
<b>O(1A)-N(1A)</b>	2.676(6)	2.676(4)
<b>O(3A)-N(3A)</b>	2.764(5)	2.764(4)
<b>O(1A)-Ln(1)-O(2A)</b>	64.49(9)	64.75(7)
<b>O(1A)-Ln(1)-O(5A)</b>	78.49(9)	78.86(8)
<b>O(2A)-Ln(1)-O(5A)</b>	119.25(9)	119.78(7)

### I.2.2.- Complejos heteronucleares Zn<sup>II</sup>-Dy<sup>III</sup>.

**Tabla AI.4.-** Datos cristalográficos de **25-27**.

Complejo	25	26	27
<b>Fórmula</b>	C <sub>27</sub> H <sub>40</sub> N <sub>5</sub> O <sub>12</sub> ZnTb	C <sub>27</sub> H <sub>40</sub> N <sub>5</sub> O <sub>12</sub> ZnDy	C <sub>27</sub> H <sub>40</sub> N <sub>5</sub> O <sub>12</sub> ZnEr
<b>M<sub>r</sub></b>	850.93	854.51	859.27
<b>Sistema Cristalino</b>	Triclínico	Triclínico	Monoclínico
<b>Grupo espacial</b>	<i>P</i> -1 (2)	<i>P</i> -1 (2)	<i>P</i> 21/ <i>n</i> (14)
<b>a (Å)</b>	11.45081(14)	11.44727(16)	11.345(5)
<b>b (Å)</b>	14.77726(18)	14.7621(2)	14.542(5)
<b>c (Å)</b>	19.3346(2)	19.3317(3)	20.078(5)
<b>α (°)</b>	92.6221(10)	92.6188(11)	90.000(5)
<b>β (°)</b>	98.4836(10)	98.4920(11)	101.407(5)
<b>γ (°)</b>	90.9880(10)	90.9853(11)	90.000(5)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	3231.50(7)	3226.64(8)	3247(2)
<b>Z</b>	4	4	4
<b>D<sub>c</sub> (g·cm<sup>-3</sup>)</b>	1.749	1.759	1.758
<b>μ (MoK<sub>α</sub>) (mm<sup>-1</sup>)</b>	2.981	3.110	3.373
<b>T (K)</b>	100(2)	100(2)	100(2)
<b>Reflexiones observadas</b>	16275 (13145)	16339 (14232)	5689 (5178)
<b>R<sub>int</sub></b>	0.0403	0.0357	0.0323
<b>GOF</b>	0.979	1.119	1.055
<b>R<sub>1</sub><sup>a, b</sup></b>	0.0363 (0.0260)	0.0293 (0.0241)	0.0310 (0.0281)
<b>wR<sub>2</sub><sup>c</sup></b>	0.0566 (0.0549)	0.0611 (0.0592)	0.0700 (0.0683)

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|.$$

<sup>b</sup> Los valores entre paréntesis indican reflexiones con  $I > 2\sigma(I)$ .

$$^c wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

**Tabla AI.5.-** Distancias y ángulos de enlace de **25-27**.

<b>Complejo</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>
<b>Ln(1)-Zn(1)</b>	3.4662(3)	3.4570(3)	3.434(1)
<b>Ln(1)-O(2A)</b>	2.460(2)	2.479(2)	2.386(3)
<b>Ln(1)-O(5A)</b>	2.329(2)	2.280(2)	2.298(2)
<b>Ln(1)-O(25A)</b>	2.231(2)	2.240(2)	2.209(2)
<b>Ln(1)-O(27A)</b>	2.675(1)	2.726(2)	2.721(3)
<b>Ln(1)-O(2) puente</b>	2.313(2)	2.307(2)	2.295(3)
<b>Ln(1)-O(1B)nitrato</b>			2.443(3)
<b>Ln(1)-O(2B)nitrato</b>			2.433(2)
<b>Ln(1)-O(1C)nitrato</b>	2.492(2)	2.502(2)	2.435(3)
<b>Ln(1)-O(2C)nitrato</b>	2.447(2)	2.483(2)	2.447(3)
<b>Ln(1)-O(1D)nitrato</b>	2.471(2)	2.455(2)	
<b>Ln(1)-O(2D)nitrato</b>	2.494(2)	2.478(2)	
<b>Zn(1)-N(12A)</b>	2.180(2)	2.164(2)	2.256(3)
<b>Zn(1)-N(16A)</b>	2.223(2)	2.240(2)	2.195(4)
<b>Zn(1)-N(20A)</b>	2.226(2)	2.233(2)	2.256(3)
<b>Zn(1)-O(5A)</b>	2.189(2)	2.172(2)	2.184(2)
<b>Zn(1)-O(25A)</b>	2.071(2)	2.063(2)	2.097(2)
<b>Zn(1)-O(1) puente</b>	2.075(2)	2.057(1)	2.037(3)
<b>Zn(1)-O(1W)</b>			
<b>Ln(1)-O(5A)-Zn(1)</b>	100.16(6)	101.86(6)	100.00(9)
<b>Ln(1)-O(25A)-Zn(1)</b>	107.30(7)	106.87(7)	105.7(1)
<b>O(5A)-Ln(1)-O(25A)</b>	70.07(6)	69.90(6)	72.02(8)
<b>O(5A)-Ln(1)-O(2) puente</b>	78.43(6)	78.82(6)	78.88(9)
<b>O(25A)-Ln(1)-O(2) puente</b>	80.88(6)	79.93(6)	80.86(9)
<b>O(5A)-Zn(1)-O(25A)</b>	75.83(6)	75.32(6)	76.48(9)
<b>O(5A)-Zn(1)-O(1) puente</b>	93.36(6)	91.15(6)	90.35(9)
<b>O(25A)-Zn(1)-O(1)puente</b>	93.85(6)	95.28(6)	95.76(9)

Tabla AI.6.- Datos cristalográficos de 28-30.

Complejo	28	29	30
<b>Fórmula</b>	C <sub>27</sub> H <sub>40</sub> N <sub>5</sub> O <sub>12</sub> ZnYb	C <sub>25</sub> H <sub>37</sub> N <sub>6</sub> O <sub>13</sub> ZnEr	C <sub>27</sub> H <sub>47</sub> N <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ZnNd
<b>M<sub>r</sub></b>	865.05	862.24	921.32
<b>Sistema Cristalino</b>	Monoclínico	Ortorrómbico	Monoclínico
<b>Grupo espacial</b>	<i>P21/n</i> (14)	<i>P212121</i> (19)	<i>P21/c</i> (14)
<b>a (Å)</b>	11.3197(7)	10.7276(5)	10.686(5)
<b>b (Å)</b>	14.5238(9)	15.8243(7)	17.785(5)
<b>c (Å)</b>	20.1539(12)	17.8958(8)	20.049(5)
<b>α (°)</b>	90.00	90.00	90.000(5)
<b>β (°)</b>	101.7910(10)	90.00	102.148(5)
<b>γ (°)</b>	90.00	90.00	90.000(5)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	3243.5(3)	3037.9(2)	3725(2)
<b>Z</b>	4	4	4
<b>D<sub>c</sub> (g·cm<sup>-3</sup>)</b>	1.771	1.885	1.639
<b>μ (MoK<sub>α</sub>) (mm<sup>-1</sup>)</b>	3.673	3.609	2.098
<b>T (K)</b>	100(2)	100(2)	100(2)
<b>Reflexiones observadas</b>	5711 (5254)	5346 (5086)	6560 (5982)
<b>R<sub>int</sub></b>	0.0256	0.0302	0.0351
<b>GOF</b>	1.057	0.823	1.109
<b>R<sub>1</sub><sup>a, b</sup></b>	0.0269 (0.0240)	0.0272 (0.0253)	0.0388 (0.0347)
<b>wR<sub>2</sub><sup>c</sup></b>	0.0576 (0.0557)	0.0627 (0.0609)	0.0880 (0.0849)

$$^a R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum F_o.$$

<sup>b</sup> Los valores entre paréntesis indican reflexiones con  $I > 2\sigma(I)$ .

$$^c wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

**Tabla AI.7.-** Distancias y ángulos de enlace de **28-30**.

<b>Complejo</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>
<b>Ln(1)-Zn(1)</b>	3.4137(4)	3.4538(5)	3.637(1)
<b>Ln(1)-O(2A)</b>	2.369(2)	2.416(3)	2.660(3)
<b>Ln(1)-O(5A)</b>	2.280(2)	2.250(3)	2.338(3)
<b>Ln(1)-O(25A)</b>	2.189(2)	2.195(3)	2.371(2)
<b>Ln(1)-O(27A)</b>	2.777(2)	2.562(3)	2.654(3)
<b>Ln(1)-O(2)puente</b>	2.268(2)	2.422(3)	
<b>Ln(1)-O(1B)nitrato</b>	2.423(2)	2.412(3)	2.537(4)
<b>Ln(1)-O(2B)nitrato</b>	2.408(2)	2.435(3)	2.554(3)
<b>Ln(1)-O(1C)nitrato</b>	2.408(2)	2.439(3)	2.578(3)
<b>Ln(1)-O(2C)nitrato</b>	2.428(2)	2.449(3)	2.578(3)
<b>Ln(1)-O(1D)nitrato</b>			2.577(3)
<b>Ln(1)-O(2D)nitrato</b>			2.559(1)
<b>Zn(1)-N(12A)</b>	2.262(2)	2.170(4)	2.164(4)
<b>Zn(1)-N(16A)</b>	2,194(3)	2.182(4)	2.186(4)
<b>Zn(1)-N(20A)</b>	2.250(3)	2.251(4)	2.216(4)
<b>Zn(1)-O(5A)</b>	2.177(2)	2.161(3)	2.117(2)
<b>Zn(1)-O(25A)</b>	2.106(2)	2.045(3)	2.077(3)
<b>Zn(1)-O(1) puente</b>	2.041(2)	2.156(3)	
<b>Zn(1)-O(1W)</b>			2.219(3)
<b>Ln(1)-O(5A)-Zn(1)</b>	99.96(9)	103.0(1)	109.4(1)
<b>Ln(1)-O(25A)-Zn(1)</b>	105.26(9)	109.1(1)	109.5(1)
<b>O(5A)-Ln(1)-O(25A)</b>	72.51(8)	70.4(1)	65.87(8)
<b>O(5A)-Ln(1)-O(2) puente</b>	79.80(8)	75.7(1)	
<b>O(25A)-Ln(1)-O(2) puente</b>	81.60(8)	78.9(1)	
<b>O(5A)-Zn(1)-O(25A)</b>	76.23(8)	75.0(1)	75.2(1)
<b>O(5A)-Zn(1)-O(1) puente</b>	90.10(9)	87.3(1)	
<b>O(25A)-Zn(1)-O(1) puente</b>	95.48(9)	90.6(1)	
<b>O(5A)-Zn(1)-O(1W)</b>			84.1(1)
<b>O(25A)-Zn(1)-O(1W)</b>			85.5(1)

**Tabla AI.8.-** Datos cristalográficos de **31-32**.

<b>Complejo</b>	<b>31</b>	<b>32</b>
<b>Fórmula</b>	C <sub>44</sub> H <sub>52</sub> N <sub>7</sub> O <sub>12</sub> ZnTb	C <sub>44</sub> H <sub>52</sub> N <sub>7</sub> O <sub>12</sub> ZnDy
<b>M<sub>r</sub></b>	1095.22	1098.80
<b>Sistema Cristalino</b>	Monoclínico	Monoclínico
<b>Grupo espacial</b>	<i>P21/n</i> (14)	<i>P21/n</i> (14)
<b>a (Å)</b>	13.546(5)	13.547(5)
<b>b (Å)</b>	23.332(5)	23.341(5)
<b>c (Å)</b>	14.885(5)	14.882(5)
<b>α (°)</b>	90.000(5)	90.000(5)
<b>β (°)</b>	102.616(5)	102.621(5)
<b>γ (°)</b>	90.000(5)	90.000(5)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	4591(2)	4592(2)
<b>Z</b>	4	4
<b>D<sub>c</sub> (g·cm<sup>-3</sup>)</b>	1.585	1.589
<b>μ (MoK<sub>α</sub>) (mm<sup>-1</sup>)</b>	2.119	2.206
<b>T (K)</b>	100(2)	100(2)
<b>Reflexiones observadas</b>	8069 (7233)	8081 (7400)
<b>R<sub>int</sub></b>	0.0268	0.0333
<b>GOF</b>	1.063	1.066
<b>R<sub>1</sub><sup>a, b</sup></b>	0.0330 (0.0289)	0.0280 (0.0251)
<b>wR<sub>2</sub><sup>c</sup></b>	0.0710 (0.0688)	0.0618 (0.0601)

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|.$$

<sup>b</sup> Los valores entre paréntesis indican reflexiones con  $I > 2\sigma(I)$ .

$$^c wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

**Tabla AI.9.-** Distancias y ángulos de enlace de **31-32**.

<b>Complejo</b>	<b>31</b>	<b>32</b>
<b>Ln(1)-Zn(1)</b>	3.4646(7)	3.4550(7)
<b>Ln(1)-O(2A)</b>	2.465(2)	2.453(2)
<b>Ln(1)-O(5A)</b>	2.289(2)	2.277(2)
<b>Ln(1)-O(25A)</b>	2.230(2)	2.222(2)
<b>Ln(1)-O(27A)</b>	2.606(2)	2.598(2)
<b>Ln(1)-O(17D)puente</b>	2.345(2)	2.340(2)
<b>Ln(1)-O(1B)nitrato</b>	2.508(2)	2.482(2)
<b>Ln(1)-O(2B)nitrato</b>	2.449(2)	2.443(2)
<b>Ln(1)-O(1C)nitrato</b>	2.448(2)	2.438(2)
<b>Ln(1)-O(2C)nitrato</b>	2.498(2)	2.495(2)
<b>Zn(1)-N(12A)</b>	2.173(3)	2.175(2)
<b>Zn(1)-N16A)</b>	2.222(3)	2.225(2)
<b>Zn(1)-N(20A)</b>	2.283(2)	2.284(2)
<b>Zn(1)-O(5A)</b>	2.186(2)	2.187(2)
<b>Zn(1)-O(25A)</b>	2.057(2)	2.055(2)
<b>Zn(1)-O(16D)puente</b>	2.099(2)	2.099(2)
<b>Ln(1)-O(5A)-Zn(1)</b>	101.43(8)	101.38(7)
<b>Ln(1)-O(25A)-Zn(1)</b>	107.76(9)	107.72(8)
<b>O(5A)-Ln(1)-O(25A)</b>	70.48(7)	70.69(6)
<b>O(5A)-Ln(1)-O(17D)puente</b>	77.76(7)	78.11(6)
<b>O(25A)-Ln(1)-O(17D)puente</b>	79.84(7)	80.05(6)
<b>O(5A)-Zn(1)-O(25A)</b>	75.78(8)	75.64(7)
<b>O(5A)-Zn(1)-O(16D)puente</b>	91.04(7)	90.97(7)
<b>O(25A)-Zn(1)-O(16D)puente</b>	92.48(8)	92.40(7)

**Tabla AI10.-** Datos cristalográficos **33-34.**

<b>Complejo</b>	<b>33</b>	<b>34</b>
<b>Fórmula</b>	C <sub>44</sub> H <sub>52</sub> N <sub>7</sub> O <sub>12</sub> ZnEr	C <sub>44</sub> H <sub>52</sub> N <sub>7</sub> O <sub>12</sub> ZnYb
<b>M<sub>r</sub></b>	1103.56	1109.34
<b>Sistema Cristalino</b>	Monoclínico	Monoclínico
<b>Grupo espacial</b>	<i>P21/n</i> (14)	<i>P21/n</i> (14)
<b>a (Å)</b>	13.533(5)	13.542(5)
<b>b (Å)</b>	23.340(5)	23.319(5)
<b>c (Å)</b>	14.868(5)	14.857(5)
<b>α (°)</b>	90.000(5)	90.000(5)
<b>β (°)</b>	102.600(5)	102.575(5)
<b>γ (°)</b>	90.000(5)	90.000(5)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	4583(2)	4579(2)
<b>Z</b>	4	4
<b>D<sub>c</sub> (g·cm<sup>-3</sup>)</b>	1.599	1.609
<b>μ (MoK<sub>α</sub>) (mm<sup>-1</sup>)</b>	2.411	2.623
<b>T (K)</b>	100(2)	100(2)
<b>Reflexiones observadas</b>	8064 (7374)	8003 (7326)
<b>R<sub>int</sub></b>	0.0399	0.0300
<b>GOF</b>	1.076	1.040
<b>R<sub>1</sub><sup>a, b</sup></b>	0.0293 (0.0262)	0.0309 (0.0277)
<b>wR<sub>2</sub><sup>c</sup></b>	0.0650 (0.0634)	0.0675 (0.0658)

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|.$$

<sup>b</sup> Los valores entre paréntesis indican reflexiones con  $I > 2\sigma(I)$ .

$$^c wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

**Tabla AI11.-** Distancias y ángulos de enlace **33-34.**

<b>Complejo</b>	<b>33</b>	<b>34</b>
<b>Ln(1)-Zn(1)</b>	3.4346(7)	3.4160(7)
<b>Ln(1)-O(2A)</b>	2.431(2)	2.416(2)
<b>Ln(1)-O(5A)</b>	2.259(2)	2.236(2)
<b>Ln(1)-O(25A)</b>	2.201(2)	2.181(2)
<b>Ln(1)-O(27A)</b>	2.599(2)	2.610(2)
<b>Ln(1)-O(17D)puente</b>	2.311(2)	2.299(2)
<b>Ln(1)-O(1B)nitrato</b>	2.485(2)	2.378(2)
<b>Ln(1)-O(2B)nitrato</b>	2.406(2)	2.475(2)
<b>Ln(1)-O(1C)nitrato</b>	2.422(2)	2.389(2)
<b>Ln(1)-O(2C)nitrato</b>	2.458(2)	2.443(2)
<b>Zn(1)-N(12A)</b>	2.177(2)	2.179(3)
<b>Zn(1)-N16A)</b>	2.224(2)	2.226(3)
<b>Zn(1)-N(20A)</b>	2.279(2)	2.275(2)
<b>Zn(1)-O(5A)</b>	2.179(2)	2.177(2)
<b>Zn(1)-O(25A)</b>	2.055(2)	2.056(2)
<b>Zn(1)-O(16D)puente</b>	2.102(2)	2.102(2)
<b>Ln(1)-O(5A)-Zn(1)</b>	101.40(7)	101.43(8)
<b>Ln(1)-O(25A)-Zn(1)</b>	107.59(8)	107.45(9)
<b>O(5A)-Ln(1)-O(25A)</b>	71.08(7)	71.51(7)
<b>O(5A)-Ln(1)-O(17D)puente</b>	78.46(7)	78.96(7)
<b>O(25A)-Ln(1)-O(17D)puente</b>	80.37(7)	80.63(7)
<b>O(5A)-Zn(1)-O(25A)</b>	75.45(7)	75.09(8)
<b>O(5A)-Zn(1)-O(16D)puente</b>	90.83(7)	90.96(8)
<b>O(25A)-Zn(1)-O(16D)puente</b>	92.09(7)	92.01(8)

**Tabla AI12.-** Datos cristalográficos **35-37.**

<b>Complejo</b>	<b>35</b>	<b>36</b>	<b>37</b>
<b>Fórmula</b>	C <sub>61</sub> H <sub>64</sub> N <sub>7</sub> O <sub>11</sub> ZnYb	C <sub>59</sub> H <sub>67</sub> N <sub>6</sub> O <sub>14</sub> ZnNd	C <sub>44</sub> H <sub>62</sub> N <sub>4</sub> O <sub>17</sub> ClZnNd
<b>M<sub>r</sub></b>	1309.60	1293.83	1164.07
<b>Sistema Cristalino</b>	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Triclínico
<b>Grupo espacial</b>	<i>Pca21</i> (29)	<i>Pca21</i> (29)	<i>P-1</i> (2)
<b>a (Å)</b>	22.4764(12)	22.664(5)	12.051(5)
<b>b (Å)</b>	12.8315(7)	12.828(5)	12.325(5)
<b>c (Å)</b>	19.7813(10)	19.893(5)	17.328(5)
<b>α (°)</b>	90.00	90.000(5)	74.587(5)
<b>β (°)</b>	90.00	90.000(5)	86.073(5)
<b>γ (°)</b>	90.00	90.000(5)	83.022(5)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	5705.0(5)	5784(3)	2461.0(16)
<b>Z</b>	4	4	2
<b>D<sub>c</sub> (g·cm<sup>-3</sup>)</b>	1.525	1.479	1.437
<b>μ (MoK<sub>α</sub>) (mm<sup>-1</sup>)</b>	2.117	1.373	1.593
<b>T (K)</b>	100(2)	100(2)	100(2)
<b>Reflexiones observadas</b>	8019 (7335)	9088 (8234)	8641 (6872)
<b>R<sub>int</sub></b>	0.0711	0.0613	0.0559
<b>GOF</b>	1.037	1.041	1.001
<b>R<sub>1</sub><sup>a, b</sup></b>	0.0370 (0.0319)	0.0467 (0.0409)	0.0566 (0.0442)
<b>wR<sub>2</sub><sup>c</sup></b>	0.0723 (0.0693)	0.0965 (0.0914)	0.0989 (0.0935)

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|.$$

<sup>b</sup> Los valores entre paréntesis indican reflexiones con  $I > 2\sigma(I)$ .

$$^c wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

**Tabla AI13.-** Distancias y ángulos de enlace **35-37**.

<b>Complejo</b>	<b>35</b>	<b>36</b>	<b>37</b>
<b>Ln(1)-Zn(1)</b>	3.4213(8)	3.529(1)	3.556(1)
<b>Ln(1)-O(2A)</b>	2.408(4)	2.530(4)	2.527(3)
<b>Ln(1)-O(5A)</b>	2.254(4)	2.379(4)	2.397(2)
<b>Ln(1)-O(25A)</b>	2.205(4)	2.318(3)	2.298(3)
<b>Ln(1)-O(27A)</b>	2.854(4)	2.738(4)	2.686(2)
<b>Ln(1)-O(17D)puente</b>	2.274(3)	2.412(4)	2.420(3)
<b>Ln(1)-O(1B)nitrato</b>	2.456(4)	2.586(4)	2.589(4)
<b>Ln(1)-O(2B)nitrato</b>	2.403(4)	2.549(4)	2.573(3)
<b>Ln(1)-O(1C)nitrate<sup>a</sup></b>	2.382(4)	2.494(4)	2.499(4)
<b>Ln(1)-O(2C)nitrate<sup>b</sup></b>	2.342(4)	2.473(4)	2.495(4)
<b>Zn(1)-N(12A)</b>	2.186(4)	2.196(4)	2.179(3)
<b>Zn(1)-N16A)</b>	2.200(5)	2.222(4)	2.226(4)
<b>Zn(1)-N(20A)</b>	2.244(5)	2.276(4)	2.258(4)
<b>Zn(1)-O(5A)</b>	2.146(4)	2.183(4)	2.185(3)
<b>Zn(1)-O(25A)</b>	2.115(4)	2.090(4)	2.073(2)
<b>Zn(1)-O(16D)puente</b>	2.074(4)	2.061(4)	2.069(3)
<b>Ln(1)-O(5A)-Zn(1)</b>	102.1(2)	101.2(1)	101.7(1)
<b>Ln(1)-O(25A)-Zn(1)</b>	104.7(2)	106.3(2)	108.7(1)
<b>O(5A)-Ln(1)-O(25A)</b>	71.7(1)	69.7(1)	67.99(9)
<b>O(5A)-Ln(1)-O(17D)puente</b>	78.9(1)	76.1(1)	77.12(9)
<b>O(25A)-Ln(1)-O(17D)puente</b>	83.0(1)	78.6(1)	79.47(9)
<b>O(5A)-Zn(1)-O(25A)</b>	75.6(1)	77.8(1)	76.1(1)
<b>O(5A)-Zn(1)-O(16D)puente</b>	91.8(1)	92.1(1)	90.4(1)
<b>O(25A)-Zn(1)-O(16D)puente</b>	93.4(1)	93.8(1)	93.4(1)

<sup>a</sup> En **34 y 35**, O(16C) antraceno

<sup>b</sup> En **34 y 35**, O(17C) antraceno

<sup>b</sup> En **36**, O(1M) y O(2M) del metanol

### I.2.2.- Complejos tetranucleares Zn<sub>2</sub><sup>II</sup>-Dy<sub>2</sub><sup>III</sup>.

**Tabla AI14.-** Datos cristalográficos **38, 38'**.

Complejo	38	38'
<b>Fórmula</b>	C <sub>56</sub> H <sub>90</sub> N <sub>8</sub> O <sub>24</sub> Zn <sub>2</sub> Dy <sub>2</sub>	C <sub>56</sub> H <sub>90</sub> N <sub>8</sub> O <sub>24</sub> Zn <sub>2</sub> Y <sub>1.81</sub> Dy <sub>0.19</sub>
<b>M<sub>r</sub></b>	1715.10	1581.90
<b>Sistema Cristalino</b>	Triclínico	Triclínico
<b>Grupo espacial</b>	<i>P</i> -1 (2)	<i>P</i> -1 (2)
<b>a (Å)</b>	11.071(5)	10.992(5)
<b>b (Å)</b>	12.333(5)	12.342(5)
<b>c (Å)</b>	14.188(5)	14.176(5)
<b>α (°)</b>	111.000(5)	111.062(5)
<b>β (°)</b>	104.765(5)	104.528(5)
<b>γ (°)</b>	99.438(5)	99.199(5)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1677.4(12)	1669.4(12)
<b>Z</b>	1	1
<b>D<sub>c</sub> (g·cm<sup>-3</sup>)</b>	1.698	1.573
<b>μ (MoK<sub>α</sub>) (mm<sup>-1</sup>)</b>	2.990	2.560
<b>T (K)</b>	100(2)	100(2)
<b>Reflexiones observadas</b>	5862 (5459)	5830 (5067)
<b>R<sub>int</sub></b>	0.0285	0.0224
<b>GOF</b>	1.065	1.065
<b>R<sub>1</sub><sup>a, b</sup></b>	0.0312 (0.0287)	0.0396 (0.0324)
<b>wR<sub>2</sub><sup>c</sup></b>	0.0721 (0.0704)	0.0836 (0.0800)

$$^a R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum F_o.$$

<sup>b</sup> Los valores entre paréntesis indican reflexiones con  $I > 2\sigma(I)$ .

$$^c wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

**Tabla AI.15.-** Distancias y ángulos de enlace de **38, 38'**.

<b>Complejo</b>	<b>38</b>	<b>38'</b>
<b>Ln(1)-Zn(1)</b>	3.495(1)	3.483(1)
<b>Ln(1)-Ln(1*)</b>	4.047(1)	4.033(1)
<b>Ln(1)-O(2A)</b>	2.447(3)	2.436(2)
<b>Ln(1)-O(5A)</b>	2.307(3)	2.300(2)
<b>Ln(1)-O(25A)</b>	2.281(2)	2.264(2)
<b>Ln(1)-O(27A)</b>	2.558(3)	2.549(3)
<b>Ln(1)-O(1B)nitrato</b>	2.557(3)	2.553(3)
<b>Ln(1)-O(2B)nitrato</b>	2.464(4)	2.442(4)
<b>Ln(1)-O(2C)carbonato</b>	2.420(3)	2.409(2)
<b>Ln(1)-O(2C*)carbonato</b>	2.359(3)	2.352(2)
<b>Ln(1)-O(3C*)carbonato</b>	2.382(2)	2.371(2)
<b>Zn(1)-N(12A)</b>	2.203(4)	2.208(3)
<b>Zn(1)-N(16A)</b>	2.213(5)	2.214(4)
<b>Zn(1)-N(20A)</b>	2.284(4)	2.285(3)
<b>Zn(1)-O(5A)</b>	2.178(2)	2.173(2)
<b>Zn(1)-O(25A)</b>	2.118(3)	2.126(2)
<b>Zn(1)-O(1C)carbonato</b>	2.040(3)	2.039(2)
<b>Ln(1)-O(5A)-Zn(1)</b>	102.4(1)	102.22(8)
<b>Ln(1)-O(25A)-Zn(1)</b>	105.2(1)	104.94(9)
<b>Ln(1)-O(2C)-Ln(1*)</b>	115.7(1)	115.82(8)
<b>O(5A)-Ln(1)-O(25A)</b>	72.09(9)	72.53(8)
<b>O(5A)-Ln(1)-O(2C)</b>	74.58(8)	74.77(7)
<b>O(25A)-Ln(1)-O(2C)</b>	73.58(9)	73.78(7)
<b>O(2C)-Ln(1)-O(2C*)</b>	64.28(8)	64.18(7)
<b>O(5A)-Zn(1)-O(25A)</b>	77.83(9)	77.81(8)
<b>O(5A)-Zn(1)-O(1C)</b>	94.8(1)	94.83(8)
<b>O(25A)-Zn(1)-O(1C)</b>	91.2(1)	91.01(8)

### I.3.- CÁLCULO COMPUTACIONAL.

Los cálculos teóricos se han llevado a cabo utilizando el paquete MOLCAS 7.2.<sup>1</sup> Todos los átomos se han tratado utilizando el método ANO-RCC (Atomic *Natural Orbitals* Relativistically *Core Correlated*), a excepción del ión Dy<sup>3+</sup> que, dado que presenta un alto valor de *Z*, se ha empleado el método de Potencial Modelo Ab Initio (AIMP).<sup>2</sup> Las siguientes contracciones fueron utilizadas: [9s8p6d4f3g2h] para disprosio, [6s5p4d2f] para zinc, [4s3p1d] para oxígeno, [4s3p1d] para nitrógeno, [3s2p] para carbono y [2s] para hidrógeno.

Para determinar la anisotropía del ión Dy<sup>3+</sup> se han llevado a cabo cálculos CASSCF (en inglés, *Complete Active Space Self-Consistent Field*) con un espacio activo (9,7) y 21 sextetos, 128 cuadrupletes y 130 dobles utilizando el procedimiento RASSI-SO (en inglés, *Restricted Active Space State Interaction*). Finalmente, los valores de anisotropía son obtenidos utilizando el programa SINGLE\_ANISO.<sup>3</sup>

---

<sup>1</sup> M. Casarrubios, L. Seijo, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 784.

<sup>2</sup> G. Karlstrom, R. Lindh, P. A., Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P. O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, L. Seijo, *Comput. Mater. Sci.*, **2003**, 28, 222.

<sup>3</sup> **a)** L. F. Chibotaru, L. Ungur, C. Aronica, H. Elmoll, G. Pilet, D. Luneau, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 12445; **b)** L. Ungur, W. Van den Heuvel, L. F. Chibotaru, *Nex J. Chem.*, **2009**, 33, 1224.



**ANEXO II:**

**INSTRUMENTACIÓN**

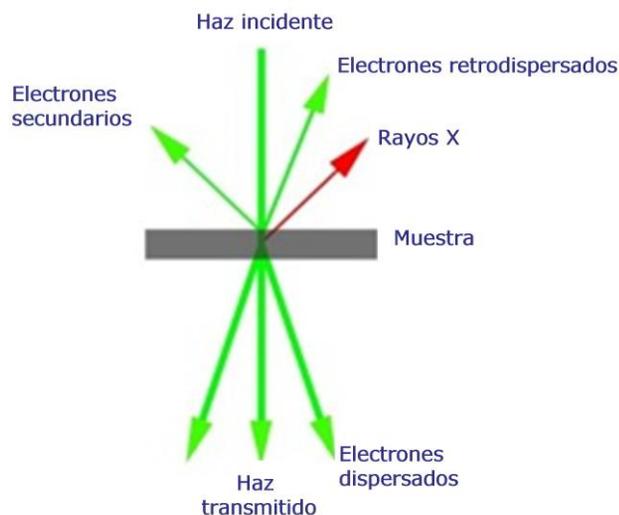


## **ANEXO II: INSTRUMENTACIÓN**

A lo largo de la realización de esta Tesis Doctoral, se han utilizado diversas Técnicas Instrumentales con el objetivo de llevar a cabo una caracterización completa de los materiales sintetizados. Los detalles experimentales se indican a continuación.

### **A1.- Microscopía Electrónica.**

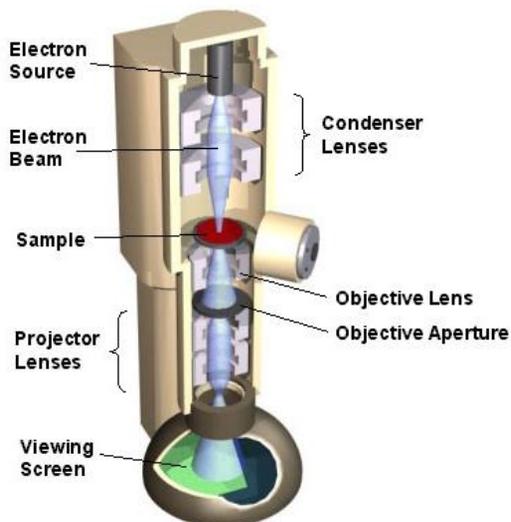
La base de la microscopía electrónica es la utilización de un haz de electrones acelerados, como fuente de luz, y su focalización sobre la superficie de la muestra mediante unas lentes condensadoras. La interacción de los electrones incidentes con la muestra produce una serie de radiaciones secundarias, que nos proporcionan información sobre su naturaleza y composición. En función del tipo de radiación secundaria utilizada, se distinguen diferentes tipos de microscopios electrónicos. Así, el Microscopio Electrónico de Transmisión utiliza los electrones transmitidos, facilitando información acerca de la estructura interna, mientras que el Microscopio Electrónico de Barrido, puede usar los electrones secundarios o los electrones retrodispersados. El primer caso proporciona información sobre la topografía de la superficie de la muestra, mientras que el segundo, revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste, ya que los electrones retrodispersados dependen del número atómico medio de los elementos que componen la muestra.



**Figura A.1.-** Representación esquemática de la interacción del haz de electrones con la materia.

### **A.1.1- Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM).**

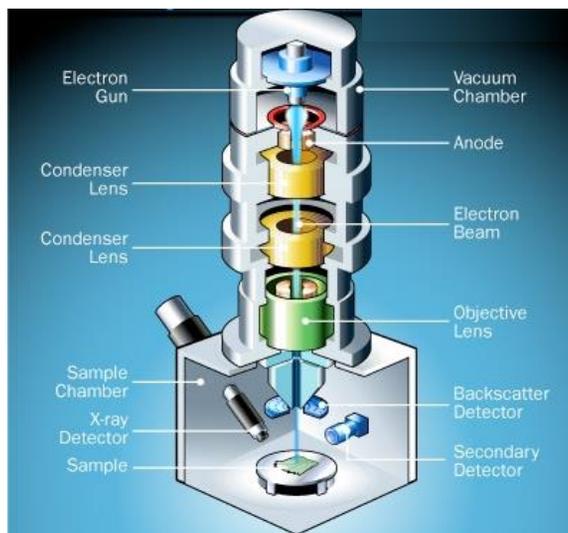
Las imágenes se obtuvieron utilizando un Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución *PHILIPS CM-20HR* a 200 KeV. Para conseguir la máxima resolución se empleó el contraste de fase, utilizando el rayo transmitido y varios difractados. La preparación de las muestras se llevó a cabo dispersando 2 mg de muestra en 1 mL de etanol absoluto mediante sonicación. Una rejilla de carbón revestida de Cu (200 mesh) se introdujo repetidas veces en esta dispersión con objeto de "pescar" las nanopartículas del material, de forma que éstas quedasen retenidas sobre la rejilla sin aglomerarse. Posteriormente, las rejillas se dejaron secar durante 48 horas para favorecer la evaporación del disolvente utilizado en la dispersión. Dichas medidas se han realizado en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.



**Figura A.2.-** Esquema Microscopio Electrónico de Transmisión.

### **A.1.2.- Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución (HR-SEM).**

Estas medidas se llevaron a cabo en un Microscopio Electrónico de Barrido de Alta Resolución por Emisión de Campo, *FESEM ZEISS SUPRA*, equipado con un sistema de microanálisis *Aztec 2.1 XMax*. Las imágenes de alta resolución se obtuvieron utilizando los electrones secundarios, y operando a bajo voltaje, 3 kV, y alto vacío. Dado que las muestras no son conductoras, es necesario recubrirlas de una fina capa de carbono, evitando así la acumulación de cargas sobre la superficie. Tanto las medidas de microscopía como la preparación de muestras fueron llevadas a cabo en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.



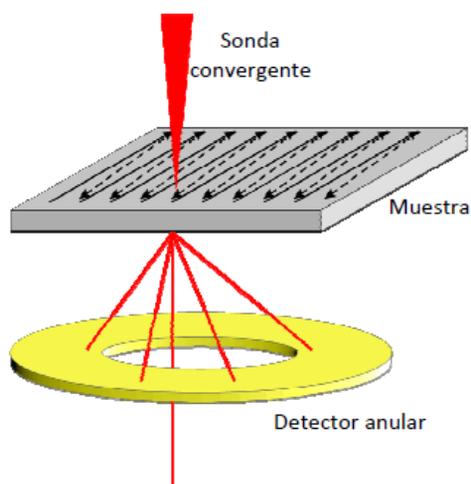
**Figura A.3.-** Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido.

### **A.1.3.- Microscopía Electrónica de Transmisión - Barrido (STEM) con Detección Anular de Electrones de Alto Ángulo en modo Campo Oscuro (HAADF).**

La configuración STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) permite la formación de imágenes de barrido utilizando, para ello, los electrones transmitidos. Una de las principales ventajas de esta configuración es la posibilidad de obtener imágenes de contraste Z, donde Z hace referencia al número atómico. La imagen de contraste Z está formada mediante la colección de electrones dispersados a alto ángulo en un detector anular de campo oscuro de alto ángulo (HAADF). Las imágenes de alta resolución adquiridas con este detector proporcionan información, de una forma directa y simple, sobre la estructura, ya que los átomos con mayor número atómico dispersarán a ángulos superiores que los átomos ligeros. Dado que la intensidad de la señal dispersada es proporcional a  $Z^2$ , el contraste de la

imagen variará en esta proporción, así, aquellas áreas de la muestra donde la concentración de elementos pesados es mayor, aparecerán en la imagen con un brillo de intensidad muy superior a aquellas otras áreas ricas en elementos ligeros.

Estas medidas se realizaron en un equipo *JEOL2010F a 200 KeV*, en colaboración con el grupo del Dr. Juan José Delgado de la Universidad de Cádiz.

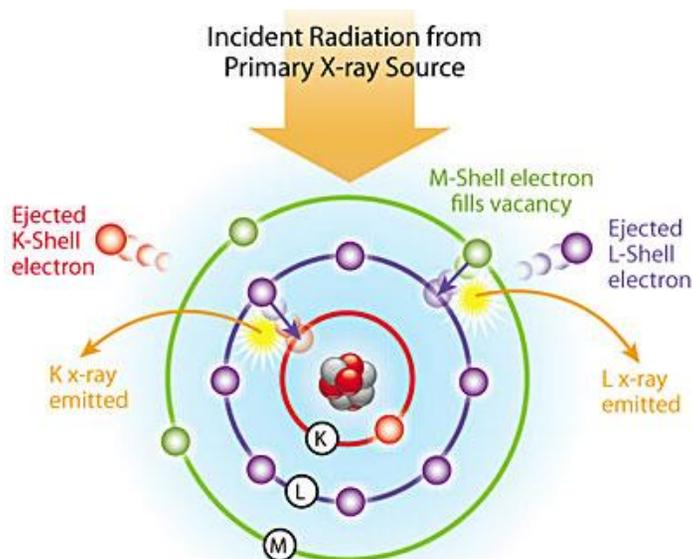


**Figura A.4.-** Esquema simplificado del modo de trabajo de HAADF-STEM.

#### **A.1.4.- Espectroscopia de Rayos-X de Dispersión de Energía (EDX).**

El funcionamiento de este tipo de sistemas se basa en la captación de los rayos X emitidos por la muestra al ser bombardeada por un haz de electrones. Cuando el haz de electrones interactúa con un átomo de la muestra, puede existir una transferencia de energía que provoque que un electrón del átomo promocione desde un orbital interno a la banda de

conducción. Otro electrón de un orbital más externo pasaría a reemplazarlo, y la diferencia de energía existente entre los dos estados se emite en forma de rayos X, siendo esta energía altamente específica para cada elemento y para cada transición. Este detector de energía dispersiva de rayos X debe estar acoplado a un microscopio electrónico, que le permita seleccionar la zona a analizar.



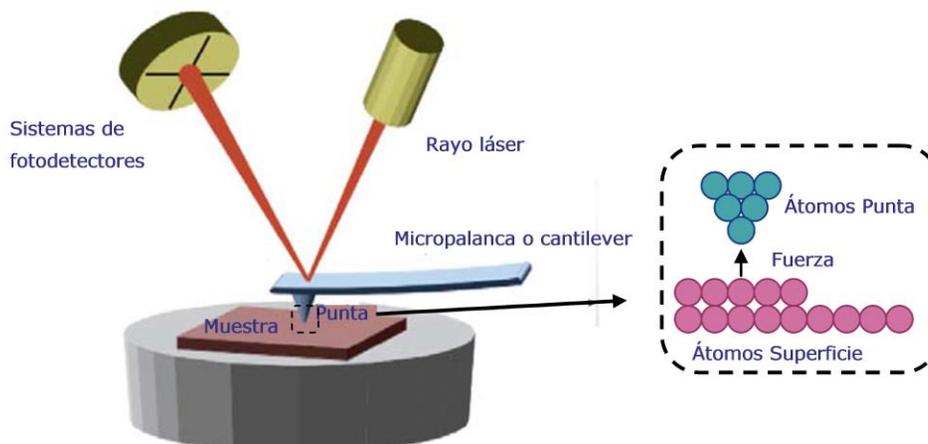
**Figura A.5.-** Esquema representativo de la interacción de los electrones con el átomo.

Las medidas de EDX fueron llevadas a cabo en un equipo *PHILIPS CM200-FEG* usando un sistema *EDAX*, en colaboración con el grupo del Dr. Juan José Delgado de la Universidad de Cádiz.

## A.2.- Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

La microscopía de fuerza atómica (AFM de "Atomic Force Microscopy") pertenece a la familia de Microscopías de Sonda de Barrido (SPM de "scanning probe microscopy") ya que una sonda puntiaguda barre la superficie de la muestra, monitorizándose las interacciones que ocurren entre la punta y la muestra.

El AFM consiste en una micropalanca o cantilever que lleva acoplada una punta afilada de tamaño nanométrico. Cuando la punta se aproxima a la superficie de la muestra, una fuerza iónica repulsiva, aplicada desde la superficie a la punta, dobla el cantilever hacia arriba. La magnitud de esta flexión, medida por un punto láser, se refleja en un sistema de fotodetectores, de modo que puede calcularse así la fuerza de interacción. Si se rastrea toda la superficie de la muestra, el movimiento vertical de la punta registrará el perfil de la superficie, pudiéndose obtener una representación de la topografía de la misma.



**Figura A.6.-** Esquema del funcionamiento de un AFM.

Las imágenes de AFM fueron adquiridas en modo dinámico, a temperatura y condiciones ambientales, utilizando un sistema *NANOTEC ELECTRÓNICA*. Se emplearon cantilevers Olympus con una constante de fuerza nominal de 0.75 N/m. Las imágenes fueron procesadas utilizando el software WSxM<sup>1</sup>. Dichas medidas fueron realizadas en colaboración con el grupo del profesor Félix Zamora, de la Universidad Autónoma de Madrid.

### **A.3.- Difracción de Rayos X.**

Todos los complejos, cuya estructura cristalina ha sido presentada en esta memoria, se han medido en un difractómetro de monocristal *BRUKER SMART APEX*, en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Las estructuras se han resuelto empleando métodos directos (SIR97) y se han refinado mediante técnicas de mínimos cuadrados, empleando para ello el programa SHELX-97.

En el caso de las nanopartículas, se han llevado a cabo medidas de difracción en polvo en un difractómetro *BRUKER D8 ADVANCE*, utilizando radiación de  $\text{CuK}_{\alpha}$ , con unas medidas  $0.08^{\circ} 2\theta\text{min}^{-1}$ .

---

<sup>1</sup> Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J. M., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., Baró, A. M., *Rev. Sci. Instrum.*, **2007**, 78, 013705/1-013705/8.

#### **A.4.- Espectrometría de masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS).**

La técnica ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas, capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica de forma simultánea, en un rango dinámico lineal de 9 órdenes de magnitud ( $\mu\text{g/Kg}$ - $\text{mg/Kg}$ ) y con una gran precisión. Se basa en el acoplamiento de un método para generar iones (plasma acoplado inductivamente) y un método para separar y detectar los iones (espectrómetro de masas).

La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados. Los iones pasan al interior del filtro cuadrupolar a través de una interfase de vacío creciente, allí son separados según su relación carga/masa. Cada una de las masas sintonizadas llegan al detector donde se evalúa su abundancia en la muestra.

Los análisis de ICP-MS se han llevado a cabo utilizando un equipo *NexION* (*PERKIN-ELMER*), con un automuestreador y autodiluidor *ADX-500* (*CETAC*), y una campana de flujo laminar, en los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Málaga.

### **A.5.- Resonancia Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ -RMN).**

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN presentados en esta tesis han sido registrados en un espectrómetro de 300 MHz *VARIAN INNOVA/UNITY*, en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

### **A.6.- Análisis Elemental (AE).**

Con el empleo de esta técnica se ha determinado el porcentaje de carbono, hidrógeno y nitrógeno existente en las muestras. Para ello se ha empleado un Analizador Elemental *FISONS CARLO ERBA EA-1108*, utilizándose para la pesada del compuesto una microbalanza de precisión *METTLER M-3*. Dichos análisis se han realizado en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

### **A.7.- Espectroscopia de Absorción de UV-VIS-NIR.**

Los espectros electrónicos de UV-VIS-NIR en fase sólida (Reflectancia Difusa) se registraron en un espectrofotómetro de absorción *VARIAN CARY-5E*, provisto de un dispositivo *mantis religiosa* para pequeñas cantidades de muestra, en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

Los espectros de UV-Visible en disolución se registraron en un espectrofotómetro *SHIMADZU UV-1800*, en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada.

## **A.8.- Espectroscopia de Fluorescencia.**

Los espectros de emisión en el UV-VIS se han registrado en un espectrofluorímetro *Varian Cary-ECLIPSE*, equipado con una lámpara de descarga de Xe (pico de potencia 75 kW), monocromadores *Czerny-Turner* y un tubo fotomultiplicador *R-928*, con voltaje controlado manual o automáticamente mediante el programa Cary Eclipse.

Las medidas en estado sólido se han soportado en un accesorio del instrumento preparado para la medida de muestras sólidas en polvo.

Los espectros de emisión en el NIR, así como los tiempos de vida media se han obtenido en un espectrómetro *HORIBA JOBIN YBON*, equipado con un fotodetector de picosegundos *JY TBX*. Para las medidas de emisión, se ha utilizado un detector Hamamatsu R5509-73. Para los tiempos de vida en el NIR, se ha utilizado un láser pulsado Continuum Minilite Nd:YAG configurado a 355 nm, mientras que para los tiempos de vida de fluorescencia, se ha empleado un Nano-LED configurado a 372 nm y 500 KHz. En todos los casos, los perfiles del tiempo de vida se obtienen mediante cronometraje de fotón único ("*Single Photon Counting*"), empleando un módulo *FluoroHub*. El ajuste de estos datos, utilizando un software de deconvolución *DAS6*, proporciona los valores del tiempo de vida media.

### **❖ Cálculo del rendimiento cuántico**

El cálculo de los rendimientos cuánticos presentados en esta tesis se han llevado cabo tomando como referencia el complejo  $[\text{Ir}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_3$ . El protocolo seguido se detalla a continuación:

- En primer lugar, se prepara el blanco. Para ello, se mide la absorbancia del disolvente a la longitud de onda de excitación, manteniendo ésta por debajo de 0.1.
- A continuación, se mide el espectro de emisión del disolvente y se calcula el área bajo la curva.
- Posteriormente, se preparan cinco disoluciones diluidas del material en cuestión, y se miden, para cada una de ellas, tanto la absorbancia a la longitud de onda de excitación (siendo ésta inferior a 0.1), como el espectro de emisión.
- Una vez corregidos los datos con el blanco, se representa la integral de la fluorescencia frente a la absorbancia, obteniendo una línea recta de pendiente  $m$ .
- Finalmente, se determina el rendimiento cuántico mediante la ecuación A.1.

$$\phi = \phi_{ref} \frac{m}{m_{ref}} \left( \frac{\eta^2}{\eta_{ref}^2} \right) \quad (\text{Ec. A.1})$$

donde  $\eta$  es el índice de refracción del disolvente.

### **A.9.- Susceptibilidad Magnética.**

Para determinar las propiedades magnéticas de las muestras se ha empleado un Magnetómetro *SQUID QUANTUM DESIGN MPMS XL-5*, empleando helio como liquido refrigerante. Se han obtenido los valores de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, y los valores de la magnetización en función del campo aplicado.

Las medidas realizadas a distintas presiones se han llevado a cabo en un Magnetómetro *SQUID QUANTUM DESIGN MPMS*, en colaboración con el profesor E. Brechin de la Universidad de Edimburgo. Para las presiones inferiores a 160 bares, se ha utilizado un cilindro de gas, hecho de una aleación *BERYLCO25*, conectado a un cilindro de gas externo mediante un capilar de acero (figura A.7). La muestra se deposita en una cápsula *PTFE*. Como medio transmisor de presión, se utiliza Helio gaseoso. La presión se controla utilizando un regulador de presión en el cilindro de gas.



**Figura A.7.-** Celda utilizada para presiones < 160 bar.

Para la presión de 1 Kbar, se ha utilizado un cilindro tipo pistón.<sup>2</sup> La celda de presión está hecha de aleaciones de CrNiAl y de *BERYLCO-25*, utilizando varillas de zirconia como pistones. La muestra se deposita en una

---

<sup>2</sup> K. V. Kamenev, S. Tancharakorn, N. Robertson, A. Harrison, *Rev. Sci. Instrum.*, **2006**, 77, 073905.

cápsula *PTFE*, que contiene aceite *Daphne 7373 (IDEMITSU-ILS)* usado como medio transmisor de presión.

