

UNIVERSIDAD DE GRANADA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



**INFLUENCIA DE LOS LIGANDOS EN IMANES
MONOMOLECULARES DE IONES LANTÁNIDOS:
ESTUDIO MAGNETO-ESTRUCTURAL Y TEÓRICO**

Programa Oficial de Doctorado en Química

ISMAEL FRANCISCO DÍAZ ORTEGA

Granada, 2017

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: Ismael Francisco Díaz Ortega
ISBN: 978-84-9163-752-3
URI: <http://hdl.handle.net/10481/49299>

El doctorando Ismael Francisco Díaz Ortega y los directores de la tesis Enrique Colacio Rodríguez y Juan Manuel Herrera Martínez, 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 al ser citados, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones.

Granada, 25 de Octubre de 2017

El doctorando



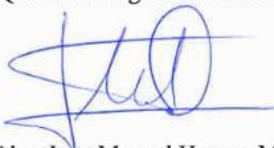
Fdo.: Ismael Francisco Díaz Ortega

Los directores de la Tesis



Fdo.: Enrique Colacio Rodríguez

Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Granada



Fdo.: Juan Manuel Herrera Martínez

Profesor Titular de Química Inorgánica de la Universidad de Granada

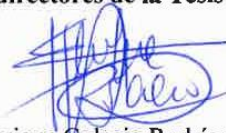
Los doctores Enrique Colacio Rodríguez y Juan Manuel Herrera Martínez,

CERTIFICAN:

Que la presente memoria titulada “INFLUENCIA DE LOS LIGANDOS EN IMANES MONOMOLECULARES DE IONES LANTÁNIDOS: ESTUDIO MAGNETO-ESTRUCTURAL Y TEÓRICO” ha sido realizada en el Departamento de Química de la Universidad de Granada, bajo su dirección, por el licenciado Ismael Francisco Díaz Ortega y autorizan su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral con mención de Doctorado Internacional.

Granada, 25 de Octubre de 2017

Los directores de la Tesis



Fdo.: Enrique Colacio Rodríguez

Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Granada



Fdo.: Juan Manuel Herrera Martínez

Profesor Titular de Química Inorgánica de la Universidad de Granada

ÍNDICE

Contenido

RESUMEN	1
SUMMARY	9
INTRODUCCIÓN.....	15
I.- MAGNETISMO MOLECULAR.....	17
I.1.- Moléculas imán (SMMs).....	18
I.2.- Resultados previos y estado del arte.....	27
I.2.1- Moléculas imán mononucleares derivadas de iones Ln^{3+}	27
I.2.2.- Moléculas imán polinucleares derivadas de iones Ln^{3+}	34
I.3.- Nanorefrigerantes.	37
I.4.- Propiedades luminiscentes.....	42
I.5.- Aplicaciones.	46
II.- BIBLIOGRAFÍA.....	50
OBJETIVOS.....	55
CAPÍTULO 1	59
1.1.- INTRODUCCIÓN	61
1.2.- PREPARACIÓN DEL PRECURSOR (HL_1).....	65
1.3.- PREPARACIÓN DE LOS COMPLEJOS (1-13)	67
1.3.1.- Síntesis de $[\text{Ln}(\text{L}_1)_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}(1), \text{Er}(2), \text{Dy}(3), \text{Gd}(4)$ y $\text{Eu}(5)$).....	67
1.3.2.- Síntesis de $[\text{Ln}(\text{L}_1)_2(\text{tmh})(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot m \text{CH}_3\text{OH}\cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}(6), \text{Er}(7), \text{Dy}(8), \text{Gd}(9)$)	67
1.3.3.- Síntesis de $[\text{Ln}(\text{L}_1)_2(\text{tta})(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}(10), \text{Er}(11), \text{Dy}(12), \text{Gd}(13)$).....	68
1.4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	70

1.4.1.- Caracterización estructural de los complejos (1-13).....	70
1.4.2.- Propiedades magnéticas.....	75
1.4.3.- Comportamiento de imán monomolecular.	78
1.4.4.- Cálculos computacionales.	89
1.4.5.- Propiedades Luminiscentes.	96
1.5.- CONCLUSIONES.	99
1.6.- BIBLIOGRAFÍA.	101
CAPÍTULO 2	105
2.1.- INTRODUCCION	107
2.2.- SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS 4-METIL-2,2'-BIPYRIDINA-2-OXIDO (L ₂) Y 1,10-FENANTROLINA 1-OXIDO (L ₃).....	110
2.3.- PREPARACIÓN DE LOS COMPLEJOS (14-16)	113
2.3.1.- Síntesis del complejo [$\{Dy(tmh)_3\}_2(\mu_2-L_2)] \cdot 2CH_3OH$ (14)	113
2.3.2.- Síntesis del complejo $[Dy(tta)_3(\mu_1-L_2)]$ (15).....	113
2.3.3.- Síntesis del complejo $[Dy(tmh)_3(L_3)]$ (16)	113
2.4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.	115
2.4.1.- Caracterización estructural de los complejos (14-16).....	115
2.4.2.- Propiedades magnéticas de los complejos 14-16.....	123
2.4.3.- Comportamiento de imán molecular para los complejos (14-16).....	125
2.4.4.- Cálculos Ab initio.	134
2.4.5.- Medidas de magnetización en pulso a baja T ^a y alto campo.....	148
2.5.- CONCLUSIONES	150
2.6.- BIBLIOGRAFÍA	151
CAPÍTULO 3	155

3.1.- INTRODUCTION.....	157
3.2.- PREPARATION OF PRECURSORS.....	159
3.3.- PREPARATION OF COMPLEXES (17-18)	159
1.3.1.- Synthesis of $[\text{Ln}(\text{Cy}_3\text{PO})_3(\text{NO}_3)_3]_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (Ln = Dy(17), Nd(18)).....	159
3.4.- EXPERIMENTAL RESULTS.....	160
3.4.1.- Cristal structure of complexes (17-18).	160
3.4.2.- Magnetic properties.	163
3.4.3.- Single molecule magnet behaviour.....	164
3.4.4.- Ab initio calculations.	167
3.5.- CONCLUSIONS.....	172
3.6.- REFERENCES.....	173
CAPÍTULO 4	175
4.1.- INTRODUCCIÓN.	177
4.2.- PREPARACIÓN DEL PRECURSOR (L_4).....	180
4.3.- PREPARACIÓN DE LOS COMPLEJOS (20-23)	183
4.3.1.- Síntesis del complejo $[\text{Ln}(\text{tmh})_3(\mu_3\text{-L}_4)]$ (Ln = Yb(20), Er(21), Dy(22) y Gd(23)).....	183
4.4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	184
4.4.1.- Caracterización estructural de los complejos (20-23).....	184
4.4.2.- Propiedades magnéticas de los complejos (20-23)	189
4.4.3.- Efecto magnetocalórico para el compuesto 23	192
4.4.4.- Comportamiento de imán monomolecular para los complejos (20-22). 194	
4.4.5.- Cálculos computacionales. (22).....	204
4.4.5.1.- Calculos <i>ab initio</i> sobre los fragmentos mononucleares de Dy^{III}	204

4.4.5.2.- Propiedades magnéticas de los sistemas acoplados de Dy ₃	210
4.4.5.3.- Entendiendo el espectro de intercambio.	214
4.4.5.4.- Medidas de magnetización en pulso a baja T ^a y alto campo.....	219
4.5.- CONCLUSIONES.	225
4.6.- BIBLIOGRAFÍA.	226
CAPÍTULO 5	233
5.1.- INTRODUCCIÓN	235
5.2.- PREPARACIÓN DE LOS PRECURSORES.	237
5.3.- PREPARACIÓN DE LOS COMPLEJOS (24).....	237
5.3.1.- Síntesis de [(Dy(tfc) ₃) ₂ (μ-bpym)] (tfc = <i>d</i> -tfc (<i>d</i> -24), <i>l</i> -tfc (<i>l</i> -24)	237
5.4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES	238
5.4.1.- Caracterización estructural de los complejos (17-18).....	238
5.4.2.- Propiedades magnéticas.....	241
5.4.3.- Comportamiento de imán monomolecular.	243
5.4.4.- Medidas de magnetización en pulso a baja T ^a y alto campo.....	246
5.5.- CONCLUSIONES.	248
5.6.- BIBLIOGRAFÍA.	249
CAPÍTULO 6	253
6.1.- INTRODUCCIÓN	255
6.2.- PREPARACIÓN DEL PRECURSOR (L ₅)	257
6.3.- PREPARACIÓN DE LOS COMPLEJOS (25-32)	259
6.3.1.- Síntesis de [Ln(L ₅)(Cl) ₂ (DMF)]Cl·3DMF (Ln = Yb(25), Er(26), Dy(27) y Gd(28)).....	259

6.3.2.- Síntesis de $[Ln(L_5)(9\text{-Antra-COOH})_2]Cl \cdot 4H_2O$ ($Ln = Yb(29), Er(30), Dy(31)$ y $Gd(32)$)	259
6.4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	260
6.4.1.- Caracterización estructural de los complejos (25-32).....	261
6.4.2.- Propiedades magnéticas.	265
6.4.3.- Comportamiento de imán monomolecular.....	267
6.5.- CONCLUSIONES.	274
6.6.- BIBLIOGRAFÍA.....	275
CONCLUSIONS	279
ANEXOS	287
ANEXO I: DATOS CRISTALOGRAFICOS, DISTANCIAS Y ÁNGULOS DE ENLACE.	289
<i>Capítulo 1</i>	289
<i>Capítulo 2</i>	295
<i>Capítulo 3</i>	297
<i>Capítulo 4</i>	301
<i>Capítulo 5</i>	305
<i>Capítulo 6</i>	308
ANEXO II: RESULTADOS DE MEDIDAS DE SHAPE.	312
<i>Capítulo 1</i>	312
<i>Capítulo 2</i>	313
<i>Capítulo 3</i>	314
<i>Capítulo 4</i>	315
<i>Capítulo 5</i>	316

<i>Capítulo 6</i>	317
ANEXO III: MÉTODOS INSTRUMENTALES.....	318
A.1.- Difracción de Rayos X.....	318
A.2.- Espectrometría de masas de alta resolución (HRMS).....	318
A.3.- Resonancia Magnética Nuclear (¹ H-RMN).	318
A.4.- Análisis Elemental (AE).	319
A.5.- Susceptibilidad Magnética.	319
A.7.- Espectroscopía de Absorción de UV-VIS-NIR	319
A.8.- Espectroscopía de Fluorescencia.	320
ANEXO IV: CASIMIR-DU PRÉ AND DEBYE EQUATIONS.....	321
ANEXO V: BIBLIOGRAFÍA.....	323

RESUMEN

El trabajo presentado en esta Tesis Doctoral se enfoca dentro del área del Magnetismo Molecular y la Fotoquímica. Su objetivo principal es el análisis de como el cambio de los tipos de ligando presentes en la esfera de coordinación de iones lantánidos puede modificar las propiedades de MI de diversos complejos derivados de iones lantánidos que van desde aquellos de naturaleza mononuclear hasta aquellos de naturaleza trinuclear. El trabajo realizado se ha enfocado en el diseño racional, preparación, determinación estructural, estudios espectroscópicos, estudio de las propiedades magnéticas y estudios teóricos de tipo ab initio de una serie de complejos derivados de iones lantánidos que pueden clasificarse como: (i) complejos mononucleares homolépticos con ligandos polidentados que solamente contienen átomos donores de tipo N; (ii) complejos heterolépticos mononucleares obtenidos a partir de los complejos anteriores mediante la sustitución de uno de los ligandos N-donores de la esfera de coordinación; (iii) complejos heterolépticos dinucleares con ligandos puente bisbidentados no simétricos que contienen dos entornos de coordinación distintos para cada ión lantánidos; (iv) complejos dinucleares heterolépticos de tipo quirral con ligandos simétricos bisbidentados; (v) complejos heterolépticos trinucleares con topología triangular planar; (vi) complejos sintetizados a partir de dos unidades mononucleares en las que cada ión lantánido posee distintas esferas de coordinación y (vii) complejos mononucleares heterolépticos con simetría axial aproximada. Toda esta investigación básica tiene como objetivo generar nuevo conocimiento para poder diseñar MI con propiedades mejoradas. Actualmente podemos asegurar que esta es una de las áreas con mayor actividad dentro de la Química y Ciencia de los Materiales debido a las potenciales aplicaciones que las MI tienen en campos tan diversos como la espintrónica molecular, almacenamiento magnético de alta densidad y la generación de qubits para mejorar el mundo de la computación a nivel molecular.

El capítulo de **Introducción** se centra en los aspectos básicos del área de investigación en la que se enfoca esta tesis. En concreto, las principales características

de MI de tipo mononuclear y polinuclear son expuestas además de centrarse en los aspectos más destacables de los refrigerantes magnéticos y los compuestos luminiscentes basados en iones lantánidos. Por último, este capítulo concluye con los objetivos principales de esta Tesis Doctoral.

El **capítulo 1** recoge la síntesis de tres nuevas series de complejos mononucleares de fórmula general $[\text{Ln}(\text{L}_1)_3] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{Ln}(\text{L}_1)_2(\text{tmh})(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot m \text{CH}_3\text{OH} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ln}(\text{L}_1)_2(\text{tta})(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ preparados a partir del ligando de tipo tetrazolato 2-(2H-tetrazol-5-yl)-1,10-fenantrolina (HL_1). Estos nuevos complejos fueron magnéticamente y estructuralmente caracterizados. Medidas de susceptibilidad magnética *ac* realizadas sobre la primera serie de complejos nos indican que solo presentan comportamiento como molécula imán cuando un campo magnético externo *dc* es aplicado, con valores de $U_{\text{eff}} = 11.7 \text{ K}$ (para el derivado de Yb^{III}), 16.0 K (para el derivado de Er^{III}) y 20.2 K (para el derivado de Dy^{III}). Para la segunda o tercera serie de complejos, cuando uno de los ligandos fenantrolina tetrazol es reemplazado por una molécula de metanol y un ligando β -dicetona, ya sea tmh u tta, se observa un incremento significativo en el valor de U_{eff} y, en el caso de los ligandos derivados de Dy^{III} , valores de la señal fuera de fase χ'' (máximos) son observados por debajo de 15 y 10 K en ausencia de campo externo aplicado. Cálculos *ab initio* realizados sobre los derivados de Dy^{III} han confirmado los datos experimentales. De esta manera, para $[\text{Dy}(\text{L}_1)_3] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, el doblete de Kramer del estado fundamental está lejos de tener una naturaleza axial y el primer estado excitado se encuentra muy cercano en energía de manera que la barrera de energía para la inversión de la magnetización es muy baja. En el caso de los derivados de tipo $[\text{Dy}(\text{L}_1)_2(\text{tmh})(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot m \text{CH}_3\text{OH} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Dy}(\text{L}_1)_2(\text{tta})(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, el doblete de Kramer del estado fundamental es de naturaleza axial con una pequeña contribución de la relajación de la magnetización por tuneo cuántico, y la diferencia de energía entre el primer estado excitado y el estado fundamental es mucho mayor. Esto permite que estos complejos se comporten como MI en ausencia de un campo magnético aplicado. Además, este estudio teórico también confirma que el valor de

U_{eff} observado para $[\text{Dy}(\text{L}_1)_2(\text{tmh})(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot m \text{CH}_3\text{OH} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ sea mayor que el observado para el derivado de tipo $[\text{Dy}(\text{L}_1)_2(\text{tta})(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. Por último, las propiedades fotofísicas de los derivados de la primera serie, $[\text{Ln}(\text{L}_1)_3] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, han sido evaluadas en estado sólido, mostrando que el ligando tetrazolato puede actuar como un ligando antena efectivo sensibilizando las emisiones características de los iones Yb^{III} , Er^{III} , Eu^{III} a través de un proceso de transferencia de energía.

El **capítulo 2** se centra en la síntesis de una serie de complejos mono- y dinucleares preparados a partir de dos ligandos n-óxido diferentes, el ligando puente bisbidentado no simétrico 4-metil-2,2'-bipirimidina-2-óxido (L_2) y el ligando bidentado 1,10-fenantrolina 1 – óxido (L_3). En todos los complejos sintetizados, ligandos de tipo β -dicetona como tmh y tta fueron utilizados como ligandos auxiliares. De esta manera, el capítulo se centra en la síntesis, determinación de la estructura cristalina, estudios magnéticos *ac* y *dc* detallados y cálculos teóricos de tipo *ab initio* del complejo dinuclear $[\{\text{Dy}(\text{tmh})_3\}_2(\mu_2\text{-L}_2)]$ así como de los complejos mononucleares $[\text{Dy}(\text{tta})_3(\mu_1\text{-L}_2)]$ y $[\text{Dy}(\text{tmh})_3(\text{L}_3)]$ a efectos comparativos. Medidas de susceptibilidad magnética *ac* realizadas revelan que todos los derivados se comportan como MI incluso a campo cero aplicado, con valores de U_{eff} que son de 99.6 K y 159.1 K para los dos complejos mononucleares respectivamente. En el caso del complejo dinuclear, se detectaron dos procesos de relajación térmicamente asistidos con valores de $U_{\text{eff}} = 47.8$ K (proceso de relajación rápida, RR) y 54.7 K (proceso de relajación lenta, RL) debido a la existencia de dos centros metálicos Dy^{III} magnéticamente diferentes en la molécula. Cálculos *ab initio* CASSCF + RASSI realizados sobre los centros Dy^{III} de los complejos mono- y dinucleares confirman los resultados experimentales. De esta manera, para $[\{\text{Dy}(\text{tmh})_3\}_2(\mu_2\text{-L}_2)]$, el doblete de Kramer del estado fundamental para ambos centros Dy^{III} es de naturaleza Ising pura, con unas componentes transversales que son algo mayores en el caso del centro Dy2 en comparación con el centro Dy1 para todos los KDs restantes. Esto implica de manera clara la naturaleza no simétrica de ambas posiciones Dy^{III} que se encuentran en este complejo. Además, la diferencia de energía entre el primer estado excitado

(KD2) y el estado fundamental (KD1) es diferente en ambos Dy confirmando de esta manera la existencia de los dos procesos de relajación que observábamos en las medidas de *ac* experimentales. Para los complejos [Dy(tta)₃(μ₁-L₂)] y [Dy(tmh)₃(L₃)], ambos centros Dy^{III} poseen también un doblete de Kramer del estado fundamental de naturaleza Ising pura con unos momentos magnéticos y unos valores del factor g cercanos a un valor $M_J = \pm 15/2$. Para ambos complejos la diferencia de energía que se da entre los dobletes de Kramer del primer estado excitado frente al estado fundamental es elevada, permitiendo de esta manera que estos complejos de comporten como MI en ausencia de campo magnético.

En el **capítulo 3** presentamos la preparación de dos nuevos complejos mononucleares preparados a partir del ligando óxido de triciclohexilfosfina. El capítulo presenta la síntesis, determinación de la estructura cristalina, estudios magnéticos *ac* y *dc* detallados y cálculos teóricos de tipo *ab initio* para dos complejos de fórmula general [Ln(Cy₃PO)₃(NO₃)₃]₂·CH₃OH. El estudio estructural del derivado de Dy^{III} indica que este complejo está constituido por dos unidades de Dy, Dy1 y Dy2, que presentan diferentes números de coordinación y geometrías. Medidas de susceptibilidad magnética *ac* realizadas revelan que el derivado de Dy^{III} presenta comportamiento como molécula imán en presencia de campo aplicado con dos procesos de relajación térmicamente asistidos con valores de $U_{\text{eff}} = 28.95$ K (proceso de relajación rápida, RR) y 49.19 K (proceso de relajación lenta, RL) debido a la existencia de dos centros metálicos Dy^{III} magnéticamente diferentes en la molécula. Cálculos *ab initio* CASSCF + RASSI realizados sobre los centros Dy^{III} predicen la existencia de dos procesos de relajación diferentes, RR y RL, y nos permiten asociarlos a los centros Dy1 y Dy2 respectivamente. Cuando un ión lantánido de radio mayor como el Nd^{III} es usado se obtiene otro derivado en el que también se dan dos unidades estructurales diferentes, Nd1 y Nd2, pero en este caso ambas presentan una esfera de coordinación semejante.

En el **capítulo 4** nos centramos en la preparación de una serie de complejos trinucleares Ln₃ derivados del ligando trisquelato bidentado 1,4,5,8,9,12-

hexaazatrifenileno (L_4) usando como ligando auxiliar tmh. De esta manera, el capítulo presenta la síntesis, determinación de la estructura cristalina, estudios magnéticos *ac* y *dc* detallados y cálculos teóricos de tipo *ab initio* de una serie de complejos trinucleares Ln_3 de fórmula general $[Ln(tmh)_3(\mu_3-L_4)]$. Medidas de susceptibilidad magnética *ac* realizadas revelan que los derivados Yb^{III} y Er^{III} presentan comportamiento como molécula imán en presencia de campo aplicado con valores de $U_{eff} = 21.30$ K y 13.86 K respectivamente. Por otro lado, el derivado Dy^{III} se comporta como MI incluso en ausencia de campo externo aplicado con dos procesos de relajación de la magnetización con valores de $U_{eff} = 29.6$ K (proceso de relajación rápida, RR) y 69 K (proceso de relajación lenta, RL) debido a la presencia de dos centros Dy^{III} magnéticamente diferentes en el complejo. Cálculos *ab initio* realizados sobre los centros Dy^{III} nos indican que todos tienen una naturaleza tipo Ising pura del doblete de Kramer fundamental. Aparte, los ejes de anisotropía no son coplanares entre sí formando ángulos con el plano Dy_3 en el rango $58^\circ - 78^\circ$. Las interacciones magnéticas entre los iones anisotrópicos Dy^{3+} son de naturaleza antiferromagnética con valores muy débiles. Sin embargo, debido a la débil interacción magnética que se da con respecto a las energías locales de excitación, el bloqueo de la magnetización es debido de manera individual a cada ión Dy^{3+} . Los cálculos teóricos también predicen la existencia de dos procesos de relajación de la magnetización que transcurren a través del primer doblete de Kramer excitado siguiendo un mecanismo de tipo Orbach/Raman. Por último, para el derivado de Gd^{III} , el efecto magnetocalórico ha sido simulado usando los parámetros magnéticos extraídos del ajuste de la magnetización y la susceptibilidad magnética. Así, hemos demostrado que los valores simulados de $-\Delta S_m$ son casi coincidentes con aquellos extraídos de la integración de la dependencia de la magnetización con el campo. El valor simulado del EMC a 2 K y 5 T ha resultado ser $20.46 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, lo cual hace a este complejo un candidato atractivo para la criogenización magnética.

En el **capítulo 5** recogemos la síntesis de dos complejos quirales enantiopuros derivados de iones $Dy(III)$ en los que la quiralidad ha venido suministrada por la

propia β -dicetona en lugar del correspondiente ligando terminal. De esta manera, el capítulo presenta la síntesis, determinación de la estructura cristalina, estudios magnéticos *ac* y *dc* detallados y estudios de magnetización a baja T^a y alto campo de una serie de complejos dinucleares de fórmula general $[(Dy(tfc)_3)_2(\mu\text{-bpym})]$ donde la utilización de uno u otro ligando quiral (*d*-tfc o *l*-tfc) nos ha permitido la preparación de dos complejos dinucleares no simétricos a través de un ligando terminal central bisbidentado simétrico de tipo bipyrimidina. La naturaleza enantiomérica y la actividad óptica de ambos compuestos fue verificada a través del estudio de sus espectros de dicroísmo circular (DC) indicando que efectivamente ambos isómeros son dos compuestos enantioméricos. Por otra parte, el estudio del comportamiento magnético bajo el efecto de un campo dinámico *ac* nos ha permitido observar una clara dependencia de la señal χ_M'' con la frecuencia a campo cero, incrementándose de manera significativa la intensidad de la señal cuando aplicamos un pequeño campo *dc* externo. Por tanto, ambos complejos se comportan como MI con valores U_{eff} y τ_0 iguales a 90.64 K y 3.9×10^{-7} s. Estudios de ferroelectricidad efectuados sobre ambos compuestos han mostrado que ninguno de los dos complejos presenta propiedades ferroeléctricas.

En el **capítulo 6** nos centramos en la preparación de dos series de complejos derivados del ligando hexadentado planar 2,2'-((1,10-fenantrolina-2,9-diyl)bis(methanililidene))bis(hidrazine-1-carboxamida) (L_5). De esta manera, el capítulo presenta la síntesis, determinación de la estructura cristalina, estudios magnéticos *ac* y *dc* detallados de una serie de complejos dinucleares de fórmula general $[Ln(L_5)(Cl)_2(DMF)]Cl \cdot 3DMF$ ($Ln = Yb(\mathbf{25})$, $Er(\mathbf{26})$, $Dy(\mathbf{27})$ y $Gd(\mathbf{28})$) y $[Ln(L_5)(9\text{-Antra-COOH})_2]Cl \cdot 4H_2O$ ($Ln = Yb(\mathbf{29})$, $Er(\mathbf{30})$, $Dy(\mathbf{31})$ y $Gd(\mathbf{32})$). Medidas de susceptibilidad magnética *ac* realizadas revelan que los derivados Yb^{III} y Er^{III} presentan comportamiento como molécula imán en presencia de campo aplicado con valores en el caso del derivado de Yb^{III} de $U_{\text{eff}} = 37.94$ K y $U_{\text{eff}} = 21.11$ K para **26** y **30** respectivamente. Mientras que para el Er^{III} tenemos unos valores de $U_{\text{eff}} = 37.34$ K y $U_{\text{eff}} = 20.30$ K para **25** y **29** respectivamente. Por otro lado, el derivado

Dy^{III} no se comporta como MI incluso en presencia de campo externo aplicado. Finalmente el comportamiento como MI de esta serie de derivados ha sido explicado a través del modelo oblato-prolato de repulsiones electrostáticas.

SUMMARY

The work presented in this PhD dissertation falls within the research areas of Molecular Magnetism and Photochemistry. The aim of this work consist in the analysis of how the change of the type of ligand in the coordination sphere of the lanthanide ions modify the Single-Molecule-Magnets (SMM) properties of several mononuclear to trinuclear lanthanide containing complexes. The work has been focused on the rational design, preparation, structural investigation, spectroscopic studies, magnetic properties and *ab initio* theoretical studies on lanthanide containing complexes of the following types: (i) homoleptic mononuclear complexes with polydentate ligands only containing N-donors (ii) heteroleptic mononuclear complexes obtained from the above indicated complexes by replacing some of the ligands in the lanthanide coordination sphere, (iii) Heteroleptic dinuclear complexes with non-symmetric bidentate bridging ligands that contain two different coordination sites for the lanthanide ion (iv) Chiral heteroleptic dinuclear complexes with symmetric bis(bidentate)ligands (v) heteroleptic trinuclear complexes with triangular planar topology and (vi) Complexes built from two mononuclear units, in which the lanthanide ions have different coordination sphere and (vii) Heteroleptic mononuclear complexes with approximate axial symmetry. The ultimate end of this basic research work is to generate new knowledge, which can be used to design SMMs with improved properties. We can assure that this is one of the most active research areas in the fields of Chemistry and Science of Materials and also, the objectives are of great interest due to potential applications of SMMs in fields such as molecular spintronics, ultra-high density magnetic information storage, magneto-optics and as qubits for quantum computing at molecular level.

The **Introduction** chapter deals with the basics topics of the research area on which this Ph.D. thesis has been focused and the background of it. Specifically, main characteristics of mononuclear and polynuclear SMMs, lanthanide based luminescent compounds and molecular refrigerants are described. Finally, this chapter concludes with the main objectives of this Ph.D. thesis.

Chapter 1 collects the synthesis of three new sets of mononuclear Ln^{III} complexes of general formulas $[\text{Ln}(\text{L}_1)_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{Ln}(\text{L}_1)_2(\text{tmh})(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot m \text{CH}_3\text{OH}\cdot n \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ln}(\text{L}_1)_2(\text{tta})(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ were prepared from the tetrazolate derivative ligand 2-(2H-tetrazol-5-yl)-1,10-phenanthroline (HL_1). These three set of complexes were magnetically and structurally characterized. Dynamic *ac* magnetic measurements reveals that these complexes only exhibit single molecule magnet (SMM) behaviour when an external *dc* magnetic field is applied, with U_{eff} values of 11.7 K (for the Yb^{III} derivative), 16.0 K (for the Er^{III} derivative), and 20.2 K (for the Dy^{III} derivative). When the tridentate phenanthroline tetrazolate ligand is replaced by one molecule of methanol and the β -diketonate ligand tmh or tta, a significant increase in U_{eff} occurs and, in the case of the Dy^{III} complexes out-of-phase χ'' signals below 15 and 10 K, respectively, are observed in zero dc magnetic field. CASSCF + RASSI ab initio calculations performed on the Dy^{III} derivatives support the experimental results. Thus, for $[\text{Dy}(\text{L}_1)_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ the ground Kramers' doublet is far from being axial and the first excited state is found to be very close in energy to the ground state so the relaxation barrier in this case is almost negligible. Conversely, for $[\text{Dy}(\text{L}_1)_2(\text{tmh})(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot m \text{CH}_3\text{OH}\cdot n \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Dy}(\text{L}_1)_2(\text{tta})(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$, the ground Kramers' doublet is axial with a small quantum tunneling of the magnetization (QTM) and the energy difference between the ground and first excited Kramers' doublets is much higher, which allows these compounds to behave as SMMs at zero-field. Moreover, these calculations support the larger U_{eff} observed for $[\text{Dy}(\text{L}_1)_2(\text{tmh})(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot m \text{CH}_3\text{OH}\cdot n \text{H}_2\text{O}$ compared to $[\text{Dy}(\text{L}_1)_2(\text{tta})(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$. Additionally, the solid-state photophysical properties of the $[\text{Ln}(\text{L}_1)_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ derivatives of Yb^{III} , Er^{III} , Eu^{III} and Gd^{III} show that the phenanthroline tetrazolate ligand can act as an effective antenna to sensitize the characteristic Yb^{III} , Er^{III} , Eu^{III} emissions through an energy-transfer process.

Chapter 2 focuses on the synthesis of a series of mono- and dinuclear complexes prepared from two different n-oxide ligands, the bis-bidentate bridging ligand 4-methyl-2,2'-bipyrimidine-2-oxide (L_2) and the bidentate ligand 1, 10 –

phenanthroline 1 - oxide (L_3). In all the complexes we have used β -diketonate ligands, tmh or tta, as auxiliary ligands. The chapter reports the synthesis, crystal structure, detailed ac and dc magnetic studies and ab initio theoretical calculations of the dinuclear complex $[\{Dy(tmh)_3\}_2(\mu_2-L_2)]$ as well as of the mononuclear complexes $[Dy(tta)_3(\mu_1-L_2)]$ and $[Dy(tmh)_3(L_3)]$ for comparative purposes. Dynamic ac magnetic measurements reveal that all the derivative behaved as SMM even at zero-field with estimated U_{eff} values of 99.6 K and 159.1 K for the mononuclear complexes respectively. In the case of the dinuclear complex two different thermally assisted relaxation processes were detected with U_{eff} values of 47.8 K (a fast relaxation process, FR) and 54.7 K (a slow relaxation process, SR) due to the existence of two magnetically different Dy^{III} centres in the molecule. CASSCF + RASSI ab initio calculations performed on the Dy^{III} centers of the mononuclear and dinuclear derivatives support the experimental results. Thus, for $[\{Dy(tmh)_3\}_2(\mu_2-L_2)]$ the ground Kramers doublet state for both Dy sites is of pure Ising type with associated transverse component larger for Dy2 site compared to Dy1 site for all the KDs. This clearly implies the non-symmetric nature of the two Dy sites within this complex. Also, the ground (KD1)-first excited KD (KD2) gap is computed to be different for both Dy sites and outlines the existence of two different relaxation phenomena and corroborates the experimental ac measurements. For complexes $[Dy(tta)_3(\mu_1-L_2)]$ and $[Dy(tmh)_3(L_3)]$, the Dy^{III} centers also exhibit a ground state with anisotropy of pure Ising type and large magnetic moments with g-tensor values close to an ideally pure $M_J = \pm 15/2$. For both complexes the energy difference between the ground and first excited Kramers' doublets are much higher, which allows these compounds to behave as SMMs at zero-field.

In **Chapter 3** we present two new mononuclear complexes prepared from the ligand tricyclohexyl phosphine oxide. The chapter reports the synthesis, crystal structure, detailed ac and dc magnetic studies and ab initio theoretical calculations of two complexes of general formula $[Ln(Cy_3PO)_3(NO_3)_3]_2 \cdot CH_3OH$. The X-ray crystallographic studies revealed that Dy^{III} derivative was made of two Dy entities,

Dy1 and Dy2, showing different coordination numbers and geometries. Dynamic *ac* magnetic measurements reveal that Dy^{III} derivative exhibited field induced single-molecule magnet (SMM) behaviour with two different thermally assisted relaxation processes detected with U_{eff} values of 25.95 K (a fast relaxation process, FR) and 49.19 K (a slow relaxation process, SR) due to the existence of two magnetically different Dy^{III} moieties in the molecule. *Ab initio* calculations supported the existence of two different SR and FR magnetic relaxation processes and allowed to associate them to the Dy1 and Dy2 moieties respectively. When larger Nd(III) ions are used as reactants instead of Dy(III), Nd^{III} derivative was obtained. Two crystallographically different Nd1 and Nd2 units were also present in the unit cell of this complex. However, both entities showed a very similar NdO₉ coordination sphere.

In **Chapter 4** we present a serie of trinuclear Ln₃ complexes prepared from the tris-chelate bidentate ligand 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene (L₄) using tmh as an auxiliary ligand. The chapter reports the synthesis, crystal structure, detailed *ac* and *dc* magnetic studies and *ab initio* theoretical calculations of a serie of trinuclear Ln₃ complexes of general formula [Ln(tmh)₃(μ₃-L₄)]. Dynamic *ac* magnetic measurements reveal that Yb^{III} and Er^{III} derivatives exhibited field induced single-molecule magnet (SMM) behaviour with estimated U_{eff} values of 21.30 K and 13.86 K respectively. Dy^{III} derivative behaved as SMM even at zero-field and two different thermally assisted relaxation processes were detected with U_{eff} values of 29.6 K (a fast relaxation process, FR) and 69 K (a slow relaxation process, SR) due to the existence of two magnetically different Dy^{III} centres in the molecule. *Ab initio* studies reveal that all the Dy³⁺ centers have almost an Ising ground state. The local anisotropy axes are not coplanar but form angles with the Dy₃ plane in the range 58° - 78°. The magnetic interaction between the anisotropic Dy³⁺ ions have an antiferromagnetic nature and its magnitude are very weak. However, due to extreme feebleness of the magnetic interaction with regard to the local excitation energies, the magnetization blockade is most probably of single-ion origin. Calculations also support the existence of two relaxation processes, which takes place through the first excited state

following an Orbach/Raman mechanism. Finally, for Gd^{III} complex, the magnetocaloric effect was simulated using the magnetic parameters extracted from the fit of the magnetization and susceptibility data. In this manner we demonstrated that the simulated $-\Delta S_m$ values were almost coincident with those extracted from the integration of the field dependence of the magnetization. The simulated MCE value at 2 K and 5T ($20.46 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) makes this complex an attractive candidate for cryogenic magnetization.

Chapter 5 focuses on the synthesis of two enantiopure chiral Dy^{III} complexes in which the chiral information is not transferred from the capping ligands, but by chiral β -diketonate. The chapter reports the synthesis, crystal structure, detailed ac and dc magnetic studies and ab initio theoretical calculations of a serie of trinuclear complexes of general formula $[(\text{Dy}(\text{tfc})_3)_2(\mu\text{-bpym})]$ where the use of either chiral ligand (*d*-tfc o *l*-tfc) allows us to prepare two dinuclear complexes by the use of a symmetrical bis-bidentate bridging ligand (bypirimidine). The optical activity and enantiomeric nature of both complexes were verified by their circular dichroism indicating that both complexes are enantiomeric compounds. Dynamic ac magnetic measurements reveal that both complexes exhibited field induced single-molecule magnet (SMM) behaviour with U_{eff} values of 90.64 K. Finally, no ferroelectric behaviour were observed at room temperature for both complexes.

In **Chapter 6** we present two series of mononuclear complexes prepared from the hexadentate ligand 2,2'-((1,10-fenantrolina-2,9-diyl)bis(methanililidene)) bis(hidrazine-1-carboxamida) (L_5). The chapter reports the synthesis, crystal structure, detailed ac and dc magnetic studies of a serie of mononuclear complexes of general formula $[\text{Ln}(\text{L}_5)(\text{Cl})_2(\text{DMF})]\text{Cl}\cdot 3\text{DMF}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}$ (**25**), Er (**26**), Dy (**27**) y Gd (**28**)) y $[\text{Ln}(\text{L}_5)(9\text{-Antra-COOH})_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}$ (**29**), Er (**30**), Dy (**31**) y Gd (**32**)). Dynamic ac magnetic measurements reveal that Yb^{III} and Er^{III} derivatives exhibited field induced single-molecule magnet (SMM) behaviour with estimated U_{eff} values for Yb^{III} derivative 37.94 K and 21.11 K for **26** y **30** respectively. While for Er^{III} derivative are 37.34 K and 20.30 K for **27** y **31** respectively. On the other

hand, Dy^{III} derivative no SMM behaviour was observed. Finally, the SMM behaviour of these series of compounds was explained by the oblate-prolate theory of electrostatic repulsions.

INTRODUCCIÓN

I.- MAGNETISMO MOLECULAR.

Esta tesis se encuadra en el área de investigación denominada Magnetismo Molecular. Desde hace aproximadamente cuatro décadas, esta área ha tenido como objetivos el diseño, síntesis y caracterización de materiales moleculares con propiedades magnéticas interesantes. A lo largo de este tiempo, los esfuerzos conjuntos de Químicos y Físicos han dado como resultado la preparación de numerosos materiales moleculares con propiedades magnéticas interesantes y novedosas entre las que podemos destacar: i) moléculas discretas de tamaño nanométrico con comportamiento superparamagnético (SMMs, del inglés Single Molecule Magnets);^[1-5] ii) polímeros de coordinación unidimensionales con un comportamiento similar (SCMs, del inglés Single Chain Magnets);^[6] iii) agentes de contraste en resonancia magnética nuclear (MRI contrast agents);^[7,8] iv) nanorefrigerantes,^[1,3,9-12] así como v) materiales magnéticos multifuncionales;^[13] capaces de combinar propiedades magnéticas con otras propiedades físicas tales como conductividad, quiralidad, luminiscencia, porosidad, etc. También se han diseñado materiales moleculares cuyas propiedades magnéticas pueden ser modificadas a voluntad al hacer variar un parámetro externo como puede ser variaciones de temperatura o de presión, o al hacer incidir sobre el material una radiación electromagnética como es el caso de los compuestos de transición de espín (SCO, del inglés Spin Crossover).^[14-16]

A continuación, se describen de forma sucinta las propiedades de algunos de estos materiales haciendo hincapié en los parámetros químicos que se han de controlar para optimizar el comportamiento magnético de estos materiales. También se presenta una revisión bibliográfica actualizada sobre el trabajo desarrollado en este ámbito de investigación.

I.1.- Moléculas imán (SMMs).

Sin duda, la síntesis y caracterización de este tipo de moléculas es uno de los objetivos que con más ahínco persigue la comunidad científica del magnetismo molecular. Inicialmente, los sistemas que presentaban este comportamiento estaban formados por un conjunto de iones metálicos de transición unidos entre sí a través de ligandos puente de tipo oxo- o hidroxio- formando un clúster metálico de tamaño nanométrico, donde los momentos magnéticos de los distintos centros metálicos se acoplaban entre sí a través de fuertes interacciones de canje dando lugar a un momento magnético total de espín elevado. El primer ejemplo de clúster molecular sobre el que se observó este comportamiento lo representa la molécula $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, conocida como Mn_{12} ,^[17,18] constituida por cuatro iones Mn(IV) , con espín $S = 3/2$ y ocho iones Mn(III) con espín $S = 2$ unidos entre sí a través de ligandos puente de tipo –oxo y –acetato (Figura I.1.a). El interés por este sistema surgió en 1993, cuando el grupo de investigación del profesor D. Gatteschi de la Universidad de Florencia observó como a baja temperatura (por debajo de 4 K), estos clústeres se comportaban como imanes diminutos, nanoimanes. A dichas temperaturas, los clústeres presentaban una relajación lenta de la magnetización que conducía a la aparición de ciclos de histéresis magnética como las que presentan los imanes clásicos. (Figura I.1.b) No obstante, en este caso, este comportamiento no surge de las interacciones de canje magnético entre los centros vecinos, sino que es inherente a la propia molécula. Esta propiedad suscitó un gran interés en la comunidad científica ya que en principio sería posible almacenar información; estos nanoimanes podrían llegar a ser *bits* de memorias magnéticas.^[19–24]

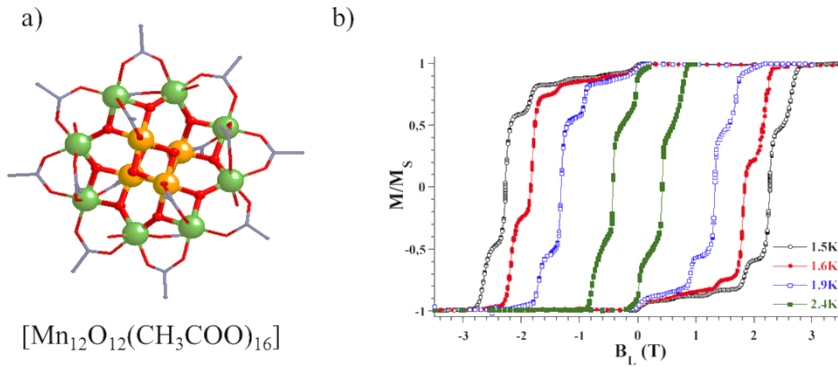


Figura I.1.- a) Estructura cristalina de la molécula Mn_{12} (Mn^{IV} = naranja; Mn^{III} = verde). b) Histéresis magnética observada para la molécula Mn_{12} a distintas temperaturas.

Son fundamentalmente dos los factores que conducen a la aparición de un ciclo de histéresis magnética en esta molécula. Por un lado, los espines de los distintos iones experimentan una fuerte interacción de canje antiferromagnética a través de los ligandos puentes oxo lo que conduce a un estado de espín fundamental $S = 10$ separado de otros estados de espín excitados por una diferencia de energía muy importante. Por otro lado, debido principalmente a la distorsión Jahn-Teller propia de los iones $\text{Mn}(\text{III})$, la molécula presenta un importante desdoblamiento a campo cero del multiplete $S = 10$ en $(2S+1)$ subniveles M_S siendo la energía de los niveles $U_{(\pm M_S)} = M_S^2|D|$ ($D =$ parámetro de desdoblamiento a campo cero. En el caso de un espín semientero, la energía es $U_{(\pm M_S)} = (M_S^2 - 1/4)|D|$). Para la molécula de Mn_{12} , $D = -0.70$ K, por lo que los subniveles $\pm M_S = 10$ se encuentran estabilizados por una energía $U \approx 70$ K con respecto al nivel $M_S = 0$. A medida que la temperatura a la que se encuentra sometida la molécula disminuye, la población de los niveles $\pm M_S$ más elevados aumenta y, a temperaturas muy bajas, únicamente los niveles de $\pm M_S$ más elevados ($M_S = \pm 10$, para el Mn_{12}) estarán poblados, siendo la población de ambos niveles idéntica, por lo que el momento magnético de la molécula será nulo (Figura I.2).

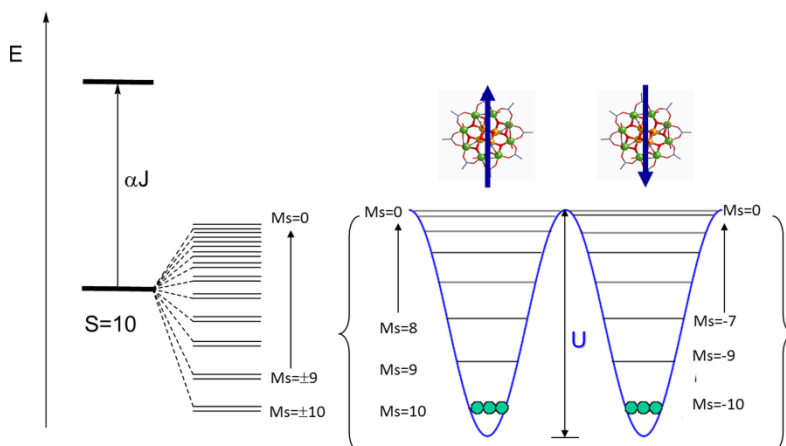


Figura I.2.- Desdoblamiento a campo cero del nivel de espín fundamental $S = 10$ en la molécula Mn_{12} . A baja temperatura, sólo los niveles $M_s = \pm 10$ están poblados.

Al aplicar un campo magnético, la degeneración de los niveles $\pm M_S$ se rompe por efecto Zeeman, de forma que el nivel $-M_S$ (con el momento magnético de espín orientado a favor del campo) presentará una energía menor que la del nivel $+M_S$, tanto menor cuanto mayor sea la intensidad del campo aplicado. Si el enfriamiento de la molécula tiene lugar en presencia de un campo magnético suficientemente intenso ($H_z \neq 0$) el momento magnético de espín se orientará en la dirección del campo aplicado y, a muy baja temperatura, sólo el nivel $-M_S$ estará poblado (Figura I.3.b) ya que es el nivel de menor energía. En esta situación, los momentos magnéticos de las moléculas se encuentran orientados de forma paralela al campo aplicado, la magnetización del material alcanza la saturación. Al anular el campo externo, los niveles $+M_S$ y $-M_S$ vuelven a estar degenerados, pero la magnetización no es nula, sólo el nivel $-M_S$ está poblado; la molécula presenta una magnetización a campo cero y se comporta pues como un imán (Figura I.3.c). Para que la magnetización alcance de nuevo un valor nulo es necesario aplicar un determinado campo magnético en sentido contrario al aplicado inicialmente, alcanzándose el valor de $M = 0 N_A \beta$ a un determinado campo denominado campo magnético remanente. Así es como aparece la histéresis magnética. Estas moléculas son biestables, ya que a campo cero su magnetización puede presentar dos orientaciones posibles dependiendo del sentido del campo magnético aplicado inicialmente. Este comportamiento es el mismo que

presentan las nanopartículas magnéticas utilizadas en dispositivos de almacenamiento de datos. Esta propiedad fue la que suscitó el interés de la comunidad científica ya que permitiría utilizar estas moléculas como *bits* en memorias magnéticas de ultra-alta densidad.^[17] Otra posibilidad para superar la barrera de energía U y conseguir la relajación de la magnetización hasta la situación de equilibrio consiste en aumentar la temperatura de la molécula. La temperatura por debajo de la cual la energía térmica no es suficiente para superar la barrera U , se denomina temperatura de bloqueo (T_B)

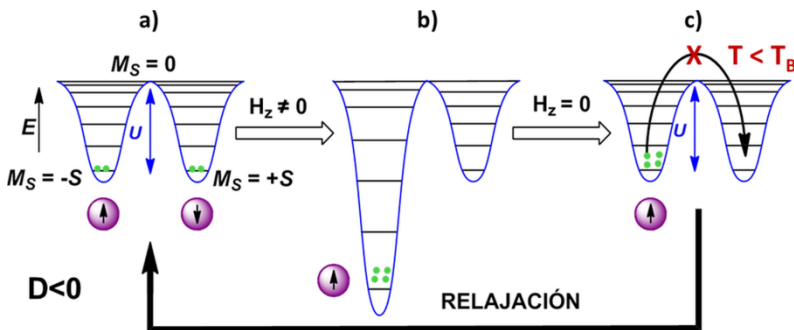


Figura I.3.- Representación esquemática de la orientación de la magnetización al enfriar (a), aplicar un campo (b) y el proceso de relajación al eliminar el campo (c) para sistemas con $D < 0$ y S entero.

Si $T < T_B$, la magnetización queda bloqueada y relaja muy lentamente. En el caso del Mn_{12} , al magnetizarla a $T = 2$ K y tras anular el campo magnético, la magnetización a 2 K tras dos meses corresponde a aproximadamente del 40 % del valor de saturación.

La relajación lenta de la magnetización a temperaturas inferiores a T_B tiene lugar generalmente a través de los mecanismos de relajación que vemos en la Figura I.4 por acoplamiento espín-fonón propuestos para la relajación de espín en sistemas paramagnéticos.^[25,26] La velocidad de relajación de la magnetización, τ^{-1} , viene dada por la expresión:

$$\tau^{-1} = AH^m T + CT^n + \tau_0^{-1} \exp\left(\frac{-U_{eff}}{KT}\right) \quad (Ec. I.1)$$

Donde cada uno de los tres sumandos corresponde a tres procesos de relajación diferentes (directo, Raman y Orbach respectivamente) que pueden contribuir simultáneamente a la relajación de la magnetización. Una explicación en detalle de estos procesos es la siguiente:

- a) Proceso de relajación directo: el espín relaja absorbiendo o emitiendo un fonón con la misma energía ($\hbar\omega$) que la diferencia de energía entre los dos niveles de espín. En este proceso, la velocidad de la relajación depende de la temperatura (T) y del campo dc aplicado (H) siendo $m = 4$ y 2 para iones de tipo Kramers (espín semientero) y no-Kramers (espín entero), respectivamente. En este proceso, los fonones responsables de la transición son de baja energía, por lo que es un proceso activo fundamentalmente a temperaturas bajas. Este proceso de relajación corresponde al primer término de la Ecuación I.1.

- b) Proceso de relajación Raman: el espín absorbe un fonón con una determinada frecuencia, ω_1 , pasando a un estado virtual desde el cual relaja rápidamente emitiendo un nuevo fonón de frecuencia ω_2 . Así, la energía transferida a la red es la diferencia entre la energía absorbida y emitida por los dos fotones. Como se observa en el segundo término de la Ecuación I.1, la velocidad de este proceso de relajación es independiente del campo magnético y depende únicamente de la temperatura. No existe ninguna restricción en cuanto a la energía del fonón incidente, por lo que todo el espectro de fonones puede dar lugar a esta relajación, desde temperatura ambiente hasta temperaturas muy bajas. El exponente n toma los valores de $n = 9$ (iones de tipo Kramers) o 7 (iones de tipo no-Kramers), si bien n puede tomar también valores entre 4 y 6 dependiendo de la diferencia de energía entre los niveles de espín.

- c) Proceso de relajación Orbach: la absorción de un fonón de frecuencia ω_1 a través de un proceso directo, provoca la excitación del espín a un nivel mucho

más excitado, desde el cual relaja emitiendo un nuevo fotón con frecuencia (energía) ligeramente distinta, ω_2 . El espín se transfiere indirectamente desde un nivel al otro del doblete fundamental pasando por un estado excitado. Este proceso requiere de fonones que sean capaces de excitar los espines a un estado excitado de forma que prevalece a altas temperaturas. En este caso, la velocidad de relajación (tercer sumando de la Ecuación I.1) depende exponencialmente del valor de la altura de la barrera U y de la inversa de la temperatura, según una ecuación de tipo Arrhenius. En este tercer sumando, τ_0 representa la velocidad del cambio de la magnetización si no hubiese barrera de activación y K_B es la constante de Boltzman.

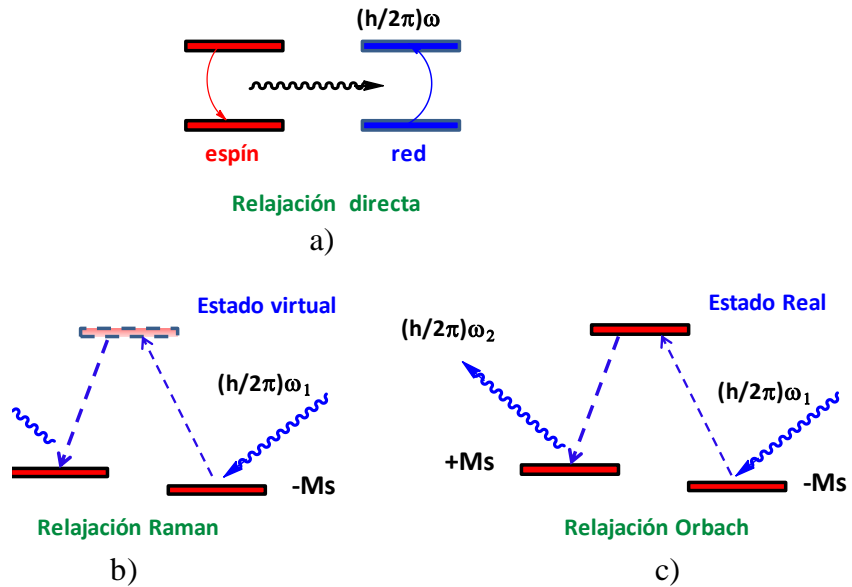


Figura I.4.- Representación esquemática de los procesos de relajación directo (a), Raman (b) y Orbach (c).

Además de estos procesos de relajación, la naturaleza cuántica de estas moléculas posibilita la existencia de un cuarto tipo de relajación, donde la inversión del momento del momento magnético puede tener lugar sin necesidad de superar la

barrera de energía U , sino a través de un proceso de túnel cuántico (QTM) entre niveles $+M_S$ y $-M_S$ degenerados.^[27,28]

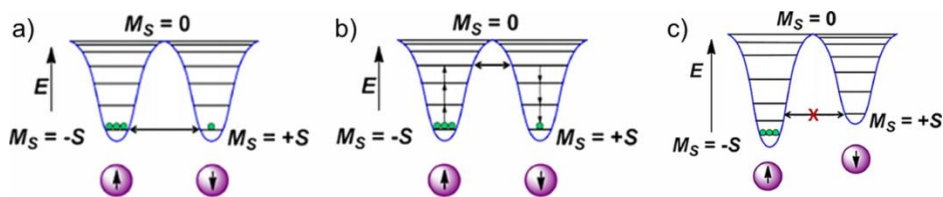


Figura I.5.- a) Inversión de la magnetización por efecto túnel entre los estados de más baja energía. b) Inversión de la magnetización por efecto túnel térmicamente activado. c) Estrategia para suprimir el túnel cuántico aplicando un campo magnético $H_{dc} \neq 0$ Oe.

La Figura I.5.a muestra el efecto túnel entre los estados $\pm M_S$ de más baja energía ($M_S = \pm 10$, para el Mn_{12}), si bien el mismo efecto puede ocurrir entre pares de estados $\pm M_S$ excitados, siempre y cuando ambos estén degenerados. Cuando ocurre este proceso se habla de túnel cuántico térmicamente asistido, y la barrera de activación térmica que se observa ($U_{efectiva}$) es menor que la esperada.

Cuando la relajación de la magnetización por efecto túnel compite con los otros tres procesos señalados anteriormente, la velocidad de relajación viene dada por la expresión:

$$\tau^{-1} = AH^m T + CT^n + \tau_0^{-1} \exp\left(\frac{-U_{eff}}{KT}\right) + \tau_{QTM}^{-1} \quad (Ec. I.2)$$

donde el término τ_{QTM}^{-1} corresponde a la frecuencia de relajación por efecto túnel.

En general, la existencia de procesos de relajación de tipo QTM, directo y Raman que compitan con una relajación de tipo Orbach a una temperatura dada, especialmente a bajas temperaturas, conllevan en la práctica a una disminución tanto del valor de la barrera de energía U como de la temperatura de bloqueo. Para incrementar el intervalo de temperatura en el cuál la relajación de la magnetización se da exclusivamente a través de un proceso de tipo Orbach y aumentar por tanto la barrera de energía efectiva para la inversión de la magnetización (U_{eff}), los procesos

directo, Raman y especialmente QTM deben ser eliminados de la forma más eficiente posible.

Son varias las estrategias que permiten eliminar, al menos parcialmente, la relajación de la magnetización por túnel cuántico. Una de ellas consiste en aplicar un pequeño campo magnético estacionario (H_{dc}) con el objeto de romper así la degeneración entre niveles $+M_S$ y $-M_S$ a ambos lados de la barrera. El sistema queda entonces fuera de resonancia y se favorece el proceso de relajación térmicamente asistido de tipo Orbach. Sin embargo, si se sigue aumentando el campo llegará un momento en el que un par de niveles $+M_S$ y $-M_{S+n}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) se igualarán en energía, produciéndose de nuevo una transición entre ambos niveles por túnel cuántico. Esta es la razón por la cual aparecen escalones en las curvas de histéresis de estos sistemas. En la Figura I.1.b, las zonas verticales indican un cambio rápido en la magnetización por efecto túnel, mientras que en las zonas horizontales la magnetización permanece constante al no darse tal efecto. Otra posibilidad consiste en “diluir magnéticamente” las moléculas imán, esto es, formar complejos isoestructurales con metales diamagnéticos que co-cristalicen con la molécula imán objeto de estudio. De este modo se consigue eliminar las interacciones dipolares intermoleculares causantes del túnel cuántico. Una tercera posibilidad, consiste en modular el campo de los ligandos para optimizar una geometría axial. Esta última estrategia será comentada de forma más detallada en un próximo apartado.

El estudio de la relajación de la magnetización se realiza generalmente mediante medidas de susceptibilidad magnética en campo alterno (ac). Cuando se aplica un campo magnético oscilante, la magnetización de las moléculas que presentan relajación lenta de la magnetización no puede seguir los cambios de dirección del campo magnético si la frecuencia de oscilación es muy rápida, por lo que aparece una dependencia de χ' (parte real) y χ'' (parte imaginaria) con la frecuencia del campo (Figura I.6.a). En los complejos sin barrera energética para la relajación, en cambio, la magnetización cambia de sentido tan rápido como lo hace

la fase del campo y la dependencia con la temperatura de la susceptibilidad en fase, χ' , equivale a la de la susceptibilidad dc ($\chi'' = 0$). Los datos *ac* también se pueden utilizar para cuantificar la relajación de la magnetización. Del ajuste de las curvas obtenidas en las gráficas χ_M'' vs. frecuencia (Figura I.6.b) a la ecuación de Casimir-Du Prè (Ver Anexo IV), se pueden obtener los tiempos de relajación (τ) para cada temperatura. Cuando la relajación espín-red se da por el proceso Orbach, los tiempos de relajación siguen la ley de Arrhenius, siendo posible obtener de dicho ajuste los valores de la barrera de energía para la reorientación de la magnetización (U) y la velocidad de cambio de la magnetización si no hubiese barrera de activación (τ_0). La desviación de la linealidad de los tiempos de relajación, a bajas temperaturas, indica la existencia de diversos procesos de relajación. Así, cuando el proceso Orbach compete con procesos de relajación de tipo directo, Raman o QTM, los datos se pueden ajustar considerando la Ecuación I.2.

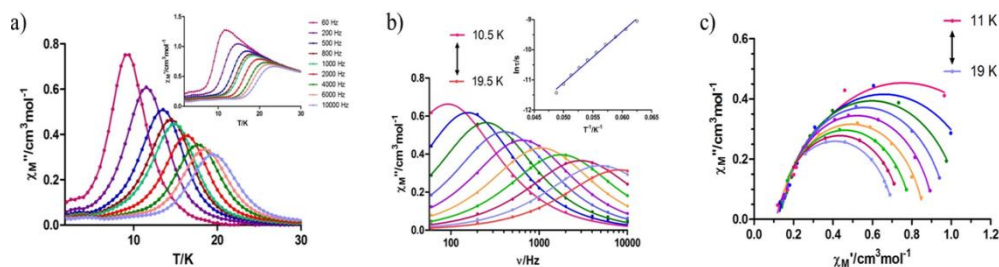


Figura I.6.- a) Medida de la susceptibilidad *ac* fuera de fase ($\chi_M''(T)$) y en fase ($\chi_M'(T)$, recuadro superior) a distintas frecuencias. b) Medida de $\chi_M''(\nu)$ en el intervalo de temperatura 10.5 K – 19.5 K. El recuadro superior representa el ajuste de los tiempos de relajación en función de la temperatura a un proceso de relajación de tipo Orbach. c) Ejemplo de gráfica Cole-Cole en el intervalo de temperatura 11 K – 19 K. (CONFIRMAR SI ESTO SE VERÁ BIEN)

Por último, para obtener información sobre el número de procesos que contribuyen a la relajación de la magnetización, se suelen utilizar las conocidas como gráficas Cole-Cole (Figura I.6.c) donde se representa χ_M'' vs χ_M' a distintas temperaturas. Ajustando estas curvas al modelo de Debye (Ver Anexo IV) se obtiene un parámetro α el cual tiene un valor comprendido entre 0 y 1. Si $\alpha = 0$, la relajación tiene lugar exclusivamente a través de un sólo proceso, mientras que si se obtienen

valores más altos, estos indican que son varios los procesos que contribuyen simultáneamente a la relajación de la magnetización.

Otra forma de determinar si una molécula presenta comportamiento de molécula imán consiste en medir la dependencia de la magnetización con el campo y comprobar si hay histéresis, controlando los cambios que hay en la magnetización del compuesto al variar el campo cíclicamente de $+H$ a $-H$ y de nuevo a $+H$ a temperaturas muy bajas (Figura I.1.b). La aparición de histéresis en la gráfica resultante demuestra que la magnetización se mantiene a pesar de anular el campo ($M \neq 0$ a $H = 0$) y que, por lo tanto, el complejo muestra una barrera de energía para la reorientación de la magnetización a la temperatura a la que se ha llevado a cabo la medida. La temperatura de bloqueo (T_B), será aquella en la que se abre el ciclo de histéresis en las medidas de magnetización con respecto al campo y depende de la velocidad de barrido (barrido más rápido = ciclo más ancho).

I.2.- Resultados previos y estado del arte.

I.2.1- Moléculas imán mononucleares derivadas de iones Ln^{3+} .

Durante las dos décadas posteriores al descubrimiento del comportamiento superparamagnético del Mn_{12} , los esfuerzos de gran parte de la comunidad científica del magnetismo molecular se centraron en la síntesis de nuevos clústeres metálicos con barreras de energía U_{eff} , y por ende temperaturas de bloqueo ($T_B \propto U$), mayores. Se prepararon cientos de clústeres magnéticos de alta nuclearidad con comportamiento de molécula imán, basándose en la premisa de que para aumentar la barrera de energía era necesario preparar moléculas de alto espín.^[29,30] Sin embargo, no se consiguió aumentar de manera apreciable la temperatura de bloqueo ya que se observaba sistemáticamente que clústeres con estados de espín muy altos, presentaban una anisotropía axial muy baja (valores de desdoblamiento a campo cero, D , muy próximos a cero).^[31,32]

Se hizo necesaria la búsqueda de estrategias alternativas que desbloquearan la situación y permitieran aumentar la magnitud de la barrera de energía U_{eff} . Una de estas posibilidades consistió en la introducción de iones de tierras raras, lantánidos en particular, en el clúster magnético. Los iones lantánidos poseen los dos ingredientes básicos para la obtención de moléculas imán: i) alto espín (hasta siete electrones desapareados para los derivados de Gd^{III}) y ii) alta anisotropía magnética derivada del fuerte acoplamiento espín-órbita intrínseco para muchos de estos iones. Así, se han preparado en los últimos años una nueva generación de moléculas imán basadas en compuestos de coordinación mixtos 3d-4f en los que sin embargo la temperatura de bloqueo no aumenta de forma significativa,^[33–39] debido fundamentalmente a la debilidad de la interacción de canje magnético entre los iones 3d y los 4f, ya que estos últimos son orbitales internos, lo que conduce a situaciones en las que la separación energética entre el estado de espín fundamental y los excitados es muy pequeña limitando la altura de la barrera de energía térmica U_{eff} .

Otra posibilidad, mucho más sencilla desde un punto de vista sintético, ha consistido en preparar complejos 4f mononucleares con comportamiento de molécula imán, conocidos como imanes moleculares mononucleares (*SIMs*, del inglés *Single-Ion Magnets*). El primer ejemplo en el que se observó este comportamiento fue un complejo de $\text{Tb}(\text{III})$ con ligandos de tipo bis-ftalocianina preparados por el grupo del profesor Ishikawa en 2002 (Figura I.7.a).^[40] Estos sistemas muestran comportamiento de molécula imán con barreras efectivas de inversión de la magnetización de hasta 940 K y temperaturas de bloqueo de 7 K. No obstante, el origen de este bloqueo es diferente al de las moléculas imán basadas en clústeres de iones metálicos del bloque d. En estos nanoimanes la anisotropía magnética requerida para observar una relajación lenta de la magnetización proviene del desdoblamiento del multiplete fundamental, J , del ión lantánido debido al campo de los ligandos. Para ciertas geometrías, este desdoblamiento estabiliza los subniveles $\pm M_J$ con valores elevados de $|M_J|$, lo que conduce a la aparición de un eje de fácil magnetización de manera que,

para invertir la orientación del momento angular total J (de $+J$ a $-J$), es necesario superar una barrera de energía.

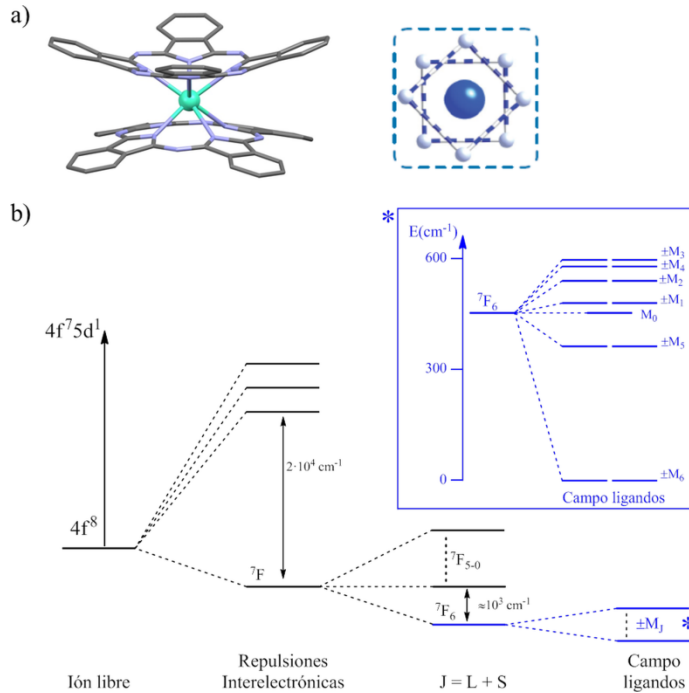


Figura 1.7.- a) Estructura del complejo $[Tb(Pc)]^-$ ($Pc =$ ftalocianina) y entorno de coordinación alrededor del ión $Tb(III)$ (derecha). b) Desdoblamiento energético del estado fundamental 7F_6 para un ión Tb^{III} bajo la influencia de un campo de los ligandos de simetría D_{4d} .

Por lo tanto, para conseguir moléculas imán mononucleares derivadas de iones lantánidos es necesario controlar la simetría del complejo y la intensidad del campo de los ligandos. Necesitamos que el estado fundamental del sistema sea un doblete $\pm M_J$ con un valor elevado de $|M_J|$ y que el desdoblamiento inducido por el campo de los ligandos sea importante para que el nivel fundamental esté lo más separado posible de los subniveles excitados.

Con respecto a la simetría, ¿cuál es la geometría que debe presentar un complejo de este tipo para maximizar la barrera de energía U_{eff} y la temperatura de bloqueo? La respuesta a esta pregunta dependerá del ión lantánido considerado. Para

los iones Ln^{III} , la nube de densidad electrónica originada por la ocupación electrónica de los distintos orbitales f tiene forma esférica. Por ejemplo, el orbital $4f_{x(x^2-3y^2)}$ presenta una geometría de tipo oblato muy pronunciada (Figura I.8). Un ión que posea un único electrón en dicho orbital, como es el caso del Ce^{III} , poseerá una densidad electrónica de tipo oblato.

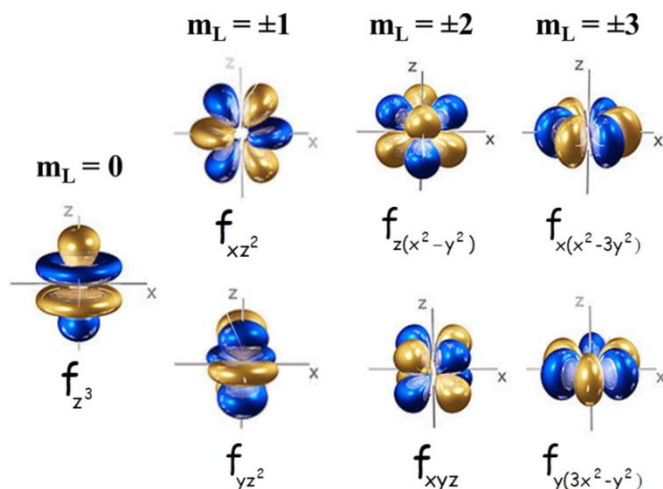


Figura I.8.- Representación de los orbitales f en un entorno de coordinación axial con los respectivos valores de m_L (a medida que el valor de m_L aumenta, la geometría de tipo oblato del orbital es más acusada).

Conociendo la forma de los distintos orbitales f y sabiendo que para los distintos iones Ln^{III} , la ocupación electrónica de los mismos se rige por las reglas de Hund, es posible conocer de forma aproximada la geometría de la nube de densidad electrónica para cada ión Ln^{III} . Así, los iones Ce^{III} , Pr^{III} , Nd^{III} , Tb^{III} , Dy^{III} y Ho^{III} presentan nubes de densidad electrónica de tipo oblato; mientras que en los iones Pm^{III} , Sm^{III} , Er^{III} , Tm^{III} e Yb^{III} la densidad es de tipo prolato.

Para maximizar la anisotropía de un ión de tipo oblato, el campo cristalino a su alrededor debe ser tal que la densidad electrónica de los ligandos confinada a lo largo del eje z (por encima y por debajo del plano xy), como es el caso de los complejos de tipo sandwich estudiados por Ishikawa.^[40] En este caso, la orientación del momento magnético en el estado fundamental será paralelo ($+M_J$) o antiparalelo ($-M_J$) al eje z

molecular, ya que en esta situación la repulsión electrostática metal-ligando será mínima. Reorientar el momento magnético implica pasar por una situación en la que dicho momento está situado sobre el plano xy , confrontado directamente a los ligandos, siendo en este momento la repulsión electrostática máxima, creando un estado de alta energía (Figura I.9). Cuanto mayor sea dicha repulsión, mayor será la energía necesaria para reorientar la magnetización. Para un ión de tipo prolato, la situación ideal es inversa, una geometría de coordinación ecuatorial es preferible ya que la repulsión con la densidad de carga del ión localizada a lo largo del eje z será mínima.

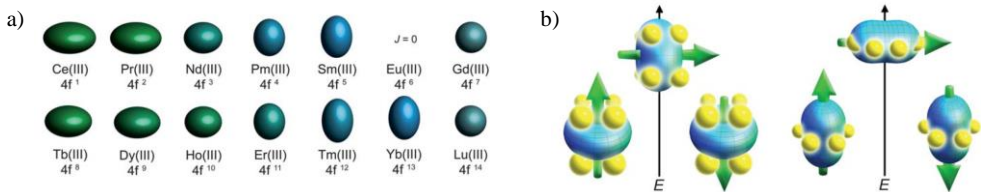
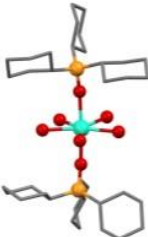
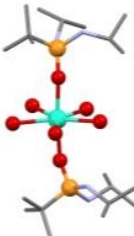
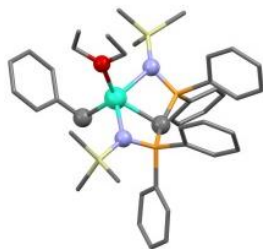


Figura I.9.- a) Nube de distribución electrónica de los electrones situados en la capa 4f para los iones Ln^{3+} (el ión Eu^{3+} no aparece representado debido a que $J = 0$). b) Configuraciones de alta y baja energía de la densidad electrónica con respecto al campo cristalino para un ión lantánido de tipo oblató (izquierda) y prolato (derecha). La flecha verde representa la orientación del momento angular total. Para el caso de una densidad electrónica de tipo oblató, un campo cristalino de tipo sandwich minimiza la energía del estado $m_J = J$ (máximo). En el caso de una densidad de tipo prolato, la energía del estado $m_J = J$ (máximo) será mínima si los ligandos adoptan una disposición ecuatorial.

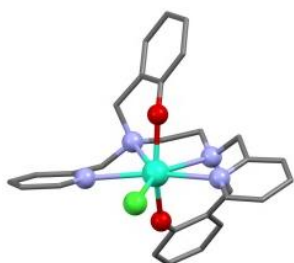
Debido a ello, teniendo en cuenta todo lo expuesto anteriormente, necesitamos una coordinación axial de elevada simetría. Los complejos de Ishikawa satisfacen esta condición ya que presentan un entorno de coordinación $n = 8$ de elevada simetría (D_{4d}) con un eje axial C_4 . Así, los iones Tb^{3+} , Dy^{3+} y Ho^{3+} que presentan estados fundamentales con valores de $|M_J|$ elevados son buenos candidatos para la obtención de imanes monomoleculares. Sin embargo, los iones Tb^{3+} y Ho^{3+} presentan $J = 6$ y 8 (iones de tipo no-Kramers, espín entero) respectivamente y puede ocurrir que el subnivel $M_J = 0$ sea el fundamental, con lo que no se observaría dicho comportamiento. Para el Dy^{3+} , con $J = 15/2$ (ión de tipo Kramers, espín semientero) los subniveles con M_J mínimo serán $\pm M_J = 1/2$ nunca será nulo, por ello este ión es el ideal para la obtención de moléculas imán mononucleares.

Algunos resultados obtenidos recientemente, no han hecho sino confirmar la idoneidad de las condiciones que acabamos de enumerar para la obtención de moléculas imán derivadas de iones Dy^{III} con altas barreras de energía U_{eff} y altas temperaturas de bloqueo. Incluso durante este año 2017 se ha logrado sintetizar y caracterizar una molécula imán derivada de Ho^{III} en la cual, aunque el ion Ho^{III} al ser un ión de tipo no-Kramers usualmente posee una relajación rápida de la magnetización por efecto QTM que hace muy difícil de observar una relajación lenta de la magnetización, el entorno local altamente comprimido unido a una pseudo geometría D_{5h} hace decrecer en gran medida la mezcla de los estados $|m_J\rangle$ propiciados por el campo cristalino, haciendo de este compuesto basado en un óxido de fosfina una molécula imán de Ho^{III} incluso a campo cero.^[41] La Tabla I.1, muestra los ejemplos de moléculas imán derivadas del ión Dy^{III} publicadas a lo largo del año 2016 y cuyas barreras de energía y temperaturas de bloqueo son las más altas observadas hasta la fecha.

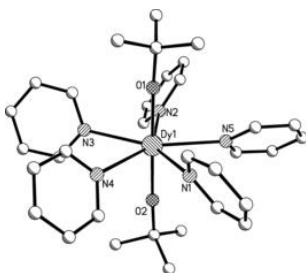
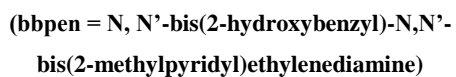
Compuesto	Valores de T_B y U_{eff}	Ref.
 <p>$[\text{Dy}(\text{OPCy}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$</p> <p>(Cy = cyclohexyl)</p>	$T_B = 14 \text{ K}, U_{\text{eff}} = 543 \text{ K}$	[42]
	$T_B = 12 \text{ K}, U_{\text{eff}} = 735 \text{ K}$	[43]



$$T_B = 10 - 12 \text{ K}, U_{\text{eff}} = 813 \text{ K} \quad [44]$$



$$T_B = 14 \text{ K}, U_{\text{eff}} = 1025 \text{ K} \quad [45]$$



$$T_B = 14 \text{ K}, U_{\text{eff}} = 1815 \text{ K} \quad [46]$$

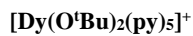


Tabla I.1.- Estructura cristalina y valores de U_{eff} y T_B de varios complejos mononucleares derivados de Dy(III) publicados en 2016.

Estos resultados recientes sugieren que los complejos mononucleares del tipo $[\text{DyX}_2\text{L}_5]^+$ siendo X un anión muy coordinante (fuertes interacciones metal-ligando) y L un ligando neutro poco coordinante (interacciones metal-ligando muy débiles), presentarán propiedades de molécula imán remarcables. Actualmente, se persigue la obtención de tales compuestos con una geometría D_{5h} donde los ligandos aniónicos y neutros ocupen las posiciones de coordinación axiales y ecuatoriales respectivamente.

1.2.2.- Moléculas imán polinucleares derivadas de iones Ln^{3+} .

Tras demostrarse que moléculas mononucleares derivadas de iones Ln^{3+} podían presentar un comportamiento de molécula imán, también se comenzó a preparar clústeres polinucleares con la idea de aumentar el estado de espín fundamental de la molécula. Así, se han obtenido desde moléculas dinucleares de tipo Ln_2 hasta moléculas polinucleares Ln_{10} ,^[47] Ln_{12} ^[48] e incluso Ln_{21} .^[49] Entre todas ellas, las moléculas dinucleares han sido de especial importancia ya que constituyen el modelo más simple para estudiar la naturaleza de la interacción de canje magnético entre los iones lantánidos.^[50-54] La presencia de fuertes interacciones de canje puede conducir a estados fundamentales de muy alto espín y alta anisotropía y en consecuencia a barreras de energía U_{eff} muy altas. Desafortunadamente, la naturaleza interna de los orbitales f hace que la magnitud de la interacción de canje magnético entre los iones lantánidos sea normalmente muy pequeña, por lo que generalmente los iones lantánidos se encuentran prácticamente aislados desde un punto de vista magnético.

Así, la relajación de la magnetización que suelen presentar estas moléculas no corresponde a la molécula en sí, sino a cada uno de los dos centros metálicos que la forman. En el caso de que dichos centros metálicos no sean equivalentes, pueden observarse dos procesos de relajación diferentes, uno para cada centro metálico. Una excepción notable a esta tendencia general la constituyen aquellos casos en que los centros Ln^{III} están unidos entre sí a través de radicales orgánicos. Por ejemplo, el

complejo dinuclear $[\text{K}(18\text{-crown-6})(\text{THF})_2][\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2(\text{THF})\text{Ln}\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}^{\text{III}}, \text{Dy}^{\text{III}}$) (Figura I.10.a) donde los dos iones Ln^{III} están unidos a través del radical orgánico N_2^{3-} el cual promueve una fuerte interacción de canje con los orbitales 4f a pesar de su naturaleza interna. A partir de un complejo dinuclear análogo de Gd^{III} ($\text{Gd}^{\text{III}}\text{-N}_2^{3-}\text{-Gd}^{\text{III}}$) se pudo determinar una interacción de canje $J(\text{Gd}^{\text{III}}\text{-N}_2^{3-}) = -27 \text{ cm}^{-1}$. Así, estas moléculas se comportan como una sola molécula de alto espín y no como dos centros metálicos aislados, y presentan una temperatura de bloqueo de 14 K para el derivado de Tb^{III} (la más alta observada hasta la fecha considerando una velocidad de barrido de 0.9 mT/s) y 8.3 K para el derivado de Dy^{III} .^[55,56] Otra molécula excepcional de este tipo, es la constituida por dos iones Dy^{III} unidos a través del radical orgánico aniónico bupirimidina (Figura I.10.b), y que presenta una barrera de energía $U_{\text{eff}} = 123 \text{ K}$ y una temperatura de bloqueo, $T_{\text{B}} = 7 \text{ K}$ (velocidad de barrido: 2 mT/s).^[57] Muy recientemente, se ha preparado una molécula trinuclear de fórmula $\text{Cp}^*\text{Dy}_3(\mu_3\text{-HAN})$ ($\text{Cp}^* = \text{pentametilciclopentadienil}$; $\text{HAN} = \text{hexaazatrinaphthylene}$) (Figura I.10.c) donde los tres iones Dy^{III} presentan una fuerte interacción de canje a través del radical HAN^{3-} y una relajación lenta de la magnetización con $U_{\text{eff}} = 51 \text{ cm}^{-1}$ y una temperatura de bloqueo de 3.5 K (velocidad de barrido de 4 mT/s).^[58] Estos tres ejemplos demuestran que la estrategia de preparar moléculas polinucleares donde los centros lantánidos presenten fuertes interacciones de canje puede conducir a la obtención de moléculas imán con altas temperaturas de bloqueo.

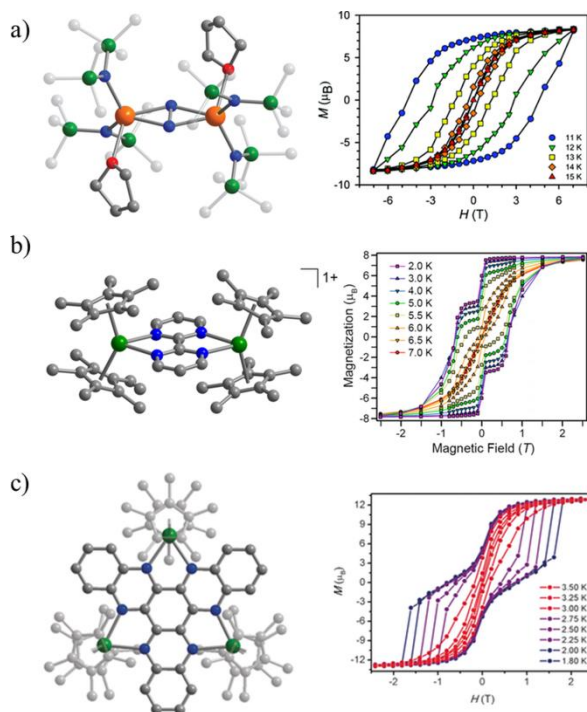


Figura I.10.- a) $[K(18\text{-crown-}6)(\text{THF})_2][[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2(\text{THF})\text{Dy}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)]$ b) $[(\text{Cp}^*\text{2Tb})_2(\mu\text{-bpym}(\bullet))]^{(+)}$ c) $\text{Cp}^*\text{6Dy}_3(\mu_3\text{-HAN})$

Otro tipo de moléculas trinucleares que son objeto actualmente de gran interés, son aquellos clústeres trinucleares de Dy^{III} en los que se ha descubierto un nuevo fenómeno magnético denominado quiralidad de espín.^[59,60] Este tipo de complejos presentan un comportamiento de molécula imán a pesar de presentar un estado fundamental esencialmente diamagnético. Este comportamiento, cuanto menos peculiar, se debe a la no colinealidad de los ejes de magnetización de los iones Dy^{III} los cuales se encuentran situados en un mismo plano ocupando los vértices de un triángulo equilátero. Esta disposición origina un alineamiento toroidal de los momentos magnéticos de cada uno de los iones Dy^{III} (Figura I.11).

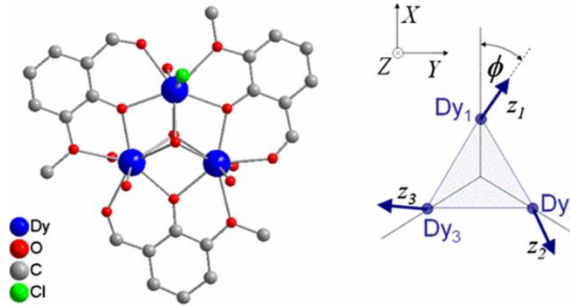


Figura I.11.- Estructura cristalina del clúster trinuclear $[\text{Dy}(\mu_3\text{-OH})_2\text{L}_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ ($\text{HL} = o\text{-vanilina}$) así como una representación esquemática de la estructura de espín del clúster y orientación de los ejes de magnetización de los distintos centros metálicos^[59]

I.3.- Nanorefrigerantes.

La refrigeración magnética, que se basa en el *efecto magnetocalórico* (EMC), es una tecnología muy eficiente desde el punto de vista energético y cuidadosa con el medio ambiente.^[1,3,9–12] Como se puede apreciar en la Figura I.12, el EMC describe el cambio de anisotropía magnética (ΔS_m) y de la temperatura adiabática (ΔT_{ad}) de una sustancia cuando se varía el campo magnético aplicado.^[9,61] De este modo, al magnetizar una sustancia aplicando un campo, la entropía magnética se ve afectada, ya que el campo cambia el orden magnético del material. La sustancia, inicialmente en un estado A (Figura I.12), está a una temperatura T_i y a un campo H_i . Bajo condiciones adiabáticas, es decir, cuando la entropía total del sistema se mantiene constante, el cambio en entropía magnética se compensa con un cambio de entropía de la red, resultando en un cambio en la temperatura del material. Es decir, el cambio adiabático del campo $H_i \rightarrow H_f$ lleva al sistema a un estado C (T_f, H_f), con el resultante cambio de temperatura ΔT_{ad} (flecha horizontal en la Figura I.12). Por otra parte, si en un estado B (T_f, H_i) el campo magnético se cambia isotérmicamente a H_f , el sistema pasa a un estado C (T_f, H_f), dando como resultado un cambio de entropía magnética ΔS_m (flecha vertical en la Figura I.12). Ambos factores, ΔS_m y ΔT_{ad} , son parámetros característicos del EMC. Si el cambio magnético ΔH reduce la entropía ($\Delta S_m < 0$), ΔT_{ad} es positivo, mientras que si ΔS_m es positivo, $\Delta T_{ad} < 0$. El valor máximo de entropía magnética para un sistema con espín S viene dada por la siguiente ecuación:

$$S_m = R \ln(2S + 1) \quad (\text{Ec. I.3})$$

donde R es la constante de los gases ideales.

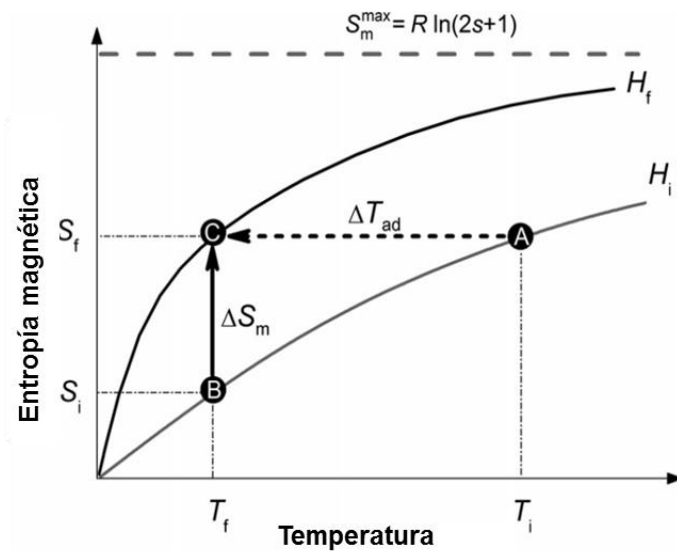


Figura I.12.- Dependencia de la entropía molar magnética con la temperatura en un sistema paramagnético.^[61]

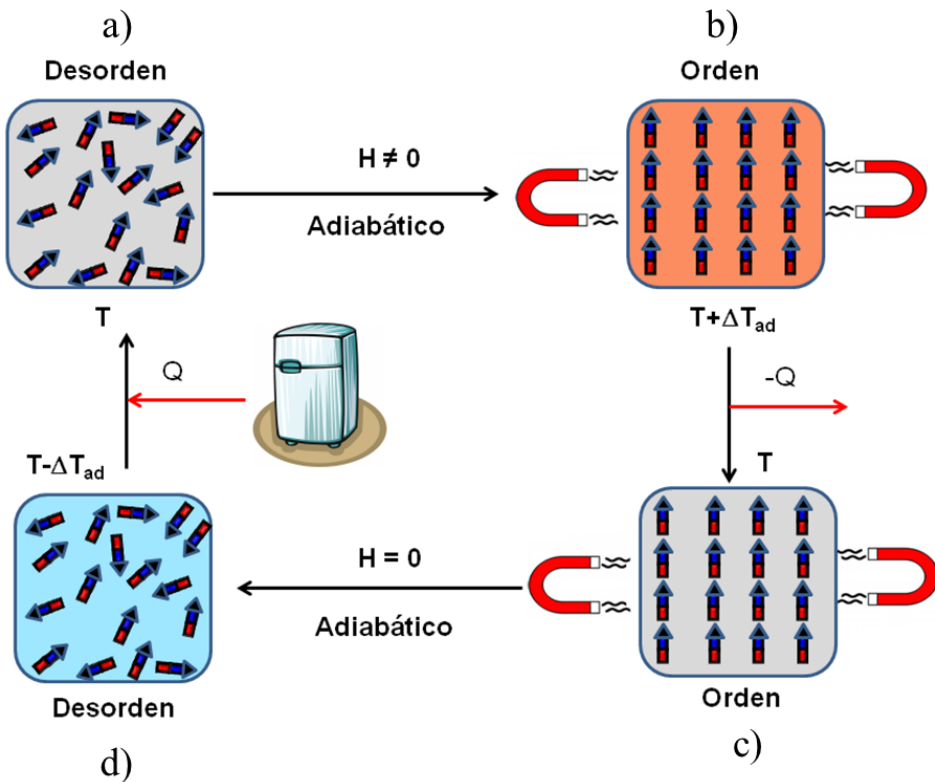


Figura I.13.- Ciclo de refrigeración.

El ciclo de refrigeración (Figura I.13) consta de los siguientes pasos:

1. **Magnetización adiabática:** una sustancia magnetocalórica se coloca en un entorno aislado (Figura I.13.a). El campo magnético externo ($+H$) cada vez mayor provoca el alineamiento de los dipolos magnéticos de los átomos, disminuyendo así la entropía magnética (Figura I.13.b). Dado que la energía total no se pierde (todavía) y, por lo tanto, la entropía total no se reduce (de acuerdo con leyes de la termodinámica), el resultado neto es que la sustancia se calienta ($T + \Delta T_{ad}$).
2. **Transferencia entálpica isomagnética:** el calor añadido se puede eliminar ($-Q$) mediante un fluido o gas, como por ejemplo el helio líquido o gaseoso.

El campo magnético se mantiene constante para evitar que los dipolos reabsorban el calor (Figura I.13.c) y una vez que se ha enfriado suficiente, la sustancia magnetocalórica y el refrigerante se separan.

3. **Desmagnetización adiabática:** el campo magnético se reduce, la energía térmica hace que los momentos magnéticos superen el campo ($\Delta S_m > 0$), y por lo tanto, la muestra se enfría, es decir, hay un cambio de temperatura adiabática ($T - \Delta T_{ad}$) (Figura I.13.d). La energía (y entropía) se transfiere de entropía térmica a entropía magnética (desorden de los dipolos magnéticos).
4. **Transferencia entrópica isomagnética:** el campo magnético se mantiene constante para evitar que el material se recaliente. El material se coloca en contacto con el medio a refrigerar y el calor migra al material (+ Q).

Una vez que el refrigerante y el medio a refrigerar están en equilibrio térmico, el ciclo se puede reiniciar.

Aunque el EMC es una propiedad intrínseca de cualquier material magnético, sólo en unos pocos casos los cambios son suficientemente grandes como para poder utilizarlos en aplicaciones prácticas. El reciente descubrimiento de que el EMC puede ser mayor en los compuestos de coordinación polinucleares que en las aleaciones intermetálicas y de lantánidos,^[12] estudiadas y utilizadas convencionalmente para aplicaciones de enfriamiento a baja temperatura, ha supuesto un fuerte estímulo para la investigación en este campo. Esto representa, sin duda, una perspectiva muy interesante que mantiene a los *materiales moleculares magnéticos* en primera línea de investigación en el contexto de la *nanociencia* y la *nanotecnología*.

Para que se observe un gran efecto magneto-calórico en un compuesto de coordinación es necesario que^[12]:

- Al igual que en los SMMs, el estado fundamental tenga un espín muy alto, ya que la entropía magnética está relacionada con el espín de acuerdo a la Ecuación I.3.

- Al contrario que los SMMs, no presente anisotropía magnética.
- Presente alta degeneración de espín, controlada por la interacción de canje magnético entre los iones metálicos, la cual es necesario que sea pequeña para que haya muchos niveles cercanos en energía.
- La relación metal/ligando sea grande, pues de esta forma hay menos cantidad de elementos diamagnéticos pasivos. Este último requisito es más fácil de conseguir en los clusters de coordinación pequeños que en los grandes.

Por tanto, que se obtengan *SMMs* o *refrigerantes magnéticos* va a depender de la simple elección de un determinado tipo de metal con un determinado estado de oxidación (por ejemplo, Gd(III) que es isotrópico frente a Mn(III) que es anisotrópico) y una adecuada elección del ligando que favorezca la interacción ferromagnética entre los iones metálicos generando un estado de espín muy alto.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se han obtenido clústeres moleculares de alto espín, tales como {Fe₁₄}, {Mn₁₀}, {Mn₁₄}, {Mn₃₂}, {Mn₁₇}, and {Mn₁₉} que muestran un importante efecto magnetocalórico,^[10,11] consecuencia del alto espín del estado fundamental y/o de la alta degeneración de espín a bajas temperaturas, lo cual hace que estos sistemas sean buenos candidatos para refrigeración a baja temperatura.^[62] Hay que señalar que la *nanorrefrigeración* es de gran interés por su uso, entre otras aplicaciones, en instrumentos analíticos que operen en el espacio exterior, pues representan una alternativa válida a la refrigeración por dilución ³He - ⁴He, cuyo uso es muy complicado por la ausencia de gravedad y en la licuefacción de hidrógeno y gas natural a ultra bajas temperaturas.

Por lo descrito anteriormente, el ión Gd(III) es el ideal para el efecto MCE, ya que tiene un espín isotrópico muy alto ($S = 7/2$). Además, como los electrones 4f son muy internos, la interacción de canje es muy pequeña. Además de sistemas clústeres de Gd(III) tales como {Gd₂} and {Gd₇},^[10,11] también se emplean sistemas 3d-4f, en los que la interacción entre el Gd(III) y el ión 3d suele ser ferromagnética,

favoreciendo, de esta forma, la adopción de un estado fundamental de espín muy alto. Así, se han preparado recientemente complejos 3d-4f tales como $\{\text{Mn}_4\text{Gd}_4\}$, $\{\text{Cu}_5\text{Gd}_4\}$, $\{\text{Ni}_6\text{Gd}_6\}$, $\{\text{Ni}_{12}\text{Gd}_{36}\}$ con grandes efectos magnetocalóricos.^[10,11] Quizás la combinación 3d-4f más apropiada sea la Mn(II)/Gd(III), pues ambos iones son isotrópicos y tiene un alto espín, 5/2 y 7/2, respectivamente.^[63,64]

I.4.- Propiedades luminiscentes.

Una de las áreas de investigación de mayor dinamismo, junto al magnetismo, dentro del campo de los compuestos de coordinación basados en iones lantánidos, es el estudio de las propiedades fotofísicas, especialmente de sus propiedades luminiscentes.^[65-69] Esto es debido al pequeño efecto provocado por el *campo de los ligandos*, que hace que las transiciones electrónicas (que cubren las regiones del visible (VIS) y del infrarrojo cercano (NIR)) sean de tipo f-f. Este tipo de transiciones son las responsables 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 presentan 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 tecnológicas. Como la excitación directa de los iones lantánidos resulta ineficaz ya que presentan coeficientes de absorción (ϵ) muy bajos, para utilizar complejos de lantánidos como materiales emisores es necesario solucionar este contratiempo. Para ello, tradicionalmente, se ha recurrido al conocido “efecto antena”, que consiste en coordinar los iones Ln(III) con ligandos orgánicos que presenten 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 I.14).^[70,71]

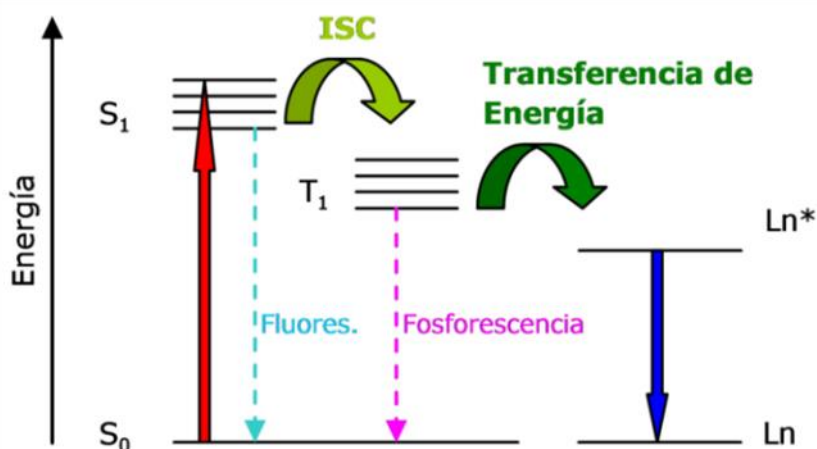


Figura I.13.- Diagrama de Jablonsky simplificado.

Si bien la mayoría de los iones $Ln(III)$ son luminiscentes, no todos emiten con la misma intensidad, ya que esta 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 la emisión depende, esencialmente, de la separación entre el nivel de energía excitado más bajo y el subnivel más alto del multiplete del estado fundamental. Cuánto más pequeña sea esta separación, más fácil será la desactivación por procesos no radiativos.^[72] En las Figuras I.15 e I.16, se presentan a modo de ejemplo, respectivamente, los niveles de energía más significativos de los iones lantánidos y los espectros de emisión de los complejos tris- β -dicetonatos de lantánidos.^[73] 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.

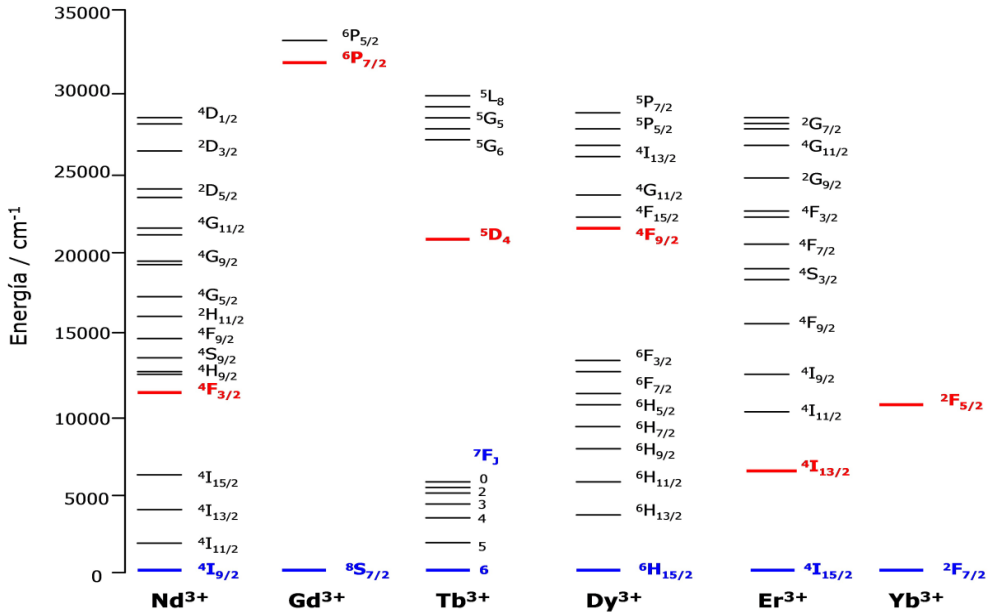


Figura I.15.- Representación de los niveles de energía más significativos de los iones lantánidos.

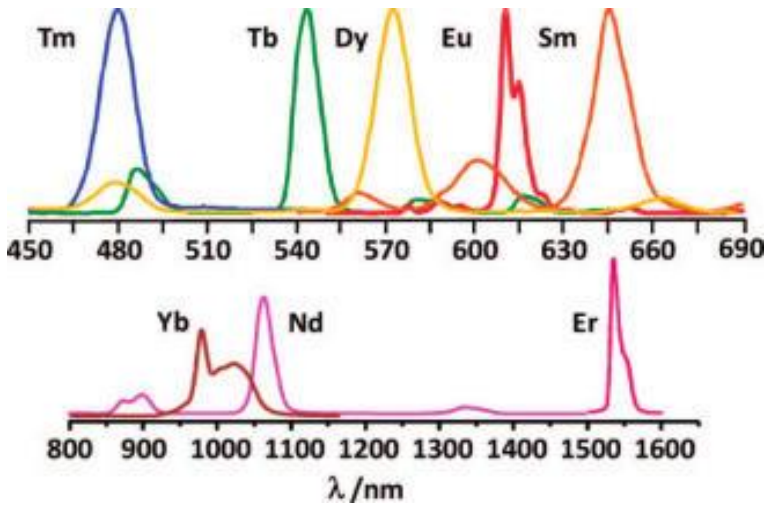


Figura I.16.- Espectros de emisión de complejos tris- β -dicetonatos de lantánidos.

Los complejos de los iones lantánidos que emiten en la región del visible, particularmente Eu(III) y Tb(III), con 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.^[74] 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 aparezca en la región espectroscópica del infrarrojo cercano [Pr(III), Nd(III), Er(III) e Yb(III)], pues presentan aplicaciones en dispositivos ópticos y electrónicos, especialmente para comunicaciones ópticas, aplicaciones biológicas y como sensores.^[75-79]

Esta 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 Nd(III) o Yb(III), que emiten a 880 y 980 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.^[76,80]
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 Pr(III) ($\lambda_{em} = 1300\text{nm}$, ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$) y Er(III) ($\lambda_{em} = 1500\text{nm}$, ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4H_{15/2}$) se utilizan como amplificadores en estas redes ópticas, ya que su emisión coincide con la “ventana de transparencia” de la sílice.^[81,82]

En vista de las interesantes propiedades luminiscentes que presentan los complejos de los iones lantánidos, es necesaria más investigación fundamental en esta área.

I.5.- Aplicaciones.

Los SMMs han demostrado desde el momento en que se descubrieron ser moléculas muy interesantes que poseen propiedades magnéticas especiales, lo que ha derivado en la posibilidad de su utilización en aplicaciones tecnológicas sustituyendo a los materiales ferromagnéticos convencionales. Con el uso de SMMs en el procesamiento y almacenamiento de información, probablemente su aplicación más perseguida, no sólo se pretende utilizar un nuevo material para la misma tarea, sino que abre la posibilidad de tener dispositivos de almacenamiento de información de densidad ultra-alta o dispositivos de procesamiento de información ultra-rápidos.

Una de las mayores necesidades que tiene hoy en día la tecnología es la de encontrar formas más eficientes de almacenar y procesar la información digital, tarea que se puede llevar a cabo desde dos enfoques distintos. El primer enfoque consiste en utilizar nanopartículas magnéticas más pequeñas que las que se utilizan hoy en día, lo que permitiría almacenar más información en dispositivos más pequeños.^[19] El uso de SMMs permitiría que la unidad de almacenamiento de información fuera, teóricamente, tan pequeña como una molécula, la cual sería capaz de almacenar un bit de información binaria. Así, las orientaciones de la magnetización hacia arriba y hacia abajo representarían, por ejemplo, el 0 y el 1, respectivamente. En principio, una molécula con un diámetro de 1-2 nm, presentaría una densidad de almacenamiento de información en superficie de ~ 30 Tbits/cm², la cual es cuatro órdenes de magnitud mayor que la densidad de almacenamiento que se puede conseguir con la tecnología basada en películas de aleaciones magnéticas (Figura I.17).

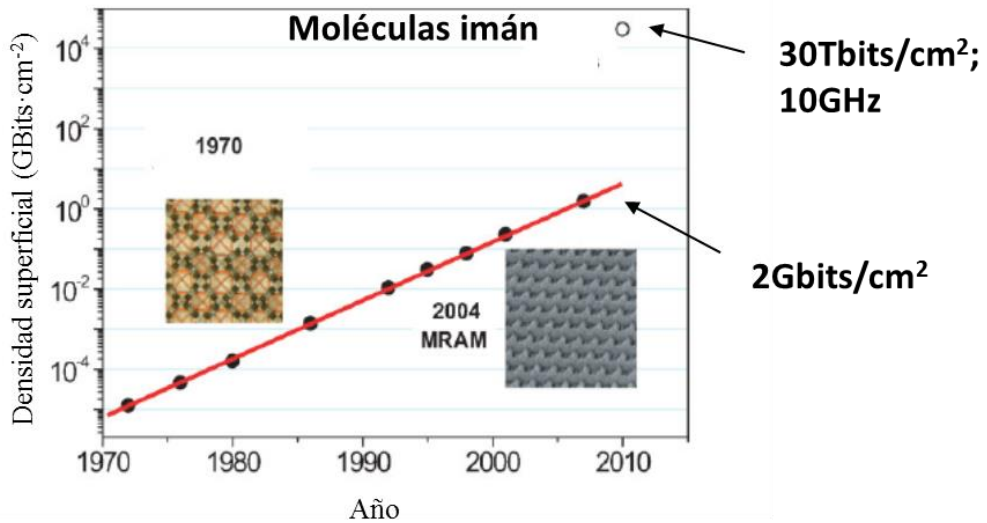


Figura I.17.- Evolución de la densidad de información en el tiempo.

El segundo enfoque, consiste en desarrollar diferentes formas de procesar la información, como por ejemplo la computación cuántica. El bit tradicional sólo puede entregar resultados binarios (0 y 1), mientras que el qubit (del inglés, *quantum bit*), aprovechando las propiedades de la mecánica cuántica, puede tener ambos valores al mismo tiempo (0 y 1), lo que habilita una velocidad de procesamiento mucho mayor. Además, cada uno de los procesos del qubit es independiente, lo que permite resolver más de una operación al mismo tiempo. Dado que los SMMs se encuentran en la interfase de la naturaleza cuántica y clásica, también podrían encajar perfectamente en este segundo enfoque.^[19,83]

Los SMMs también se pueden utilizar en el campo de la *Espintrónica Molecular*, que consiste en la manipulación de las moléculas con el fin de intentar modificar su espín o momento de giro de los electrones integrantes.^[9] De este modo, se pueden conseguir algunas funciones específicas, como por ejemplo la conmutabilidad, ya sea con la luz, campo eléctrico, etc. Un ejemplo reciente de los avances en este campo incluye el dispositivo electrónico híbrido de tres electrodos basado en nanotubos de carbono y las moléculas imán Tb(Pc)(Pc'),^[84] descritas en la

sección anterior. Los SMMs, acoplados a cada nanotubo mediante interacciones π - π (Figura I.18), actúan como polarizadores de espín, controlando la conductividad electrónica.

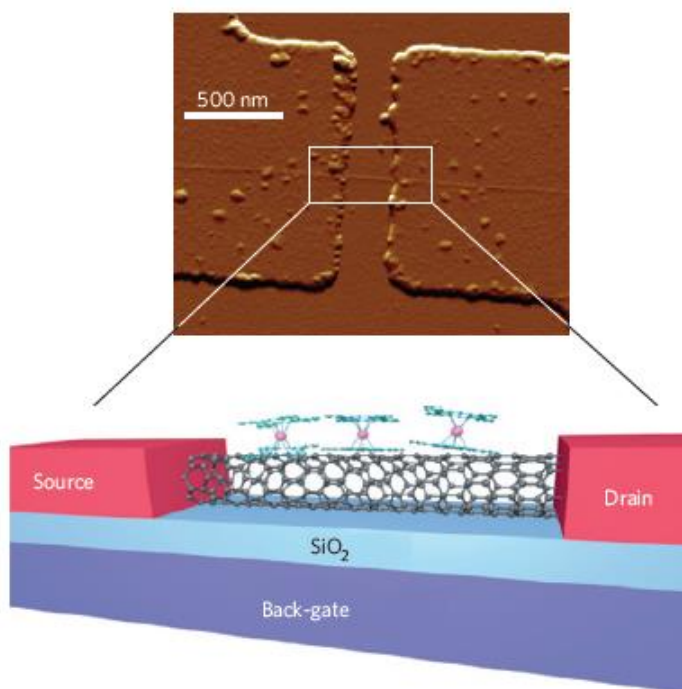


Figura I.18.- Esquema de la válvula de espín compuesta por SMMs $Tb(Pc)(Pc')$ y nanotubos de carbono, junto a la micrografía de fuerza atómica.^[84]

Al aplicar un campo magnético externo, el dispositivo se comporta como una válvula de espín, es decir, si el campo aplicado es capaz de alinear los espines de las moléculas depositadas sólo uno de los canales de espín es efectivo en la conducción, mientras que si el campo es menor sólo algunas moléculas están alineadas con él y la conductividad es mínima a través de los dos canales de espín. Esta válvula presenta una magnetorresistencia (capacidad de variar la resistencia eléctrica por la aplicación de un campo magnético) de un 300 % a temperaturas inferiores a 1 K. La magnetorresistencia, que hoy en día puede ser de hasta 600 %, es la propiedad que utilizan los discos duros de los ordenadores para su funcionamiento. Cuando un bit,

que es como un pequeño imán, pasa por la cabeza de lectura eléctrica de un disco duro, hay una variación de la resistencia, la cual se puede detectar y utilizar para leer la información guardada en el dispositivo fácilmente.

Sin embargo, existen dos problemas principales que deben ser resueltos antes de que las aplicaciones tecnológicas propuestas se puedan llevar a cabo. En primer lugar, como ya se ha comentado, hay que aumentar la temperatura a la que los SMMs son funcionales, ya que hoy en día la inmensa mayoría de los SMMs publicados funcionan a la temperatura del helio líquido (~ 4 K), hecho que los aleja de cualquier aplicación práctica en almacenamiento y procesamiento de información. En segundo lugar, para poder fabricar dispositivos a partir de SMMs es necesario desarrollar nuevas tecnologías, ya que hasta el momento existen pocos ejemplos de SMMs que hayan sido depositados y organizados en superficies con la perspectiva de incorporarlos en dispositivos nanoscópicos.

II.- BIBLIOGRAFÍA.

- [1] R. A. Layfield, M. Murugesu, *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*; WILEY-VCH: Weinheim, 2015.
- [2] H. L. C. Feltham, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *276*, 1.
- [3] B.-W. Wang, S. Gao, *The Rare Earth Elements, Fundamentals and Applications*; Atwood, D., Ed.; Wiley, Hoboken, 2012.
- [4] R. E. P. Winpenny, *Molecular Cluster Magnets*; World Scientific Books: Singapur, 2011.
- [5] E. K. Brechin, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 4671.
- [6] W.-X. Zhang, R. Ishikawa, B. Breedlove, M. Yamashita, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 3772.
- [7] D. V Hingorani, A. S. Bernstein, M. D. Pagel, *Contrast Media Mol. Imaging* **2015**, *10*, 245.
- [8] P. Caravan, R. B. Lauffer, *Clinical Magnetic Resonance Imaging, capítulo 13: Contrast agents: Basic Principles*; Edelman, R. R.; Hesselinck, J.; Zlatkin, M., Eds.; 3^a.; Eds. Saunders, 2005.
- [9] M. Evangelisti, In *Molecular Magnets: Physics and Applications*; Bartolomé, J.; Luis, F.; Fernández, J., Eds.; Springer, Berlín, 2014; pp. 365–385.
- [10] Y.-Z. Zheng, G.-J. Zhou, Z. Zheng, R. E. P. Winpenny, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1462.
- [11] J.-L. Liu, Y.-C. Chen, F.-S. Guo, M.-L. Tong, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *281*, 26.
- [12] M. Evangelisti, E. K. Brechin, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 4672.
- [13] L. Ouahab, *Multifunctional Molecular Materials*; CRC Press.; Taylor & Francis Group: USA, 2012.
- [14] S. Brooker, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2880.
- [15] M. A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*; WILEY-VCH: Weinheim, Germany, 2013.

- [16] A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3313.
- [17] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141.
- [18] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804.
- [19] M. Affronte, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1731.
- [20] P. C. E. Stamp, A. Gaita-Arino, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1718.
- [21] L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nat Mater* **2008**, *7*, 179.
- [22] 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*, 57201.
- [23] A. R. Rocha, V. M. Garcia-suarez, S. W. Bailey, C. J. Lambert, J. Ferrer, S. Sanvito, *Nat Mater* **2005**, *4*, 335.
- [24] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, *410*, 789.
- [25] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **1940**, *57*, 426.
- [26] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; Clarendon: Oxford, 1970.
- [27] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, *383*, 145.
- [28] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3830.
- [29] C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2754.
- [30] A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45*, 4926.
- [31] O. Waldmann, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10035.
- [32] F. Neese, D. A. Pantazis, *Faraday Discuss.* **2011**, *148*, 229.
- [33] S. K. Langley, C. Le, L. Ungur, B. Moubaraki, B. F. Abrahams, L. F. Chibotaru, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3631.
- [34] G. Novitchi, G. Pilet, L. Ungur, V. V Moshchalkov, W. Wernsdorfer, L. F.

- Chibotaru, D. Luneau, A. K. Powell, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1169.
- [35] J. P. Costes, S. Titos-Padilla, I. Oyarzabal, T. Gupta, C. Duhayon, G. Rajaraman, E. Colacio, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4428.
- [36] J. P. Costes, S. Titos-Padilla, I. Oyarzabal, T. Gupta, C. Duhayon, G. Rajaraman, E. Colacio, *Chem. – A Eur. J.* **2015**, *21*, 15785.
- [37] J. Ruiz, G. Lorusso, M. Evangelisti, E. K. Brechin, S. J. A. Pope, E. Colacio, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3586.
- [38] I. Oyarzabal, B. Artetxe, A. Rodriguez-Dieguez, J. A. Garcia, J. M. Seco, E. Colacio, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 9712.
- [39] I. Oyarzabal, J. Ruiz, E. Ruiz, D. Aravena, J. M. Seco, E. Colacio, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12353.
- [40] N. Ishikawa, T. Iino, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11440.
- [41] Y.-C. Chen, J.-L. Liu, W. Wernsdorfer, D. Liu, L. F. Chibotaru, X.-M. Chen, M.-L. Tong, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56*, 4996.
- [42] Y.-C. Chen, J.-L. Liu, L. Ungur, J. Liu, Q.-W. Li, L.-F. Wang, Z.-P. Ni, L. F. Chibotaru, X.-M. Chen, M.-L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2829.
- [43] S. K. Gupta, T. Rajeshkumar, G. Rajaraman, R. Murugavel, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5181.
- [44] M. Gregson, N. F. Chilton, A.-M. Ariciu, F. Tuna, I. F. Crowe, W. Lewis, A. J. Blake, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, S. T. Liddle, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 155.
- [45] J. Liu, Y.-C. Chen, J.-L. Liu, V. Vieru, L. Ungur, J.-H. Jia, L. F. Chibotaru, Y. Lan, W. Wernsdorfer, S. Gao, X.-M. Chen, M.-L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5441.
- [46] Y.-S. Ding, N. F. Chilton, R. E. P. Winpenny, Y.-Z. Zheng, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 16071.
- [47] H. Ke, G.-F. Xu, L. Zhao, J. Tang, X.-Y. Zhang, H.-J. Zhang, *Chem. – A Eur. J.* **2009**, *15*, 10335.
- [48] L. Zhao, S. Xue, J. Tang, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5994.
- [49] S. Biswas, S. Das, J. Acharya, V. Kumar, J. van Leusen, P. Kögerler, J. M.

- Herrera, E. Colacio, V. Chandrasekhar, *Chem. – A Eur. J.* **2017**, *23*, 5154.
- [50] P. Zhang, L. Zhang, C. Wang, S. Xue, S.-Y. Lin, J. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4484.
- [51] P. Zhang, L. Zhang, J. Tang, *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 3923.
- [52] P. Zhang, Y.-N. Guo, J. Tang, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1728.
- [53] L. Ungur, S.-Y. Lin, J. Tang, L. F. Chibotaru, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6894.
- [54] F. Habib, M. Murugesu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3278.
- [55] J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *Nat Chem* **2011**, *3*, 538.
- [56] J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14236.
- [57] S. Demir, J. M. Zadrozny, M. Nippe, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18546.
- [58] C. A. Gould, L. E. Darago, M. I. Gonzalez, S. Demir, J. R. Long, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, n/a.
- [59] J. Luzon, K. Bernot, I. J. Hewitt, C. E. Anson, A. K. Powell, R. Sessoli, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 247205.
- [60] J. Tang, I. Hewitt, N. T. Madhu, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, C. Benelli, R. Sessoli, A. K. Powell, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45*, 1729.
- [61] R. Sessoli, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 43.
- [62] C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., M. Osborne, I. Anderson, *Adv. Cryog. Eng.* **1998**, *43*, 1759.
- [63] E. Colacio, J. Ruiz, G. Lorusso, E. K. Brechin, M. Evangelisti, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3845.
- [64] Y.-Z. Zheng, E. M. Pineda, M. Helliwell, R. E. P. Winpenny, *Chem. – A Eur. J.* **2012**, *18*, 4161.
- [65] H. Hänninen, P. Härmä, *Lanthanide Luminescence, Photophysical, Analytical and Biological Aspects*; Springer, Berlín, 2011.
- [66] K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4283.
- [67] M. D. Ward, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1663.
- [68] J.-C. G. Bünzli, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 53.

- [69] W. C. W. Chan, D. J. Maxwell, X. Gao, R. E. Bailey, M. Han, S. Nie, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2002**, *13*, 40.
- [70] R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2093.
- [71] J. Silver, M. D. Ward, *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 9; 2nd Ed.; Elsevier, Oxford, 2004.
- [72] S. V Eliseeva, D. N. Pleshkov, K. A. Lyssenko, L. S. Lepnev, J.-C. G. Bünzli, N. P. Kuzmina, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9300.
- [73] S. V Eliseeva, M. Ryazanov, F. Gumy, S. I. Troyanov, L. S. Lepnev, J.-C. G. Bünzli, N. P. Kuzmina, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 4809.
- [74] J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2729.
- [75] A. Døssing, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 1425.
- [76] J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048.
- [77] V. Vicinelli, P. Ceroni, M. Maestri, V. Balzani, M. Gorka, F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6461.
- [78] S. I. Klink, G. A. Hebbink, L. Grave, F. G. A. Peters, F. C. J. M. Van Veggel, D. N. Reinhoudt, J. W. Hofstraat, *European J. Org. Chem.* **2000**, *2000*, 1923.
- [79] Horrocks William D., J. P. Bolender, W. D. Smith, R. M. Supkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5972.
- [80] S. Faulkner, J. L. Matthew, In *Comprehensive Coordination Chemistry volume 9*; Ward, M. D., Ed.; Elsevier, Oxford, 2003; pp. 913–944.
- [81] E. Desurvire, *Erbium-doped amplifiers. Principles and Applications*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1994.
- [82] Y. Ohishi, E. Snitzer, G. H. Sigel, T. Kanamori, T. Kitagawa, S. Takahashi, *Opt. Lett.* **1991**, *16*, 1747.
- [83] J. T. and E. M. C. and E. del B. and J. M. H. and T. P. Spiller, *Nanotechnology* **2001**, *12*, 181.
- [84] M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J.-P. Cleuziou, M. Ruben, W. Wernsdorfer, *Nat Mater* **2011**, *10*, 502.

OBJETIVOS

Esta Tesis Doctoral tiene como objetivo primordial el análisis de cómo el cambio del tipo de ligando en la esfera de coordinación de los iones lantánidos puede modificar el comportamiento de MI de diversos complejos de iones lantánidos que van desde complejos mononucleares a trinucleares. En concreto, este trabajo se ha enfocado en el diseño racional, preparación, estudio estructural, estudios espectroscópicos, propiedades magnéticas y cálculos teóricos *ab initio* de una serie de complejos derivados de iones lantánidos que pueden englobarse como: (i) complejos mononucleares homolépticos con ligandos polidentados que únicamente poseen átomos N-donores; (ii) complejos mononucleares heterolépticos obtenidos a partir de la sustitución de uno de los ligandos de la esfera de coordinación de los complejos anteriores por un ligando de tipo β -dicetona; (iii) complejos dinucleares heterolépticos con ligandos puente bisdidentados no simétricos que pueden contener dos posiciones de coordinación diferentes para el ión lantánido; (iv) complejos dinucleares quirales heterolépticos con ligandos bisdidentados simétricos; (v) complejos trinucleares heterolépticos con topología triangular-plana; (vi) complejos mononucleares creados a partir de dos unidades mononucleares en los que los iones lantánidos poseen diferentes esferas de coordinación y (vii) complejos mononucleares heterolépticos con simetría axial D_{5h} aproximada.

En concreto, teniendo en cuenta los antecedentes expuestos en la introducción, se pretende:

1.- Llevar a cabo la síntesis de una familia de compuestos mononucleares de iones lantánidos utilizando un ligando tetrazolato derivado de un ligando muy utilizado en Química de la Coordinación como es la 1, 10-fenantrolina (ver esquema 1.3 del Capítulo 1). Estos complejos mononucleares serán estudiados desde un punto de vista químico y estructural y sus propiedades magnéticas serán estudiadas en detalle, tanto desde un punto de vista experimental (medidas de SQUID), como desde

un punto de vista teórico (cálculos *ab initio*), a fin de corroborar el comportamiento de MI de esta familia de compuestos.

2.- Determinar si este ligando de tipo tetrazolato puede actuar como antena para sensibilizar la luminiscencia propia de los Ln^{III} y de esta forma conocer si algunos de estos complejos poseen propiedades luminiscentes que permitan que podamos encontrarnos ante materiales bifuncionales magnético-luminiscentes.

3.- Realizar un estudio de cómo podría afectar a las propiedades magnéticas de estos complejos mononucleares la sustitución de uno de estos ligandos de tipo tetrazolato por distintos ligandos de tipo β -dicetonato.

4.- Realizar la síntesis de una serie de complejos mono- y dinucleares mediante la utilización de distintos ligandos de tipo N-óxido. Para ello utilizaremos el ligando bidentado fenantrolina n-óxido y el ligando bidentado bisquelato 4-metil-2,2'-bipirimidina 2-óxido. Estos complejos mononucleares y dinucleares serán estudiados desde un punto de vista químico y estructural y sus propiedades magnéticas serán estudiadas en detalle, tanto desde un punto de vista experimental (medidas de SQUID), como desde un punto de vista teórico (cálculos *ab initio*), a fin de corroborar el comportamiento de MI de esta familia de compuestos.

5.- En el caso del complejo dinuclear derivado del ligando 4-metil-2,2'-bipirimidina 2-óxido se pretenderá confirmar la existencia de dos procesos térmicamente activados de relajación de la magnetización como resultado de las dos esferas de coordinación diferentes que puede presentar dicho ligando.

6.- La síntesis de un complejo mononuclear derivado de Dy^{III} que pueda actuar como MI con geometría de bipirámide pentagonal (D_{5h}) en el que las posiciones ecuatoriales estén ocupadas por átomos de oxígeno del ligando 18-crown-6 éter, mientras que las posiciones axiales estén ocupadas por ligandos de tipo óxido de triciclohexil fosfina.

7.- Este complejo mononuclear con geometría D_{5h} será estudiado desde un punto de vista químico y estructural y sus propiedades magnéticas serán estudiadas en detalle, tanto desde un punto de vista experimental (medidas de SQUID), como desde un punto de vista teórico (cálculos *ab initio*), a fin de corroborar el comportamiento de MI de este compuesto.

8.- La preparación de una familia de complejos trinucleares de simetría trigonal con el objetivo de obtener una alineación toroidal de los vectores de magnetización locales y así lograr la obtención de moléculas imán toroidales (MIT). Para ello utilizaremos el ligando bidentado trisquelato 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene (L_4) (esquema 4.1), que permite la disposición de los centros metálicos lantánidos formando un triángulo ecuatorial.

9.- Esta serie de complejos trinucleares serán estudiados desde un punto de vista químico y estructural y sus propiedades magnéticas serán estudiadas en detalle, tanto desde un punto de vista experimental (medidas de SQUID), como desde un punto de vista teórico (cálculos *ab initio*), a fin de corroborar el comportamiento de MI junto a un estado fundamental diamagnético.

10.- Centrarse en los compuestos trinucleares de Dy_3 con objeto de conocer la estructura electrónica que presentan los iones Dy^{3+} , la naturaleza de las interacciones de canje magnéticas entre los iones Dy^{3+} y la orientación relativa de los ejes principales de anisotropía a través de un estudio detallado por cálculos *ab initio*.

11.- Estudio de las potenciales aplicaciones como nanorrefrigerantes de los complejos trinucleares de Gd_3 a través del estudio del efecto magneto-calórico que presenta.

12.- La preparación de complejos dinucleares heterolépticos y quirales enantioméricamente puros en los que la quiralidad del complejo venga suministrada por la propia β -dicetona en lugar del ligando terminal usado.

13.- Se estudiarán estos complejos quirales desde un punto de vista químico y estructural y sus propiedades magnéticas serán estudiadas en detalle desde un punto de vista experimental (medidas de SQUID) a fin de corroborar el comportamiento de MI que presenten. Finalmente se estudiarán las potenciales propiedades ferroeléctricas que puedan presentar estos complejos sintetizados.

14.- La preparación de una serie de compuestos mononucleares sintetizados a partir del ligando hexadentado planar 2,2'-((1,10-fenantrolina-2,9-diyl)bis(methanililidene))bis(hidrazine-1-carboxamida) (L_5) (esquema 6.1) con el objetivo de obtener complejos mononucleares del tipo $[DyX_2L_6]^+$ con una geometría de bipirámide hexagonal donde las seis posiciones ecuatoriales estén ocupadas por el ligando neutro L_5 .

15.- Esta serie de complejos mononucleares serán estudiados desde un punto de vista químico y estructural y sus propiedades magnéticas serán estudiadas en detalle mediante medidas de SQUID a fin de corroborar el comportamiento de MI.

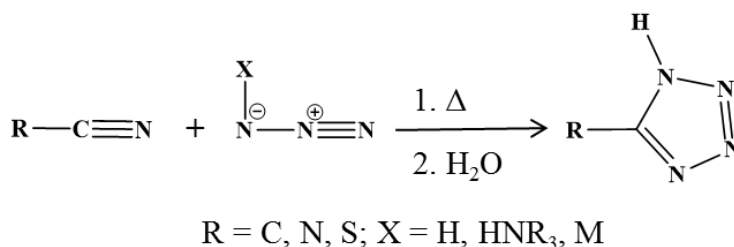
17.- Realizar un estudio de cómo podría afectar a las propiedades magnéticas de estos complejos mononucleares la sustitución de los ligandos axiales por el ligando aniónico Ácido 9-antracencarboxílico.

CAPÍTULO 1

1.1.- INTRODUCCIÓN

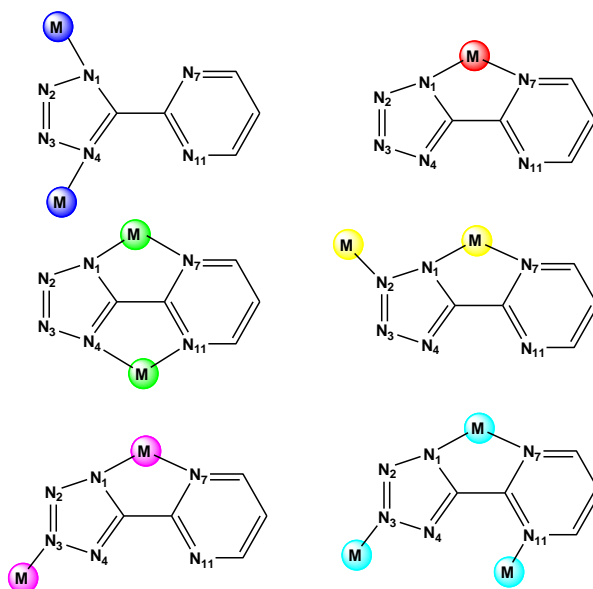
Los ligandos de tipo tetrazolato han sido ampliamente utilizados en las últimas décadas para preparar una abundante cantidad de complejos de metales de transición nd ($n = 3, 4, 5$) en campos de interés como pueden ser el magnetismo molecular, redes metalo-orgánicas y fotoquímica.^[1-17] Los tetrazoles sustituidos en la posición cinco muestran una serie de propiedades intrínsecas que los hacen muy atractivos desde el punto de vista de la química de la coordinación, las cuales exponemos a continuación:

1) Son bastante fáciles de preparar. Desde el primer procedimiento práctico, descrito por Finnegan et al.,^[4] que transcurre a través de una reacción de nitrilos con azida sódica (Esquema 1.1) en presencia de cloruro amónico, una gran cantidad de protocolos de síntesis han sido establecidos para la preparación de estos ligandos con una ingente variedad de sustituyentes en la posición cinco, y en todos los casos presentando excelentes rendimientos bajo condiciones de reacción suaves y tiempos de reacción cortos^[5-7].



Esquema 1.1.- Procedimiento general de síntesis de ligandos tetrazolatos.

2) Cuando son desprotonados, forman fuertes aniones tetrazolato de carácter básico que son capaces de coordinarse con metales de transición en un amplio rango de modos de coordinación^[8]. Por ejemplo, el ligando 5-pirimidil-tetrazolato (pmtz), ampliamente utilizado por nuestro grupo de investigación,^[8,18-20] puede coordinarse a distintos centros metálicos de formas muy variadas como se ve en el Esquema 1.2.

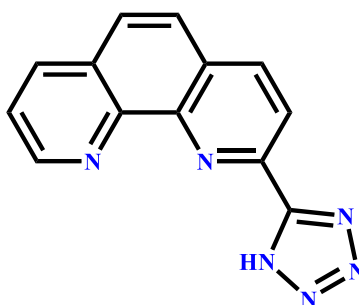


Esquema 1.2.- Representación de algunos de los modos de coordinación observados para el ligando 5-pirimidil-tetrazolato (pmtz)

Con respecto a su coordinación con los elementos del bloque 4f, un gran número de complejos tetrazolato de Eu^{III} y Tb^{III} con importantes propiedades luminiscentes han sido publicados recientemente.^[11-17] Las propiedades estructurales y la estabilidad de varios de estos complejos tetrazolato de iones lantánidos se han encontrado que son similares a los análogos de tipo carboxilato.^[11,12] Desde un punto de vista fotoquímico, este tipo de ligandos son excelentes grupos antena para inducir, a través de un proceso de transferencia de energía, la emisión propia de los iones Ln^{3+} , en particular la emisión del Eu^{3+} , en la región roja del espectro visible. La eficiencia de dicha transferencia de energía es alta y los tiempos de vida de la emisión observada son elevados.^[21-23] Además, comparados con ligandos funcionalizados con grupos carboxilato, la sustitución de dicho grupo funcional por uno de tipo tetrazolato provoca un desplazamiento de las bandas de absorción del ligando a más baja energía, soliendo aparecer en la región azul del espectro visible, lo que permite provocar la transferencia de energía del grupo tetrazolato al ión Ln^{III} excitando con luz visible. Sorprendentemente, no se habían publicado con anterioridad a este

trabajo, ejemplos de complejos con ligandos tetrazolato e iones Ln^{III} , tales como Dy^{III} , Er^{III} o Yb^{III} . Comparados con los complejos de Eu^{III} , estos lantánidos también presentan interesantes propiedades luminiscentes en las regiones del visible y el infrarrojo cercano (NIR),^[24-29] así como muy interesantes propiedades magnéticas,^[30,31] como ya hemos indicado en el capítulo introductorio.

En este capítulo, nos centramos en la síntesis, estructura y propiedades magnéticas y luminiscentes de tres series de complejos mononucleares 4f preparados a partir del ligando tridentado 2-(2H-tetrazol-5-yl)-1,10-fenantrolina (HL_1) (Esquema 1.3).^[32]



Esquema 1.3.- Ligando HL_1 (2-(2H-tetrazol-5-yl)-1,10-fenantrolina).

En la primera serie, el ión lantánido (Yb^{III} , Er^{III} , Dy^{III} , Gd^{III} y Eu^{III}) queda coordinado a tres ligandos L_1^- estableciéndose una esfera de coordinación LnN_9 . Ejemplos de complejos con propiedades MI que contengan únicamente Dy^{III} unido a átomos de N donores, y que no sean ftalocianidas, son muy escasos.^[33,34] En la segunda y tercera serie de complejos, un ligando de tipo tetrazolato será sustituido por ligandos de tipo β -dicetona (2,2,6,6-tetrametilheptano-3,5-diona (tmh) para la segunda serie de complejos y 2-tenoiltrifluoroacetona (tta) para la tercera serie de complejos).

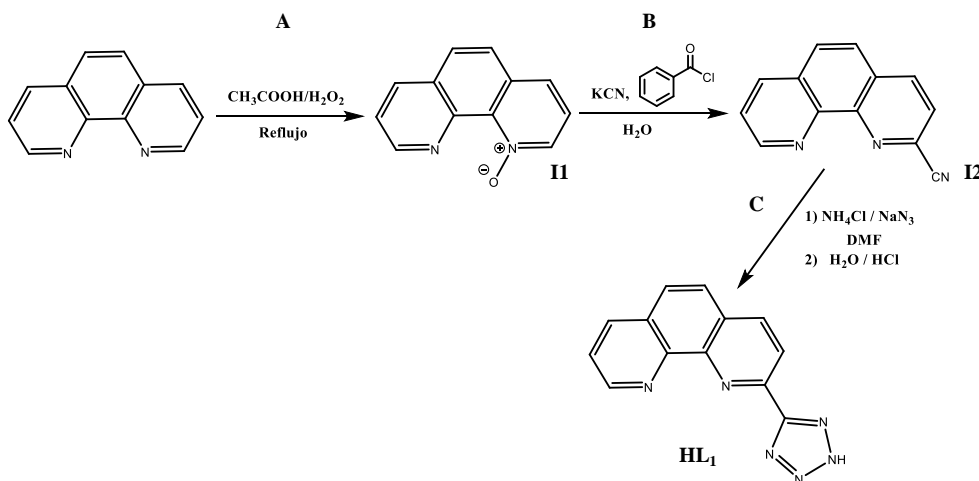
Los objetivos de este trabajo son dos:

- Determinar si los ligandos con esfera de coordinación LnN_9 presentan comportamiento de MI y observar como esas propiedades varían conforme se efectúa la sustitución de uno de los ligandos fenantrolina tetrazolato por los distintos ligandos de tipo β -dicetona.
- Elucidar el comportamiento que puede presentar el ligando L^- como grupo antena para inducir la emisión propia de los iones Ln^{III} en la serie de complejos $\text{Ln}(\text{L}_1)_3$ que se han preparado.

Si las propiedades de MI y luminiscencia coexisten en estos complejos, podríamos estar ante materiales bifuncionales que sean complejos mononucleares de tipo MI/luminiscentes.

1.2.- PREPARACIÓN DEL PRECURSOR (HL₁)

En el siguiente esquema (Esquema 1.4) se presentan los pasos seguidos en la síntesis del ligando HL₁ de acuerdo a la metodología descrita por Zhang et al.^[32]



Esquema 1.4.- Síntesis paso a paso del ligando HL₁.

Las etapas de las que consta esta síntesis son las siguientes:

A) *N-oxidación.*

1, 10 – fenantrolina (7 g, 38 mmol) fue disuelta en 15 mL de ácido acético glacial. Se añadió peróxido de hidrógeno (4.2 mL) al 30% gota a gota. La disolución se agitó durante 3 h a 75 °C. Se añadió a continuación una segunda fracción de peróxido de hidrógeno (4.2 mL) y se mantuvo la agitación otras 3 h a 75 °C. Transcurrido este tiempo, la mezcla resultante se vertió sobre un vaso de precipitado y se introdujo en un baño de hielo. A continuación, se añadió una disolución acuosa de NaOH (10g/25mL) hasta alcanzar un pH de 10. La mezcla se extrajo con cloroformo (4x40mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato sódico anhidro, se filtró y se evaporó para dar lugar a **II** como un sólido amarillo (6.2 g, 32 mmol, rendimiento:81%).

B) Sustitución nucleofílica.

Una mezcla de **II** (6.2 g, 32 mmol) y cianuro potásico (6.2 g) se agitó durante 15 min en agua (60 mL). Posteriormente, se añadió cloruro de benzoílo (6.2 mL), gota a gota, bajo agitación. La mezcla se mantuvo bajo agitación durante 2 h más a temperatura ambiente. El precipitado se filtró, se lavó con agua y se secó al aire para dar lugar a **I2** como un sólido marrón (5.7 g, 28 mmol, rendimiento: 87%).

C) Cicloadición.

Una mezcla de **I2** (5.7 g, 28 mmol), cloruro amónico (1.87 g, 35 mmol), azida sódica (2.28 g, 35 mmol) y N, N'-dimetilformamida (150 mL) se mantuvo bajo agitación durante 48 h a 140 °C. La mezcla se enfrió y se vertió en 400 mL de agua fría. La disolución se ajustó a un pH = 2 con ácido clorhídrico concentrado y se agitó vigorosamente durante 10 min. Tras esto, se filtró y se lavó hasta que el pH de las aguas madres fue neutro. El filtrado se dejó secar, obteniendo HL₁ (4.7 g, 19 mmol, rendimiento 68%). Análisis teórico para C₁₃H₈N₆: C, 52.97; H, 4.56; N, 28.22%. Experimental: C, 53.22; H, 4.47; N, 28.66%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*⁶): δ (ppm) = δ 9.41 (dd, J = 5.2, 1.5 Hz, 1H), 9.22 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.92 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.66 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.35 (d, J = 2.5 Hz, 2H), 8.34 – 8.29 (m, 1H). MS (ESI): m/z calculado para C₁₃H₈N₆⁺: 249.0889 g/mol. Encontrado: 249.0885 g/mol.

1.3.- PREPARACIÓN DE LOS COMPLEJOS (1-13)

1.3.1.- Síntesis de $[\text{Ln}(\text{L}_1)_3] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (Ln = Yb(1), Er(2), Dy(3), Gd(4) y Eu(5))

Sobre una disolución de tres equivalentes del ligando HL₁ (0.45 mmol, 110 mg) en metanol (20 mL) y debidamente desprotonado con una cantidad estequiométrica de trietilamina se adiciona gota a gota y sin agitación una disolución de Ln(CF₃SO₃)₃ (0.15 mmol) en metanol (10 mL). Las disoluciones de color amarillo que se obtuvieron se dejan cristalizar a temperatura ambiente. Transcurridas 24-48 horas se obtuvieron monocristales de tonalidad amarillenta apropiados para difracción de RX, los cuales se filtraron y se lavaron con una pequeña cantidad de metanol secándose finalmente al aire. Los análisis elementales correspondientes a esta primera serie de complejos se indican en la tabla siguiente, Tabla 1.1:

Complejo	Fórmula	Análisis Experimental (Análisis teórico)		
		(%C)	(%H)	(%N)
1	C ₃₉ H ₂₁ N ₁₈ Yb·CH ₃ OH	50.12 (50.74)	2.98 (2.66)	26.21 (26.63)
2	C ₃₉ H ₂₁ N ₁₈ Er·CH ₃ OH	50.78 (51.05)	2.84 (2.68)	26.82 (26.79)
3	C ₃₉ H ₂₁ N ₁₈ Dy·CH ₃ OH	50.92 (51.31)	2.91 (2.69)	26.53 (26.92)
4	C ₃₉ H ₂₁ N ₁₈ Gd·CH ₃ OH	51.45 (51.60)	2.80 (2.71)	26.88 (27.01)
5	C ₃₉ H ₂₁ N ₁₈ Eu·CH ₃ OH	51.60 (51.90)	2.89 (2.72)	26.85 (27.23)

Tabla 1.1.- Análisis elemental para los complejos 1-5.

1.3.2.- Síntesis de $[\text{Ln}(\text{L}_1)_2(\text{tmh})(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot m \text{CH}_3\text{OH} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (Ln = Yb(6), Er(7), Dy(8), Gd(9))

Sobre una disolución de dos equivalentes del ligando HL₁ (0.30 mmol, 75 mg) y un equivalente de Htmh (0.15 mmol, 31 μL) en metanol (20 mL) y debidamente desprotonados con una cantidad estequiométrica de trietilamina (0.45 mmol) se adiciona gota a gota y sin agitación una disolución de Ln(CF₃SO₃)₃ (0.15 mmol) en metanol (10 mL). Las disoluciones de color amarillo que se obtuvieron se dejan cristalizar a temperatura ambiente. Transcurridas unas pocas horas se obtuvieron con

buen rendimiento monocristales de tonalidad amarillenta apropiados para difracción de RX. Estos cristales son estables mientras se encuentren sumergidos en su disolución madre, observándose una degradación rápida de los mismos cuando son aislados y secados. Los análisis elementales correspondientes a esta segunda serie de complejos se indican en la Tabla 1.2:

Complejo	Fórmula	Análisis Experimental (Análisis teórico)		
		(%C)	(%H)	(%N)
6	$C_{38}H_{37}N_{12}O_3Yb \cdot 2H_2O$	49.50 (49.67)	4.79 (4.48)	18.88 (18.29)
7	$C_{38}H_{37}N_{12}O_3Er \cdot 2H_2O \cdot 0.5CH_3OH$	49.57 (49.77)	4.89 (4.66)	18.26 (18.10)
8	$C_{38}H_{37}N_{12}O_3Dy \cdot 3H_2O$	49.24 (49.27)	4.95 (4.68)	18.86 (18.14)
9	$C_{38}H_{37}N_{12}O_3Gd \cdot 2H_2O$	50.33 (50.54)	4.81 (4.58)	18.60 (18.61)

Tabla 1.2.- Análisis elemental para los complejos 6-9.

1.3.3.- Síntesis de $[Ln(L_1)_2(tta)(CH_3OH)] \cdot CH_3OH$ (Ln = Yb(10), Er(11), Dy(12), Gd(13))

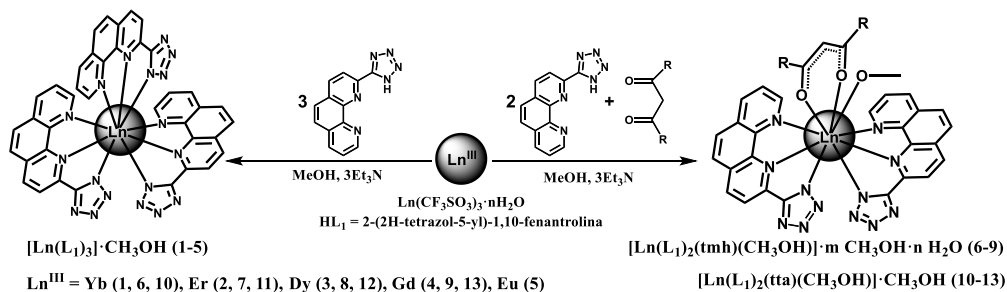
Sobre una disolución de dos equivalentes del ligando HL_1 (0.30 mmol, 75 mg) y un equivalente de Htta (0.15 mmol, 34mg) en metanol (20 mL) debidamente desprotonado con una cantidad estequiométrica de trietilamina (0.45 mmol) se adiciona gota a gota y sin agitación una disolución de $Ln(CF_3SO_3)_3$ (0.15 mmol) en metanol (10 mL). Las disoluciones de color amarillo que se obtuvieron se dejan cristalizar a temperatura ambiente. Transcurridas unas pocas horas se obtuvieron con buen rendimiento monocristales de tonalidad amarillenta apropiados para difracción de RX. Tal como ocurría en el caso de los compuestos **6-9**, estos cristales son estables mientras se encuentren sumergidos en su disolución madre, observándose una degradación rápida de éstos cuando son aislados y secados. Los análisis elementales correspondientes a esta segunda serie de complejos se indican en la Tabla 1.3:

Complejo	Fórmula	Análisis Experimental (Análisis teórico)		
		(%C)	(%H)	(%N)
10	$C_{35}H_{22}F_3N_{12}O_3SYb \cdot CH_3OH$	45.16 (45.32)	2.91 (2.75)	17.85 (17.63)
11	$C_{35}H_{22}F_3N_{12}O_3SEr \cdot CH_3OH$	45.65 (45.71)	2.86 (2.77)	17.94 (17.78)
12	$C_{35}H_{22}F_3N_{12}O_3SDy \cdot CH_3OH$	45.68 (45.81)	2.95 (2.78)	17.92 (17.82)
13	$C_{35}H_{22}F_3N_{12}O_3SGd \cdot CH_3OH$	45.92 (46.09)	2.90 (2.79)	18.12 (17.93)

Tabla 1.3.- Análisis elemental para los complejos 10-13.

1.4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los compuestos **1-5** fueron sintetizados haciendo reaccionar en metanol $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ con HL_1 y trietilamina en proporción molar 1:3:3 (Esquema 1.5, izquierda). Los compuestos **6-9** y **10-13** fueron preparados de una manera similar en la cual se hizo reaccionar en metanol $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ con HL_1 , 2,2,6,6-tetrametilheptano-3,5-diona (Htmh) o 2-tenoiltrifluoroacetona (Htta) y trietilamina en proporción molar 1:2:1:3 (Esquema 1.5, derecha).



Esquema 1.5.- Reactividad del ligando HL_1 y los complejos preparados en este capítulo.

1.4.1.- Caracterización estructural de los complejos (1-13).

La estructura cristalina de los compuestos **1-5** revela que nos encontramos con una serie isoestructural de compuestos que cristalizan en el sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$. Como se puede ver en la Figura 1.1 las estructuras consisten en entidades mononucleares $[\text{Ln}(\text{L}_1)_3]$ donde el ión lantánido está coordinado a tres ligandos L_1^- . La esfera de coordinación en estos compuestos LnN_9 está formada por tres átomos de N del anillo tetrazolato (N_{tz}) (N_6 , N_{12} y N_{18}) y seis átomos de N correspondientes a la parte de la fenantrolina (N_{fen}) (N_1 , N_2 , N_7 , N_8 , N_{13} y N_{14}). En la celdilla unidad también aparece una molécula de metanol de cristalización, que establece un puente de hidrógeno con uno de los átomos de nitrógeno del anillo tetrazolato.

La geometría de la esfera de coordinación del ión metálico LnN_9 ha sido evaluada a través del programa SHAPE, que está basado en el método de medidas

continuas de forma (CShMs).^[35] Este programa proporciona un parámetro que indica la desviación que presenta la esfera de coordinación del ión metálico con respecto a los poliedros ideales con el mismo número de coordinación. Cuanto menor es el parámetro de desviación con respecto a un poliedro ideal determinado, más próxima se encuentra la geometría de la esfera de coordinación a dicho poliedro. Para la serie de compuestos **1-5** el ión lantánido presenta una geometría próxima a la de un antiprisma de base cuadrada apuntado esféricamente de simetría C_{4v} (CSAPR del inglés spherical capped square antiprism) con unos parámetros CShMs comprendidos entre 0.932 (**1**) a 1.194 (**5**). (ver anexo tabla A.19)

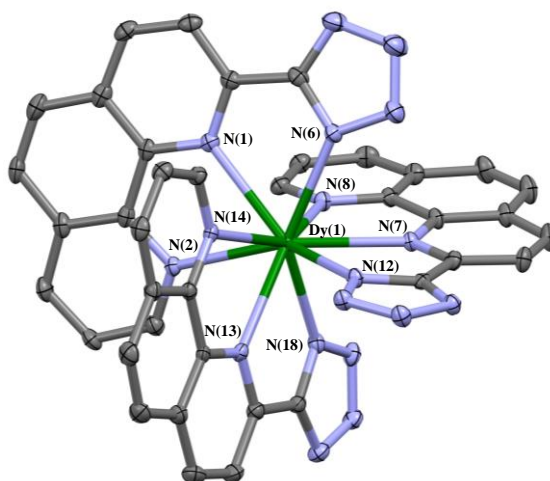


Figura 1.1.- Estructura cristalina del complejo 3. Han sido omitidos para mayor claridad las moléculas de disolvente de la celdilla unidad, así como los átomos de hidrógeno. Los elipsoides se han dibujado con un 50% de probabilidad.

Tal como era de esperar las distancias de enlace Ln-N decrecen conforme aumenta el número atómico del ión lantánido, de Eu^{III} a Yb^{III} , debido a la contracción lantánida, tal como podemos apreciar en la Tabla 1.4. Además, esta disminución del radio iónico afecta a la planaridad de los ligandos coordinados. De esta forma podemos ver como en el caso del compuesto de Eu^{III} (**5**) los ángulos de torsión entre la fenantrolina y los anillos tetrazolatos están en el rango $0.75\text{-}4.82^\circ$, cuando para el

caso del Yb^{III} (**1**) el rango incrementa hasta los 3.44-11.03°, probablemente debido al impedimento estérico que los ligandos L₁ experimentan al coordinarse a los iones Ln³⁺ conforme el radio de estos disminuye. Finalmente, también podemos destacar como las distancias de enlace Ln-N_{tiz} son significativamente más cortas que las observadas para los enlaces Ln-N_{fen}, lo cual demuestra la existencia de una fuerte interacción electrostática entre el catión metálico y el anión tetrazolato.

	1	2	3	4	5
Ln(1)-N(1)	2.526(3)	2.538(2)	2.550(3)	2.573(2)	2.591(3)
Ln(1)-N(2)	2.599(3)	2.616(2)	2.624(3)	2.653(2)	2.662(3)
Ln(1)-N(6)	2.418(3)	2.441(2)	2.453(3)	2.483(2)	2.497(3)
Ln(1)-N(7)	2.490(3)	2.507(2)	2.520(3)	2.547(2)	2.566(3)
Ln(1)-N(8)	2.510(3)	2.527(2)	2.545(3)	2.563(2)	2.577(3)
Ln(1)-N(12)	2.444(3)	2.464(2)	2.483(3)	2.509(2)	2.517(3)
Ln(1)-N(13)	2.508(3)	2.523(2)	2.545(3)	2.566(2)	2.582(3)
Ln(1)-N(14)	2.560(3)	2.579(2)	2.594(3)	2.610(2)	2.620(3)
Ln(1)-N(18)	2.409(3)	2.428(2)	2.444(3)	2.470(2)	2.484(3)

Tabla 1.4.- Distancias de enlace (Å) más significativas para los complejos 1-5.

Los complejos **6-9** son también isoestructurales entre sí cristalizando en el sistema triclinico, grupo espacial *P-1*. Tal como se ilustra en Figura 1.2, la estructura consiste en entidades mononucleares [Ln(L₁)₂(tmh)(CH₃OH)]. En la celdilla unidad podemos destacar la aparición de moléculas de metanol y de agua de cristalización que se encuentran formando puentes de hidrógeno con átomos de nitrógeno del anillo tetrazolato. El ión Ln^{III} muestra una esfera de coordinación LnN₆O₃ con una geometría próxima a la de un antiprisma de base cuadrada apuntado esféricamente de simetría C_{4v} con unos parámetros CShMs comprendidos entre 0.694 (**7**) a 1.063 (**9**), (ver anexo tabla A.19).

Tal y como observamos en el caso de los complejos **1-5** las distancias de enlace de los dos Ln-N_{tiz} son más cortas que las que se observan para los enlaces Ln-N_{fen} (Tabla 1.5). Pero, por el otro lado, son significativamente más largas que las

observadas para los enlaces Ln-O_{tmh}, como es de esperar, debido a las mayores interacciones electrostáticas de estos ligandos con el ión lantánido en comparación con las originadas por el anión tetrazolato.

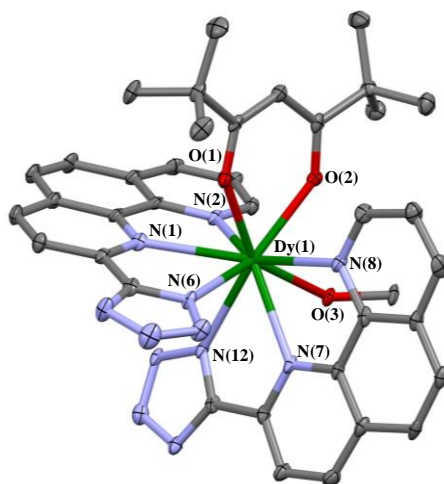


Figura 1.2.- Estructura cristalina del complejo 6. Han sido omitidos para mayor claridad las moléculas de solvente de la celdilla unidad, así como los átomos de hidrógeno. Los elipsoides se han dibujado con un 50% de probabilidad.

	6	7	8	9
Ln(1)-N(1)	2.539(3)	2.538(2)	2.570(8)	2.642(5)
Ln(1)-N(2)	2.549(3)	2.548(2)	2.576(8)	2.650(5)
Ln(1)-N(6)	2.456(3)	2.466(2)	2.503(8)	2.594(6)
Ln(1)-N(7)	2.566(3)	2.569(2)	2.599(8)	2.651(5)
Ln(1)-N(8)	2.563(3)	2.560(2)	2.601(8)	2.675(5)
Ln(1)-N(12)	2.495(3)	2.511(2)	2.530(8)	2.591(5)
Ln(1)-O(1)	2.233(3)	2.254(2)	2.289(7)	2.345(4)
Ln(1)-O(2)	2.305(3)	2.317(2)	2.334(6)	2.399(4)
Ln(1)-O(3)	2.385(3)	2.408(2)	2.439(6)	2.488(4)

Tabla 1.5.- Distancias de enlace (Å) más significativas para los complejos 6-9.

Al igual que en la serie estudiada en primer lugar, las longitudes de enlace Ln-N y Ln-O disminuyen conforme aumentamos el número atómico del centro metálico Ln^{III}, debido una vez más a la contracción lantánida. Además, podemos destacar que

los átomos de nitrógeno de los grupos tetrazolatos del ligando L_1^- están conectados a lo largo de la red cristalina con metanol solvatado a través de fuertes interacciones por puentes de hidrógeno.

Las principales características estructurales en el caso de los complejos **10-13** (Figura 1.3) son muy similares a las observadas en el caso de los complejos **6-9**. Todos los complejos son isoestructurales y cristalizan en el sistema monoclinico, grupo espacial $P-1$. La esfera de coordinación en este caso es también LnN_6O_3 y en este caso la geometría de la esfera de coordinación de nuevo es próxima a la de un antiprisma de base cuadrada apuntado esféricamente de simetría C_{4v} con valores entre 0.730 (**10**) a 0.834 (**13**), (ver anexo tabla A.19).

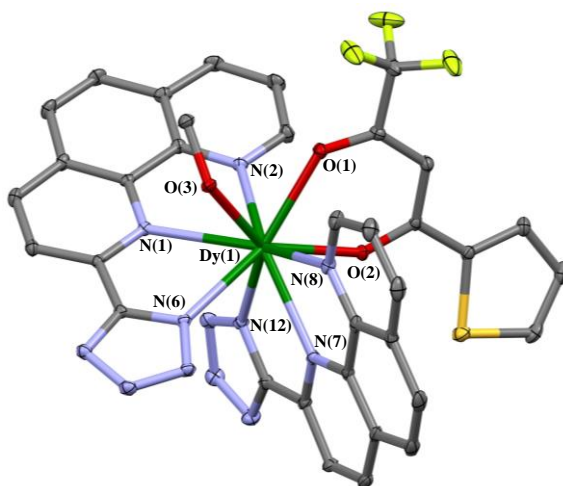


Figura 1.3.- Estructura cristalina del complejo **12**. Han sido omitidos para mayor claridad las moléculas de solvente de la celdilla unidad, así como los átomos de hidrógeno. Los elipsoides se han dibujado con un 50% de probabilidad.

Las distancias interatómicas en esta serie de complejos siguen el comportamiento esperado que hemos observado en las otras dos series de complejos (Tabla 1.6). Las distancias $Ln-N_{itz}$ vuelven a ser mayores que las observadas para $Ln-N_{fen}$ siendo ambas mucho mayores que las que se presentan para $Ln-O_{tmh}$. Además, volvemos a observar un cierto impedimento estérico conforme se incrementa el número atómico del ión lantánido, que tal y como sabemos, acarrea la

disminución de tamaño del centro metálico del complejo. En esta serie de complejos, la celdilla unidad contiene una molécula de metanol de cristalización que está involucrada en fuertes interacciones por puentes de hidrógeno con un átomo de nitrógeno de uno de los anillos tetrazolato.

	10	11	12	13
Ln(1)-N(1)	2.5394(19)	2.553(3)	2.5695(18)	2.5981(19)
Ln(1)-N(2)	2.5669(19)	2.573(3)	2.5891(18)	2.610(2)
Ln(1)-N(6)	2.4586(19)	2.470(3)	2.4926(18)	2.526(2)
Ln(1)-N(7)	2.5036(19)	2.519(3)	2.5363(18)	2.565(2)
Ln(1)-N(8)	2.557(2)	2.564(3)	2.5835(19)	2.602(2)
Ln(1)-N(12)	2.421(2)	2.440(3)	2.4655(19)	2.492(2)
Ln(1)-O(1)	2.3136(17)	2.336(2)	2.3510(16)	2.3781(18)
Ln(1)-O(2)	2.2917(16)	2.315(2)	2.3254(15)	2.3556(17)
Ln(1)-O(3)	2.3686(16)	2.385(2)	2.4057(15)	2.4281(17)

Tabla 1.6.- Distancias de enlace (Å) más significativas para los complejos 10-13.

1.4.2.- Propiedades magnéticas.

La Figura 1.4 muestra las representaciones gráficas del producto $\chi_M T$ frente a T en el rango de temperatura 2-300 K obtenidas para los complejos **1-4** (a), **6-9** (b) y **10-13** (c), bajo un campo magnético aplicado $H_{dc} = 0.1$ T. En general los valores $\chi_M T$ para todos los complejos a T=300 K se encuentran muy próximos a los valores calculados siguiendo la aproximación del ión libre (Tabla 1.7)

Al bajar la temperatura, el valor de $\chi_M T$ para los complejos derivados de Yb^{III} (**1, 6, 10**), Er^{III} (**2, 7, 11**) y Dy^{III} (**3, 8, 12**) disminuye suavemente a medida que lo hace la temperatura hasta llegar a 50 K. Por debajo de esta temperatura, el valor de $\chi_M T$ disminuye de forma más abrupta. Esto puede deberse a la despoblación térmica de los niveles m_j generados por el desdoblamiento de los niveles fundamentales de acoplamiento espín-orbita ($^2F_{7/2}$, $^4I_{15/2}$ y $^6H_{15/2}$ para Yb^{III}, Er^{III} y Dy^{III} respectivamente) por el campo de los ligandos y/o a la existencia de débiles interacciones intermoleculares de canje antiferromagnético entre los iones Ln^{III}. Sin embargo, el hecho de que el valor $\chi_M T$ para los compuestos de Gd^{III} (**4, 9 y 13**) se mantenga prácticamente constante en el intervalo comprendido desde temperatura ambiente

hasta 2 K permite descartar la existencia de dichas interacciones de canje intermoleculares.

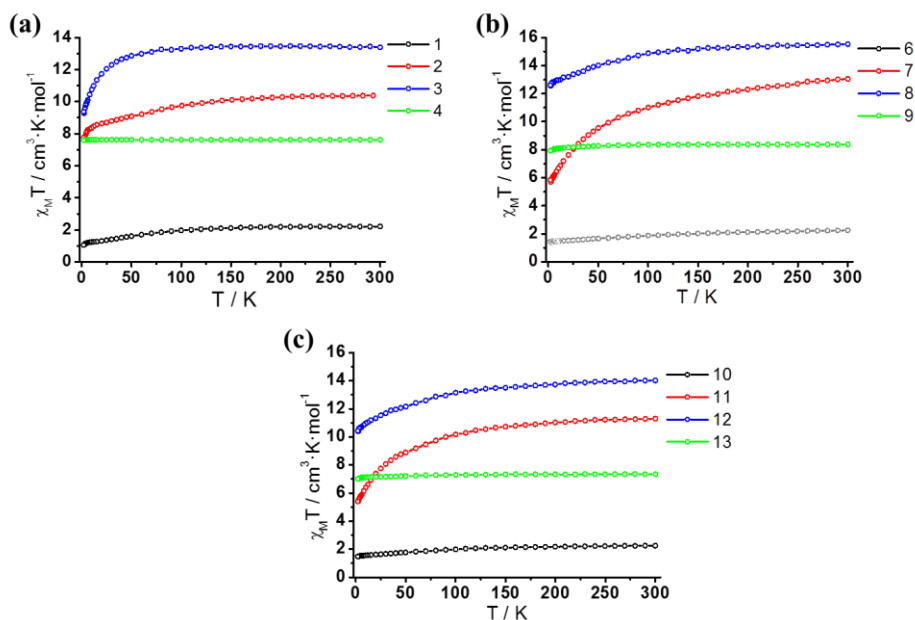


Figura 1.4.- Dependencia del producto $\chi_M T$ con la temperatura para los complejos **1-4** (a), **6-9** (b) y **10-13** (c).

La Figura 1.5 muestra la dependencia de la magnetización con el campo a 2 K para los complejos **1-3**, **6-8** y **10-12**. Tal y como se puede observar, en todos los casos la magnetización experimenta un rápido incremento a campos bajos hasta alcanzar su valor de saturación a un campo magnético de 5 T. Los valores de saturación para estos complejos (Tabla 1.7) son significativamente inferiores a los valores de M_{sat} esperados para dichos iones debido probablemente a la existencia de una anisotropía magnética significativa provocada por el desdoblamiento de los niveles $\pm m_j$ por el efecto del campo cristalino de los ligandos.^[36-39] Por el contrario, la dependencia de la magnetización con el campo para los compuestos derivados de Gd^{III} (**4**, **9** y **13**) se ajusta a la función de Brillouin para un sistema $S = 7/2$, como era de esperar para un ión isotrópico como este.

Estado fundamental del ión Ln ³⁺	Valor teórico de $\chi_M T$ (cm ³ Kmol ⁻¹) ^a	Valor teórico de M _{sat} (N μ_B) ^b	Complejo	Valor experimental $\chi_M T_{300K} / \chi_M T_{2K}$ (cm ³ Kmol ⁻¹)	Valor Experimental M _{sat} (T = 2 K, H = 5 T) (N μ_B)
Yb(III) $^2F_{7/2}, g_J=8/7$	2.57	4	1	2.21 / 1.99	1.94
			6	2.24 / 1.44	1.74
			10	2.25 / 1.48	1.83
Er(III) $^4I_{15/2}, g_J=6/5$	11.48	9	2	10.38 / 7.34	5.35
			7	13.04 / 5.7	4.23
Dy(III) $^6H_{15/2}, g_J=4/3$	14.17	10	11	11.29 / 5.39	5.29
			3	13.38 / 9.37	5.60
			8	15.52 / 12.60	5.61
Gd(III) $^8S_{7/2}, g_J=2$	7.875	7	12	14.02 / 10.40	4.98
			4	7.65 / 7.55	6.72
			9	8.37 / 7.93	7.24
13	7.34 / 7.00	6.93			

(a) $\chi_M T = \frac{N\beta^2}{3k} \{g_J^2 J(J+1)\}$ (b) $M = NJ\mu_B; J = L + S; g_J = \frac{3}{2} + \frac{S_T(S_T + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)}$

Tabla 1.7.- Datos magnéticos dc para los complejos estudiados en este trabajo.

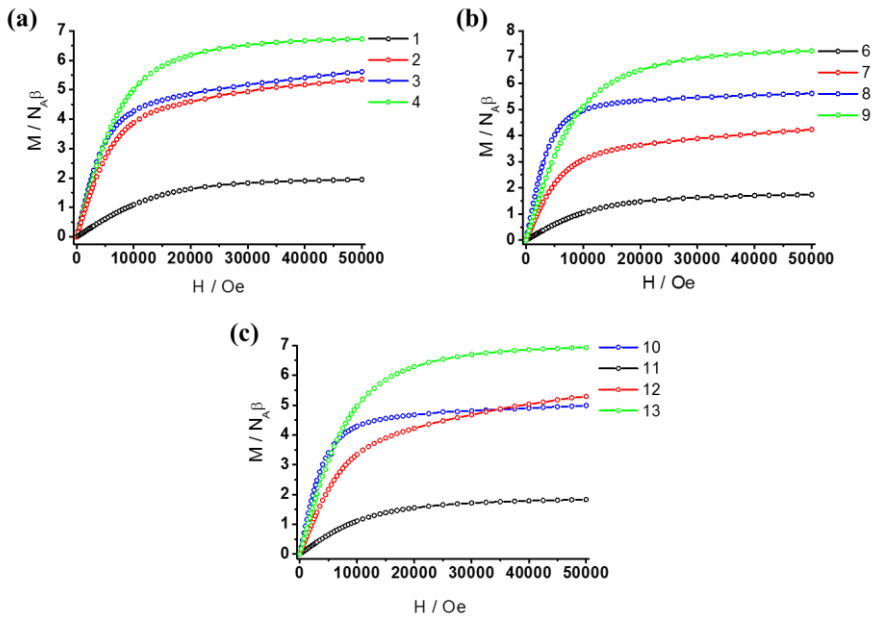


Figura 1.5.- Dependencia de la magnetización con el campo para los complejos 1-4 (a), 6-9 (b) y 10-13 (c) a 2 K.

1.4.3.- Comportamiento de imán monomolecular.

Para determinar el comportamiento como imán mononuclear de los complejos derivados de Yb^{III} , Er^{III} y Dy^{III} preparados se han llevado a cabo medidas de susceptibilidad magnética, tanto en función de la temperatura como de la frecuencia, en campo alterno *ac*. En ausencia de un campo externo ($H_{\text{dc}} = 0$ Oe) ninguno de los complejos de Yb (**1**, **6** y **10**) muestra señal fuera de fase χ_M'' . Este comportamiento puede deberse a que la barrera de activación térmica (U) que es necesaria superar para reorientar la magnetización es muy pequeña de forma que, incluso a $T = 2$ K, la energía térmica es suficiente para reorientar la magnetización de forma muy rápida. Otra posibilidad es que la relajación de la magnetización tenga lugar de forma muy rápida a través de un proceso de túnel cuántico provocado por interacciones dipolares y/o hiperfinas que permiten la mezcla de niveles $+m_j$ y $-m_j$ degenerados a ambos lados de la barrera.

Para intentar 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. Como se indicó en el capítulo de introducción, este campo externo rompe la degeneración de los niveles $+m_j$ y $-m_j$ a ambos lados de la barrera eliminando, al menos parcialmente, la posibilidad de túnel cuántico. Ahora sí, los complejos **1**, **6** y **10** muestran una dependencia de la señal χ_M'' con la frecuencia, típico de un proceso de relajación térmicamente activado y, por tanto, comportamiento de MI (Figura 1.6).

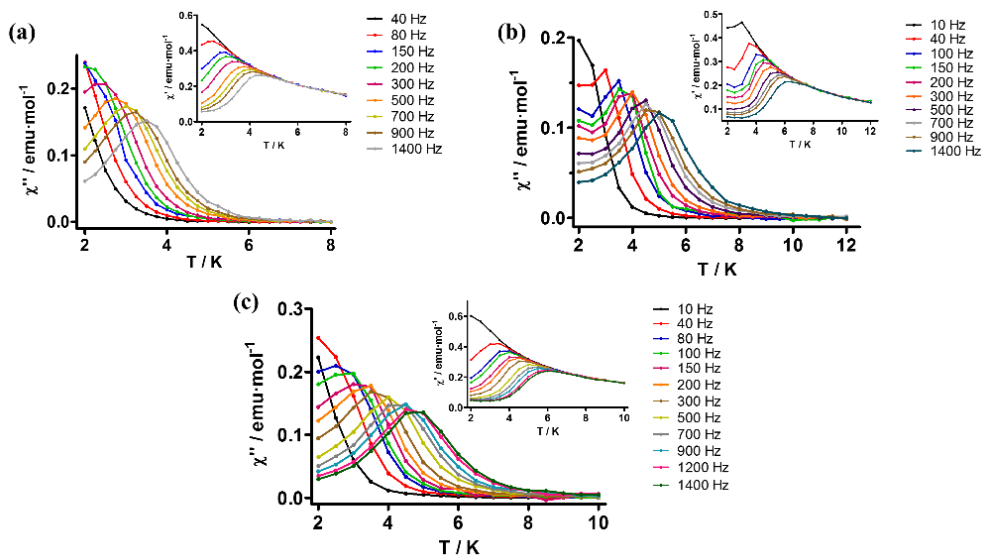


Figura 1.6.- Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad ac fuera de fase, χ_M'' , y en fase, χ_M' (dentro) para los complejos de Yb^{III} **1** (a), **6** (b) y **10** (c) a un campo $H_{dc} = 1000$ Oe.

De esta manera podemos observar unos máximos de χ_M'' para el compuesto **1** en el rango 3.5 K (1400 Hz)-2.5 K (300 Hz), para el compuesto **6** en el rango 5.0 K (1400 Hz)-3.0 K (300 Hz), y finalmente para el compuesto **10** en el rango 4.75 K (1400 Hz)-2.5 K (300 Hz). Además, en los casos de los compuestos **1** y **10** la susceptibilidad fuera de fase tiende a cero tras producirse el máximo, lo que nos indica que el túnel cuántico ha sido suprimido de manera eficaz. Por el contrario, en el caso de **6**, la señal de susceptibilidad fuera de fase incrementa ligeramente por debajo de 2 K a bajas frecuencias lo que nos indica que el proceso de túnel cuántico no ha sido totalmente suprimido en este complejo.

Los valores de la barrera de energía para la inversión de la magnetización, U_{eff} , y el tiempo de relajación, τ_0 , se han determinado a partir del ajuste de las frecuencias y temperaturas de los máximos al modelo de Debye (Figura 1.7 y Tabla 1.8). Valores prácticamente idénticos se han determinado para U_{eff} y τ_0 mediante el ajuste de cada frecuencia ($\tau = 1/2\pi f$) y temperaturas de los máximos observados en las gráficas χ_M'' frente a T a una ley de Arrhenius.

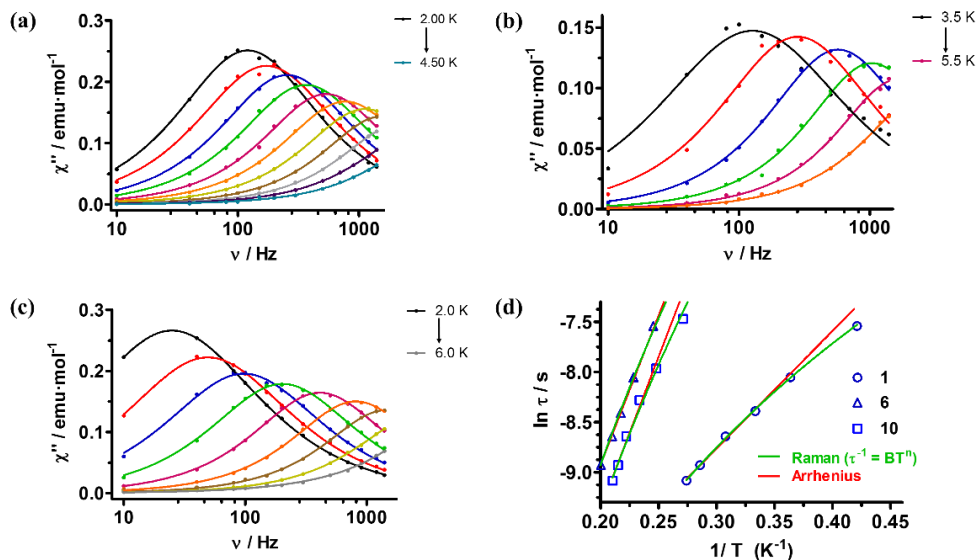


Figura 1.7.- Dependencia con la frecuencia de la susceptibilidad ac fuera de fase, χ'' , para los complejos de Yb^{III} **1** (a), **6** (b) y **10** (c) a un campo $H_{\text{dc}} = 1000 \text{ Oe}$. (d) Representación de Arrhenius (línea roja) y de Raman (línea verde). Las líneas sólidas representan el mejor ajuste a los datos experimentales para los complejos **1**, **6** y **10** a la ecuación de Arrhenius para un proceso térmicamente activado o para un proceso de relajación tipo Raman.

Complejo	Orbach ($H_{\text{dc}} = 1000 \text{ Oe}$)		Raman ($\tau^{-1} = \text{BT}^n$)		Raman + Orbach			
	$U_{\text{eff}} \text{ (K)}$	$\tau_0 \text{ (s)}$	B	n	B	n	$U_{\text{eff}} \text{ (K)}$	$\tau_0 \text{ (s)}$
1	11.7	$4.6 \cdot 10^{-6}$	82.1	3.6				
6	29.7	$3.5 \cdot 10^{-7}$	0.2	6.5				
10	30.3	$2.0 \cdot 10^{-7}$	0.3	6.5				
2	16.0 ^a	$5.3 \cdot 10^{-8}$						
7	30.4	$7.8 \cdot 10^{-8}$			4.1	5.2	49.2	$3.8 \cdot 10^{-9}$
11	25.8 ^a	$3.5 \cdot 10^{-8}$						
3^b	13.7	$1.2 \cdot 10^{-7}$			$1.2 \cdot 10^{-6}$	9.0	20.2	$2.1 \cdot 10^{-8}$
8	95.7	$3.4 \cdot 10^{-7}$			0.002	5.5	170.1	$1.2 \cdot 10^{-9}$
12	76.0	$4.2 \cdot 10^{-8}$			0.003	6.4	136.1	$1.2 \cdot 10^{-10}$

^a Calculado con la ecuación $\ln(\chi''_{\text{M}}/\chi''_{\text{M}}) = \ln(\omega\tau_0) - U_{\text{eff}}/kT$. ^b En este complejo se ha considerado que los procesos de relajación Raman, Orbach y directo compiten entre sí ($\tau^{-1} = \text{AT} + \text{BT}^n + \tau_0^{-1} \exp(-U_{\text{eff}}/k_B T)$) con $A = 9.4$ y n fijado a $n = 9$).

Tabla 1.8.- Datos magnéticos dc para los complejos estudiados en este trabajo.

En el caso de los compuestos de Yb^{III}, la relajación de la magnetización puede tener lugar única y exclusivamente a través de un proceso de tipo Raman^[40-45] por lo que también hemos llevado a cabo el ajuste de los datos experimentales de los compuestos **1**, **6** y **10** a la Ecuación 1.1

$$\tau^{-1} = BT^n \quad (\text{ec. 1.1})$$

Los valores de B y n obtenidos del ajuste se indican en la Tabla 1.8. Indicar que si bien para iones de tipo Kramer (como el Yb^{III}) n debe ser teóricamente igual a 9,^[46] n puede tomar valores entre 1 y 6 dependiendo de la estructura de los niveles energéticos, tal como pudimos ver en la introducción.^[47]

En todos los casos, el ajuste a los datos experimentales es excelente lo que indica que posiblemente la relajación de la magnetización en los tres complejos derivados de Yb(III) no tenga lugar a través de un proceso térmicamente activado sino a través de un proceso de relajación de tipo Raman (acoplamiento spin-fonón).

La sustitución de un ligando tetrazolato L_1^- por uno de tipo β -dicetonato en la esfera de coordinación YbN₉ del complejo **1** nos lleva a una esfera de coordinación YbN₆O₃ para los compuestos **6** y **10**. Este cambio induce un aumento en la barrera de activación térmica (si consideramos que la relajación de la magnetización tiene lugar a través de un proceso de relajación térmicamente activado) o bien un aumento de la diferencia de energía entre el estado fundamental y un primer estado excitado virtual (considerando un proceso de relajación de tipo Raman).

A partir de los datos de χ_M'' frente a χ_M' para cada T y utilizando el modelo de Debye (Ecuación 1.2) se han obtenido los valores de χ_0 (susceptibilidad isotérmica), χ_s (susceptibilidad adiabática) y del parámetro α , que indica si la relajación de la magnetización tiene lugar a través de un solo mecanismo de relajación, siendo entonces $\alpha = 0$; o bien en dicha relajación participan varios mecanismos de manera simultánea, en cuyo caso α toma el valor de 1.

$$\chi''(\chi') = \frac{\chi_0 - \chi_s}{2 \tan[1/2\pi(1-\alpha)]} + \left\{ (\chi' - \chi_s) * (\chi_0 - \chi') + \left(\frac{\chi_0 - \chi_s}{2 \tan[1/2\pi(1-\alpha)]} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (\text{Ec. 1.2})$$

Los diagramas Cole-Cole para los compuestos **1**, **6** y **10** (Figura 1.8), determinados para aquellas temperaturas en las que aparecen los máximos de la señal χ_M'' en función de la T, presentan una forma semicircular con valores de α comprendidos entre 0.096 - 0.013 (**1**), 0.17-0.06 (**6**) y 0.2-0.017 (**10**). Estos valores de α relativamente bajos indican una distribución muy estrecha de procesos de relajación, lo cual es compatible con el hecho de que la relajación de la magnetización en estos compuestos tenga lugar esencialmente a través de un proceso Raman.

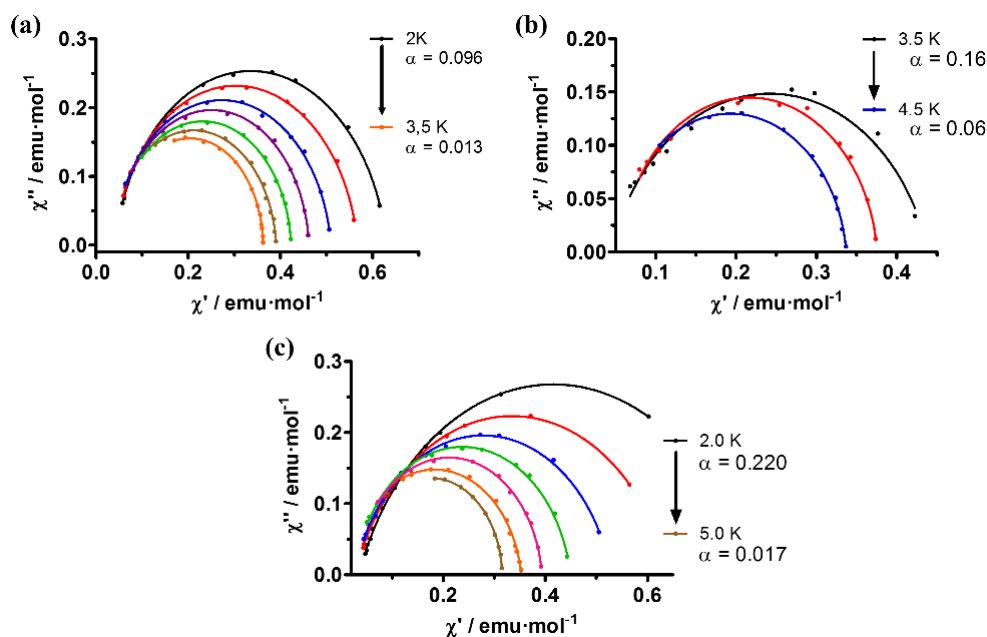


Figura 1.8.- Diagramas de Cole-Cole para los complejos de Yb^{III} **1** (a), **6** (b) y **10** (c) a un campo $H_{dc} = 1000 \text{ Oe}$.

Los complejos de Erblio **2**, **7** y **11** tampoco muestran señal fuera de fase χ_M'' en ausencia de campo externo dc , lo cual puede deberse igualmente a una barrera de activación térmica para la inversión de la magnetización muy pequeña que impide

bloquear la orientación de la magnetización en un sentido determinado a T superiores a $T = 2$ K o bien a la existencia de túnel cuántico.

Para intentar suprimir en la medida de lo posible el QTM presente en estos compuestos se llevan a cabo medidas *ac* en presencia de un pequeño campo externo *dc* de 1000 Oe observándose en el caso de los complejos **2** y **11** una relajación lenta de la magnetización alrededor de 2 K sin presencia de ningún máximo, apareciendo las señales χ_M'' a mayores temperaturas para **11** que para **2**. En cambio, la gráfica χ_M'' frente a T para el complejo **7** muestra una dependencia de la señal χ_M'' con la frecuencia en el rango de temperatura 4.0 K (1400 Hz)-2.5 K (80 Hz), lo cual demuestra la existencia de un comportamiento de molécula imán inducido por el campo magnético *dc*. (Figura 1.9).

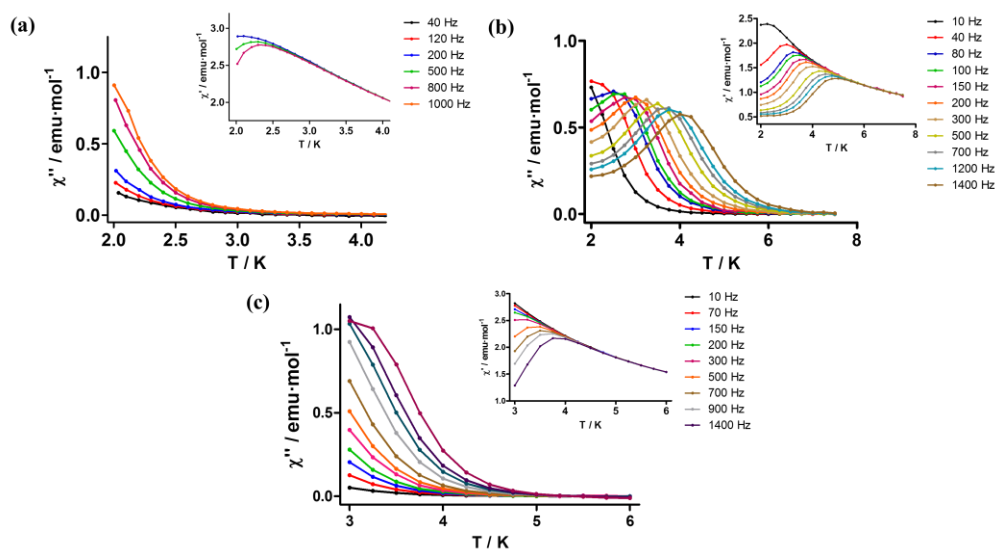


Figura 1.9.- Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad *ac* fuera de fase, χ_M'' , y en fase, χ_M' (dentro) para los complejos de Er^{III} **2** (a), **7** (b) y **11** (c) a un campo $H_{dc} = 1000$ Oe.

Los tiempos de relajación obtenidos de la dependencia de la señal χ_M'' con la frecuencia siguen una Ley de Arrhenius con una barrera de activación térmica para la inversión de la magnetización de valor $U_{\text{eff}} = 30.4$ K y un $\tau_0 = 7.7 \times 10^{-8}$ s (Figura 1.10) El diagrama Cole-Cole para **7** en el rango de temperaturas 4.25-2.25 K (Figura 1.11.b) muestran un comportamiento semicircular que puede ser ajustado por el

modelo de Debye genérico dándonos unos valores de α en el rango 0.043 (4.25 K) a 0.37 (2.25 K), lo que nos indica la existencia de más de un proceso de relajación de la magnetización. Debido a ello hemos procedido a ajustar la dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura a una combinación de procesos de relajación térmicamente activado (Orbach) y Raman de acuerdo a la Ecuación 1.3. En este caso, U_{eff} aumenta hasta un valor de 49.2 K y un $\tau_0 = 3.8 \times 10^{-9}$ s (Tabla 1.8).

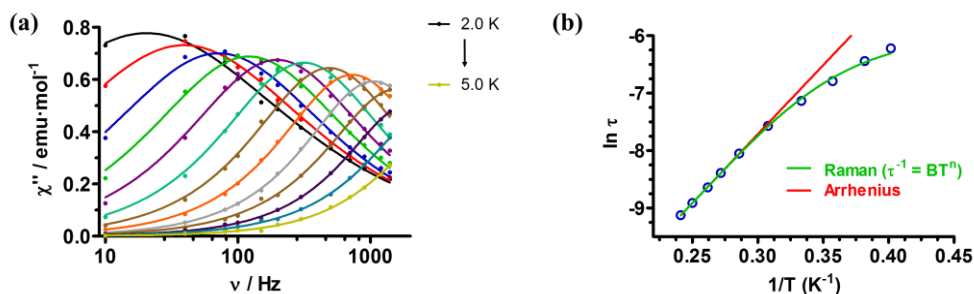


Figura 1.10.- (a) Dependencia con la frecuencia de la susceptibilidad ac fuera de fase, χ'' , para el complejo de Er^{III} 7 a un campo $H_{\text{dc}} = 1000$ Oe. (d) Representación de Arrhenius (línea roja) y de Raman (línea verde). Las líneas sólidas representan el mejor ajuste a los datos experimentales para el complejo de Er^{III} 7 a la ecuación de Arrhenius para un proceso térmicamente activado o para un proceso de relajación tipo Raman.

Con respecto a los complejos **2** y **11**, en los que no se observan máximos en la señal de χ'' a $T \geq 2$ K, los valores de τ_0 y U_{eff} se han calculado a partir de la ecuación de Debye (Ecuación 1.4). (Figura 1.11.a y 1.11.c)

$$\tau^{-1} = BT^n + \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{U_{\text{eff}}}{k_B T}\right) \quad (\text{ec. 1.3})$$

$$\ln(\chi''/\chi_M') = \ln(\omega\tau_0) - U_{\text{eff}}/kT \quad (\text{ec. 1.4})$$

Así, es posible determinar de manera aproximada los valores de U_{eff} y τ_0 para estos dos compuestos. Los valores obtenidos (Tabla 1.8) confirman la tendencia observada previamente para los compuestos de Yb^{III} : i) Al sustituir un ligando tetrazolato por un ligando de tipo dicetona se produce un incremento de U_{eff} . ii) entre las dos dicetonas consideradas, el uso de tmh incrementa aún más dicha barrera.

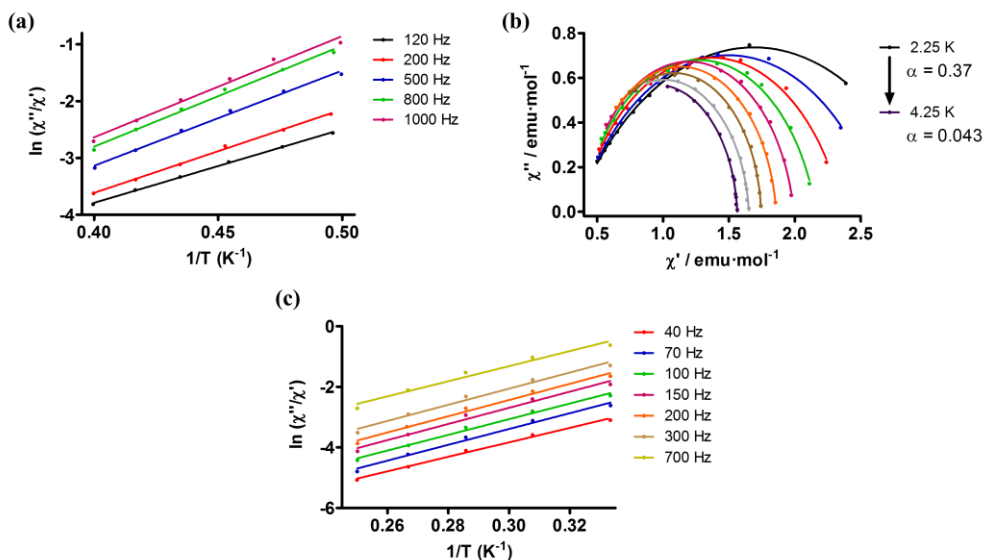


Figura 1.11.- Diagramas de $\ln(\chi''/\chi')$ frente a T^{-1} para los complejos de Er^{III} **2** (a) y **11** (c). Diagrama de Cole-Cole para el complejo de Er^{III} **7** a un campo $H_{\text{dc}} = 1000$ Oe (b).

Por último, se han realizado medidas de susceptibilidad magnética ac en función de la temperatura y la frecuencia en ausencia y en presencia de un campo magnético dc de 1000 Oe para los compuestos **3**, **8** y **12**. Los resultados nos indican que, en ausencia de campo magnético aplicado, sólo los dos compuestos que contienen un ligando de tipo β -dicetona muestran dependencia de la señal χ_M'' con la frecuencia por debajo de 15 K (**8**) y 10 K (**12**) respectivamente, comportándose por tanto como moléculas imán incluso a campo cero (Figura 1.12). No obstante, no se aprecia claramente ningún máximo en la dependencia de la señal χ_M'' con la temperatura a diferentes frecuencias, siendo el incremento que apreciamos de las señales χ_M'' a muy baja temperatura debido sin duda a la presencia de QTM. Esto puede ser debido al solapamiento de diversos procesos de relajación rápida de la magnetización, incluyendo QTM a frecuencias tan altas como 1400 Hz.

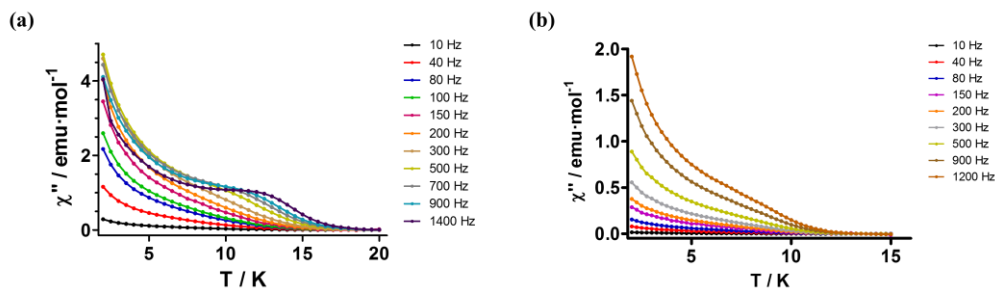


Figura 1.12.- Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad ac fuera de fase, χ_M'' , para los complejos de Dy^{III} **8** (a) y **12** (b) a un campo $H_{dc} = 0$ Oe.

Con objeto de suprimir parcial o completamente la relajación de la magnetización vía QTM, las medidas de susceptibilidad magnética ac en función de la temperatura y la frecuencia se realizaron en presencia de un campo magnético dc de 1000 Oe, (Figura 1.13). En este escenario vemos como las señales χ_M'' tienden a cero a muy bajas temperaturas y aparecen máximos bien definidos en la señal χ_M'' en los rangos de temperatura 2.8 K (6000 Hz)-2.20 K (80 Hz) para el compuesto **3**, en el rango 13.5 K (1400 Hz)-6.0 K (10 Hz) para el compuesto **8**, y finalmente para el compuesto **12** en el rango 9.3 K (1400 Hz)-3.5 K (1 Hz).

La dependencia de la señal χ_M'' con la frecuencia a cada una de las temperaturas se ajustó a un modelo de Debye generalizado (Figura 1.14) lo que nos permitió sacar los valores de los tiempos de relajación τ . El ajuste según la Ley de Arrhenius de estos valores de τ permitió el cálculo de las barreras de activación térmica para la inversión de la magnetización (Tabla 1.8) Como puede observarse hay una desviación de la linealidad a bajas temperaturas que nos sugiere la presencia de procesos Orbach y Raman que están compitiendo, debido a ello ajustamos los datos experimentales a la Ecuación 1.3 que incluye las contribuciones de ambos procesos.

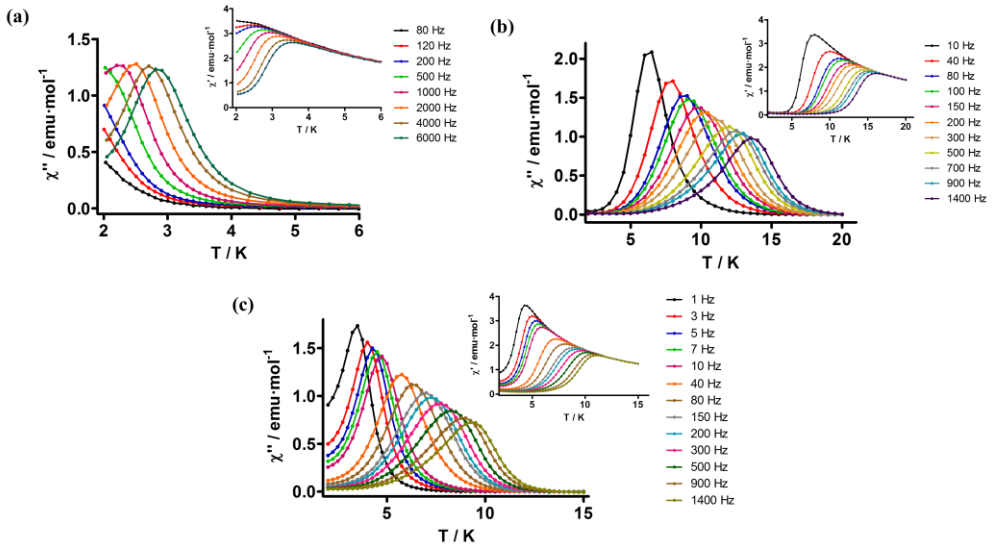


Figura 1.13.- Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad ac fuera de fase, χ'' , y en fase, χ' (dentro) para los complejos de Dy^{III} 3 (a), 8 (b) y 12 (c) a un campo $H_{dc} = 1000$ Oe.

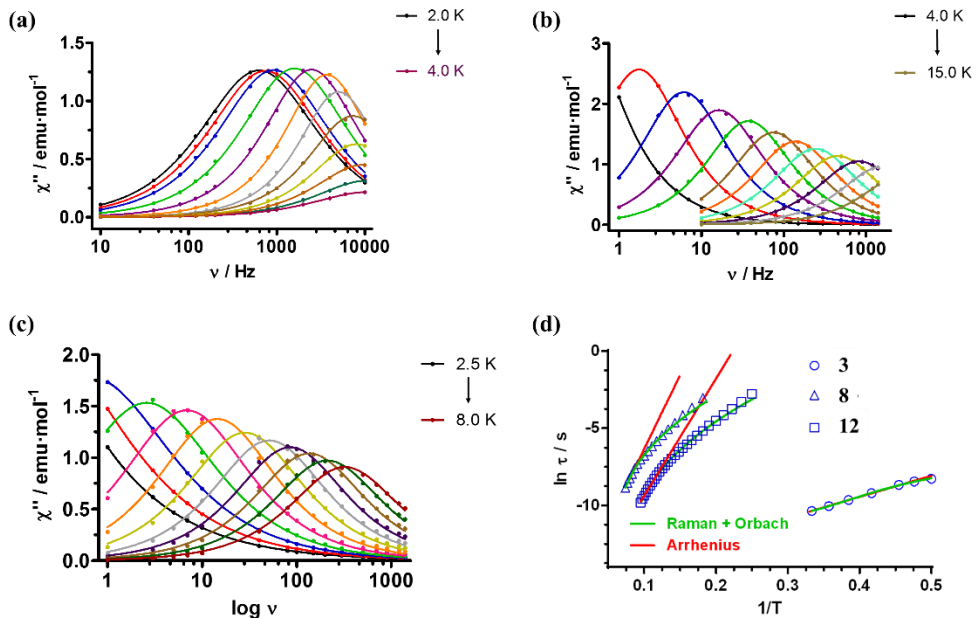


Figura 1.14.- Dependencia con la frecuencia de la susceptibilidad ac fuera de fase, χ'' , para los complejos de Dy^{III} 3 (a), 8 (b) y 12 (c) a un campo $H_{dc} = 1000$ Oe. (d) Representación de Arrhenius (línea roja) y de Raman (línea verde). Las líneas sólidas representan el mejor ajuste a los datos experimentales para los complejos 3, 8 y 12 a la ecuación de Arrhenius para un proceso térmicamente activado o para un proceso de relajación tipo Raman.

Este mejor ajuste a los datos experimentales nos conduce a valores más altos de las barreras de activación térmica para la inversión de la magnetización y valores de τ_0 menores que los obtenidos considerando únicamente la ley de Arrhenius como también se muestra en la Tabla 1.8.

Los diagramas Cole-Cole de estos complejos (Figura 1.15) muestran un comportamiento semicircular que puede ser ajustado usando el modelo de Debye generalizado obteniéndose los siguientes valores de α en los rangos 0.2 (2.2 K) - 0.1 (3.0 K), 0.06 (6.0 K) - 0.006 (14.0 K) y 0.24 (4.0 K) - 0.04 (9.0 K) respectivamente. Estos resultados nos indican la clara presencia en los compuestos **3** y **12** de más de un proceso de relajación de la magnetización. En el caso del compuesto **8** a bajas temperaturas se da la presencia de varios procesos de relajación de la magnetización.

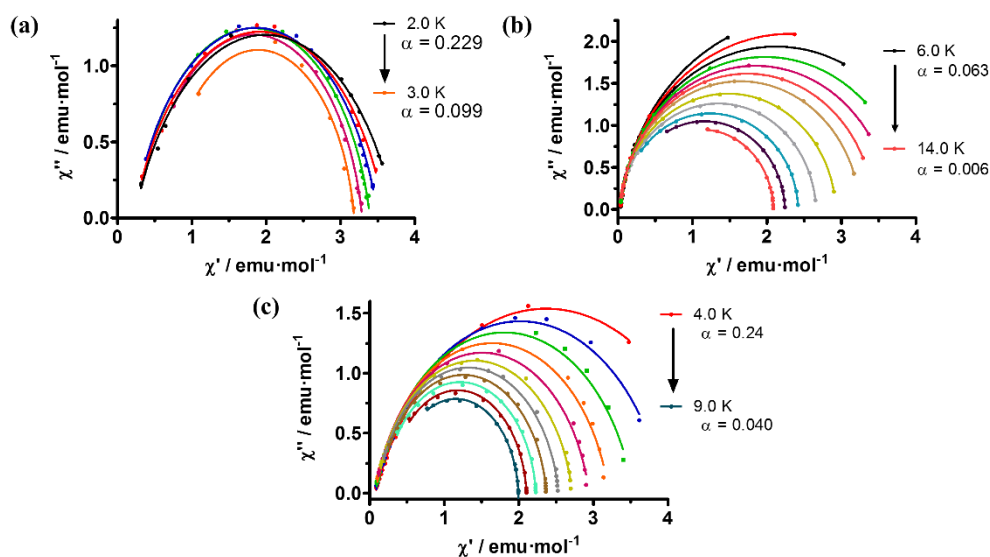


Figura 1.15.- Diagramas de Cole-Cole para los complejos de Dy^{III} **3** (a), **8** (b) y **12** (c) a un campo $H_{dc} = 1000$ Oe.

Por último, es importante destacar que no se aprecia ninguna curva de histéresis a 2.0 K, incluso para los complejos de Dy^{III}, lo cual puede ser debido al QTM y a la baja velocidad de barrido de campo que presentan nuestros magnetómetros SQUID convencionales.

1.4.4.- Cálculos computacionales.

Es sabido que los complejos mononucleares de Dy^{III} exhiben con frecuencia comportamiento de MI debido a que su estado fundamental se corresponde a un doblete de Kramer con $M_j = \pm 15/2$, el cual presenta una elevada anisotropía axial.^[31,48] Es por ello que se han realizado cálculos de estructuras electrónicas basadas en métodos CASSCF^[49] para evaluar desde un punto de vista teórico los valores de las distintas barreras de activación térmica y determinar qué mecanismos participan en la relajación lenta de la magnetización y en qué medida. De los nueve complejos estudiados, solamente los complejos **8** y **12** (constituidos por un ión Dy^{III} y un ligando de tipo β-dicetona) muestran relajación lenta de la magnetización en ausencia de campo aplicado. La siguiente tabla, (Tabla 1.9), muestra los valores de g_x , g_y y g_z calculados para los distintos compuestos:

Complejo	SO-E ₁	g_z	g_y	g_x
1	79.9	6.305	0.703	0.357
6	211.2	7.593	0.607	0.475
10	181.1	7.349	0.660	0.411
2	26.0	12.939	2.960	1.241
7	50.2	14.700	0.500	0.055
11	52.7	14.138	1.091	0.640
3	21.1	13.774	5.581	1.660
8	148.0	19.548	0.010	0.006
12	102.1	19.590	0.024	0.017

Tabla 1.9.- Primeras energías de excitación calculadas CASSCF-RASSI (SO-E1) y valores de g de los dobletes de Kramer's del estado fundamental para los complejos de Yb^{III}, Er^{III} y Dy^{III}.

Como podemos observar, sólo los compuestos **8** y **12** presentan un estado fundamental con una marcada anisotropía axial ($g_z \approx 19.5$ siendo $g_x \approx g_y \approx 0$) mientras que para el resto de compuestos la anisotropía axial del estado fundamental es muy inferior (tal y como evidencian los altos valores de g_x y g_y). Por otro lado, considerando únicamente los compuestos derivados de Dy^{III} (**3**, **8** y **12**), podemos observar como para **3**, la diferencia de energía que existe entre el estado fundamental y el primer estado excitado (21.1 cm^{-1}) es muy pequeña, lo que supone un hándicap insalvable para poder observar una relajación lenta de la magnetización. Por el

contrario, la diferencia de energía entre ambos estados en los compuestos **8** y **12** es muy superior y similar a los que presentan otros compuestos de Dy^{III} con comportamiento de MI.^[30,31,48,50-60]

Los valores de U_{eff} (diferencia de energía entre el estado fundamental y el primer KDs excitado) siguen la misma tendencia que los experimentales, siendo alrededor de un 50% más grandes. No obstante, cuando se consideran simultáneamente los procesos de relajación Orbach y Raman, los valores de U_{eff} experimentales son más parecidos a los calculados. Las diferencias entre los valores de U_{eff} experimentales y calculados se deben a las limitaciones intrínsecas del método CASSCF.^[61]

Los valores de g_x , g_y y g_z del estado fundamental Tabla 1.9 nos indican que **3** está lejos de mostrar un momento magnético axial totalmente puro. Además, como podemos observar en la Figura 1.16.c el momento magnético transversal entre los dos niveles $+m_j$ y $-m_j$ fundamentales es muy elevado para el compuesto **3** ($1.2 \mu_B$), lo que indica la existencia de un fuerte túnel cuántico entre ambos niveles impidiendo también que este compuesto presente relajación lenta de la magnetización. Por el contrario, dicho momento magnético transversal para los compuestos **8** ($0.0069 \mu_B$, Figura 1.17.c) y **12** ($0.0026 \mu_B$, Figura 1.18.c) es prácticamente nulo lo que indica que apenas existirá túnel cuántico entre los niveles $+m_j$ y $-m_j$ fundamentales.

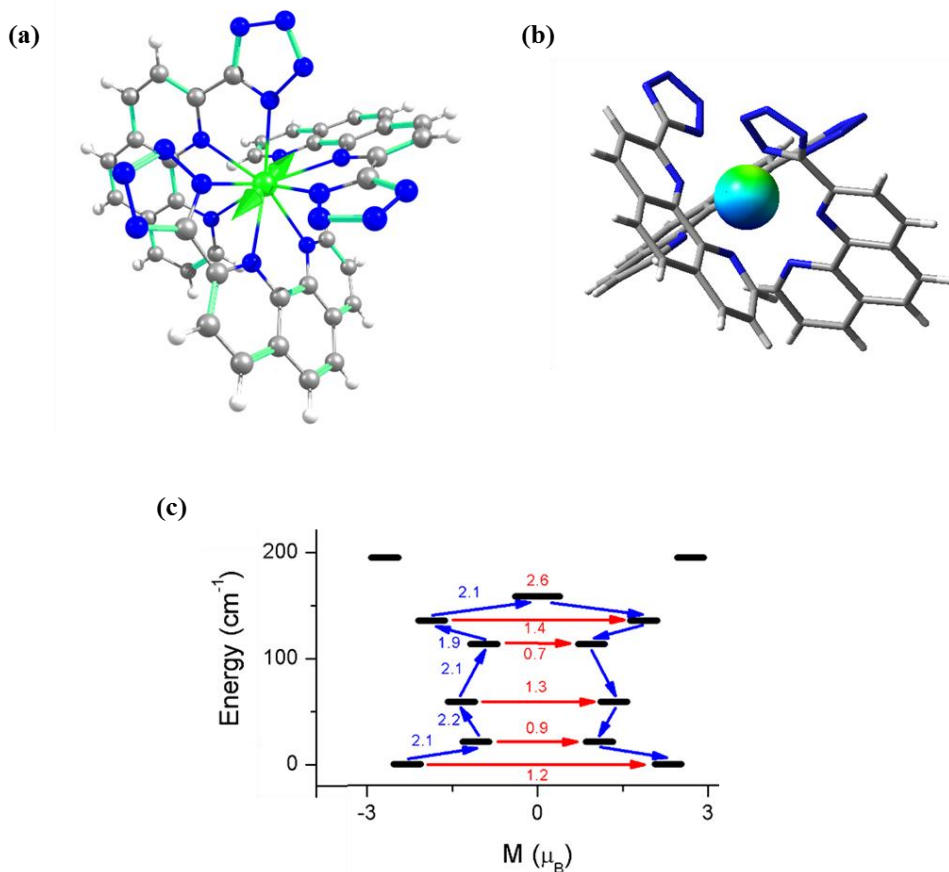


Figura 1.16.- (a) Orientación del eje principal de anisotropía (flecha verde) para el doblete de Kramer's del estado fundamental de **3**. (b) Mapa de potencial electrostático para **3**. Los colores verde y azul representan regiones de alta y baja repulsión electrostática respectivamente. La escala ha sido ajustada a una diferencia mínimo-máximo de 0.09 a.u. en todos los casos para obtener figuras comparables. (c) La representación de los niveles de energía del multiplete del estado fundamental ⁶H₁₅₂ (eje y) como función de los momentos magnéticos de los correspondientes dobletes de Kramer's (eje x) para **3**. Los elementos matriciales entre diferentes estados como una función de su momento magnético a lo largo del eje principal de anisotropía se dan en la gráfica con flechas indicando posibles mecanismos de la relajación de la magnetización. Otros mecanismos de relajación en los que intervengan transiciones entre estados no vecinos se han omitido por claridad.

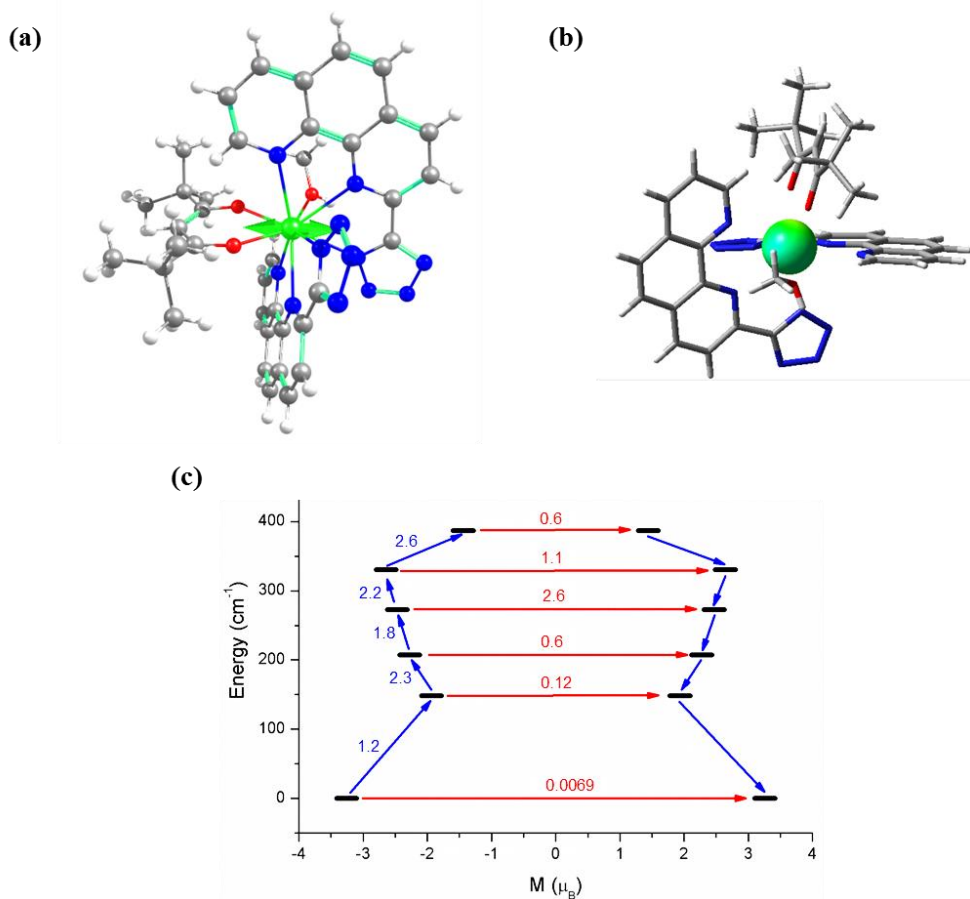


Figura 1.17.- (a) Orientación del eje principal de anisotropía (flecha verde) para el doblete de Kramer's del estado fundamental de **8**. (b) Mapa de potencial electrostático para **8**. Los colores verde y azul representan regiones de alta y baja repulsión electrostática respectivamente. La escala ha sido ajustada a una diferencia mínimo-máximo de 0.09 a.u. en todos los casos para obtener figuras comparables. (c) La representación de los niveles de energía del multiplete del estado fundamental ⁶H_{15/2} (eje y) como función de los momentos magnéticos de los correspondientes dobletes de Kramer's (eje x) para **8**. Los elementos matriciales entre diferentes estados como una función de su momento magnético a lo largo del eje principal de anisotropía se dan en la gráfica con flechas indicando posibles mecanismos de la relajación de la magnetización. Otros mecanismos de relajación en los que intervengan transiciones entre estados no vecinos se han omitido por claridad.

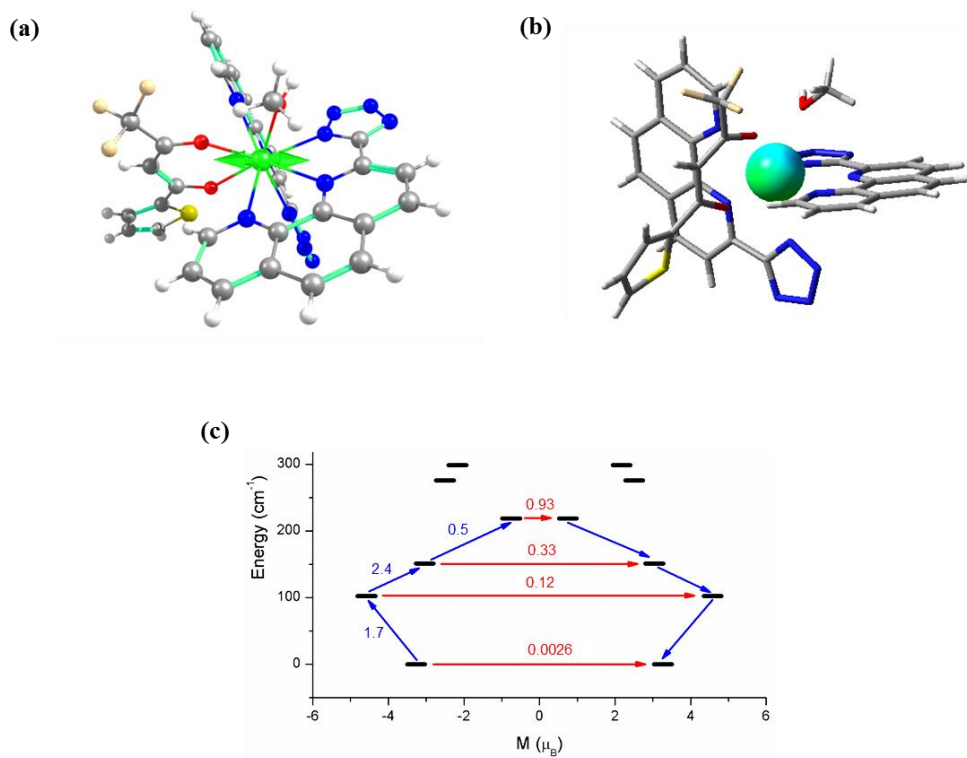


Figura 1.18.- (a) Orientación del eje principal de anisotropía (flecha verde) para el doblete de Kramer's del estado fundamental de **12**. (b) Mapa de potencial electrostático para **12**. Los colores verde y azul representan regiones de alta y baja repulsión electrostática respectivamente. La escala ha sido ajustada a una diferencia mínimo-máximo de 0.09 a.u. en todos los casos para obtener figuras comparables. (c) La representación de los niveles de energía del multiplete del estado fundamental ${}^6H_{152}$ (eje y) como función de los momentos magnéticos de los correspondientes dobletes de Kramer's (eje x) para **12** (c). Los elementos matriciales entre diferentes estados como una función de su momento magnético a lo largo del eje principal de anisotropía se dan en la gráfica con flechas indicando posibles mecanismos de la relajación de la magnetización. Otros mecanismos de relajación en los que intervengan transiciones entre estados no vecinos se han omitido por claridad.

Otro resultado teórico que permite justificar el distinto comportamiento como MI de **3** comparado con **8** y **12** es el valor dado por la expresión $(E_2 - E_1)/E_1$ donde E_1 y E_2 representan la energía de los estados excitados primero y segundo antes de considerar la posible mezcla entre ambos niveles por acoplamiento spin – órbita. Un valor de $(E_2 - E_1)/E_1$ pequeño, como el que se obtiene para **3** (-0.33) indica que los dos primeros estados excitados están muy próximos en energía y que ambos se mezclan de forma significativa con el estado fundamental al considerar el

acoplamiento spin – órbita, lo que conduce a un estado fundamental formado por la mezcla de tres estados con distintos valores de m_j con una baja anisotropía axial.

Por el contrario, los valores de $(E_2 - E_1)/E_1$ para **8** y **12** (72.6 y 5.6 respectivamente) indica que en estos casos el estado fundamental presenta una anisotropía axial mucho más importante.

Por tanto, tras la observación de estos datos, resulta evidente desde un punto de vista teórico y experimental que la sustitución de un ligando tetrazolato por uno de tipo β -dicetona favorece el comportamiento de MI. Este comportamiento puede ser racionalizado si consideramos la repulsión electrostática del campo de los ligandos y como dicha repulsión afecta a la orientación del momento magnético.

Como se ha comentado en la parte de la introducción, un ión Dy(III) libre presenta una densidad electrónica de tipo oblato (achatada). Para maximizar la anisotropía en un ión de este tipo es conveniente que la máxima repulsión electrostática inducida por los ligandos se concentre sobre un eje perpendicular a la densidad electrónica del ión Dy(III) de forma que la repulsión entre la nube electrónica de los ligandos y la del ión Dy(III) sea mínima.

Para el compuesto **3**, en la Figura 1.16.b se presenta un mapa de la repulsión electrostática ejercida por los ligandos. Mientras que los anillos tetrazolato (formalmente aniónicos) inducen una fuerte repulsión (semiesfera de color verde), en el extremo opuesto, la repulsión inducida por los átomos de N de tipo fenantrolina es mucho menor, de forma que no existe una repulsión electrostática inducida por los ligandos de tipo claramente axial.

Por el contrario, para los compuestos **8** y **12** (Figuras 1.17.b y 1.18.b respectivamente) los ligandos de tipo β -dicetona se sitúan de forma opuesta a los anillos tetrazolato estableciéndose así un eje sobre el que se sitúa el momento magnético.

Con respecto a los derivados de Er^{III} (**2**, **7** y **11**) e Yb^{III} (**1**, **6** y **10**). La sustitución de un ligando tetrazolato por uno de tipo β -dicetona también favorece el comportamiento de molécula imán como indica el aumento de energía del primer estado excitado respecto al fundamental (E1 en la Tabla 1.9). De todas formas, al compararlos con los derivados de tipo β -dicetona **8** y **12**, nos encontramos con que la barrera de activación térmica para la inversión de la magnetización no es muy significativa, incluso a $H_{\text{dc}}=1000$ Oe, si asumimos un proceso de relajación térmicamente activado. Esto lo podemos asociar a la desviación que el eje de anisotropía axial sufre en el estado fundamental. La justificación de este fenómeno es fácil si usamos un modelo simple de tipo oblató-prolató. El ión Er^{III} tiene una distribución de densidad electrónica de tipo prolato y, para evitar repulsiones electrostáticas con los oxígenos cargados negativamente de los ligandos β -dicetonas (aquellos con la distancia más corta Dy-O y mayor carga electrostática), el momento magnético (y la nube de electrones f) se deben localizar cerca y perpendicularmente a los enlaces Er-O más cortos en el plano principal de los átomos N de la fenantrolina y sin una orientación bien definida. Esto conduce a una gran componente transversal g_x y g_y , que explica la ausencia de una barrera de relajación medible a campo magnético aplicado $H_{\text{dc}}=0$ Oe en **2**, **7**, **11**. Un argumento similar podemos aplicar para los complejos de Yb^{III} (si asumimos relajación de magnetización térmicamente activada), el cual también posee una distribución de densidad electrónica de tipo prolato.

Los resultados obtenidos para los complejos $[\text{Ln}(\text{L})_3]$ (**1-3**), $[\text{Ln}(\text{L})_2(\beta)]$ (**6-8** y **10-12**) muestran claramente la utilidad del sencillo modelo de repulsión electrónica oblató-prolató para predecir comportamientos de MI en complejos mononucleares de Ln^{III} .

Por último los ejes de anisotropía para los compuestos **8** y **12** fueron calculados a partir del programa MAGELLAN teniendo en cuenta el modelo electrostático^[62] tal como se ve en la Figura 1.19. Como podemos ver, la orientación de dicho momento coincide con la calculada a partir de cálculos CASSCF.

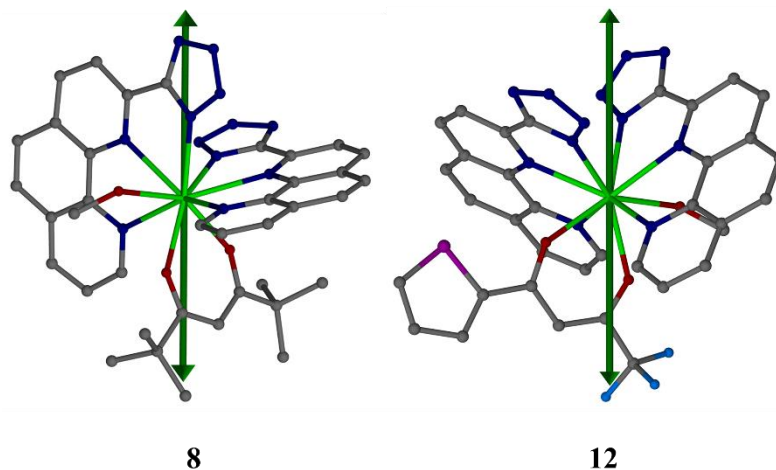


Figura 1.19.- Ejes de anisotropía magnética (se ha asumido anisotropía axial) para los complejos de Dy^{III} **3**, **8** y **12** calculadas a partir del programa MAGELLAN, desarrollado por Chilton et al.^[62]

1.4.5.- Propiedades Luminiscentes.

Finalmente, se han medido las propiedades luminiscentes de los compuestos **1-5** para determinar si el ligando L_1 puede actuar como antena para sensibilizar la luminiscencia propia de los Ln^{III} .

Para calcular la luminiscencia inherente al ligando de estos complejos, las propiedades emisivas del complejo **4** de Gd^{III} fueron investigadas. La excitación UV de **4** a 349 nm hizo aparecer una banda estructurada de emisión de baja intensidad proveniente del estado $^3\pi\pi^*$ del ligando con un máximo localizado a 545 nm y un hombro de mayor energía (484 nm), por lo que podemos estimar que la energía del estado $^3\pi\pi^*$ es aproximadamente de 20500 cm^{-1} (Figura 1.20).

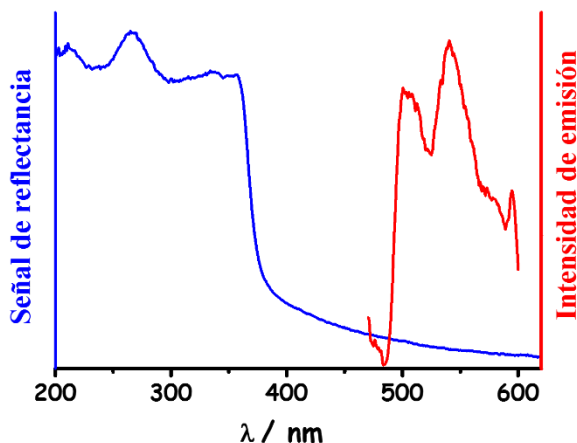


Figura 1.20.- Señal de reflectancia y espectro de emisión del complejo de Gd^{III} (4).

La excitación de **3** a una $\lambda=349$ nm no resulta en la característica emisión del Dy (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_J$; $J=15/2, 13/2$) lo cual es debido seguramente al hecho de que la energía del estado donador ${}^3\pi\pi^*$ es ligeramente inferior a la de la emisión del estado excitado ${}^4F_{9/2}$ de este ión. Al contrario, la irradiación de **5** conduce a la emisión característica del Eu^{III} en la franja roja del espectro visible (Figura 1.21.c). Esta emisión muestra la característica transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ dominada por la banda 7F_2 . Las bandas 7F_1 y 7F_4 son de intensidad moderada, mientras que la banda 7F_3 es relativamente débil. En este caso las diferencias de energía entre el estado ${}^3\pi\pi^*$ donador de energía y los niveles 5D_1 ($J=0, 17230\text{ cm}^{-1}$; $J=1, 19000\text{ cm}^{-1}$) (aceptores) es de 3200 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} respectivamente, en el rango óptimo para permitir una eficiente transferencia de energía $L \rightarrow Eu^{III}$ sin la posibilidad de que tenga lugar un proceso de retro transferencia de energía $Eu^{III} \rightarrow L_1^-$ inducida térmicamente. Con respecto a las propiedades emisivas de los derivados **1** y **2** en el infrarrojo cercano (NIR), la excitación a 355 nm, resulta en la aparición de emisión en el NIR propia de los iones Yb^{III} (${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, 980 nm) y Er^{III} (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, 1530 nm) respectivamente. (Figuras 1.21.a y 1.21.b)

Por último, tiempos de vida media de luminiscencia fueron determinados para estos complejos mediante el uso de una fuente de excitación Nd:YAG con una $\lambda_{ex}=355$

nm. Todos los tiempos de vida media de luminiscencia fueron ajustados monoexponencialmente obteniéndose unos valores (Tabla 1.10) que son los observados normalmente para Eu^{III} (milisegundos), Yb^{III} y Er^{III} (microsegundos). Estos valores están en consonancia con la ausencia de moléculas de solvente alrededor de los centros Ln^{III} , tal como hemos visto anteriormente.

Complejo	1	2	5
$\tau/\mu\text{s}$	11.78	2.37	$1.11 \cdot 10^3$

Medido a temperatura ambiente usando $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$.

Tabla 1.10.- Tiempos de vida media de luminiscencia en estado sólido para los complejos 1, 2 y 5.

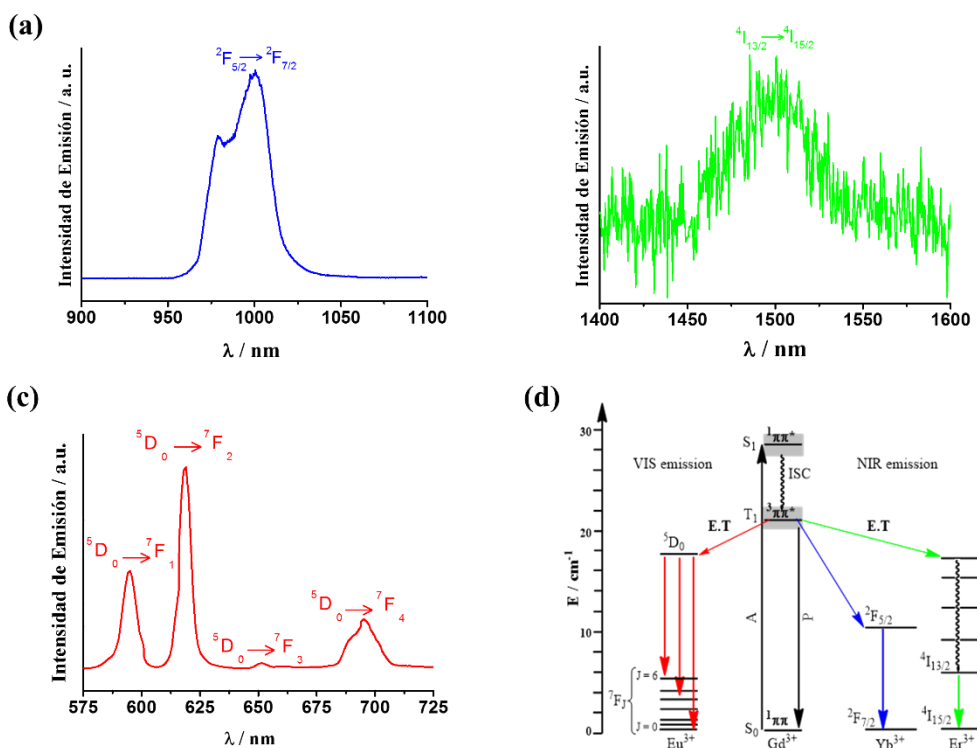


Figura 1.21.- Espectro de emisión sensibilizada en estado sólido para los complejos 1 (a), 2 (b) y 5 (c) y sus respectivos diagramas de Jablonski's (d). Los valores de energía aproximados de los estados singlete (S_1) y triplete (T_1) fueron calculados a partir de los espectros de emisión y absorción UV/Vis del complejo 4.

1.5.- CONCLUSIONES.

En este capítulo hemos logrado sintetizar y caracterizar estructural y magnéticamente una serie de complejos de fórmula general $[\text{Ln}(\text{L}_1)_3]$. Esta serie de complejos son en todos los casos homolépticos, mononucleares y neutrales presentando una esfera de coordinación LnL_9 que en todos los casos presenta una geometría cercana a un antiprisma de base cuadrada apuntado esféricamente, de simetría (C_{4v}). La preparación de dichos compuestos se ha realizado haciendo reaccionar el ligando tridentado N_3 2-(2H-tetrazol-5-yl)-1,10-fenantrolina (HL_1) con iones Ln^{III} . Además, complejos heterolépticos $[\text{Ln}(\text{L}_1)_2(\beta)]$, donde β denota los ligandos 2,2,6,6-tetrametilheptano-3,5-diona (tmh) o 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), han sido obtenidos bajo las mismas condiciones de reacción que para $[\text{Ln}(\text{L}_1)_3]$, pero en presencia del correspondiente ligando β -dicetonato.

En segundo lugar, estudios del comportamiento magnético de los compuestos estudiados bajo el efecto de un campo dinámico *ac* han demostrado que los complejos de tipo $[\text{Dy}(\text{L}_1)_2(\beta)]$ poseen comportamiento de MI en ausencia de campo aplicado, mientras que el resto de los complejos de Yb^{III} , Er^{III} y Dy^{III} , muestran una relajación lenta de la magnetización cuando aplicamos un pequeño campo *dc* externo. En cualquier caso, ha quedado demostrada que la sustitución de un ligando de tipo fenantrolina tetrazolato L_1^- por un ligando de tipo β -dicetonato se traduce en un incremento significativo de la barrera de activación térmica. Además, parece ser que los valores U_{eff} para los ligandos $[\text{Dy}(\text{L}_1)_2(\text{tmh})]$ son mayores que los de su análogo $[\text{Dy}(\text{L}_1)_2(\text{tta})]$. Estas afirmaciones quedan soportadas por estudios teóricos de tipo CASSCF-RASSI, los cuales nos indican que:

$$1) U_{\text{eff}}[\text{Dy}(\text{L}_1)_3] \ll U_{\text{eff}}[\text{Dy}(\text{L}_1)_2(\text{tta})] < U_{\text{eff}}[\text{Dy}(\text{L}_1)_2(\text{tmh})].$$

2) El doblete de Kramer's en el estado fundamental para $[\text{Dy}(\text{L}_1)_3]$ está lejos de ser de tipo Ising y posee una significativa relajación de la magnetización por efecto QTM, mientras que los complejos de tipo $[\text{Dy}(\text{L}_1)_2(\beta)]$ presentan una fuerte

anisotropía axial de los dobletes de Kramer's del estado fundamental quedando el QTM prácticamente suprimido.

Estos resultados quedan de manifiesto cuando observamos que los complejos de tipo $[\text{Dy}(\text{L}_1)_2(\beta)]$ poseen comportamiento de MI cuando aplicamos un campo externo nulo, mientras que $[\text{Dy}(\text{L}_1)_3]$ necesita que apliquemos un pequeño campo magnético *dc* externo para poder observar la relajación lenta de la magnetización típica de las MI. Este fenómeno se corrobora además si tenemos en cuenta los efectos de la repulsión del campo de los ligandos sobre la orientación de los momentos magnéticos. Por ejemplo, en el caso de los complejos $[\text{Dy}(\text{L}_1)_3]$, los átomos de nitrógeno del tetrazolato que poseen carga negativa se localizan en el mismo lado que el ión Dy^{III} , dando lugar a una amplia región de carga negativa, y por lo tanto no tenemos una orientación del momento magnético claramente favorecida y el doblete de Kramer's del estado fundamental presenta una marcada desviación de una anisotropía axial pura. En cambio, para los complejos de tipo $[\text{Dy}(\text{L}_1)_2(\beta)]$, los átomos de nitrógeno del anillo tetrazolato y los átomos de oxígeno de los ligandos dicetona (aquellos que poseen mayor carga negativa) están localizados en lados contrarios del ión Dy^{III} , dando lugar a un eje de repulsión y generando un estado fundamental axial con el momento magnético orientado a lo largo del eje de repulsión (la forma oblata de la distribución electrónica es perpendicular a este eje para evitar la repulsión). El comportamiento de los derivados de Yb^{III} (**1**, **6** y **10**) y de Er^{III} (**2**, **7** y **11**) sigue el mismo patrón de comportamiento, aunque muestran una componente transversal de *g* mayor para el estado fundamental.

Por último, un estudio de las propiedades fotoluminiscentes de los complejos $[\text{Ln}(\text{L}_1)_3]$ muestran la viabilidad del ligando L_1^- para sensibilizar las emisiones en el infrarrojo cercano (NIR) y en el visible basada en los iones Yb^{III} , Er^{III} y Eu^{III} , con tiempos de vida medias que están en consonancia con la ausencia de moléculas de solvente en la esfera de coordinación del ión Ln^{III} .

1.6.- BIBLIOGRAFÍA.

- [1] H. Zhao, Z.-R. Qu, H.-Y. Ye, R.-G. Xiong, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 84.
- [2] G. Aromí, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 485.
- [3] V. A. O. E. A. Popova, R. E. Trifonov, *ARKIVOC* **2012**, *1*, 45.
- [4] W. G. Finnegan, R. A. Henry, R. Lofquist, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3908.
- [5] S. Vorona, T. Artamonova, Y. Zevatskii, L. Myznikov, *Synthesis (Stuttg)*. **2014**, *46*, 781.
- [6] J. Roh, K. Vávrová, A. Hrabálek, *European J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 6101.
- [7] Z. P. Demko, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7945.
- [8] A. J. Mota, A. Rodríguez-Diéguez, M. A. Palacios, J. M. Herrera, D. Luneau, E. Colacio, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8986.
- [9] Q.-Y. Li, F. Zhou, C. Zhai, L. Shen, X.-Y. Tang, J. Yang, G.-W. Yang, Z.-F. Miao, J.-N. Jin, W. Shen, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 843.
- [10] Q.-L. Song, B.-Q. Guo, W. Zhang, P. Lan, P.-H. Sun, W.-M. Chen, *J Antibiot* **2011**, *64*, 571.
- [11] M. Giraud, E. S. Andreiadis, A. S. Fisyuk, R. Demadrille, J. Pécaut, D. Imbert, M. Mazzanti, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3952.
- [12] E. S. Andreiadis, R. Demadrille, D. Imbert, J. Pécaut, M. Mazzanti, *Chem. – A Eur. J.* **2009**, *15*, 9458.
- [13] E. S. Andreiadis, D. Imbert, J. Pecaut, R. Demadrille, M. Mazzanti, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 1268.
- [14] G. Bozoklu, C. Marchal, J. Pecaut, D. Imbert, M. Mazzanti, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 9112.
- [15] N. M. Shavaleev, S. V Eliseeva, R. Scopelliti, J.-C. G. Bünzli, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5171.
- [16] S. Di Pietro, D. Imbert, M. Mazzanti, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10323.
- [17] S. Mal, M. Pietraszkiewicz, O. Pietraszkiewicz, *J. Coord. Chem.* **2015**, *68*, 367.

- [18] A. Rodriguez, R. Kivekas, E. Colacio, *Chem. Commun.* **2005**, 5228.
- [19] A. Rodriguez-Dieiguez, A. J. Mota, J. Cano, J. Ruiz, D. Choquesillo-Lazarte, E. Colacio, *Dalt. Trans.* **2009**, 6335.
- [20] A. Rodriguez-Dieiguez, A. J. Mota, J. M. Seco, M. A. Palacios, A. Romerosa, E. Colacio, *Dalt. Trans.* **2009**, 9578.
- [21] S. Faulkner, S. J. A. Pope, B. P. Burton-Pye, *Appl. Spectrosc. Rev.* **2005**, *40*, 1.
- [22] G. R. MOTSON, J. S. FLEMING, S. BROOKER, In *Including Bioinorganic Studies*; Chemistry, R. van E. B. T.-A. in I., Ed.; Academic Press, 2004; Vol. Volume 55, pp. 361–432.
- [23] C. P. Montgomery, B. S. Murray, E. J. New, R. Pal, D. Parker, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 925.
- [24] M. D. Ward, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1663.
- [25] K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4283.
- [26] J.-C. G. Bünzli, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 53.
- [27] W. C. W. Chan, D. J. Maxwell, X. Gao, R. E. Bailey, M. Han, S. Nie, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2002**, *13*, 40.
- [28] H. Hänninen, P; Härmä, *Lanthanide Luminescence, Photophysical, Analytical and Biological Aspects*; Springer, Berlín, 2011.
- [29] D. Atwood, *The rare Elements: Fundamental and applications*; Wiley, Hoboken, 2012.
- [30] R. A. Layfield, M. Murugesu, *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*; WILEY-VCH: Weinheim, 2015.
- [31] J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078.
- [32] W. Zhang, F. Zhao, T. Liu, M. Yuan, Z.-M. Wang, S. Gao, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2541.
- [33] E. L. Gavey, Y. Beldjoudi, J. M. Rawson, T. C. Stamatatos, M. Pilkington, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3741.
- [34] U. J. Williams, B. D. Mahoney, P. T. DeGregorio, P. J. Carroll, E. Nakamaru-Ogiso, J. M. Kikkawa, E. J. Schelter, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5593.

- [35] M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky, D. Avnir, SHAPE v1.1b **2005**.
- [36] I. Oyarzabal, J. Ruiz, E. Ruiz, D. Aravena, J. M. Seco, E. Colacio, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 12353.
- [37] J. P. Costes, S. Titos-Padilla, I. Oyarzabal, T. Gupta, C. Duhayon, G. Rajaraman, E. Colacio, *Chem. – A Eur. J.* **2015**, 21, 15785.
- [38] H. L. C. Feltham, Y. Lan, F. Klöwer, L. Ungur, L. F. Chibotaru, A. K. Powell, S. Brooker, *Chem. – A Eur. J.* **2011**, 17, 4362.
- [39] Y. Bi, Y.-N. Guo, L. Zhao, Y. Guo, S.-Y. Lin, S.-D. Jiang, J. Tang, B.-W. Wang, S. Gao, *Chem. – A Eur. J.* **2011**, 17, 12476.
- [40] 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.
- [41] P.-H. Lin, W.-B. Sun, Y.-M. Tian, P.-F. Yan, L. Ungur, L. F. Chibotaru, M. Murugesu, *Dalt. Trans.* **2012**, 41, 12349.
- [42] J.-D. Leng, J.-L. Liu, Y.-Z. Zheng, L. Ungur, L. F. Chibotaru, F.-S. Guo, M.-L. Tong, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 158.
- [43] Q.-W. Li, J.-L. Liu, J.-H. Jia, J.-D. Leng, W.-Q. Lin, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, *Dalt. Trans.* **2013**, 42, 11262.
- [44] F. Pointillart, B. Le Guennic, S. Golhen, O. Cador, O. Maury, L. Ouahab, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 615.
- [45] J. Ruiz, G. Lorusso, M. Evangelisti, E. K. Brechin, S. J. A. Pope, E. Colacio, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 3586.
- [46] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; Clarendon: Oxford, 1970.
- [47] K. N. Shrivastava, *Phys. status solidi* **1983**, 117, 437.
- [48] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2003**, 42, 268.
- [49] F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, G. Ghigo, P.-åke Malmqvist, P. Neogrády, T. B. Pedersen, M. Pitoňák, M. Reiher, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, M. Urban, V. Veryazov, R. Lindh, *J. Comput. Chem.* **2010**, 31, 224.
- [50] Y.-N. Guo, G.-F. Xu, Y. Guo, J. Tang, *Dalt. Trans.* **2011**, 40, 9953.

- [51] L. Sorace, C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3092.
- [52] J. Luzon, R. Sessoli, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 13556.
- [53] J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Arino, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7464.
- [54] D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110.
- [55] P. Zhang, Y.-N. Guo, J. Tang, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1728.
- [56] F. Habib, M. Murugesu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3278.
- [57] R. A. Layfield, *Organometallics* **2014**, *33*, 1084.
- [58] J. Tang, P. Zhang, *Lanthanide Single Molecule Magnets*; Springer, Berlín, 2015.
- [59] B.-W. Wang, S. Gao, *The Rare Earth Elements, Fundamentals and Applications*; Atwood, D., Ed.; Wiley, Hoboken, 2012.
- [60] F. Luis, J. F. Fernández, *Molecular Magnets: Physics and Applications*; Bartolomé, J., Ed.; Springer, Berlín, 2014.
- [61] K. Qian, J. J. Baldovi, S.-D. Jiang, A. Gaita-Arino, Y.-Q. Zhang, J. Overgaard, B.-W. Wang, E. Coronado, S. Gao, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4587.
- [62] N. F. Chilton, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, A. Soncini, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2551.

CAPÍTULO 2

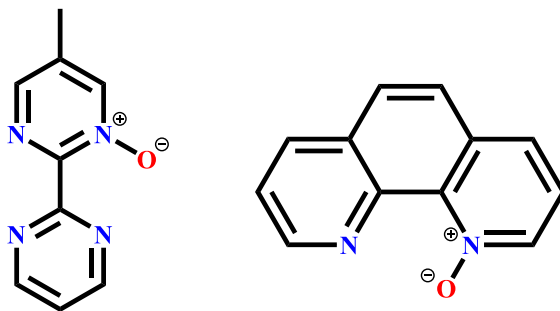
2.1.- INTRODUCCION

La actividad investigadora en el campo del magnetismo molecular se centra principalmente en cuatro líneas claramente diferenciadas: (i) La síntesis de nuevos compuestos que se comporten como moléculas imán (ii) El estudio de los factores electrónicos y estructurales que gobiernan el comportamiento de MI (iii) El diseño de MI de manera deliberada para aumentar la T_B (iv) y la incorporación de MI en dispositivos de tamaño nanomolecular. Hasta el momento, el progreso que se ha llevado a cabo en las líneas de investigación (i) – (iii) ha permitido la preparación de MI con valores de U y T_B tan altos como 1837 K y 60 K respectivamente.^[1-8]

Estos logros se han alcanzado principalmente con complejos de Dy^{3+} de alta simetría axial debido principalmente a tres factores: (i) el ión Dy^{3+} es un ión tipo Kramers con un estado fundamental $\pm m_j$ para el cual el fenómeno QTM estará prohibido en ausencia de un campo magnético (recordemos que la presencia del fenómeno QTM normalmente evita que podamos observar histéresis magnética a campo cero en complejos derivados de iones lantánidos)^[9] (ii) Posee un elevado momento magnético en el estado fundamental (iii) La nube de densidad electrónica originada por la ocupación electrónica de los distintos orbitales f en el ión Dy^{3+} tiene forma esférica (oblato) y requiere de un campo cristalino axial que propicie una anisotropía magnética axial en el estado fundamental.^[9] En conclusión, conforme mayor es la anisotropía magnética axial (complejo con una simetría axial ideal y con distancias de enlace entre el átomo donador y Dy^{3+} en las posiciones axiales pequeñas) menor es el QTM y mayor la T_B .

La relajación lenta de la magnetización en MI derivadas de iones Dy^{3+} es un proceso que puede llegar a ser complejo, pudiéndose dar a través de distintos estados de energía que abarcan tanto el estado fundamental y/o el primer estado excitado y/o estados excitados de baja energía. Como ya hemos visto anteriormente, estos procesos pueden ser de orígenes muy diversos, tanto aislados, como mezclas de ellos, abarcando QTM, directo, Raman y Orbach.^[9-33] En este punto hemos de destacar que se han presentado MI que exhiben dos procesos de relajación de la magnetización

térmicamente activados de origen molecular aun siendo complejos mononucleares o polinucleares con iones Dy^{3+} que son cristalográficamente equivalentes.^[34,35] Sin embargo, en unos pocos casos, se ha demostrado a través de estudios de dilución magnética que uno de esos procesos es de naturaleza intermolecular en origen.^[36,37] Independientemente del origen del proceso de relajación (molecular con iones Dy^{3+} equivalentes o no equivalentes o de naturaleza intermolecular), la aparición de dos procesos de relajación diferenciados se debe principalmente a la serendipia, ya que normalmente el ligando no se diseña con objeto de obtener dos centros metálicos de Dy(III) no equivalentes. Así, hemos decidido diseñar un nuevo ligando bis-bidentado neutral, 4-metil-2,2'-bipirimidina-2-N-óxido (L_2), que posee dos modos de coordinación distintos que forman dos anillos quelatos diferenciados (un anillo NO de seis miembros y un anillo N2 de cinco miembros) (Esquema 2.1) De esta manera, cuando este ligando actúa en un modo de coordinación bis-bidentado conducirá de modo inequívoco a un complejo de Dy^{3+} con dos centros metálicos que presentarán esferas de coordinación diferenciadas.



Esquema 2.1.- Ligandos 4-metil-2,2'-bipirimidina-2-N-óxido (L_2) y 1,10-fenantrolina-1-óxido (L_3).

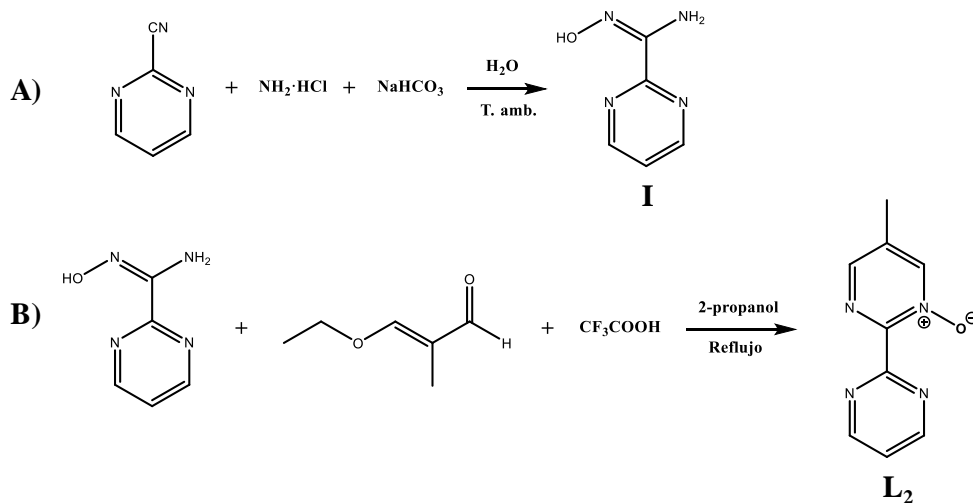
Aunque en bibliografía se han presentado en estos últimos años una serie de compuestos derivados de piridina-N-óxido e iones Dy^{III} con propiedades de MI, estos ejemplos no se prodigan en demasía.^[38-46] Así, en este capítulo presentamos la síntesis, estructura cristalina, estudio del comportamiento como MI y cálculos teóricos ab initio del complejo dinuclear $[\{\text{Dy}(\text{tmh})_3\}_2(\mu_2-L_2)]$ (**14**) y, con fines comparativos, las propiedades de dos complejos mononucleares; el complejo

[Dy(tta)₃(μ₁-L₂)] (**15**) y otro sintetizado a partir del ligando 1,10-fenantrolina-1-óxido (L₃), [Dy(tmh)₃(L₃)] (**16**), que sólo puede actuar como ligando bidentado.

En definitiva, en este capítulo nuestro objetivo es la síntesis de una molécula imán que presente dos centros Dy(III) diferentes desde un punto de vista estructural y magnético donde la relajación de la magnetización comprenda dos procesos claramente distintos y tratar de asociar cada uno de esos procesos al centro metálico que lo origine.

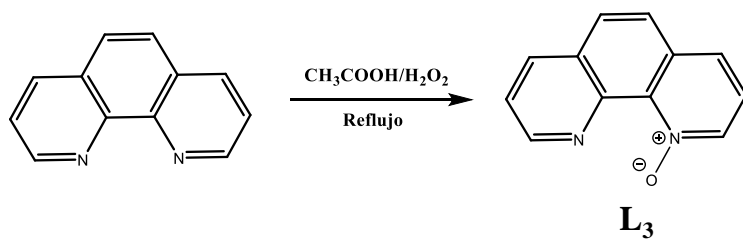
2.2.- SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS 4-METIL-2,2'-BIPIRIMIDINA-2-OXIDO (L₂) Y 1,10-FENANTROLINA 1-OXIDO (L₃)

El ligando 4-metil-2,2'-bipirimidina-2-N-oxido (L₂) fue preparado previamente por nuestro grupo de investigación.^[47] La síntesis de este ligando consta de dos pasos diferenciados (Esquema 2.2). En el primer paso, 2-cianopirimidina (0.02 mol, 2.1 g), hidroxilamina hidrocloreuro (0.04 mol, 2.8 g) e Hidrógeno carbonato de sodio (0.04 mol, 3.36 g) fueron disueltos en agua (40 mL) y agitados vigorosamente a temperatura ambiente. Transcurrida una hora se obtiene un precipitado blanquecino correspondiente al producto (E)-N'-hidroxipirimidina-2-carboximidamida. El sólido fue filtrado, lavado con agua y secado a vacío para obtener **I**, que será utilizado en el siguiente paso sin ninguna purificación adicional. En el segundo paso de la síntesis, 0.018 moles de (E)-N'-hidroxipirimidina-2-carboximidamida fueron mezclados en cantidades equimolares con 3-Etoxi-2-Etilpropanal y Ácido Trifluoroacético en 25 mL de 2-Propanol. La disolución resultante se agitó a 80 °C durante 12 h. Transcurrido este tiempo, el ligando L₂ precipita como un polvo blanquecino que fue filtrado, lavado con etanol y secado a vacío. Rendimiento: 76 %. Análisis teórico para C₉H₈N₄O: C, 57.42; H, 4.28; N, 29.78%. Experimental: C, 55.05; H, 4.54; N, 30.50%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*⁶): δ (ppm) = 8.99 (d, *J* = 4.96 Hz, 2H), 8.69 (s, 1H), 8.29 (s, 1H), 7.66 (t, *J* = 4.92 Hz, 1H), 2.33 (s, 3H). MS (ESI): *m/z* calculado para C₉H₈N₄O⁺: 189.08 g/mol. Encontrado: 189.0777 g/mol.



Esquema 2.2.- Esquema de síntesis del ligando L₂.

El ligando 1,10-fenantrolina 1-óxido (L₃) fue sintetizado de acuerdo al protocolo descrito por Corey et al.^[48] En este caso la síntesis transcurre por un mecanismo de N-oxidación (Esquema 2.3). En el único paso del que consta esta síntesis, ya descrito en el capítulo 1, 0.038 moles de 1,10-fenantrolina se disolvieron en 15 mL de ácido acético glacial. A esta disolución se le añadió peróxido de hidrógeno (4.2 mL) al 30% gota a gota. La disolución se agitó durante 3 h a 75°C añadiéndose a continuación una segunda fracción de peróxido de hidrógeno (4.2 mL) y se mantuvo la agitación otras 3 h a 75°C. Transcurrido este tiempo, la mezcla resultante se vertió sobre un vaso de precipitado y se introdujo en un baño de hielo. A continuación, se añadió una disolución acuosa de NaOH (10 M, 25 mL) hasta alcanzar un pH de 10. La mezcla se extrajo con cloroformo (4x40 mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato sódico anhidro, se filtró y se evaporó para dar lugar a L₃ en forma un sólido amarillo pulverulento (6.2 g, 32 mmol, rendimiento: 81%).



Esquema 2.3.- Esquema de síntesis del ligando L₃.

2.3.- PREPARACIÓN DE LOS COMPLEJOS (14-16)

2.3.1.- Síntesis del complejo $[\{\text{Dy}(\text{tmh})_3\}_2(\mu_2\text{-L}_2)]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (14)

Una disolución de 0.375 mmol de $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 5 mL de metanol fue añadida a una disolución que contenía tres equivalentes de Htmh (1.125 mmol) desprotonados con una cantidad estequiométrica de trietilamina (1.125 mmol). Esta disolución fue agitada durante 10 minutos y posteriormente fue añadida gota a gota y sin agitación a una disolución que contenía 0.187 mmol de 4-metil-2,2'-bipirimidina-2-óxido (L_2) disueltos en 5 mL de metanol. La disolución resultante se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente lo dio lugar a la obtención del complejo **14** en forma de monocristales de color amarillo con calidad suficiente para difracción de RX. Estos cristales fueron filtrados, lavados con una mínima cantidad de metanol y secados al aire. Rendimiento: 50 %. El análisis elemental correspondiente a este complejo se expone en la Tabla 2.1.

2.3.2.- Síntesis del complejo $[\text{Dy}(\text{tta})_3(\mu_1\text{-L}_2)]$ (15)

Para la preparación de este complejo se siguió la misma metodología descrita en el caso de la obtención de **14** pero usando Htta en vez de Htmh y una relación molar $[\text{Dy}(\text{tmh})_3]:\text{L}_2$ de 1:1. Rendimiento: 50 %. El análisis elemental correspondiente a este complejo se expone en la Tabla 2.1.

2.3.3.- Síntesis del complejo $[\text{Dy}(\text{tmh})_3(\text{L}_3)]$ (16)

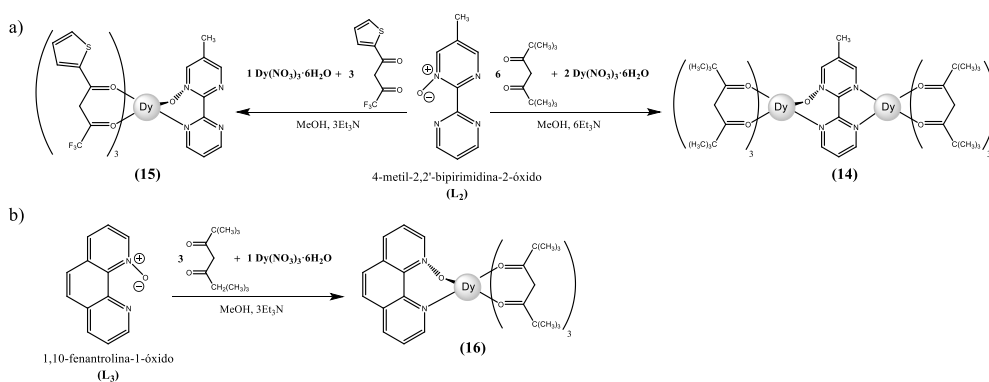
Para la preparación de este complejo se siguió la misma metodología empleada para la obtención de **15** pero usando Htmh en vez de Htta y 1,10-fenantrolina-1-óxido (L_3) en vez de L_2 . Rendimiento: 65 %. El análisis elemental correspondiente a este complejo se expone en la siguiente Tabla.

Complejo	Fórmula	Análisis Experimental (Análisis teórico)		
		(%C)	(%H)	(%N)
14	$C_{75}H_{122}N_4O_{13}Dy_2 \cdot CH_3OH$	56.20 (55.49)	7.80 (7.72)	3.21 (3.41)
15	$C_{33}H_{20}N_4O_7F_9S_3Dy$	40.03 (39.10)	2.23 (1.99)	5.30 (5.52)
16	$C_{45}H_{65}N_2O_7Dy$	58.67 (59.49)	7.68 (7.21)	3.32 (3.10)

Tabla 2.1.- Análisis elemental para los complejos 14-16.

2.4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Monocristales aptos para la difracción de RX del complejo dinuclear **14** aparecen tras la evaporación parcial de una disolución metanólica que contenía una mezcla de $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, trietilamina, el ligando auxiliar β -dicetona (Htmh) y el ligando n-oxido (L_2) en una relación molar 1:3:3:0.5; Esquema 2.3.a(derecha). Los complejos mononucleares **15** y **16** fueron obtenidos siguiendo un procedimiento similar mediante el uso de la correspondiente β -dicetona (Htta para **15** y Htmh para **16**) y el correspondiente ligando n-oxido (L_2 para **15** y L_3 para **16**) pero en este caso la relación molar usada fue 1:3:3:1; Esquema 2.3.a(Izquierda) y 2.3.b Los esfuerzos para la preparación del complejo dinuclear $[\{\text{Dy}(\text{tta})_3\}_2(\mu_2\text{-L}_2)]$ fueron infructuosos y únicamente se obtuvo el complejo mononuclear. Del mismo modo tampoco hemos sido capaces de aislar el complejo mononuclear $[\text{Dy}(\text{tmh})_3(\mu_1\text{-L}_2)]$ y todos los ensayos realizados han conducido siempre al compuesto dinuclear, independientemente de la relación molar Dy: L_2 usada.



Esquema 2.3.- Esquema de síntesis de los complejos 14-16.

2.4.1.- Caracterización estructural de los complejos (14-16)

El complejo dinuclear **14** cristaliza en el grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$ (monoclínico). La estructura consiste en dos unidades de $[\text{Dy}(\text{tmh})_3]$ conectadas a través de un ligando bidentado L_2 no simétrico mostrando ambos centros metálicos esferas de

coordinación distintas. (Figura 2.1). El ión Dy1 está coordinado al ligando L₂ a través de la posición bidentada N[^]O (esfera de coordinación NO₇), mientras que el ión Dy2 está coordinado a la posición N[^]N opuesta (esfera de coordinación N₂O₆). El análisis de las geometrías posibles para un número de coordinación ocho alrededor de cada ión Dy por el método de CShMs^[49] revela diferencias significativas entre los centros Dy1 y Dy2 (Tabla A.20). Dy1 presenta una esfera de coordinación de geometría próxima a dodecaedro triangular (D_{2d}), con un parámetro de desviación CShMs de 1.161. En el caso de Dy2, la esfera de coordinación muestra una geometría de antiprisma de base cuadrada (D_{4d}) con un parámetro de desviación CShMs de 0.805 (Tabla A.20). Las distancias de enlace Dy-O_{tmh} (Tabla 2.2) se encuentran en el rango que va desde los 2.2754 Å (Dy1-O2) hasta los 2.3556 Å (Dy1-O6), tal como era de esperar para este tipo de complejos. La distancia de enlace Dy1-O_{L2} es similar (2.3725 Å), y mucho más corta que las distancias Dy1-N_{L2}, las cuales están en el rango entre 2.6080 Å (Dy2-N3) y 2.6462 Å (Dy1-N4). En resumen, la distancia media Dy-O en el átomo de Dy2 es ligeramente inferior a la que presenta el átomo Dy1 (2.30 Å frente a 2.32 Å respectivamente).

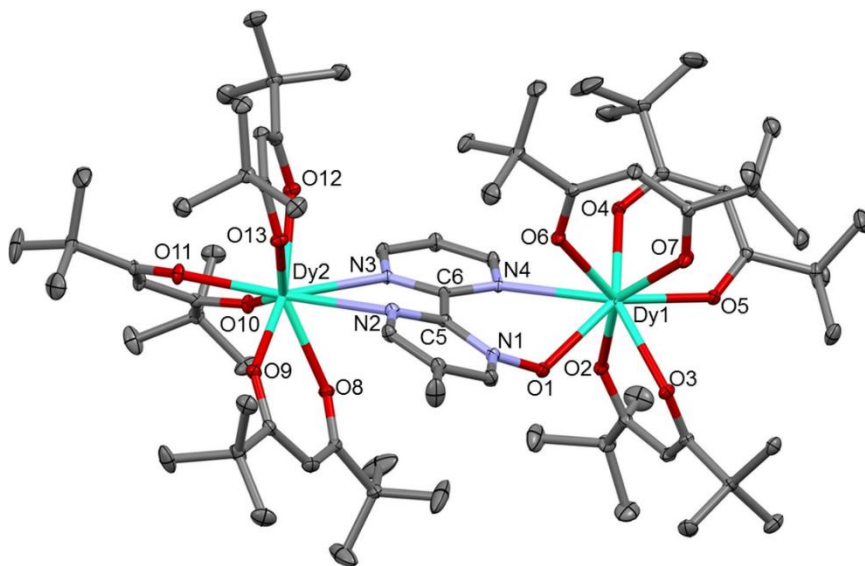


Figura 2.1.- Estructura cristalina del complejo 14. Han sido omitidos para mayor claridad las moléculas de solvente de la celdilla unidad, así como los átomos de hidrógeno. Los elipsoides se han dibujado con un 50% de probabilidad.

14		15		16	
Dy1-O1	2.3725(15)	Dy1-O1	2.317(4)	Dy1-O1	2.356(4)
Dy1-O2	2.2754(14)	Dy1-O2	2.303(4)	Dy1-O2	2.352(3)
Dy1-O3	2.3342(14)	Dy1-O3	2.361(3)	Dy1-O3	2.323(3)
Dy1-O4	2.2769(15)	Dy1-O4	2.325(4)	Dy1-O4	2.296(3)
Dy1-O5	2.3513(15)	Dy1-O5	2.313(4)	Dy1-O5	2.302(3)
Dy1-O6	2.3556(14)	Dy1-O6	2.332(3)	Dy1-O6	2.288(3)
Dy1-O7	2.2939(15)	Dy1-O7	2.312(4)	Dy1-O7	2.334(3)
Dy1-N4	2.6462(16)	Dy1-N2	2.694(4)	Dy1-N2	2.638(3)
Dy2-O8	2.3389(15)	N1-O1	1.323(5)	N1-O1	1.209(6)
Dy2-O8	2.2952(14)	N1-C5	1.353(7)	N1-C12	1.351(8)
Dy2-O10	2.2965(14)	C5-C6	1.480(7)	C11-C12	1.444(7)
Dy2-O11	2.2705(15)	C6-N4	1.339(7)	C11-N2	1.344(6)
Dy2-O12	2.2931(15)				
Dy2-O12	2.3194(14)				
Dy2-N2	2.6261(17)				
Dy2-N3	2.6080(16)				
N1-O1	1.304(2)				

Tabla 2.2.- Distancias de enlace (Å) más significativas para los compuestos 14-16.

Los anillos pirimidina de L₂ estos están girados uno con respecto al otro formando un ángulo de 17.33° (Figura 2.2). Por otro lado, el ángulo Dy1-O1-N1 se desvía de manera significativa de la linealidad tomando un valor de 127.23(3)°(ver Tabla A.8). La distancia Dy1-Dy2 a través del ligando L₂ es de 7.099 Å y la distancia intermolecular más corta entre dos iones Dy^{III} es de 12.454 Å.

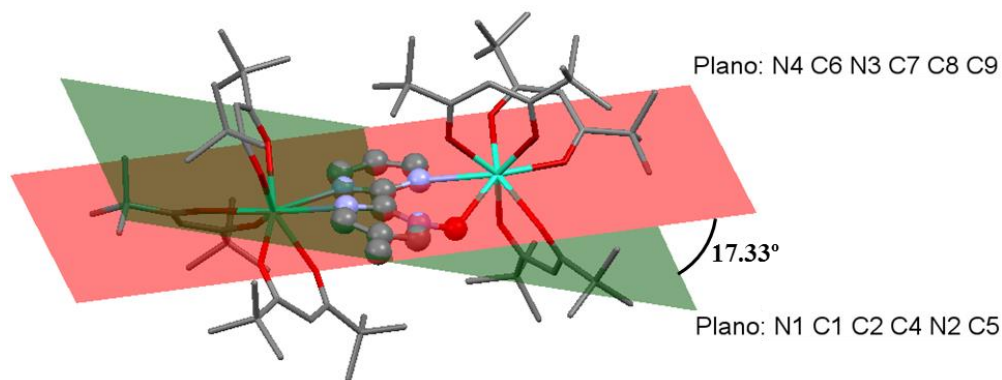


Figura 2.2.- Representación de los planos moleculares, así como de los ángulos de torsión entre ellos, para el complejo **14**.

Los complejos mononucleares **15** y **16**, cristalizan respectivamente en los grupos espaciales *Pbcn* (ortorrómbico) y *P-1* (triclínico). Para el caso del complejo **15**, la estructura consiste en unidades mononucleares $[\text{Dy}(\text{tta})_3(\text{L}_2)]$ donde el centro metálico Dy^{III} presenta una esfera de coordinación NO_7 con un átomo de nitrógeno y otro de oxígeno que pertenecen al ligando L_2 y otros seis átomos de oxígeno pertenecientes a los tres ligandos tta desprotonados (Figura 2.3.a). Las distancias de enlace $\text{Dy}-\text{O}_{\text{tta}}$ están en el rango 2.303(4) – 2.361(3) Å, bastante similar a la distancia de enlace $\text{Dy}-\text{O}_{\text{L}_2}$ [2.317(4) Å] y significativamente más corta que la distancia $\text{Dy}-\text{N}_{\text{L}_2}$ [2.694(4) Å] (Tabla 2.2). En el caso del complejo **16** (Figura 2.3.b), aunque los ligandos L_2 y tta hayan sido sustituidos por L_3 y tmh respectivamente, la estructura es bastante similar a la presentada en el complejo **15**. La esfera de coordinación NO_7 alrededor del centro metálico Dy^{III} muestra distancias de enlace $\text{Dy}-\text{O}$ y $\text{Dy}-\text{N}$ que están en el mismo rango que los observados para el complejo **15** (Tabla 2.2)

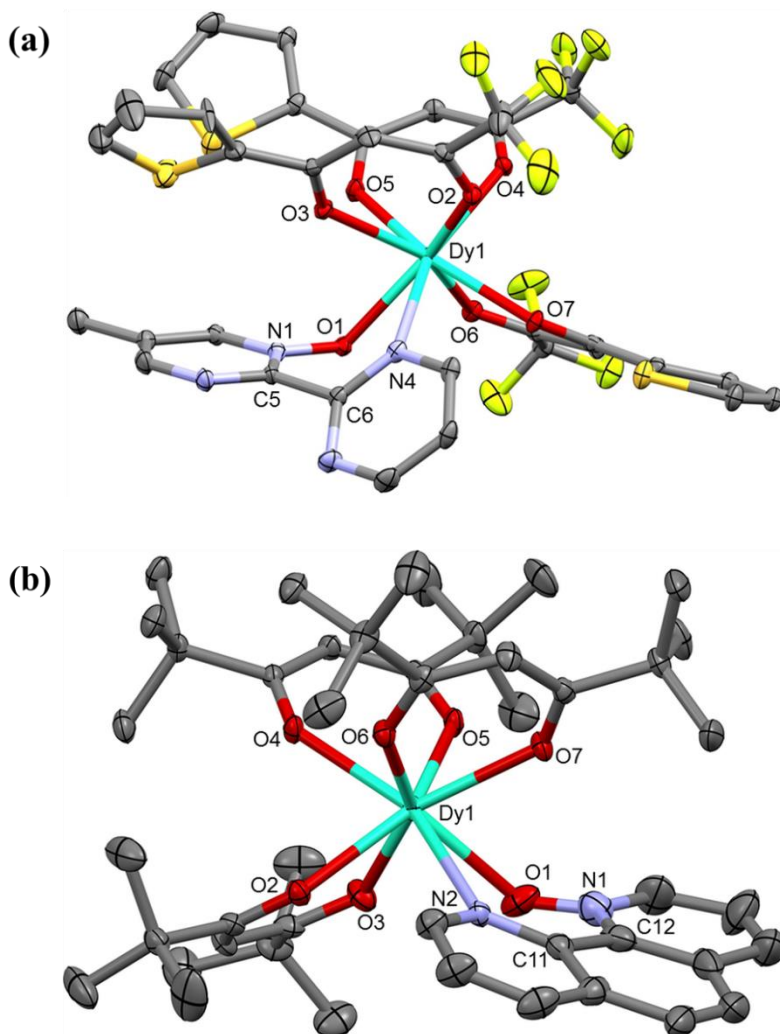


Figura 2.3.- Estructuras cristalinas de los complejos 15 (a) y 16 (b). Han sido omitidos para mayor claridad las moléculas de solvente de la celda unidad, así como los átomos de hidrógeno. Los elipsoides se han dibujado con un 50% de probabilidad.

El análisis de la esfera de coordinación del centro metálico de Dy por el programa SHAPE, nos dice que en ambos casos la geometría es muy próxima a un antiprisma cuadrado (SAP, del inglés square-antiprismatic polyhedron). Sin embargo, para el complejo **15** el valor de la desviación de CShMs con respecto a un SAP ideal (0.791) es levemente superior al que presenta **16** (0.566). (Tabla A.20).

Comparados con los complejos análogos **15'** y **16'** estudiados previamente por Tang, Gao et al.,^[50] el complejo **15** presenta un grado de distorsión mayor respecto a un SAP ideal que **15'** (valor CShMs para **15'** = 0.555), mientras que en el caso del complejo **16** es prácticamente idéntica (valor CShMs para **16'** = 0.546), con independencia de los distintos ligandos bidentados N, N o N, O, así como los diferentes ligandos β -dicetonato. No obstante, la pequeña distorsión de los ángulos que forma el ligando bidentado n-oxido [ángulo O(1)-Dy(1)-N(4) = 67.60(13)° (**15**); ángulo O(1)-Dy(1)-N(2) = 65.06(12)° (**15**)] con respecto a aquellos que presentan los ligandos β -dicetona [en el rango que va desde O(6)-Dy(1)-O(7) = 72.22(12)° a O(2)-Dy(1)-O(3) = 73.12(13)° para (**15**) y O2-Dy1-O3 = 71.67(10)° a O4-Dy1-O5 = 73.27(9)°] nos indican que la esfera de coordinación NO₇ no está excesivamente distorsionada con respecto a un SAP ideal. (Tabla A.20)

Por otro lado, la distancia intramolecular más corta para Dy-Dy es 9.084 Å para **15** y 9.309 Å para **16**, existiendo en ambos casos débiles interacciones π - π entre los anillos aromáticos de las moléculas adyacentes (Figura 2.4). A pesar de ello, podemos considerar a los centros metálicos Dy^{III} aislados desde un punto de vista magnético.

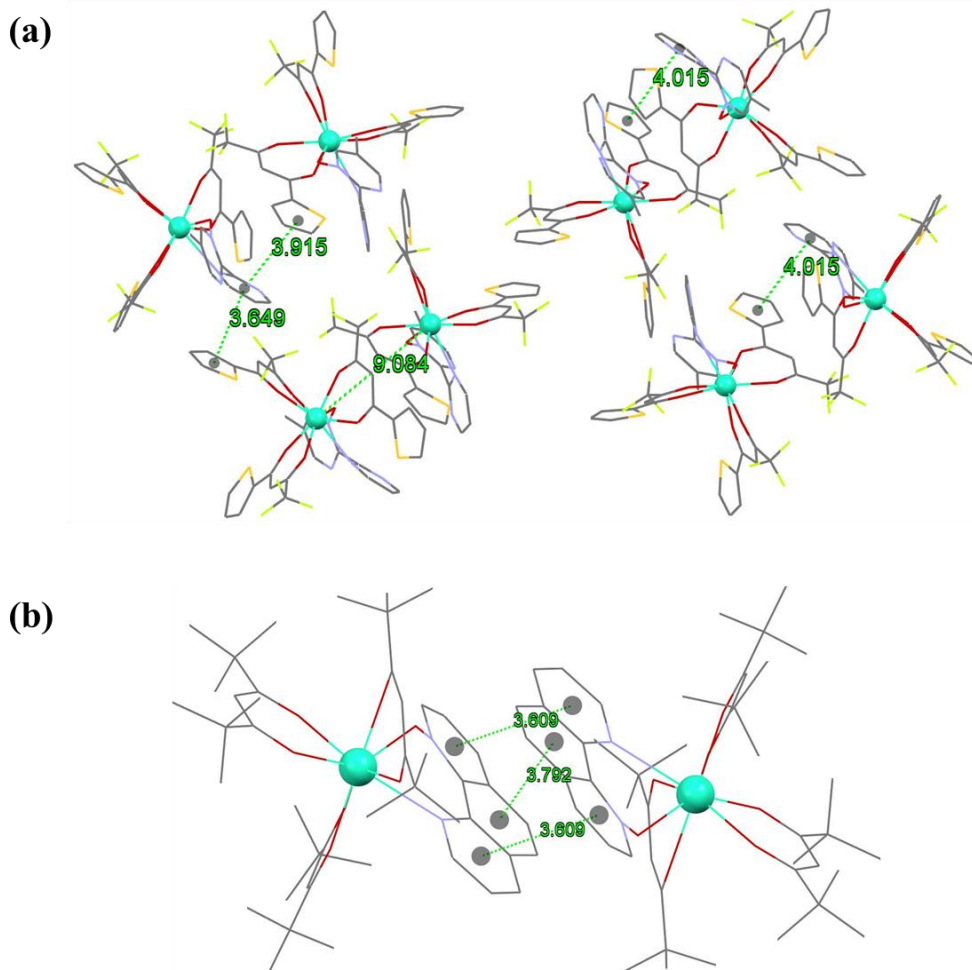


Figura 2.4.- (a) Estructura extendida del complejo **15** donde se muestran las distancias más cortas entre Dy-Dy y la existencia de interacciones débiles de tipo π - π . (b) Interacciones de tipo π - π entre moléculas adyacentes en la estructura del complejo **16**.

Para entender con mayor lujo de detalles lo que hemos descrito anteriormente, hemos de explicar que los ligandos n-óxido **L₂** (**15**) y **L₃** (**16**) presentan unas propiedades estructurales bastante diferentes entre sí debido a la naturaleza intrínseca de cada uno de ellos. En el ligando **L₂**, por ejemplo, las dos entidades pirimidínicas pueden rotar libremente a través del enlace C5-C6, mientras que en el ligando **L₃**, la rotación de los anillos piridina a través del enlace C11-C12 no es posible. Así, en el complejo **15** los anillos pirimidínicos están girados uno con respecto al otro un ángulo de 48.45° (Figura 2.5.a) siendo el ángulo de torsión a través del enlace N1-C5-C6-N4

de $50.2(7)^\circ$. Además, como podemos ver en la Figura 2.3.a, el ángulo Dy1-O1-N1 presenta una fuerte desviación de la linealidad [$122.0(3)^\circ$]. En el caso del compuesto **14**, la coordinación simultánea del ligando a dos centros metálicos Dy^{III} fuerza a los anillos pirimidínicos a adoptar una configuración más planar que la presentada por el compuesto **15**. En el caso del complejo **16**, en cuyo ligando L₃ los anillos de piridina no pueden girar a través del enlace C11-C12, los planos N2-C10-C9-C8-C7-C11 y C12-C4-C3-C2-C1-N1, se encuentran ligeramente torsionados, formando un ángulo de 11.17° (Figura 2.5.b). (ángulo de torsión a través del enlace N1-C12-C11-N2 de $-10.2(8)^\circ$, Tabla A.8). En este caso, el ángulo N1-O1-Dy1 también se desvía fuertemente de la linealidad [$130.6(4)^\circ$], aunque en menor medida que en el caso de los compuestos **14** y **15**.

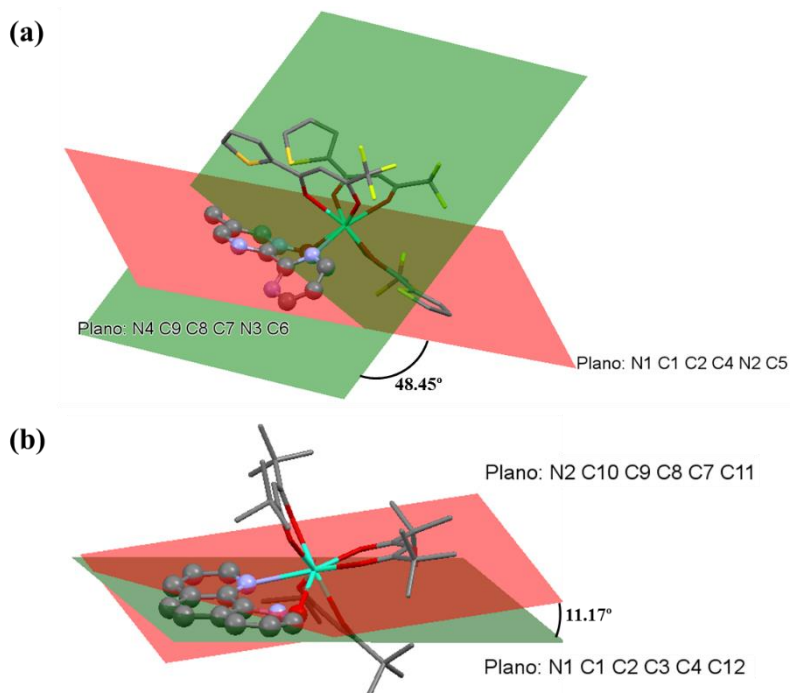


Figura 2.5.- Representación de los planos moleculares, así como de los ángulos de torsión entre ellos, para los complejos **15** (a) y **16** (b).

2.4.2.- Propiedades magnéticas de los complejos 14-16.

Las representaciones gráficas obtenidas para los complejos **14-16** del producto $\chi_M T$ frente a T en el rango de temperatura 2-300 K al aplicar un campo magnético dc de 0.1 T se muestran en la Figura 2.6. En las gráficas observamos que los valores de $\chi_M T$ a $T = 300$ K son de $27.59 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**14**), $13.68 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**15**) y $14.66 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**16**), valores que están muy cercanos al valor $14.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ por ión Dy^{III} considerando la aproximación del ión libre ($4f^9$, $J = 15/2$, $S = 5/2$, $L = 5$, $g = 4/3$, ${}^6\text{H}_{15/2}$). Conforme disminuimos la temperatura, el producto $\chi_M T$ va disminuyendo suavemente hasta que alcanzamos una temperatura de unos 50 K, momento en el cual el valor de $\chi_M T$ disminuye más bruscamente hasta alcanzar valores de $21.04 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**14**), $11.96 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**15**) y $12.99 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**16**) a 2 K. Para los complejos mononucleares **15** y **16**, este comportamiento es debido a los efectos combinados de la despoblación térmica que sufren los subniveles m_J del estado fundamental ${}^6\text{H}_{15/2}$ desdoblados por efecto del campo cristalino, y a la posible existencia de interacciones dipolares intermoleculares de canje antiferromagnético entre los iones Dy^{III} . Para el complejo dinuclear **14**, pueden existir además interacciones dipolares intramoleculares de canje antiferromagnético entre los centros Dy^{III} a través del ligando puente L_2 , lo cual puede explicar porque en este caso el valor de $\chi_M T$ a temperaturas cercanas a 2 K disminuye de manera más abrupta.

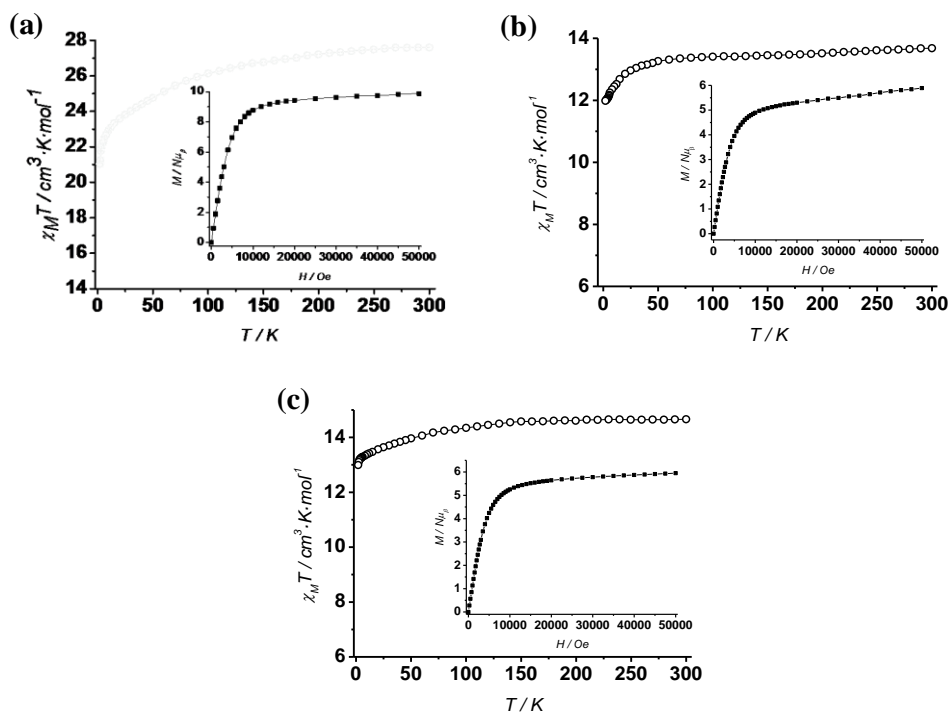
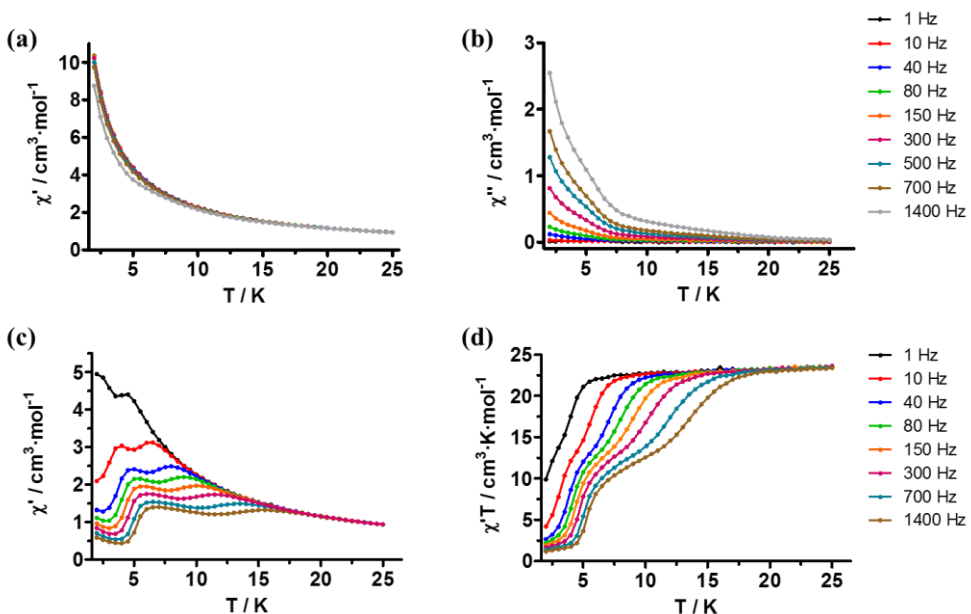


Figura 2.6.- Dependencia del producto $\chi_M T$ con la temperatura para los complejos **14** (a), **15** (b) y **16** (c). Interior: Dependencia de la magnetización con el campo para los complejos estudiados a 2 K.

Las representaciones M vs H a 2 K para los complejos **14-16** (Figura 2.6(interior)) nos muestran un rápido incremento de la magnetización a campos bajos hasta llegar a 1 T punto a partir del cual ocurre un lento incremento lineal hasta alcanzar unos valores de $9.88 N_{\mu_B}$ (**14**), $5.89 N_{\mu_B}$ (**15**) y $5.94 N_{\mu_B}$ (**16**) ($4.94 N_{\mu_B}$ por ión de Dy^{III}) a 5 T. Estos valores son mucho más pequeños que los valores de saturación esperados de $10 N_{\mu_B}$ por ión Dy^{III} ($M_S/N_{\mu_B} = g_J J = 10 N_{\mu_B}$), pero bastante similares a los valores observados para complejos mononucleares de Dy^{III} con una alta simetría axial. Esto es debido probablemente a la existencia de una anisotropía magnética significativa provocada por el desdoblamiento de los niveles $\pm m_j$ por el efecto del campo cristalino de los ligandos que conduce finalmente a una separación bien definida de los niveles energéticos y por tanto posibilita la existencia de un estado fundamental $\pm 15/2$ aislado.^[4]

2.4.3.- Comportamiento de imán molecular para los complejos (14-16)

Para determinar el comportamiento como moléculas imán de estos compuestos se han llevado a cabo medidas de susceptibilidad magnética, tanto en función de la temperatura como de la frecuencia, en campo alterno *ac*. Los complejos **14-16** muestran una dependencia de la señal fuera de fase χ_M'' con la temperatura y la frecuencia en ausencia de campo magnético externo aplicado, lo cual es indicativo de un proceso de relajación lenta de la magnetización y de comportamiento de MI. Para el compuesto dinuclear **14**, la dependencia con la temperatura de la susceptibilidad *ac* fuera de fase χ_M'' presenta una señal ancha sin ningún máximo bien definido entre 7-20 K, para luego mostrar un hombro claramente visible entre 4 K (150 Hz) y 5 K (1400 Hz) seguido de un rápido incremento de la señal χ_M'' por debajo de 3 K (Figura 2.7.a y 2.7.b). Este comportamiento puede ser debido al solapamiento de diversos procesos de relajación de la magnetización, incluyendo relajación rápida de tipo QTM, la cual es la causante del fuerte incremento de la señal χ_M'' a bajas temperaturas. El proceso de relajación a través de túnel cuántico parece el dominante en ausencia de campo externo *dc*.



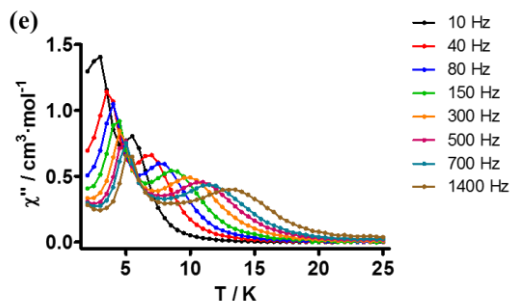


Figura 2.7.- Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad *ac* en fase, χ_M' , bajo un campo $H_{dc}=0$ Oe (a) y $H_{dc}=1000$ Oe (c) para el complejo **14**. Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad *ac* fuera de fase, χ_M'' , bajo un campo $H_{dc}=0$ Oe (b) y $H_{dc}=1000$ Oe (e) para el complejo **14**. Dependencia del producto $\chi_M T$ con la temperatura para el complejo **14** bajo un campo $H_{dc}=1000$ Oe (d).

Con el objetivo de suprimir parcial o totalmente la relajación de la magnetización vía QTM, las medidas de susceptibilidad magnética *ac* en función de la temperatura y la frecuencia se realizaron en presencia de un pequeño campo magnético *dc*. Para conocer el campo magnético *dc* óptimo para eliminar dicho túnel cuántico, hemos determinado la dependencia con la frecuencia de la señal *ac* fuera de fase a 3 K variando el campo magnético *dc* entre 250 – 2000 Oe. y hemos obtenido los distintos tiempos de relajación a cada campo (Figura 2.8). En esta gráfica podemos observar como τ va incrementando hasta que llegamos a un campo de 1000 Oe, momento en el cual empieza a mantenerse constante. Es por ello que las medidas *ac* finalmente se han llevado a cabo en presencia de un campo externo *dc* de valor 1000 Oe.

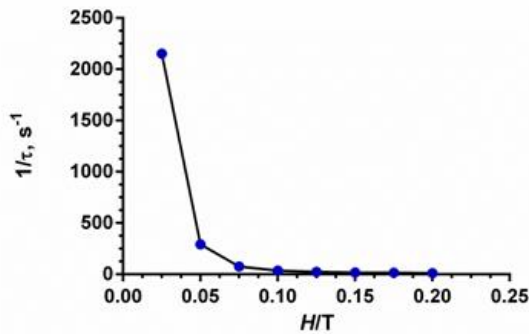


Figura 2.8.- Dependencia del tiempo de relajación con el campo de aplicación para 14 a 3 K.

En estas condiciones, la dependencia con la temperatura de las señales χ_M' y χ_M'' exhiben dos máximos, lo que nos indica claramente la existencia de dos procesos de relajación de la magnetización. (Figuras 2.7.c, 2.7.d y 2.7.e) que sin duda deben de estar asociados a los dos centros Dy^{III} diferentes presentes en la estructura. El máximo para la señal χ_M'' aparece entre 3.0 K (10 Hz) - 5.5 K (1400 Hz) para el proceso de relajación rápida de la magnetización (RR), y entre 5.5 K (10 Hz) - 13.5 K (1400 Hz) para el proceso de relajación lenta de la magnetización (RL). Estos dos procesos de relajación también pueden verse ajustando la dependencia de la señal χ_M'' con la frecuencia a cada una de las temperaturas (Figura 2.9). Finalmente, el ajuste de las gráficas Cole-Cole (Figura 2.10.a y 2.10.b) al modelo de Debye con el programa CCFIT^[51] nos permitió obtener la dependencia con la temperatura de los tiempos de relajación para los procesos RL y RR. El ajuste según la Ley de Arrhenius de cada una de las dos series de valores de τ permitió el cálculo de las barreras de activación térmica para la inversión de la magnetización de cada uno de los dos procesos (Figura 2.10.c) conduciendo a los valores $U_{\text{eff}} = 54.7$ K y $\tau_0 = 1.7(3) \times 10^{-6}$ s y $U_{\text{eff}} = 47.8$ K y $\tau_0 = 1.5(4) \times 10^{-8}$ s, para los procesos RL y RR, respectivamente.

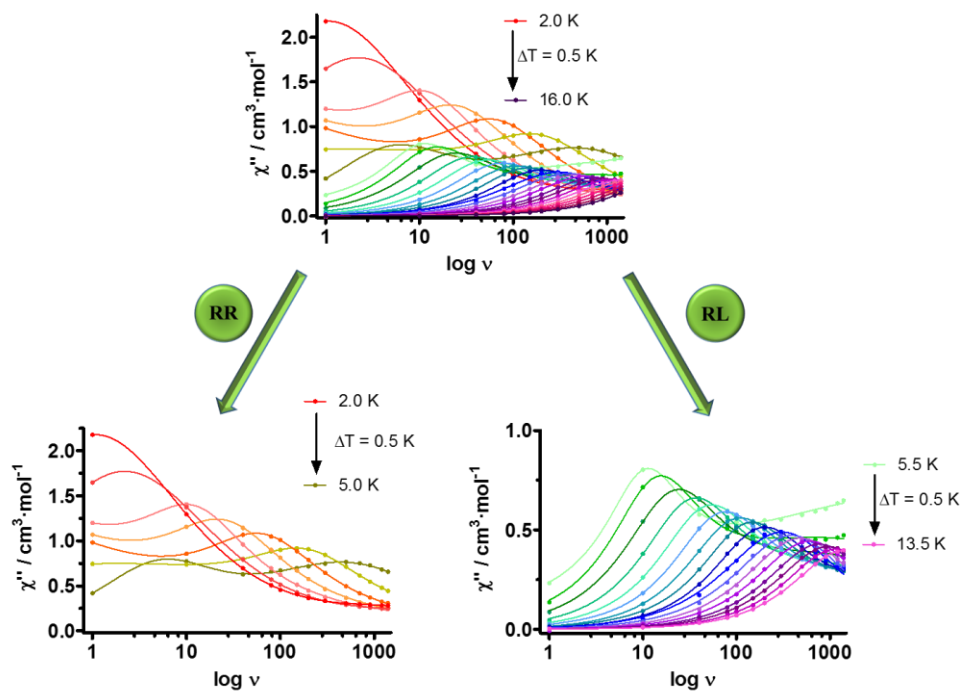


Figura 2.9.- Dependencia con la frecuencia de la susceptibilidad ac fuera de fase, χ'' , para el complejo 14 a un campo $H_{dc} = 1000$ Oe (arriba). Ilustración de ambos procesos de relajación, RR y RL (abajo).

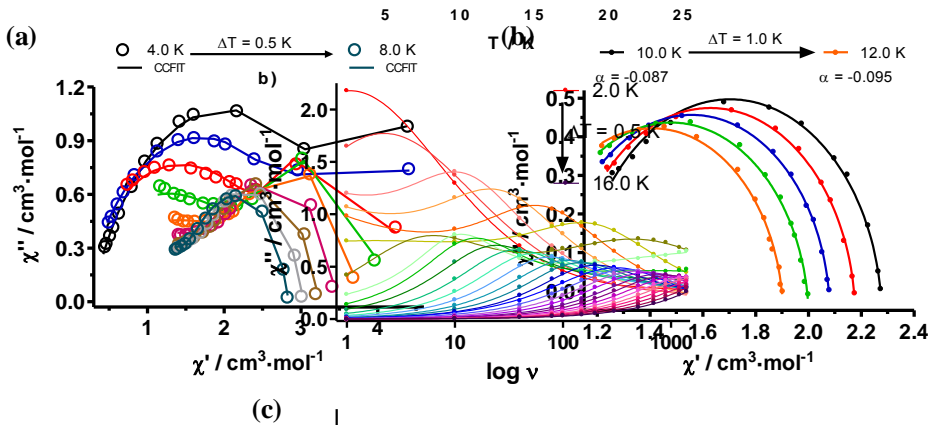


Figura 2.10.- Diagramas de Cole-Cole para el complejo 16 a un campo $H_{dc} = 1000$ Oe. (a) Las líneas continuas corresponde al mejor ajuste utilizando el programa CCFIT. A partir de ese ajuste hemos obtenido U_{eff} y τ_0 de los dos procesos. (b) Las líneas continuas corresponden al ajuste según el modelo de Debye. Representación de Arrhenius para el proceso lento (círculos rojos) y rápido (triángulos azules) del complejo 14 (c).

Con respecto a los complejos **15** y **16** muestran una dependencia de la señal fuera de fase χ_M'' con la temperatura y la frecuencia en ausencia de campo magnético externo aplicado, por debajo de 15 K. (Figuras 2.11.a y 2.12.a). El aumento de la señal χ_M'' por debajo de 7 K, debido probablemente, a la presencia de QTM imposibilita observar en ambos casos un máximo claro. Al aplicar un campo magnético dc externo de valor 0.1 T (valor óptimo para ambos compuestos como podemos ver en la Figura 2.13) para romper la degeneración entre los niveles $+m_j$ y $-m_j$ y, de esta manera reducir o anular completamente el QTM, vemos en ambos casos como aparecen máximos en las señales χ_M'' bien definidos, tendiendo la señal a cero a muy bajas temperaturas (Figuras 2.11.b y 2.12.b). Para el compuesto **15**, los máximos de χ_M'' aparecen en el rango de temperatura 4.6 K (60 Hz) - 10.2 K (10000

Hz) y para el compuesto **16**, estos máximos se desplazan ligeramente hacia temperaturas más altas 6.25 K (10 Hz) – 11.5 K (1400 Hz). La dependencia de la señal χ_M'' con la frecuencia a cada una de las temperaturas se ajustó a un modelo de Debye generalizado lo que nos permitió sacar los valores de los tiempos de relajación de la magnetización τ a cada una de las temperaturas (Figura 2.14). El ajuste de estos valores de τ según la Ley de Arrhenius nos permitió calcular la barrera de activación térmica para la inversión de la magnetización (U_{eff}) y el factor pre-exponencial τ_0 para ambos compuestos, siendo $U_{\text{eff}} = 71.5$ (5) K and $\tau_0 = 1.9(2) \times 10^{-8}$ s y $U_{\text{eff}} = 120.7(4)$ K and $\tau_0 = 3.9(4) \times 10^{-9}$ s, para **15** y **16**, respectivamente. Como se observa en las representaciones de $\ln \tau$ vs T^{-1} , hay una desviación de la linealidad a bajas temperaturas que nos sugiere la presencia de varios procesos de relajación de la magnetización. Esto queda corroborado mediante las gráficas Cole-Cole de estos compuestos (Figura 2.15), que muestran el característico comportamiento semicircular para ambos complejos, **15** y **16**, con valores de α en los rangos 0.164 (5.6 K) – 0.202 (10.6 K) para **15** y 0.215 (7.0 K) – 0.218 (12.0 K) para **16**. Estos resultados confirman la existencia de varios mecanismos de relajación de la magnetización en ambos complejos. Ya que en el intervalo de temperatura estudiado ($T > 6$ K y 0.1 T) los procesos de relajación directa y QTM son casi inexistentes, hemos ajustado los datos magnéticos a la Ecuación 2.1, la cual considera que los procesos de relajación tipo Orbach y Raman contribuyen simultáneamente a la relajación de la magnetización.

$$\tau^{-1} = BT^n + \tau_0^{-1} \exp(-U_{\text{eff}}/k_B T) \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Los valores de los parámetros obtenidos fueron: $B = 0.24$, $n = 4.9$, $U_{\text{eff}} = 99.6$ K y $\tau_0 = 2.1 \times 10^{-9}$ s para **15** y $B = 0.005$, $n = 5.2$, $U_{\text{eff}} = 159.1$ K and $\tau_0 = 1.9 \times 10^{-10}$ s para **16**. Como podemos ver U_{eff} posee un valor más elevado a aquellos obtenidos a través de un ajuste por la ley de Arrhenius, mientras que el valor preexponencial τ_0 decrece en un orden de magnitud.

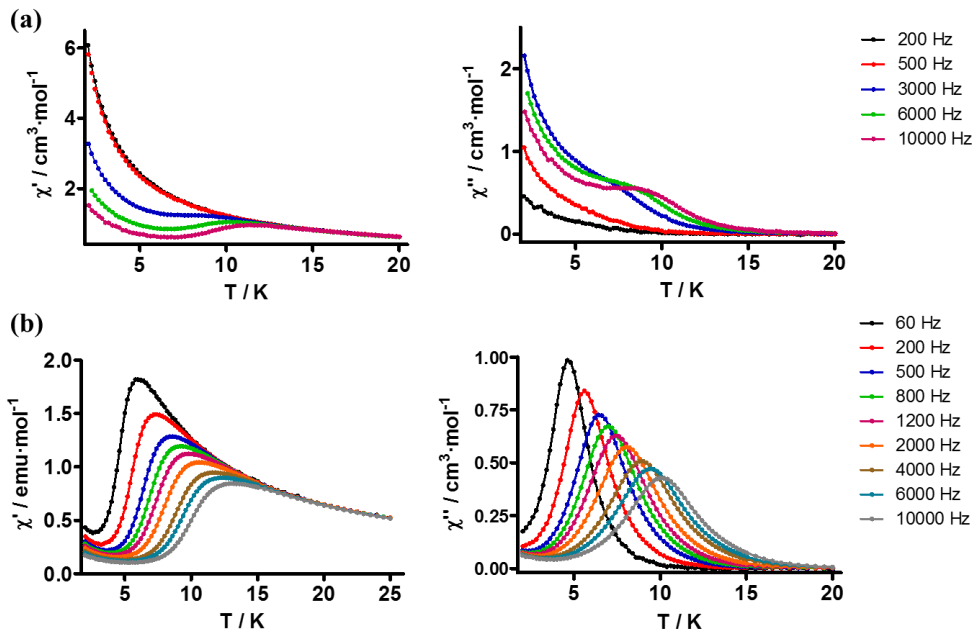


Figura 2.11.- Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad ac en fase, χ_M' , y fuera de fase, χ_M'' , bajo un campo $H_{dc} = 0$ Oe (a) y $H_{dc} = 1000$ Oe (b) para el complejo 15.

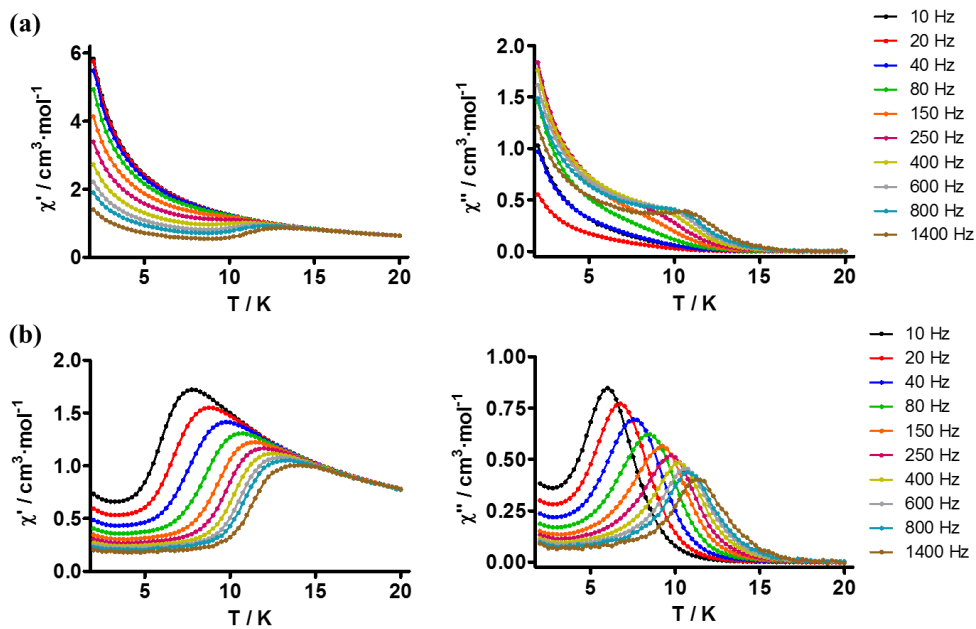


Figura 2.12.- Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad ac en fase, χ_M' , y fuera de fase, χ_M'' , bajo un campo $H_{dc} = 0$ Oe (a) y $H_{dc} = 1000$ Oe (b) para el complejo 16.

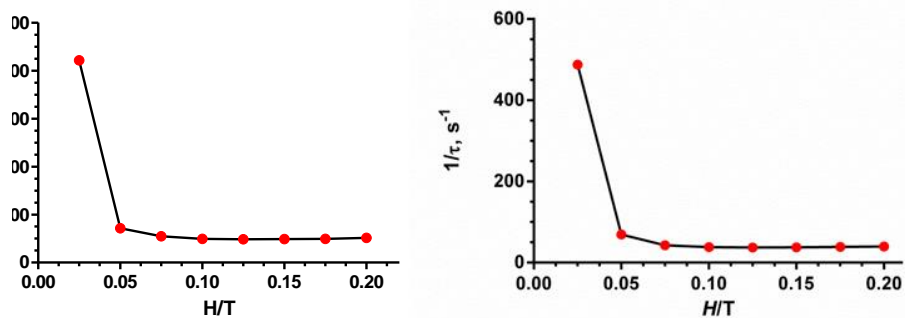


Figura 2.13.- Dependencia del tiempo de relajación con el campo dc aplicado para 15 (izq.) y para 16 (der.) a 5.5 K.

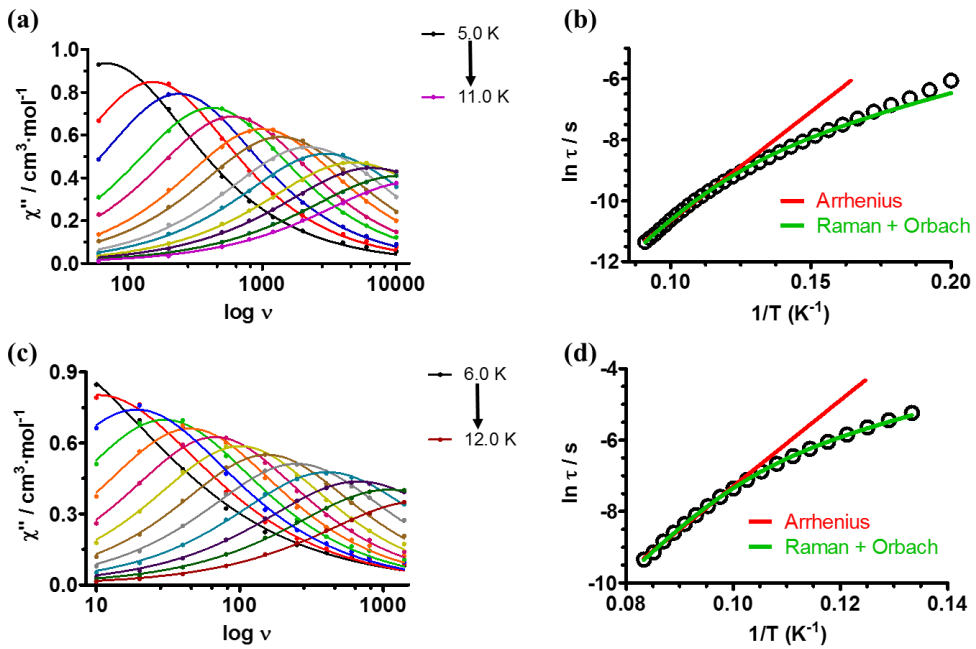


Figura 2.14.- Dependencia con la frecuencia de la susceptibilidad ac fuera de fase, χ'' , para los complejos 15 (a) y 16 (c) a un campo $H_{dc} = 1000$ Oe (izquierda). Representación de Arrhenius (línea roja) y de Raman (línea verde). Las líneas sólidas representan el mejor ajuste a los datos experimentales para el complejo 15 (b) y 16 (d) a la ecuación de Arrhenius para un proceso térmicamente activado o para un proceso de relajación tipo Orbach-Raman (derecha)

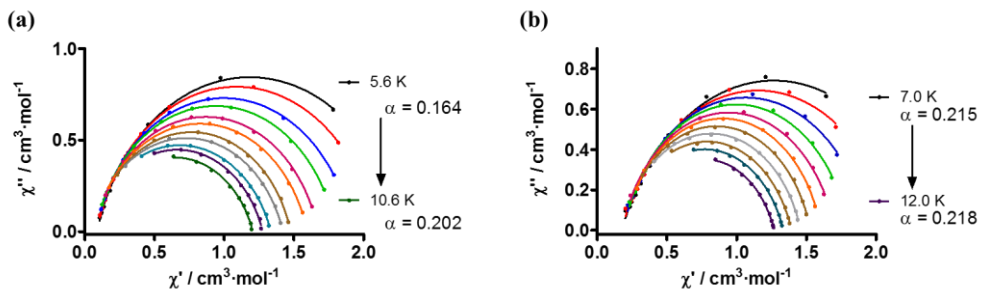


Figura 2.15.- Diagramas de Cole-Cole para los complejos 15 (a) y 16 (b) a un campo $H_{dc} = 1000$ Oe. Las líneas sólidas son el ajuste de los datos experimentales al modelo generalizado de Debye.

2.4.4.- Cálculos *Ab initio*.

Para obtener más información acerca de los distintos mecanismos que participan en la relajación lenta de la magnetización observada experimentalmente en los compuestos **14** – **16** se han llevado a cabo cálculos *ab initio* basados en el método CASSF+RASSI-SO/SINGLE_ANISO^[52] (software MOLCAS 8.0).^[53–57] Las Tablas 2.3, 2.5 y 2.6 recogen toda la información acerca de la energía, factores *g* y funciones de onda asociadas a cada uno de los 8 dobletes de Kramers (KD) que aparecen a consecuencia del desdoblamiento del término fundamental ${}^6H_{15/2}$ de los centros Dy(III) en **14** – **16**.

Para el compuesto dinuclear **14**, el doblete de Kramers fundamental (KD1) de cada uno de los centros Dy1 y Dy2 presenta una marcada anisotropía axial de tipo Ising, con una función de onda asociada que corresponde, casi en exclusiva, a un estado $\pm M_J = 15/2$, presentando valores de g_{zz} próximos a 20 y componentes transversales g_{xy} casi nulas (Tabla 2.3). Para el resto de KD excitados, las funciones de onda asociadas presentan un alto grado de mezcla entre distintos términos $\pm M_J$. La componente axial de los mismos disminuye hasta alcanzar un mínimo en KD4, volviendo a continuación a aumentar hasta alcanzar de nuevo una marcada naturaleza axial para KD8. Esta variación simétrica del carácter axial de los distintos KDs es propia de centros metálicos de baja simetría en los que el momento magnético está fundamentalmente orientado a lo largo del eje *z*.

Centro metálico Dy1						
KDs	Energía(cm ⁻¹)	g _x	g _y	g _z	Ángulo(°)	Función de Onda
1	0.0	0.04	0.08	19.65	-	0.98 ±15/2>+0.02 ±13/2>
2	76.29	0.34	0.67	18.48	78.52	0.51 ±1/2>+0.49 ±3/2>
3	115.80	1.09	2.01	15.53	30.31	0.60 ±13/2>+0.40 ±9/2>
4	150.73	2.94	5.56	11.58	55.54	0.44 ±7/2>+0.35 ±5/2>+0.21 ±11/2>
5	184.63	2.34	3.15	13.09	73.72	0.38 ±1/2>+0.38 ±5/2>+0.24 ±3/2>
6	239.83	0.03	0.04	19.69	59.40	0.46 ±9/2>+0.40 ±11/2>+0.14 ±13/2>
7	317.87	0.07	0.08	17.82	75.30	0.49 ±3/2>+0.36 ±5/2>+0.15 ±9/2>
8	455.94	0.01	0.02	19.33	54.65	0.52 ±7/2>+0.44 ±11/2>
Centro metálico Dy2						
KDs	Energía(cm ⁻¹)	g _x	g _y	g _z	Ángulo(°)	Función de Onda
1	0.0	0.07	0.17	19.11	-	0.93 ±15/2>+0.07 ±13/2>
2	96.57	1.27	2.09	15.41	39.63	0.57 ±13/2>+0.43 ±9/2>
3	142.92	2.61	4.23	13.12	51.98	0.45 ±13/2>+0.41 ±7/2>+0.14 ±5/2>
4	181.64	1.90	5.26	10.85	108.15	0.46 ±11/2>+0.30 ±5/2>+0.24 ±13/2>
5	239.18	1.17	3.02	13.49	102.96	0.42 ±13/2>+0.42 ±1/2>+0.16 ±9/2>
6	306.89	0.53	1.19	17.32	77.71	0.56 ±3/2>+0.45 ±1/2>
7	354.62	0.28	0.75	19.05	113.15	0.43 ±7/2>+0.37 ±5/2>+0.20 ±11/2>
8	490.78	0.01	0.02	19.90	51.85	0.46 ±11/2>+0.43 ±9/2>+0.11 ±3/2>

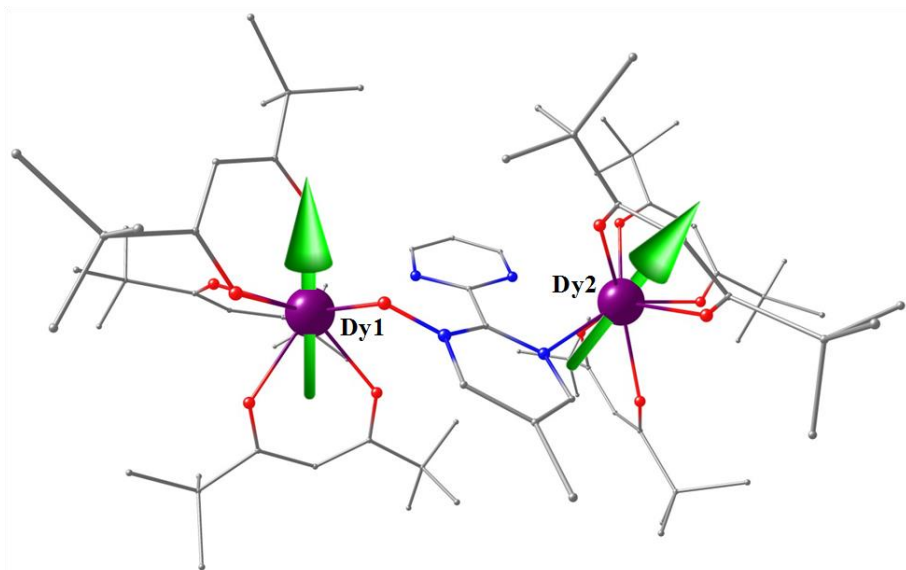
Tabla 2.3.- Valores calculados del factor g, espectros de energía (cm⁻¹), ángulo de inclinación (θ) del eje de anisotropía del primer estado KD excitado (EE) con respecto al estado KD fundamental (EF), para ambos centros metálicos del compuesto 14.

La orientación del momento magnético del estado fundamental calculado para los centros Dy1 y Dy2 (Figura 2.16.a) se sitúa sobre dos ligandos tmh que generan un campo cristalino axial adecuado al estar coordinados a los centros Dy de forma opuesta uno frente al otro. El resto de posiciones de coordinación en el plano ecuatorial están ocupadas por el tercer ligando tmh y los sitios de coordinación N[^]O (Dy1) y N[^]N (Dy2) del ligando L2.

En esta disposición, la densidad electrónica de tipo oblato del ión Dy^{III} se sitúa en el plano ecuatorial minimizando las repulsiones electrostáticas con los dos ligandos tmh que definen el campo axial tal como predice acertadamente el modelo oblato-prolato.^[9,58,59] De hecho, la desviación de la orientación del estado fundamental g_{zz} calculado a través del modelo *ab initio* con respecto al eje de

anisotropía electrostático (calculado a través del programa MAGELLAN^[60] es bastante pequeña. (Figura 2.16.b)

(a)



(b)

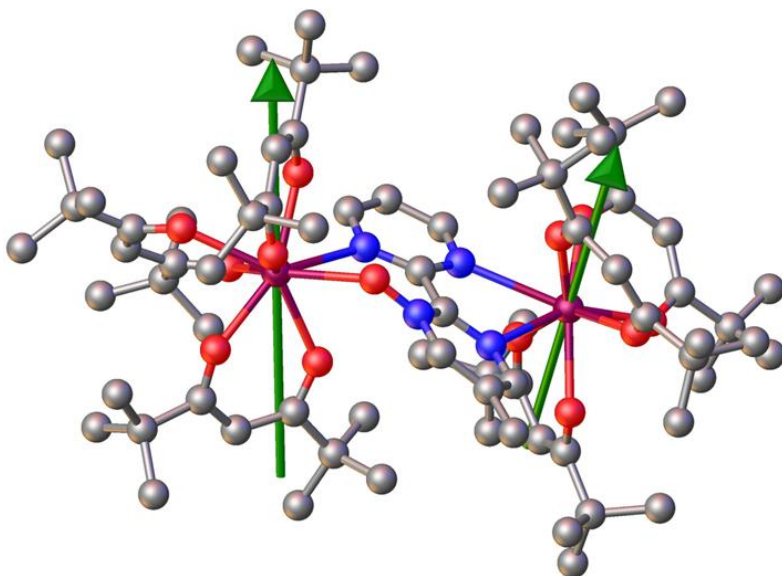


Figura 2.16.- (a) Estructura cristalina del complejo **14** mostrando la dirección principal de anisotropía calculada por métodos *ab initio* (g_{zz}) de ambos Dy en sus KDs del estado fundamental. (b) Ejes de anisotropía magnética (se ha asumido anisotropía axial) para ambos centros metálicos en el complejo de Dy^{III} **14** calculados a partir del programa MAGELLAN, desarrollado por Chilton et al.^[60]

La Figura 2.17 representa de forma esquemática los distintos mecanismos que contribuyen a la relajación de la magnetización de los centros Dy1 y Dy2:

- Relajación mediante un proceso de tipo Orbach: líneas verdes discontinuas.
- Relajación de tipo Raman: líneas azules discontinuas.
- Relajación por efecto túnel (QTM): líneas rojas onduladas.

La mayor o menor contribución a la relajación de cada uno de los mecanismos viene dada por el valor de los elementos matriciales. En general, un valor > 0.1 indica una relajación eficiente. Así, podemos observar que, desde un punto de vista teórico, la relajación QTM a través del doblete de Kramer fundamental (KD1) es prácticamente inexistente (valores de 0.02 para Dy1 y 0.04 para Dy2). Esto se debe a la naturaleza axial prácticamente pura que presenta dicho estado fundamental. La relajación de la magnetización sí que puede tener lugar de forma eficiente a través de los mecanismos de tipo Orbach (valores de elementos matriciales: 0.78 para Dy1 y 1.94 para Dy2), Raman (0.32 para Dy1 y 0.25 para Dy2) y QTM térmicamente asistido a través del primer doblete de Kramer excitado (KD2; 0.19 para Dy1 y 0.70 para Dy2)

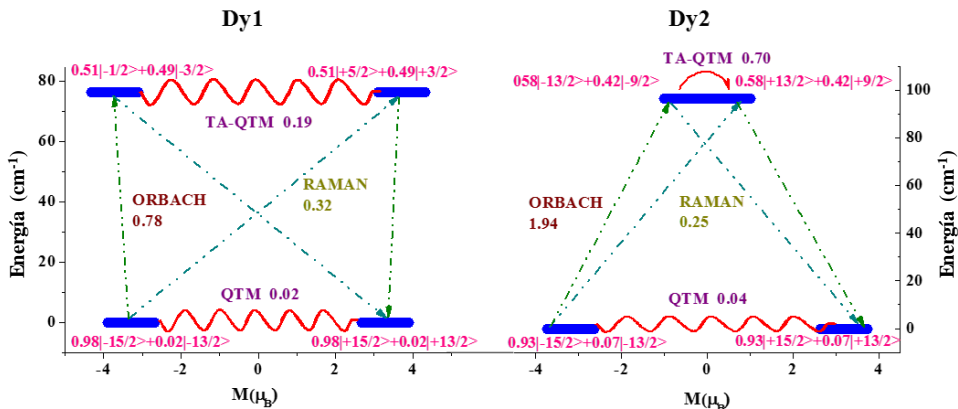


Figura 2.17.-Mecanismos de relajación calculadas ab initio para ambos Dy^{III} en el complejo 14.

Los cálculos teóricos también confirman la existencia de dos procesos de relajación distintos para los centros Dy1 y Dy2. Para el Dy1, la diferencia de energía

entre el estado fundamental (KD1) y el primero excitado (KD2) es de 76 cm^{-1} y significativamente superior, 97 cm^{-1} , para el Dy2. Estas diferencias de energía, que determinan la barrera de activación térmica, son muy superiores a las calculadas experimentalmente (33 cm^{-1} para Dy1 y 38 cm^{-1} para Dy2). Esta desviación de los datos teóricos con respecto a los experimentales puede deberse a varios factores: (i) la existencia de otros tipos de relajación de la magnetización, especialmente QTM, en el estado fundamental propiciados por interacciones hiperfinas y dipolares. Lo cual reduce el valor de la barrera de activación térmica (U_{eff}) esperada de un proceso de tipo Orbach puro a uno menor. (ii) limitaciones intrínsecas a las propias herramientas computacionales y finalmente (iii) posibles modificaciones estructurales que pudieran darse en el complejo a muy bajas temperaturas.

En todo caso, aunque los cálculos realizados soportan la nula existencia de QTM, los resultados experimentales (Figura 2.7.a y 2.7.b), muestran que a campo cero el proceso de relajación dominante a bajas temperaturas es de tipo QTM, lo cual puede ser debido a interacciones intermoleculares e hiperfinas que favorecen dicho proceso. Con objeto de suprimir las interacciones intermoleculares de tipo dipolar, una buena estrategia consiste en preparar un compuesto diluido de **14** con una proporción molar Dy/Y = 1/10 (**14'**). Las medidas *ac* realizadas a campo externo *dc* cero y 1200 Hz muestran que el QTM es suprimido de forma parcial mientras seguimos viendo un máximo claro y un hombro prácticamente a las mismas temperaturas en que los veíamos cuando realizábamos la medida de **14** a campo *dc* 1000 Oe. De todas formas, una cola muy intensa debido al QTM se ve por debajo de 5 K. Sin embargo, cuando realizamos medidas *ac* sobre **14'** en presencia de un campo magnético *dc* de intensidad 1000 Oe, los picos de la señal χ_M'' para los procesos de RL y RR no se desplazan de manera apreciable con respecto a los que se presentaban en el compuesto **14** a 1000 Oe. En cambio, la pequeña cola a muy baja temperatura que aparecía en **14** debido al QTM desaparece por completo debido a la reducción de las interacciones intermoleculares de naturaleza dipolar debido a la dilución magnética realizada (Figura 2.18). Con todos estos datos sobre la mesa podemos

concluir que el campo magnético aplicado es más efectivo que la dilución magnética cuando hablamos de suprimir o disminuir el QTM en el compuesto **14**.

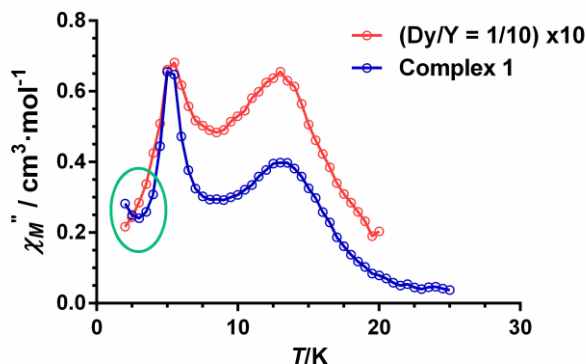


Figura 2.18.- Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad ac fuera de fase, χ_M'' , bajo un campo $H_{dc} = 1000$ Oe para el complejo **14** y el complejo diluido **14'** a 1200 Hz.

También hemos analizado computacionalmente los parámetros de campo cristalino. Los correspondientes Hamiltonianos vienen dados como $H_{CF} = B_k^q O_k^q$, donde B_k^q es el parámetro del campo cristalino mientras que O_k^q es el operador de Steven (Tabla 2.4). El parámetro axial B_k^q (donde $k = 0$, y $q = 2, 4, 6$) es comparativamente mayor para el ion Dy2 (-1.08) que para el ion Dy1 (-0.92). Esto corrobora en gran medida nuestras distintas barreras de activación térmicas calculadas y pone de manifiesto la importancia de la fortaleza del campo de los ligandos en la creación de distintas barreras de activación térmica.

k	q	B_k^q	B_k^q
		Complejo 14 (Dy1)	Complejo 14 (Dy2)
2	-2	0.69	0.62
	-1	3.45	-1.27
	0	-0.92	-1.08
	1	2.29	2.83
	2	0.14	1.91
4	-4	0.81×10^{-2}	0.16×10^{-1}
	-3	-0.42×10^{-1}	0.77×10^{-2}
	-2	-0.60×10^{-2}	0.11×10^{-1}
	-1	-0.15×10^{-1}	0.21×10^{-1}
	0	-0.54×10^{-2}	-0.45×10^{-2}
	1	-0.13×10^{-1}	0.52×10^{-2}
	2	-0.23×10^{-1}	0.23×10^{-1}
	3	-0.41×10^{-1}	0.52×10^{-1}
4	-0.42×10^{-2}	-0.75×10^{-2}	
6	-6	0.13×10^{-3}	0.98×10^{-4}
	-5	0.82×10^{-3}	0.32×10^{-3}
	-4	-0.27×10^{-4}	0.43×10^{-4}
	-3	-0.17×10^{-3}	0.33×10^{-3}
	-2	0.56×10^{-4}	-0.13×10^{-3}
	-1	-0.13×10^{-3}	-0.79×10^{-4}
	0	0.22×10^{-5}	-0.42×10^{-5}
	1	-0.29×10^{-5}	-0.92×10^{-4}
	2	0.15×10^{-3}	0.44×10^{-4}
	3	-0.14×10^{-3}	0.24×10^{-3}
	4	0.78×10^{-4}	0.11×10^{-3}
5	0.14×10^{-3}	-0.60×10^{-4}	

Tabla 2.4.- Parámetros del campo cristalino calculados a través de la aproximación SINGLE_ANISO para los iones Dy en el complejo 22. Los componentes principales están destacados en negrita en la tabla. B_k^q es el parámetro del campo cristalino y O_k^q es el operador de Stevens extendido. El eje de cuantización ha sido elegido de manera que coincida con el eje principal de magnetización asociado al doblete de Kramers del estado fundamental. El hamiltoniano utilizado es el que vemos en Ec. 2.2.

$$\hat{H}_{CF} = \sum_{k=-q}^q B_k^q \tilde{O}_k^q \quad (\text{ec. 2.2})$$

Con respecto a los complejos mononucleares **15** y **16**, los cálculos teóricos indican igualmente que los centros Dy(III) presentan un estado fundamental de tipo Ising con un importante momento magnético y valores del tensor g muy próximos a los esperados para un estado fundamental $M_J = \pm 15/2$ ($g_z = 20$; $g_x = g_y = 0$) (Tablas 2.5 y 2.6). Pese a ser similares, el carácter axial del doblete de Kramer fundamental (KD1) del complejo **16** es mayor que el calculado para el complejo **15**. De la misma forma, la función de onda asociada a KD1 en **16** corresponde en mayor medida a un estado puro $|\pm 15/2\rangle$ que en **15**, cuya contribución de otros estados es ligeramente superior. En ambos complejos, el momento magnético calculado del estado fundamental se orienta de forma casi paralela al eje formado por dos ligandos β -dicetonato coordinados al ión Dy(III) por lados opuestos, y es casi perpendicular al sitio de coordinación N[^]O del ligando n-oxido correspondiente (Figura 2.19.izquierda).

Cuando observamos los distintos mecanismos que participan en la relajación de la magnetización, estos aparecen representados de forma esquemática en la figura Figura 2.19 (derecha). En ambos complejos, los resultados teóricos indican que la relajación por efecto túnel en el estado fundamental KD1 no es operativa, como lo indican unos valores del momento magnético transversal muy bajos (del orden de $10^{-2} \mu_B$). La relajación puede darse, en ambos casos, a través del primer estado excitado (KD2) fundamentalmente mediante un proceso de tipo Orbach [líneas verdes discontinuas. Valores del momento magnético transversal de 2.14 (**15**) y 2.01 (**16**)]. La relajación a través de KD2 mediante procesos de tipo Raman está mucho menos favorecida (líneas azules turquesa. Valores del momento magnético transversal de 0.05 para ambos complejos). El hecho de que la orientación calculada del momento magnético en KD2 sea muy diferente a la de KD1 [$g_{zz}(\text{KD2})$ presenta una desviación con respecto a $g_{zz}(\text{KD1})$ de 11.57° (**15**) y 12.98° (**16**)], corrobora el hecho de que la relajación tenga lugar a través del mecanismo de Orbach comentado. La relajación a través de KD2 también puede tener lugar a través de QTM térmicamente asistido

(valores del momento magnético transversal = 0.42 y 0.34 para **15** y **16** respectivamente).

La diferencia de energía entre KD2 y KD1 (U_{eff} calculada) es 83 cm^{-1} (**15**) y 89.4 cm^{-1} (**16**), valores que, siendo superiores a los calculados experimentalmente mediante ajustes de tipo Arrhenius (49.6 cm^{-1} (**15**) y 83.4 cm^{-1} (**16**)) siguen la misma tendencia. La discrepancia entre los valores de U_{eff} obtenidos a partir de las medidas magnéticas y calculados teóricamente tienen su origen en los mismos factores que comentamos para el compuesto **14** (ver página 138)

KDs	Energía(cm^{-1})	g_x	g_y	g_z	Ángulo($^\circ$)	Función de Onda
1	0.0	0.02	0.03	18.92	-	$0.93 15/2\rangle+0.07 3/2\rangle$
2	82.26	0.97	1.35	14.51	11.57	$0.34 13/2\rangle+0.07 9/2\rangle$
3	130.72	2.02	3.37	11.65	133.05	$0.32 5/2\rangle+0.24 11/2\rangle+0.20 7/2\rangle$
4	153.89	3.21	6.57	10.34	84.73	$0.28 3/2\rangle+0.19 1/2\rangle+0.10 11/2\rangle$
5	188.04	0.47	1.11	14.19	71.63	$0.39 1/2\rangle+0.12 9/2\rangle+0.10 11/2\rangle$
6	260.96	0.25	0.72	17.53	68.46	$0.27 3/2\rangle+0.18 9/2\rangle+0.15 5/2\rangle$
7	291.77	0.23	1.00	18.39	66.79	$0.36 7/2\rangle+0.32 5/2\rangle+0.11 3/2\rangle$
8	423.15	0.00	0.00	19.83	130.85	$0.27 11/2\rangle+0.25 9/2\rangle+0.15 7/2\rangle$

*Tabla 2.5.- Valores calculados del factor g, espectros de energía (cm^{-1}), ángulo de inclinación (θ) del eje de anisotropía del primer estado KD excitado (EE) con respecto al estado KD fundamental (EF), para el Dy del compuesto **15**.*

KDs	Energía(cm^{-1})	g_x	g_y	g_z	Ángulo($^\circ$)	Función de Onda
1	0.0	0.02	0.05	19.22	-	$0.94 15/2\rangle+0.06 7/2\rangle$
2	89.36	0.60	1.13	14.36	12.98	$0.62 13/2\rangle+0.32 9/2\rangle$
3	128.59	2.73	3.71	12.90	48.93	$0.43 7/2\rangle+0.41 11/2\rangle+0.16 13/2\rangle$
4	150.17	10.27	6.06	1.32	37.04	$0.45 3/2\rangle+0.42 1/2\rangle+0.13 15/2\rangle$
5	193.29	0.80	4.29	10.48	103.64	$0.51 1/2\rangle+0.23 11/2\rangle+0.26 11/2\rangle$
6	211.01	1.64	3.98	15.53	76.04	$0.44 3/2\rangle+0.32 1/2\rangle+0.24 5/2\rangle$
7	298.15	0.03	0.07	19.59	114.14	$0.44 7/2\rangle+0.37 9/2\rangle+0.19 3/2\rangle$
8	450.15	0.00	0.00	19.97	49.32	$0.50 11/2\rangle+0.40 13/2\rangle+0.10 9/2\rangle$

*Tabla 2.6.- Valores calculados del factor g, espectros de energía (cm^{-1}), ángulo de inclinación (θ) del eje de anisotropía del primer estado KD excitado (EE) con respecto al estado KD fundamental (EF), para el Dy del compuesto **16**.*

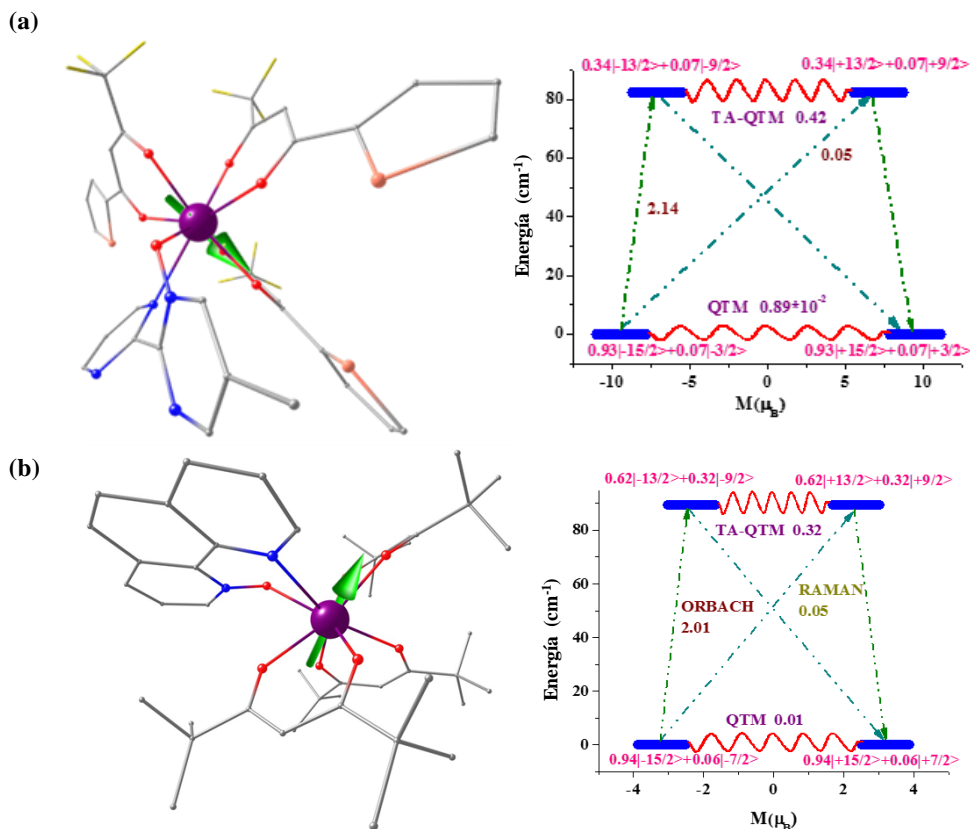


Figura 2.19.- (Izquierda) Estructura cristalina de los complejos **15** (a) y **16** (b) mostrando la dirección principal de anisotropía (g_{zz}) de todos los dobletes de Kramer del estado fundamental. (Derecha) Mecanismos de relajación calculados ab initio para los complejos **15** (a) y **16** (b).

A pesar de esto, los resultados experimentales, (Figuras 2.11 y 2.12), muestran que, al igual que ocurría con el compuesto **14**, la relajación que prevalece a baja temperatura cuando no aplicamos campo externo es el QTM. Incluso cuando estamos en presencia de un campo externo dc de 1000 Oe, una pequeña cola es observada para el compuesto **15** por debajo de 3 K. De nuevo, tal como hicimos para el compuesto **14**, hemos suprimido las interacciones intermoleculares de tipo dipolar que favorecen el QTM a través de una dilución Dy/Y = 1/20, obteniéndose unas versiones diluidas de los compuestos **15** y **16** que denominaremos **15'** y **16'**. Las medidas ac sobre **15'** y **16'** a campo cero y 1200 Hz nos muestran claramente como la pequeña cola debida a QTM que observábamos a baja temperatura en el compuesto **15** al aplicar un campo

de 1000 Oe desaparece como resultado de la caída de las interacciones intermoleculares de tipo dipolar que hubiera en el compuesto. Además, los picos observados en la dependencia de la señal χ_M'' con la temperatura para los compuestos diluidos no se desplazan de manera apreciable respecto a los equivalentes obtenidos para los compuestos sin diluir en las mismas condiciones. (Figura 2.20) En este caso como vemos, el efecto de la dilución sobre la relajación de la magnetización por efecto QTM es similar al inducido por el campo magnético.

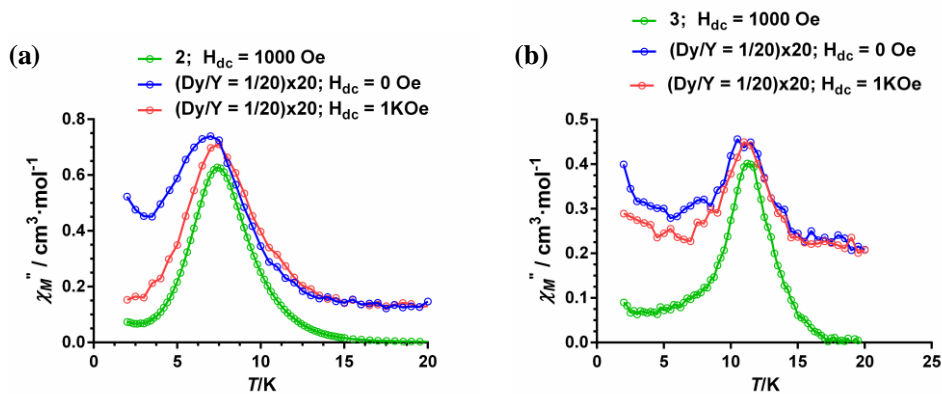


Figura 2.20.- (a) Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad ac fuera de fase, χ_M'' , bajo un campo $H_{dc} = 1000$ Oe para el complejo **15** y el complejo diluido **15'** a 1200 Hz. (b) Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad ac fuera de fase, χ_M'' , bajo un campo $H_{dc} = 1000$ Oe para el complejo **16** y el complejo diluido **16'** a 1200 Hz.

Finalmente hemos analizado computacionalmente los parámetros de campo cristalino para los compuestos **15** y **16**. (Tabla 2.7) Valores negativos del parámetro axial del campo cristalino B_2^0 corresponden a entornos de coordinación favorables que inducen el comportamiento de MI. De esta forma, el parámetro B_2^0 para el Dy en el compuesto **15** (-0.83) es ligeramente mayor que el del Dy en el compuesto **16** (-0.77). Este hecho por tanto está en concordancia con los valores que hemos calculado para las barreras de activación térmica, muy similares entre sí.

k	q	B_k^q	B_k^q
		Complejo 15	Complejo 16
2	-2	1.27	1.21
	-1	1.56	-0.26
	0	-0.83	-0.77
	1	0.54	-2.28
	2	-0.45	1.36
4	-4	-0.15 x 10 ⁻¹	0.15 x 10 ⁻¹
	-3	0.26 x 10 ⁻¹	-0.37 x 10⁻¹
	-2	0.22 x 10 ⁻¹	0.14 x 10⁻¹
	-1	0.17 x 10 ⁻¹	-0.13 x 10 ⁻¹
	0	-0.42 x 10 ⁻²	-0.46 x 10 ⁻²
	1	0.12 x 10 ⁻¹	-0.11 x 10 ⁻¹
	2	-0.40 x 10 ⁻²	0.20 x 10⁻¹
	3	-0.75 x 10 ⁻¹	-0.27 x 10 ⁻¹
	4	0.48 x 10 ⁻²	-0.32 x 10 ⁻²
6	-6	-0.14 x 10 ⁻³	-0.52 x 10 ⁻⁴
	-5	-0.11 x 10 ⁻³	-0.27 x 10 ⁻³
	-4	-0.10 x 10 ⁻³	0.11 x 10 ⁻³
	-3	-0.48 x 10 ⁻⁴	-0.39 x 10 ⁻³
	-2	0.37 x 10 ⁻⁴	-0.47 x 10 ⁻⁴
	-1	-0.14 x 10 ⁻³	0.14 x 10 ⁻³
	0	0.28 x 10 ⁻⁵	-0.21 x 10 ⁻⁵
	1	-0.13 x 10 ⁻³	0.90 x 10 ⁻⁴
	2	0.60 x 10 ⁻⁴	-0.20 x 10 ⁻⁴
	3	-0.37 x 10 ⁻³	-0.26 x 10 ⁻³
	4	-0.87 x 10 ⁻⁴	0.32 x 10 ⁻⁴
5	-0.14 x 10 ⁻³	0.21 x 10⁻³	

Tabla 2.7.- Parámetros del campo cristalino calculados a través de la aproximación SINGLE_ANISO para los iones Dy en el complejo 15 y 16. Los componentes principales están destacados en negrita en la tabla. B_k^q es el parámetro del campo cristalino y O_k^q es el operador de Stevens extendido. El eje de cuantización ha sido elegido de manera que coincida con el eje principal de magnetización asociado al doblete de Kramers del estado fundamental. El hamiltoniano utilizado es el que vemos en Ec. 2.2.

Como conclusión final podemos aseverar que los cálculos *ab initio* realizados confirman la presencia de procesos de relajación lenta de la magnetización de tipo Orbach y TA-QTM a través del primer estado excitado KD2 para todos los iones Dy^{III} presentes en los compuestos **14-16**.

En general, sabemos que para lograr una barrera de activación energética suficientemente alta que conduzca a una relajación lenta de la magnetización y un comportamiento de imán monomolecular, un estado fundamental con un alto valor de M_J es esencial. En el caso de los iones Dy^{III} , esta condición puede lograrse con un entorno de coordinación axial que favorezca el posicionamiento de la densidad electrónica cerca del eje de anisotropía. Para complejos octacoordinados con átomos donores prácticamente equivalentes entre sí, y con distancias Dy-donor semejantes, una esfera de coordinación de tipo antiprisma cuadrado axialmente elongado (D_{4d}) favorece la existencia de una alta barrera de activación para la inversión de la magnetización con una función de onda en el estado fundamental M_J casi pura.

Cuando nos desviamos de esta geometría ideal se produce la mezcla de funciones de onda de los distintos valores de M_J en el estado fundamental, esta mezcla favorece la relajación rápida de la magnetización por tuneo cuántico disminuyendo de esta manera la barrera de activación para la inversión de la magnetización. Cuando nos encontramos con complejos de Dy^{III} de baja simetría con diferentes ligandos y distancias Dy-O, generalmente presentan un eje fácil de anisotropía en el KD del estado fundamental que conduce a una barrera de activación para la inversión de la magnetización adecuada y por tanto relajación lenta de la magnetización. En estos casos, y con objeto de reducir la repulsión entre la densidad electrónica del KD del estado fundamental del Dy^{III} ($M_J = 15/2$ y que presenta una forma oblato) con los átomos coordinados más cercanos, la densidad electrónica oblato es acomodada prácticamente perpendicular a las distancias de enlace Dy-O más cortas,^[9] para que, de esta manera, el momento magnético (que se encuentra perpendicular a la densidad electrónica en forma de disco oblato) descanse en la dirección en la que se encuentran los enlaces Dy-O más cortos. Sin embargo, en la mayoría de los casos, las funciones de onda del estado fundamental no tienen una naturaleza estrictamente pura $|\pm 15/2\rangle$, encontrándose mezclados con otras funciones de onda de valores M_J menores. Esto conduce a la existencia de QTM a campo cero que hace decrecer la temperatura a la que podemos observar una histéresis magnética. En vista de estas consideraciones,

una buena estrategia para acceder a complejos octacoordinados de Dy^{III} que se comporten como imanes monomoleculares sería crear un campo cristalino elongado de manera axial alrededor del centro Dy^{III} (y preferiblemente de geometría de prisma cuadrado) mediante la colocación de los ligandos que tengan las distancias Dy-O más cortas en caras opuestas a cada ión Dy y los demás ligandos a lo largo del plano ecuatorial.

Los complejos **14-16** cumplen este criterio de manera adecuada ya que tienen dos ligandos de tipo β -dicetona en lados contrarios con respecto a un átomo de Dy, mientras que las restantes posiciones en el plano ecuatorial están ocupadas por átomos de oxígeno pertenecientes a los otros ligandos β -dicetona bidentados y, además, los átomos N, N o N, O pertenecientes a los ligandos N-óxido L_2 y L_3 . Esta configuración geométrica genera, tal como hemos descrito, un campo cristalino axial apropiado debido a que las distancias de enlace Dy-O pertenecientes a los ligandos β -dicetona son las más cortas, y similares a las distancias Dy-O del grupo N-óxido. Los otros dos ligandos β -dicetona que se encuentran en lados opuestos de cada átomo de Dy^{III} crean un “pseudo eje” con el momento magnético descansando muy cerca de él. Estudios experimentales y teóricos han concluido que la distorsión de la geometría del entorno de coordinación de un ion Dy^{III} puede afectar significativamente a las dinámicas posibles de relajación de la magnetización.^[61-63] De hecho, para un imán monomolecular de Dy^{III} octacoordinado, la distorsión de la geometría desde un antiprisma cuadrado a un dodecaedro triangular favorece la disminución de la barrera de energía asociada.^[64] La barrera de energía (calculada como diferencia de energía entre KD1 y KD2) para los iones Dy^{III} unidos a la parte bidentada N, O del ligando en los complejos **14-16** siguen esta tendencia y vemos como los valores de U disminuyen conforme aumenta la distorsión de la geometría de antiprisma de base cuadrada (cuantificada a través del parámetro SHAPE): 0.55 (89.4 cm^{-1}) para **16**, 0.781 (82.3 cm^{-1}) para **15** y 1.70 (76 cm^{-1}) para **14**. A pesar de que los valores experimentales son menores a los valores calculados, vemos que siguen la misma tendencia: 83.8 cm^{-1} para **16**, 49.6 cm^{-1} para **15** y 38 cm^{-1} para **14**.

2.4.5.- Medidas de magnetización en pulso a baja T^a y alto campo.

Finalmente, debido al acceso limitado que hemos tenido a medidas de magnetización en pulso, sólo hemos medido las curva de magnetización para un ciclo completo de campo magnético pulsado para el compuesto **14** (Figura 2.21) a 0.4 K,^[65] con unos campos máximos aplicados 0.85, 2.6, 5.2 y 10.4 T. La intensidad del campo magnético no es simétrica entre las direcciones positiva y negativa del pulso magnético aplicado. Además, la velocidad de barrido del campo magnético depende del campo máximo aplicado siendo de esta forma mayor para 10.4 T (4.2 T/ms).

Las cuatro curvas de magnetización mostradas en la Figura 2.21.b muestran histéresis magnética a campos bajos y saturación de la magnetización a alto campo aplicado. Dichas curvas de histéresis aumentan conforme aumenta la velocidad de barrido del campo magnético, lo cual es típico de imanes monomoleculares (Figura 2.21.d). Por otro lado, podemos ver como al aplicar un campo máximo de 0.85 y 2.6 T no llegamos a alcanzar la saturación de la señal magnética. Esta saturación de la magnetización se da en los otros casos sobre $20 \mu_B/f.u.$, aunque nosotros observamos un valor de $15 \mu_B/f.u.$ habiéndose producido esta reducción en su valor debido a que se ha promediado sobre una muestra en polvo. También podemos ver cuando observamos las representaciones dM/dB (Figura 2.21.c) que las curvas de histéresis presentaban dos pasos que quedan claramente diferenciados en esta gráfica como dos picos independientes.

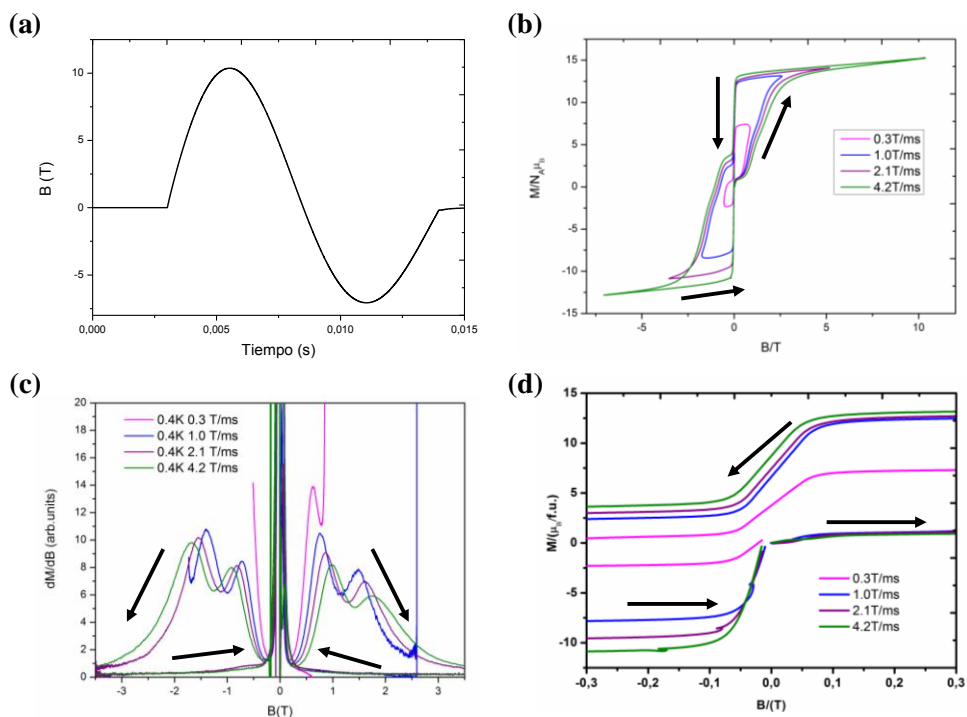


Figura 2.21.- (a) Secuencia de exploración de campo en función del tiempo para un campo máximo aplicado de 10.4 T. (b) Curvas de magnetización bajo un campo magnético pulsado a valores máximos de campo 0.85 T, 2.6 T, 5.2 T y 10.4 T para el complejo **14**. (c) Derivadas de la magnetización para el compuesto **14** medidas a 0.4 K. (d) Inversión brusca de la magnetización para el complejo **14** a distintas velocidades de barrido.

2.5.- CONCLUSIONES

En conclusión, se han preparado tres nuevos complejos derivados de dos ligandos de tipo N-óxido, L_2 (4-metil-2.2'-bipirimidina-2-N-óxido) y L_3 (1,10-fenantrolina 1-óxido). En concreto, el ligando L_2 nos ha permitido la síntesis de un complejo dinuclear de Dy(III) no simétrico, **14**, que presenta dos centros metálicos diferentes Dy1 y Dy2, conectados a las posiciones quelato N[^]O y N[^]N del ligando respectivamente. El estudio del comportamiento magnético de **14** bajo el efecto de un campo dinámico *ac* nos ha permitido detectar dos procesos de la relajación de la magnetización con $U_{\text{eff}} = 47.8$ K (RR) y 54.7 K (RL) que están asociados a los dos centros Dy(III) magnéticamente diferentes que se encuentran en la molécula, Dy1 y Dy2 respectivamente. Además, el hecho de que $U_{\text{eff}}(\text{Dy1}) < U_{\text{eff}}(\text{Dy2})$ puede también justificarse a partir del hecho de que el centro Dy1 sufre una mayor distorsión de una geometría ideal D_{4d} que el centro Dy2. Cálculos *ab initio* realizados sobre el compuesto **22** indican que el estado fundamental de ambos Dy(III) es de tipo Ising y además corrobora la existencia de dos procesos de relajación de la magnetización a través del primer doblete de Kramers excitado con unos valores calculados de 76 cm^{-1} (Dy1) y 97 cm^{-1} (Dy2).

Por otro lado, se ha logrado sintetizar dos complejos mononucleares con propiedades de molécula imán a partir del ligando L_2 , **15**, y L_3 , **16**. En ambos casos, unidades mononucleares de Dy(β -dicetonato)₃ están unidas a las posiciones quelato N[^]O de los ligandos, observándose un comportamiento de MI con valores de $U_{\text{eff}} = 49.6 \text{ cm}^{-1}$ para **15** y 83.4 cm^{-1} para **16**.

Por todo ello, análisis de la estructura y las propiedades imán de las unidades de Dy(III) unidas a la posición N[^]O de los ligandos **14-16** demuestran que el valor de U_{eff} se incrementa conforme la simetría de la esfera de coordinación Dy(NO7) va aproximándose a una geometría ideal de tipo D_{4d} .

2.6.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y.-C. Chen, J.-L. Liu, L. Ungur, J. Liu, Q.-W. Li, L.-F. Wang, Z.-P. Ni, L. F. Chibotaru, X.-M. Chen, M.-L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2829.
- [2] S. K. Gupta, T. Rajeshkumar, G. Rajaraman, R. Murugavel, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5181.
- [3] J. Liu, Y.-C. Chen, J.-L. Liu, V. Vieru, L. Ungur, J.-H. Jia, L. F. Chibotaru, Y. Lan, W. Wernsdorfer, S. Gao, X.-M. Chen, M.-L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5441.
- [4] M. Gregson, N. F. Chilton, A.-M. Ariciu, F. Tuna, I. F. Crowe, W. Lewis, A. J. Blake, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, S. T. Liddle, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 155.
- [5] Y.-S. Ding, N. F. Chilton, R. E. P. Winpenny, Y.-Z. Zheng, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 16071.
- [6] Y.-C. Chen, J.-L. Liu, Y. Lan, Z.-Q. Zhong, A. Mansikkamäki, L. Ungur, Q.-W. Li, J.-H. Jia, L. F. Chibotaru, J.-B. Han, W. Wernsdorfer, X.-M. Chen, M.-L. Tong, *Chem. – A Eur. J.* **2017**, *23*, 5708.
- [7] F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56*, 11445.
- [8] C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton, D. P. Mills, *Nature* **2017**, *548*, 439.
- [9] J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078.
- [10] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*; Oxford University Press: Oxford, U.K., 2006.
- [11] Y.-N. Guo, G.-F. Xu, Y. Guo, J. Tang, *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 9953.
- [12] L. Sorace, C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3092.
- [13] J. Luzon, R. Sessoli, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 13556.
- [14] J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Arino, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7464.
- [15] D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110.
- [16] P. Zhang, Y.-N. Guo, J. Tang, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1728.
- [17] R. A. Layfield, M. Murugesu, *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*; WILEY-VCH: Weinheim, 2015.

- [18] J. Tang, P. Zhang, *Lanthanide Single Molecule Magnets*; Springer, Berlín, 2015.
- [19] F. Habib, M. Murugesu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3278.
- [20] R. A. Layfield, *Organometallics* **2014**, *33*, 1084.
- [21] B.-W. Wang, S. Gao, *The Rare Earth Elements, Fundamentals and Applications*; Atwood, D., Ed.; Wiley, Hoboken, 2012.
- [22] R. Sessoli, A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2328.
- [23] M. Andruh, J.-P. Costes, C. Diaz, S. Gao, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3342.
- [24] E. K. Brechin, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 4671.
- [25] J. W. Sharples, D. Collison, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *260*, 1.
- [26] L. Rosado Piquer, E. C. Sanudo, *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 8771.
- [27] G. A. Craig, M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2135.
- [28] F. Luis, J. F. Fernández, J. Bartolomé, *Molecular Magnets: Physics and Applications*; Bartolomé, J., Ed.; Springer-Verlag: Berlín: Berlin, Heidelberg, 2014.
- [29] G. Aromí, E. K. Brechin, *Struct. Bond.* **2006**, *122*, 1.
- [30] R. Bagai, G. Christou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1011.
- [31] S. T. Liddle, J. van Slageren, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6655.
- [32] J. M. Frost, K. L. M. Harriman, M. Murugesu, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2470.
- [33] K. L. M. Harriman, M. Murugesu, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1158.
- [34] J. Ruiz, A. J. Mota, A. Rodriguez-Dieguez, S. Titos, J. M. Herrera, E. Ruiz, E. Cremades, J. P. Costes, E. Colacio, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7916.
- [35] S. Das, A. Dey, S. Biswas, E. Colacio, V. Chandrasekhar, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3417.
- [36] S. Xue, L. Ungur, Y.-N. Guo, J. Tang, L. F. Chibotaru, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12658.
- [37] F. Habib, I. Korobkov, M. Murugesu, *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 6368.
- [38] X. Yi, G. Calvez, C. Daignebonne, O. Guillou, K. Bernot, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5213.
- [39] F. Pointillart, B. Le Guennic, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11632.

- [40] F. Pointillart, B. Le Guennic, T. Cauchy, S. Golhen, O. Cador, O. Maury, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5978.
- [41] T. Han, W. Shi, X.-P. Zhang, L.-L. Li, P. Cheng, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13009.
- [42] S. V. Eliseeva, M. Ryazanov, F. Gumy, S. I. Troyanov, L. S. Lepnev, J.-C. G. Bünzli, N. P. Kuzmina, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 4809.
- [43] K. Murashima, S. Karasawa, K. Yoza, Y. Inagaki, N. Koga, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 7067.
- [44] F. Pointillart, B. Le Guennic, O. Maury, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1398.
- [45] F. Pointillart, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Chem. – A Eur. J.* **2011**, *17*, 10397.
- [46] E. Kiefl, M. Mannini, K. Bernot, X. Yi, A. Amato, T. Leviant, A. Magnani, T. Prokscha, A. Suter, R. Sessoli, Z. Salman, *ACS Nano* **2016**, *10*, 5663.
- [47] A. Rodriguez-Dieguez, R. Kivekas, H. Sakiyama, A. Debdoubi, E. Colacio, *Dalt. Trans.* **2007**, 2145.
- [48] E. J. Corey, A. L. Borror, T. Foglia, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 288.
- [49] M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky, D. Avnir, SHAPE v1.1b **2005**.
- [50] Y. Bi, Y.-N. Guo, L. Zhao, Y. Guo, S.-Y. Lin, S.-D. Jiang, J. Tang, B.-W. Wang, S. Gao, *Chem. – A Eur. J.* **2011**, *17*, 12476.
- [51] N. F. Chilton, CCFIT **2014**.
- [52] B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov, P.-O. Widmark, A. C. Borin, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 11431.
- [53] F. Aquilante, J. Autschbach, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, M. G. Delcey, L. De Vico, I. Fdez. Galván, N. Ferré, L. M. Frutos, L. Gagliardi, M. Garavelli, A. Giussani, C. E. Hoyer, G. Li Manni, H. Lischka, D. Ma, P. Å. Malmqvist, T. Müller, A. Nenov, M. Olivucci, T. B. Pedersen, D. Peng, F. Plasser, B. Pritchard, M. Reiher, I. Rivalta, I. Schapiro, J. Segarra-Martí, M. Stenrup, D. G. Truhlar, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancoillie, V. Veryazov, V. P. Vysotskiy, O. Weingart, F. Zapata, R. Lindh, *J. Comput. Chem.* **2016**, *37*, 506.
- [54] F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, G. Ghigo, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrády, T. B. Pedersen, M. Pitoňák, M. Reiher, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, M. Urban, V. Veryazov, R. Lindh, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 224.
- [55] J. A. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2416.

- [56] V. Veryazov, P.-O. Widmark, L. Serrano-Andrés, R. Lindh, B. O. Roos, *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, *100*, 626.
- [57] G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. 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.
- [58] T. Kajiwara, M. Nakano, K. Takahashi, S. Takaiishi, M. Yamashita, *Chem. – A Eur. J.* **2011**, *17*, 196.
- [59] A. Watanabe, A. Yamashita, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara, *Chem. – A Eur. J.* **2011**, *17*, 7428.
- [60] N. F. Chilton, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, A. Soncini, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2551.
- [61] J. P. Costes, S. Titos-Padilla, I. Oyarzabal, T. Gupta, C. Duhayon, G. Rajaraman, E. Colacio, *Chem. – A Eur. J.* **2015**, *21*, 15785.
- [62] A. Upadhyay, S. K. Singh, C. Das, R. Mondol, S. K. Langley, K. S. Murray, G. Rajaraman, M. Shanmugam, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8838.
- [63] J.-L. Liu, Y.-C. Chen, Y.-Z. Zheng, W.-Q. Lin, L. Ungur, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, M.-L. Tong, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3310.
- [64] I. Oyarzabal, A. Rodriguez-Dieguez, M. Barquin, J. M. Seco, E. Colacio, *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 4278.
- [65] K. Saito, S. Miyashita, *J. Phys. Soc. Japan* **2001**, *70*, 3385.

CAPÍTULO 3

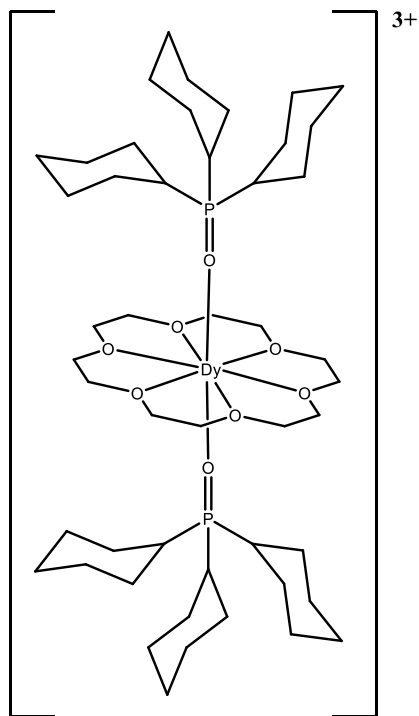
3.1.- INTRODUCTION

Lanthanide ions have a large inherent angular momentum in the ground multiplet state and large magnetic anisotropy^[1] On particular interest are the Dy(III) containing coordination compounds as the ligand field splits the ground ${}^6\text{H}_{15/2}$ multiplet in such a way that usually the $M_J = -15/2$ is the ground Kramer's doublet, which ensures large magnetic moment, bistability (parallel/antiparallel orientation along the polarizing magnetic field) and easy-axis anisotropy when only the ground state is significantly populated.^[2]

A series of SMMs with high energy barriers, U_{eff} , and blocking temperatures (shown in Table I.1) have been recently published,^[3-7] focusing on mononuclear complexes derived from the Dy^{3+} metal ion. All this new complexes have in common a $[\text{DyX}_2\text{L}_5]^+$ formula with X being a strong coordinating anion (strong metal-ligand interactions) and L a weakly coordinating neutral ligand (very weak metal-ligand interactions). We have seen that this new compound has very remarkable magnetic properties and therefore we can assert that we are currently pursuing the obtaining of monomolecular complexes with a D_{5h} geometry where the anionic and neutral ligands occupy the axial and equatorial coordination positions respectively.

One of the most interesting compounds following this novel tendency is $[\text{Dy}(\text{Cy}_3\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$,^[3] in which two coordinated Cy_3PO ligands occupies two axial position, and five coordinated neutral water ligands are in the equatorial plane.

Based in this last complex, our objective in the following chapter has been the synthesis of a Dy^{III} single monomolecular magnet with the formula: $[\text{Dy}(\text{18-crown-6})(\text{Cy}_3\text{PO})_2]^{3+}$ in which the equatorial coordination positions were occupied by the oxygen atoms of 18-crown-6 ligand. Scheme 3.1.



Scheme 3.1.- Complex $[Dy(18\text{-crown-}6)(Cy_3PO)_2]^{3+}$

Unfortunately, all the efforts to synthesize this complex failed, obtaining in all cases a mononuclear complex which crystalline structure contains two structural units of formula $[Dy(Cy_3PO)_3(NO_3)_3]$.

This chapter focus in the synthesis, X-ray structure, magnetic properties and theoretical calculations of two new mononuclear complexes $[Ln(Cy_3PO)_3(NO_3)_3]_2 \cdot CH_3OH$ where Ln = Dy(**17**) y Nd(**18**).

3.2.- PREPARATION OF PRECURSORS.

All the reagents and solvents were purchased from comercial sources and used as received.

3.3.- PREPARATION OF COMPLEXES (17-18)

1.3.1.- Synthesis of $[\text{Ln}(\text{Cy}_3\text{PO})_3(\text{NO}_3)_3]_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}(17)$, $\text{Nd}(18)$)

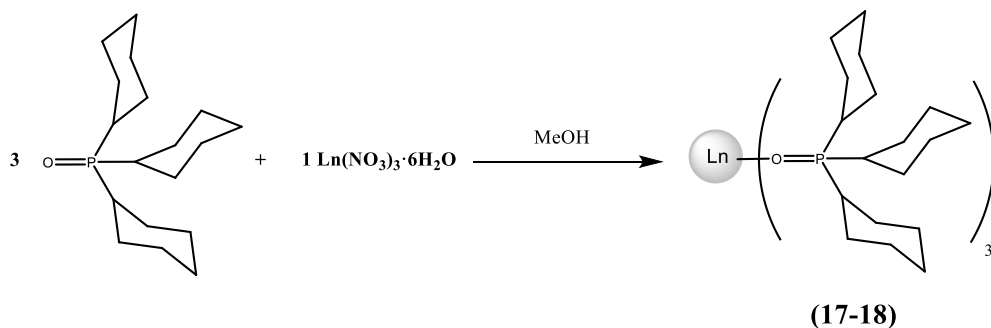
A solution of $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in methanol (0.05 mmol, 5 mL) was added dropwise to a methanolic solution containing 18-crown-6 ether (0.05 mol) and L_4 (0.1 mmol). The resulting solution was stirred for 10 min. and then allowed to stand at room temperature until the complete evaporation of the solvent. The resulting precipitate was suspended in ethanol, filtered and air dried. Single crystals were obtained by slow diffusion of ether in a concentrated solution of the white powder obtained in methanol. Yield: 62-65 %. Elemental analysis for this two compounds are gathered in Table 3.1.

Complejo	Fórmula	Análisis Experimental (Análisis teórico)		
		(%C)	(%H)	(%N)
17	$\text{C}_{54.5}\text{H}_{101}\text{N}_3\text{DyP}_3\text{O}_{12.5}$	52.37 (52.21)	7.76 (8.12)	3.52 (3.35)
18	$\text{C}_{54.5}\text{H}_{101}\text{N}_3\text{NdP}_3\text{O}_{12.5}$	52.42 (52.98)	8.07 (8.24)	3.47 (3.40)

Table 3.1.- Elemental analysis for complexes 17-18.

3.4.- EXPERIMENTAL RESULTS.

Complexes **17** and **18** were obtained as a white powder by reaction of the corresponding lanthanide nitrate salt with 18-crown-6-ether and triphenylphosphine n-oxide (Cy₃PO) in a molar ratio 1:1:2. Single crystals were obtained by slow diffusion of diethyl ether into a methanolic solution of the white powder previously isolated. (Scheme 3.2)



Scheme 3.2.- Synthesis of complexes 17-18.

3.4.1.- Cristal structure of complexes (17-18).

For both complexes, **17** and **18**, single crystal X-ray diffraction studies reveal that compounds **17** and **18** crystallize in the monoclinic space group P2₁. Both asymmetric units contain two mononuclear entities (Ln1 and Ln2 in Figure 3.1) in which, unfortunately, the Ln(III) centres are not coordinated to two axial OPCy₃ and one equatorial 18-crown-6 ligands as we expected. Instead, the Ln(III) centres are coordinated to three Cy₃PO ligands and three nitrate ions. In **17**, the Dy1 and Dy2 entities are significantly different due to the fact that in Dy(1) all the three nitrate anions act as bidentate ligands whereas for Dy(2), one of the nitrate is monodentate. Thus, in Dy1 the metallic centre exhibits a DyO₉ coordination sphere with Dy-O_{phosphine} bond distances falling in the range between 2.266 Å (Dy1-O11) and 2.298 Å (Dy1-O31) and longer Dy-O_{nitrate} bond distances (between 2.437 Å for Dy1-O41 and 2.566 Å for Dy1-O71). Analysis of the coordination environment around the

Dy(III) ion by the continuous shape-measures method (CShMs)^[8] reveals a geometry of the {DyO₉} core that does not fit clearly to one of the ideal nine-coordinate geometries. The smaller CShMs deviations parameters are 2.500, 2.630 and 2.925 from ideal C_s (Muffin), C_{4v} (spherical capped square antiprism) and D_{3h} (spherical tricapped trigonal prism) geometries respectively. For the Dy₂ moiety, the DyO₈ coordination sphere exhibits a geometry close to a snub diphenoid (D_{2d}) with a CShMs deviation parameter of 2.794 (Tabla A.21). The Dy-O_{phosphine} bond distances are again shorter (in the range 2.254 Å – 2.264 Å) than the Dy-O_{nitrate} distances although in this case, the Dy-O101 distance (2.300 Å) involving the monodentate nitrate anion is significantly shorter than the others Dy-O_{nitrate} distances (2.455 Å – 2.475 Å) (Tabla 3.2). Within the unit cell, the Dy(1)···Dy(2) distance is 11.928 Å. Both Dy fragments show two Cy₃PO ligands coordinated to the metal centre through the oxygen atoms (O11 and O31 for Dy1 and O12 and O32 for Dy2) describing a pseudo-axial axis with bond angles relatively close to linearity [155.78(9)° and 157.58(12)° for O11-Dy1-O31 and O12-Dy2-O32 respectively]. The third Cy₃PO unit is in both cases, almost perpendicular to the other two (89.02(9)°, 87.63(7)°, 89.64(9)° and 95.77(9)° for O11-Dy1-O21 and O21-Dy1-O31, O21-Dy2-O22 and O22-Dy2-O23 respectively), describing a pseudo-equatorial coordination plane together with the nitrate anions. (Tabla A.10) Finally, one crystallization molecule of methanol interacts with one of the nitrate coordinated to the Dy1 entity through an hydrogen bond.

For complex **18**, the Nd(III) centres are also coordinated to three Cy₃PO and three nitrate ligands, although in this case, both metal centres show a LnO₉ coordination sphere. All the nitrate counterions act as bidentate ligands. A precise description of the structural parameters of the fragments Nd1 and Nd2 does not seem necessary as these parameters are very similar to those shown by Dy1 in **1**. Only small differences in bond distances and angles are appreciated due to the larger ionic radii shown by the Nd(III) ion (Tabla 3.2 y Tabla A.10). The CShMs deviation parameters from ideal C_s, C_{4v} and D_{3h} geometries are 2.828, 3.054 and 3.363 for Nd1 and 2.443,

2.389 and 3.243 for Nd2 respectively; quite similar to those calculated for Dy1.(Tabla A.21)

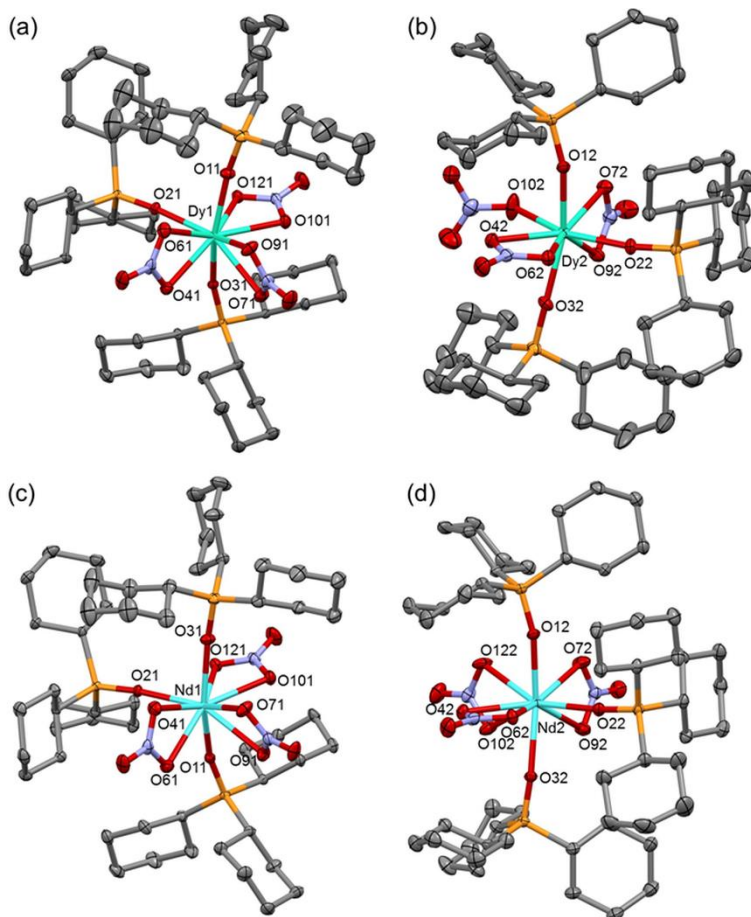


Figure 3.1.- Crystal structures of the mononuclear entities Dy1 (a) and Dy2 (b) (for **17**) and Nd1 (c) and Nd2 (d) (for **18**). For the sake of clarity, hydrogen atoms and solvent crystallization molecules have been omitted. Ellipsoids are drawn at 50 % probability.

	17	18
Ln1-O11	2.266(2)	2.362(2)
Ln1-O21	2.298(2)	2.370(2)
Ln1-O31	2.281(2)	2.337(2)
Ln1-O41	2.437(2)	2.578(2)
Ln1-O61	2.506(3)	2.521(2)
Ln1-O71	2.566(2)	2.594(3)
Ln1-O91	2.513(3)	2.614(2)
Ln1-O101	2.463(2)	2.552(2)
Ln1-O121	2.493(2)	2.568(2)
Ln2-O12	2.264(2)	2.378(2)
Ln2-O22	2.256(2)	2.367(2)
Ln2-O32	2.256(3)	2.367(2)
Ln2-O42	2.455(2)	2.542(2)
Ln2-O62	2.459(3)	2.550(3)
Ln2-O72	2.473(2)	2.557(3)
Ln2-O92	2.475(3)	2.566(3)
Ln2-O102	2.300(3)	2.565(2)
Ln2-O122	-----	2.585(3)

Table 3.2.- Selected bond distances (Å) for complexes 17-18.

3.4.2.- Magnetic properties.

The static magnetic susceptibility of complexes **17** and **18** were measured between 2 – 300 K, under an applied magnetic field of 0.1 T (Figure 3.2.a). At 300 K, the $\chi_{\text{M}}T$ values are $30.24 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $3.74 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ for **17** and **18**, exceeding slightly the expected values of $28.34 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $3.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ for two isolated Dy^{III} ($4f^9$, $J = 15/2$, $S = 5/2$, $L = 5$, $g = 4/3$, ${}^6\text{H}_{15/2}$) and Nd^{III} ($4f^3$, $J = 9/2$, $S = 3/2$, $L = 6$, $g = 8/11$, ${}^4\text{I}_{9/2}$) ions in the free ion approximation. On cooling, the $\chi_{\text{M}}T$ values decrease gradually to reach values of $26.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**17**) and 1.57

$\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**18**) at 2.0 K. This behavior is due to the thermal depopulation of excited m_j sublevels which arise from the splitting of the spin orbit ground terms ${}^6\text{H}_{15/2}$ (**17**) and ${}^4\text{I}_{9/2}$ (**18**) by the crystal field effect, as well as the possible existence of weak intermolecular interactions between the Ln(III) moieties. The field dependence of the magnetization (Figure 3.2.b) at 2 K for **17** shows a rapid increase in the magnetization at low fields and then a linear increase reaching a value of $11.71 N\mu_B$ at 5 T. This value, far from the saturation value presumed for two Dy(III) centres ($20 N\mu_B$) with a well isolated $\pm 15/2$ ground state,^[5] allows to foresee the existence of significant magnetic anisotropy due to crystal-field effects. For complex **18**, the increase of the magnetization with the field is much smoother, achieving a value of $2.78 N\mu_B$ at 5 T. Here again, this value is lower than that expected for two Nd(III) centres.

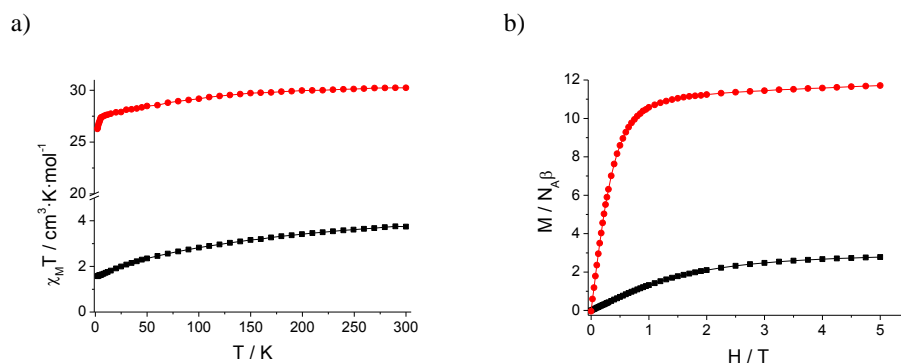


Figure 3.2.- Thermal dependence of the $\chi_M T$ product between 2 K – 300 K (a) and field dependence of the magnetization at $T = 2$ K (b) for complexes **17** (black squares) and **18** (red circles).

3.4.3.- Single molecule magnet behaviour.

To determine if these complexes behaved as SMMs, dynamic *ac* magnetic susceptibility measurements as a function of temperature and frequency were performed. At zero dc field, none of the complexes exhibited out-of-phase susceptibility signals (χ''_M), revealing that either the energy barrier for reversal of the magnetization is too small to confine the magnetization in one of the two equivalents configurations at temperatures above 2 K or the existence of fast relaxation of the

magnetization through quantum tunnelling (QTM). Under an external field of 0.1 T complex **18** neither showed slow magnetic relaxation properties. On the contrary, complex **17** exhibited out-of-phase signals below 12 K (Figure 3.3). The χ''_M signal shows two well defined maxima in the temperature ranges 3.0 K (50 Hz) – 4.75 K (1400 Hz) and 4.0 K (50 Hz) – 7.50 K (1400 Hz) for the fast (FR)- and slow-relaxation (SR) processes, respectively. As described in the crystallographic section, the structure shows two different Dy(III) centres with different coordination numbers and geometries. Therefore, each one of the two different relaxation processes should correspond to each one of the Dy1 and Dy2 mononuclear moieties. The relaxation times for both processes were extracted from the temperatures and frequencies of the maxima in the χ''_M vs T plot. The results were used to generate the Arrhenius plot, $\tau = \tau_0 \cdot \exp(U_{\text{eff}}/K_B T)$ (Figure 3.4.b). The fit of the high temperature linear sections of the data afforded the effective energy barriers for the reversal of the magnetization U_{eff} and τ_0 indicated in Table 3.3.

The relaxation times deviated from linearity in the low temperature region, suggesting the existence of competing Raman and Orbach relaxation processes. Thus, we fitted the data to Equation (3.1), which considers that both mechanisms contribute to the relaxation of the magnetization.

$$\tau^{-1} = BT^n + \tau_0^{-1} \exp(-U_{\text{eff}}/K_B T), \quad \text{eq 3.1}$$

The effective energy barriers for the reversal of the magnetization and the flipping rates for the SR and FR relaxation processes obtained from the fit of the experimental data to Equation 3.1 are indicated in Table 3.3.

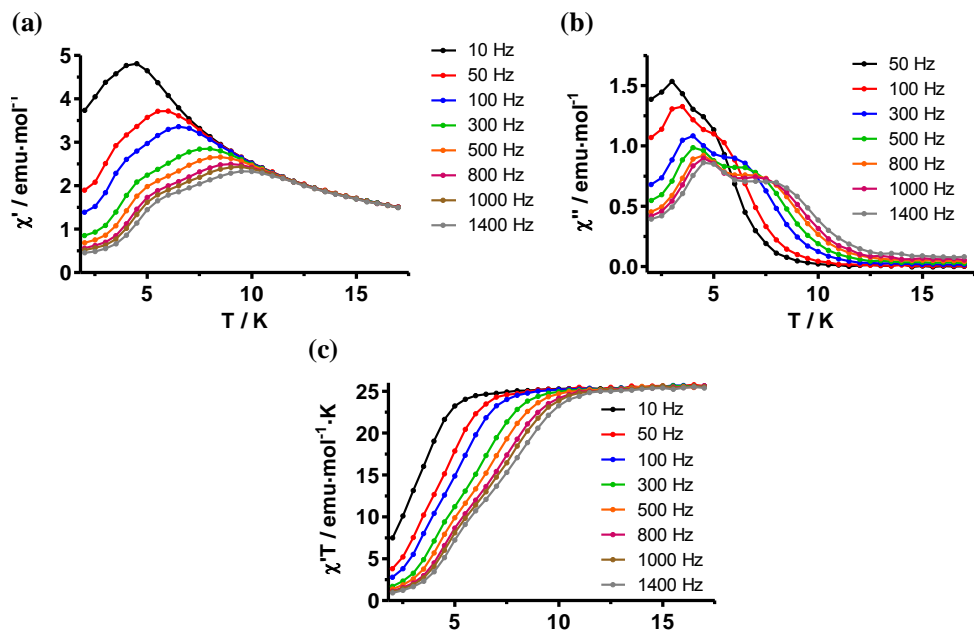


Figure 3.3.- Thermal dependence of the in-phase χ'_M (a), out-of-phase χ''_M and in-phase $\chi'_M T$ (c) under 1000 Oe dc field.

Relaxation process	Orbach ($H_{dc} = 0.1$ T)		Orbach-Raman ($H_{dc} = 0.1$ T)			
	U_{eff} (K)	τ_0 (s)	U_{eff} (K)	τ_0 (s)	n	B
SR	40.56	$1.11 \cdot 10^{-7}$	49.19	$4.49 \cdot 10^{-8}$	5.8	0.02
FR	25.69	$4.31 \cdot 10^{-8}$	25.95	$4.05 \cdot 10^{-8}$	1.5	1185

Table 3.3.- U_{eff} and τ_0 Values for complex 17.

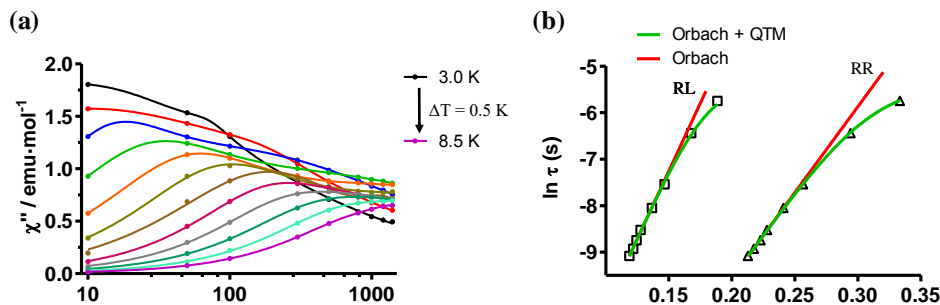


Figure 3.4.- (a) Frequency dependence of the out-of-phase ac susceptibility signal (χ''_M) for complex **17** under 1000 Oe dc field. (b) Arrhenius plots of the relaxation times for the SR and FR of **17** under 1000 Oe dc field. Red and green lines represent the best fitting of the experimental data to the Arrhenius equation and to the Orbach plus Raman relaxation processes, respectively.

3.4.4.- Ab initio calculations.

In order to get further insight into the relaxation mechanisms, determine the electronic structure of both Dy(III) moieties and estimate the values of the thermal energy barriers for complex **17**, we have performed electronic calculations on their X-ray structures based on CASSCF+RASSI-SO/SINGLE_ANISO method^[9] using MOLCAS 8.0 code.^[10–14] and considering the two different Dy(III) moieties (Dy1 and Dy2) separately. The energy spectrum, g-tensors and wavefunctions for the eight Kramers doublets (KDs) arising from the splitting of the ground ${}^6H_{15/2}$ spin-orbit ground atomic term, which is induced by the CF in compound **17**, are gathered in Table 3.4. As we can see, the calculated energy spectrum of the eight KDs span up to 687 cm^{-1} and 480 cm^{-1} , respectively. Both Dy1 and Dy2 motifs shows strong axial anisotropy of the ground Kramers doublet state (KD1) being of pure Ising type as indicate the large magnetic moment with g_{zz} values (19.95 and 19.93 for Dy1 and Dy2 respectively) very close to the ideal value of $g_{zz} = 20$ for a pure $|\pm M_J\rangle = 15/2$ state (Table 3.4), which favors the slow relaxation of the magnetization and the SMM behaviour.^[15,16] The pure Ising nature of the ground state is also supported by the corresponding wavefunctions, being for both Dy sites KD1 is 100% $|\pm 15/2\rangle$, while KD2 is slightly mixed for Dy1 89% $|\pm 15/2\rangle$ and have a huge scrambling for Dy2 (Table 3.4). Comparatively, associated transverse component is larger for Dy2

site as compared to the Dy1 site for all the KDs excluding ground state, which clearly implies non-symmetric nature of the two Dy sites within complex **17**. As shown in Figure 3.5, the orientation of the main anisotropy axes for the ground Kramers' doublets are almost coincident with the axes described by the two opposed Cy_3PO ligands and the Dy(III) centres. Figure 3.5 also shows the possible pathways through which the magnetic relaxation in Dy1 and Dy2 takes place. In these plots, the different states are arranged according to their energy and magnetic moments. The blue, green and dotted-red arrows represent the transitions between different states through Orbach, direct and QTM mechanisms respectively. The number at each arrow is the mean absolute value of the transition magnetic moments between those states and represents the probability of such transition to occur (a value > 0.1 means a probable transition). The transverse magnetic moments between the ground state Kramers' doublets are very small in both cases and $< 10^{-2} \mu_B$ (0.004 and 0.005 for Dy1 and Dy2 respectively), which indicates a negligible QTM contribution to the relaxation of the magnetization in the ground states (Figuras 3.5.c y 3.5.d)

For Dy1, the transverse component in KD2 state is very low (less than 0.5) and additionally, the orientation of the anisotropy axis in $\text{KD2-}g_{zz}$ is almost aligned ($\sim 3.4^\circ$) respect to that of $\text{KD1-}g_{zz}$ (Table 3.4) Thus, significant transverse anisotropy in conjunction with large $\text{KD2-}g_{zz}$ vs $\text{KD1-}g_{zz}$ orientation gap instigates relaxation via higher energy excited multiplets, specifically via KD3 multiplet. This is strongly supported by our computed spin-phonon relaxation (Orbach/Raman) contribution from the KD3 (2.24/0.27). Relaxation occurrence within this KD3 states for Dy1 are further corroborated by significant tunnelling contribution (TA-QTM as $0.79 \mu_B$). In view of the above considerations and taking into account that the blocking barrier is determined by the closest pathways with larger transition magnetic moment^[17] both Orbach and TA-QTM relaxations via the second excited KD3 are operative. The ground (KD1)-second excited KD (KD3) gap is computed to be 250.33 cm^{-1} for this Dy1 centre.

For Dy2, the transverse component in KD2 is relatively high leading to relaxation via this state. Moreover, orientation of the anisotropy axis in KD2- g_{zz} is substantial misalignment ($\sim 75.62^\circ$) respect to that of KD1- g_{zz} (Table 3.4) reinforcing the magnetic relaxation via the first excited state. This is strongly supported by our computed spin-phonon relaxation (Orbach/Raman) contribution from the KD2 (0.82/0.62). Relaxation occurrence within this KD2 states for Dy1 are further corroborated by significant tunnelling contribution (TA-QTM as $1.15 \mu_B$). In view of the above considerations and taking into account that the blocking barrier is determined by the closest pathways with larger transition magnetic moment both Orbach and TA-QTM relaxations via the second excited KD2 are operative. The ground (KD1)-second excited KD (KD2) gap is computed to be 195.70 cm^{-1} for this Dy2 centre.

This two computed values for U_{cal} outlines the existence of two different relaxation phenomena within **17** corroborating the experimental *ac* measurements. However, the calculated energy gaps for Dy1 and Dy2 that determine the thermal energy barriers are rather higher than those extracted from experimental results, assuming a value of 28.18 cm^{-1} for Dy1 and 17.85 cm^{-1} for Dy2 corresponding to the SR and FR relaxation processes, respectively.

Calculations suggest negligible QTM, however our experimental results demonstrate that this is the dominant relaxation pathway at zero field. Intermolecular and/or hyperfine interactions can be at the origin of this zero-field QTM relaxation. Several tries to prepare a diluted Dy/X [1/10 molar ratio, X = Y(III) and La(III)] sample isostructural to **17** were envisaged, but all of them failed. When La(III) was used, an isostructural sample to **18** was obtained, due to the fact that the ionic radii of La(III) and Nd(III) are very similar and significantly higher than that of the Dy(III) ion. When the smaller Y(III) ion was used, comparison of the X-Ray powder diffraction patterns of **17** and the diluted sample showed significant differences, indicating that both samples were not isostructural.

Dy1 center						
KD	Energy(cm ⁻¹)	g _{xx}	g _{yy}	g _{zz}	Angle(°)	Wavefunction decomposition
1	0.00	0.01	0.02	19.93	-	100% ± $\frac{15}{2}$ >
2	113.28	0.16	0.19	17.08	3.35	89% ± $\frac{13}{2}$ >
3	250.33	0.90	2.77	10.82	31.90	64% ± $\frac{11}{2}$ > +17% ± $\frac{1}{2}$ >
4	284.05	0.94	2.88	13.79	101.57	28% ± $\frac{11}{2}$ > +26% ± $\frac{1}{2}$ >
5	349.30	8.34	5.97	3.14	70.37	45% ± $\frac{9}{2}$ > +9% ± $\frac{3}{2}$ >
6	384.87	0.64	2.92	15.16	86.38	32% ± $\frac{7}{2}$ > +31% ± $\frac{5}{2}$ >
7	423.56	0.10	1.30	14.92	91.76	23% ± $\frac{1}{2}$ > +22% ± $\frac{3}{2}$ >
8	480.25	0.99	1.83	16.87	92.60	34% ± $\frac{5}{2}$ > +30% ± $\frac{7}{2}$ >
Dy2 center						
KD	Energy(cm ⁻¹)	g _{xx}	g _{yy}	g _{zz}	Angle(°)	Wavefunction decomposition
1	0.00	0.01	0.01	19.95	-	100% ± $\frac{15}{2}$ >
2	195.70	0.93	4.74	15.12	75.62	24% ± $\frac{1}{2}$ > +19% ± $\frac{13}{2}$ > +16% ± $\frac{3}{2}$ >
3	225.98	1.04	4.67	11.93	14.38	60% ± $\frac{13}{2}$ > +7% ± $\frac{1}{2}$ >
4	328.53	2.92	5.21	12.91	98.50	22% ± $\frac{11}{2}$ > +11% ± $\frac{9}{2}$ >
5	404.66	3.29	3.96	9.58	95.29	42% ± $\frac{11}{2}$ > +17% ± $\frac{9}{2}$ >
6	540.52	1.02	1.32	14.19	94.02	38% ± $\frac{9}{2}$ > +27% ± $\frac{7}{2}$ >
7	657.32	0.16	0.26	19.61	95.14	31% ± $\frac{1}{2}$ > +25% ± $\frac{3}{2}$ >
8	687.26	0.05	0.40	17.94	94.61	27% ± $\frac{7}{2}$ > +24% ± $\frac{5}{2}$ >

Table 3.4.- Calculated energy spectrum, g tensors and angles (θ) of the principal anisotropy axes of first excited state (ES) with respect to the ground state(GS) for Dy1 and Dy2.

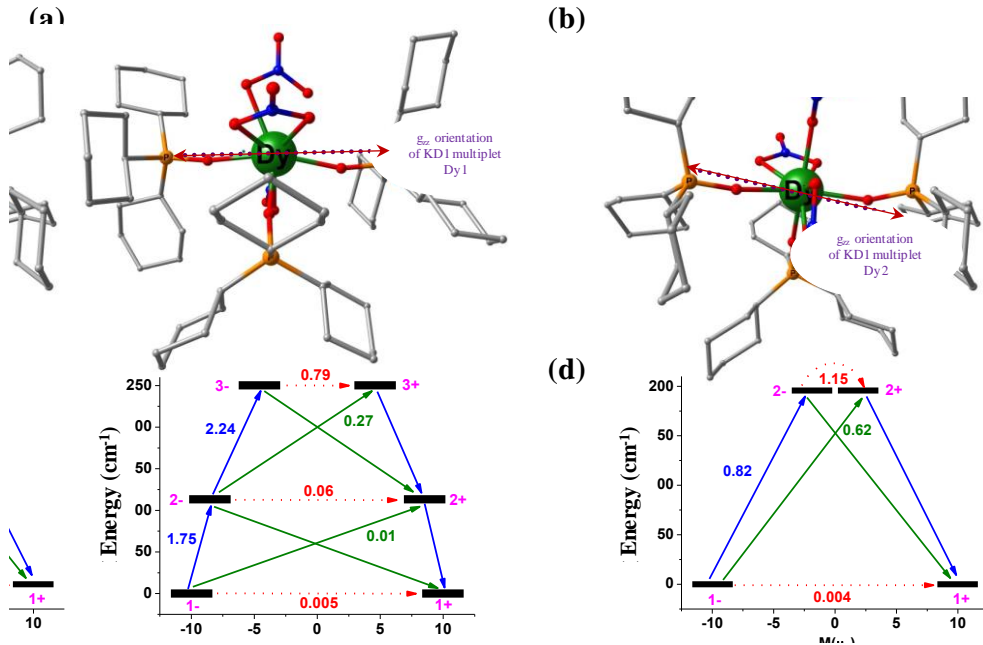


Figure 3.5.- (a) and (b) Main magnetic anisotropy axes of the Dy1 and Dy2 ions (dashed garnet lines) and Ab initio SINGLE_ANISO computed magnetization blocking barrier for Dy1 site (c) and Dy2 site (d). The x- axis indicates the magnetic moment of each state along main magnetic axis of complex 17 while y- axis denotes the energy of the respective states. The thick black lines indicate the Kramers doublets as a function of their magnetic moment along the main anisotropy axis. The blue and green lines indicate spin –phonon transition (direct/Orbach/Raman) processes. The blue line additionally represent most plausible relaxation pathway for complex 17. The red lines correspond to the direct QTM/TA-QTM contribution of relaxation between the connecting pairs. The numbers provided at each arrow are the mean absolute value for the corresponding matrix element of the transition magnetic moment of respective relaxation process.

3.5.- CONCLUSIONS.

In conclusion, X-ray crystallographic studies revealed that complex **1** was made of two Dy entities, Dy1 and Dy2, showing different coordination numbers and geometries. Dy1 showed a DyO₈ coordination sphere constituted by three Cy₃PO and three nitrate ligands with one of the last acting as monodentate ligand. In contrast, Dy2 exhibited a DyO₉ sphere formed by the same number of ligands with all the nitrates being bidentate ligands. **17** presented field induced SMM behaviour and exhibited two different slow magnetic relaxation processes with U_{eff} of 25.95 K (FR) and 49.19 K (SR). *Ab initio* calculations supported the existence of two different SR and FR magnetic relaxation processes and allowed to associate them to the Dy1 and Dy2 moieties respectively. When larger Nd(III) ions are used as reactants instead of Dy(III), complex **18** was obtained. Two crystallographically different Nd1 and Nd2 units were also present in the unit cell of **18**. However, both entities showed a very similar NdO₉ coordination sphere with all the nitrate counterions acting as bidentate ligands. The larger ionic radii of Nd(III) compared to Dy(III), due to lanthanide contraction, is surely the origin of the crystallographic differences between **17** and **18**. No SMM behaviour was observed for complex **17**.

3.6.- REFERENCES.

- [1] H. L. C. Feltham, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 276, 1.
- [2] J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 2078.
- [3] Y.-C. Chen, J.-L. Liu, L. Ungur, J. Liu, Q.-W. Li, L.-F. Wang, Z.-P. Ni, L. F. Chibotaru, X.-M. Chen, M.-L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 2829.
- [4] S. K. Gupta, T. Rajeshkumar, G. Rajaraman, R. Murugavel, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 5181.
- [5] M. Gregson, N. F. Chilton, A.-M. Ariciu, F. Tuna, I. F. Crowe, W. Lewis, A. J. Blake, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, S. T. Liddle, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 155.
- [6] J. Liu, Y.-C. Chen, J.-L. Liu, V. Vieru, L. Ungur, J.-H. Jia, L. F. Chibotaru, Y. Lan, W. Wernsdorfer, S. Gao, X.-M. Chen, M.-L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 5441.
- [7] Y.-S. Ding, N. F. Chilton, R. E. P. Winpenny, Y.-Z. Zheng, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, 55, 16071.
- [8] M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky, D. Avnir, SHAPE v1.1b **2005**.
- [9] B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov, P.-O. Widmark, A. C. Borin, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 11431.
- [10] F. Aquilante, J. Autschbach, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, M. G. Delcey, L. De Vico, I. Fdez. Galván, N. Ferré, L. M. Frutos, L. Gagliardi, M. Garavelli, A. Giussani, C. E. Hoyer, G. Li Manni, H. Lischka, D. Ma, P. Å. Malmqvist, T. Müller, A. Nenov, M. Olivucci, T. B. Pedersen, D. Peng, F. Plasser, B. Pritchard, M. Reiher, I. Rivalta, I. Schapiro, J. Segarra-Martí, M. Stenrup, D. G. Truhlar, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancoillie, V. Veryazov, V. P. Vysotskiy, O. Weingart, F. Zapata, R. Lindh, *J. Comput. Chem.* **2016**, 37, 506.
- [11] F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, G. Ghigo, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrády, T. B. Pedersen, M. Pitoňák, M. Reiher, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, M. Urban, V. Veryazov, R. Lindh, *J. Comput. Chem.* **2010**, 31, 224.
- [12] J. A. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2416.

- [13] V. Veryazov, P.-O. Widmark, L. Serrano-Andrés, R. Lindh, B. O. Roos, *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, *100*, 626.
- [14] G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. 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.
- [15] H. L. C. Feltham, Y. Lan, F. Klöwer, L. Ungur, L. F. Chibotaru, A. K. Powell, S. Brooker, *Chem. – A Eur. J.* **2011**, *17*, 4362.
- [16] J. P. Costes, S. Titos-Padilla, I. Oyarzabal, T. Gupta, C. Duhayon, G. Rajaraman, E. Colacio, *Chem. – A Eur. J.* **2015**, *21*, 15785.
- [17] L. Ungur, M. Thewissen, J.-P. Costes, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6328.

CAPÍTULO 4

4.1.- INTRODUCCIÓN.

En la actualidad, una de las tendencias de investigación dentro del campo del magnetismo molecular que está experimentando mayor auge es la preparación de moléculas imán de iones lantánidos con nuclearidad elevada, lo que se conoce como clústeres magnéticos. Este objetivo ha permitido el descubrimiento de un nuevo fenómeno magnético llamado “quiralidad de espín”, que se da principalmente en clústeres triangulares de Dy_3 .^[1-3] Como ya hemos comentado en el capítulo de introducción, en este tipo de complejos nos encontramos con que el comportamiento de molécula imán coexiste con un estado fundamental que tiene eminentemente un carácter diamagnético. Este comportamiento inusual es debido a que los ejes principales de anisotropía en el plano de los iones Dy^{III} no son colineales entre sí.^[4,5] El descubrimiento de este fascinante comportamiento magnético ha propiciado un renovado interés por el diseño de complejos triangulares de Dy_3 con el objetivo de determinar los distintos factores que pueden influir en el alineamiento toroidal de los momentos magnéticos locales. Entre estos factores se ha hecho hincapié en estudiar cómo afecta la simetría molecular, así como la existencia de interacciones magnéticas dipolares o de intercambio.^[6-12] Aparte de estos clústeres triangulares de Dy_3 , se ha observado este tipo de estructuras magnéticas toroidales en clústeres de mayor nuclearidad de Dy_4 y Dy_6 .^[13-17] También se ha demostrado como la existencia de puentes de hidrógeno uniendo dos unidades de Dy_3 puede incrementar la barrera de activación térmica, o como el acoplamiento antiferromagnético entre dos entidades trinucleares a través de complejos paramagnéticos de $Cu(II)$ conducen a sistemas multiferroicos 1D.^[18] Estos resultados nos conducen por tanto a interesarnos en las potenciales aplicaciones que estas unidades triangulares de Dy_3 puedan tener en el diseño de materiales multifuncionales.

La preparación de estas moléculas imán toroidales (SMTs), necesita de un estricto control de los momentos magnéticos de cada uno de los fragmentos de $Dy(III)$ con objeto de conseguir que se alineen de manera toroidal. Una estrategia plausible para lograr este control es el uso de ligandos tris-quelato capaces de

posicionar a cada uno de los centros Dy de forma que generen un triángulo ecuatorial. Un candidato posible para lograr este objetivo puede ser el ligando 1, 4, 5, 8, 9, 12-Hezaazatrifenileno (L_4). Este ligando es un ligando tris-quelato bidentado con una alta simetría (Figura 4.1) que ha sido previamente utilizado para preparar especies trinucleares discretas, así como polímeros de coordinación en los que el ligando se encuentra coordinado a tres centros metálicos.^[19–23] Para la síntesis de este ligando L_5 hemos seguido la metodología descrita por Czarnik et al.^[24]

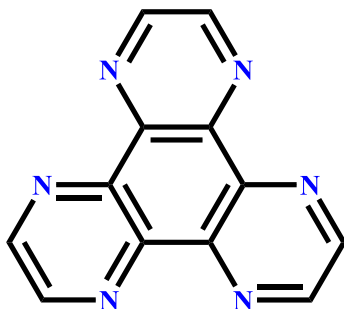


Figura 4.1.- Ligando 1, 4, 5, 8, 9, 12-Hezaazatrifenileno (L_4).

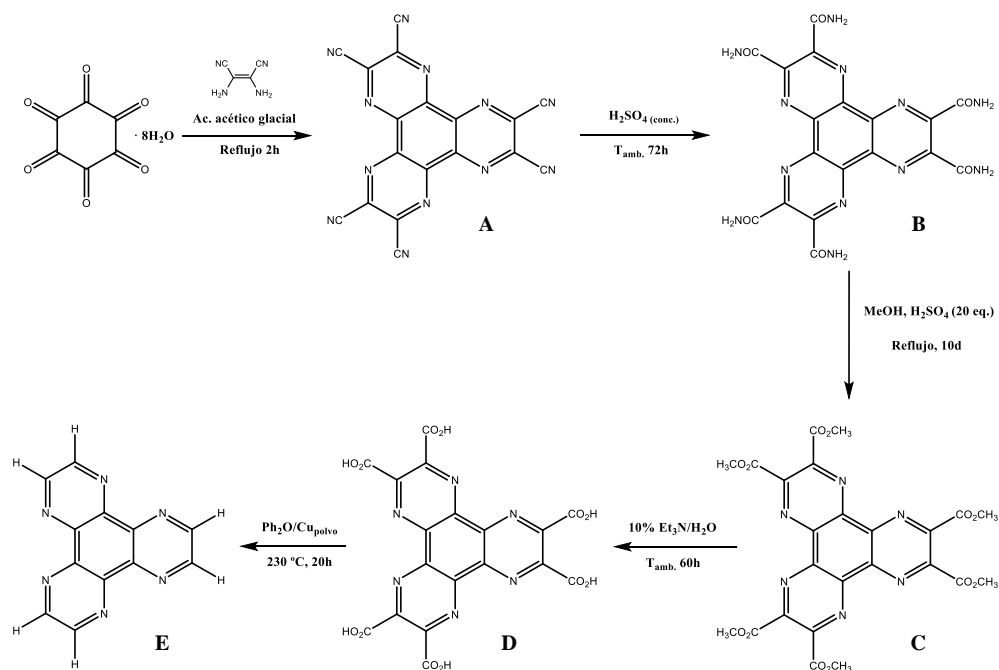
En este capítulo recogemos la síntesis, estructura cristalina determinada por difracción de RX, propiedades magnéticas y cálculos teóricos de un nuevo complejo triangular de Dy de fórmula $\{(L_4-\mu_3) [Dy(tmh)_3]_3\}$ donde los centros metálicos de Dy(III) están conectado a través del ligando central L_4 y su esfera de coordinación queda completada por tres ligandos β -dicetonato de tipo 2,2,6,6-tetrametilheptano-3,5-diona (tmh). De manera adicional también presentamos tres complejos isoestructurales basados en Gd(III), Er(III) e Yb(III) que han sido estudiados desde el punto de vista estructural y magnético. En el caso del derivado de Gd(III) un estudio magnetocalórico ha sido realizado en vista de las potenciales aplicaciones que los complejos de Gd puedan presentar dentro de este campo del magnetismo molecular.

Debemos destacar que durante la realización de este trabajo de investigación se publicó un compuesto similar basado en el ligando hexaazatrifenileno de fórmula

{(HAN- μ_3) [Dy(tmh)₃]₃},^[25] el cual ha representado el primer ejemplo de complejos trinucleares de lantánidos basados en esta familia de ligandos tritópicos.

4.2.- PREPARACIÓN DEL PRECURSOR (L₄)

A continuación en el Esquema 4.1 se presentan los pasos seguidos en la síntesis del ligando L₅ de acuerdo a la metodología descrita por Czarnik et al.^[24]



Esquema 4.1.- Esquema de síntesis del ligando L₄.

Las cinco etapas de las que ha constado esta síntesis son las siguientes:

A) Síntesis de hexaazatrifenileno hexacarbonitrilo [L₄-(CN)₆].

Se tomaron 10 g de hexaóxociclohexano octahidratado (32 mmol) y se disolvieron con agitación magnética en un matraz de fondo redondo de 2 L de capacidad conteniendo 1 L de ácido acético glacial. Posteriormente se añadieron 27 g de diaminomaleonitrilo (240 mmol, exceso). El matraz se acopló a una placa calefactora con agitación magnética y a un refrigerante, tras lo cual la disolución se mantuvo a reflujo a 125 °C durante dos horas. El sólido obtenido, de color oscuro, fue lavado en caliente con ácido acético y secado a vacío. Se obtuvieron 10.85 g de producto sin purificar. Para llevar a cabo su purificación, el producto se suspendió en 30 mL de

H₂O y 22 mL de HNO₃ concentrado. La mezcla resultante se calentó a reflujo (105 °C) bajo agitación magnética durante tres horas. La suspensión marrón resultante se vertió en caliente sobre 100 mL de hielo y fue filtrada, obteniéndose 10.24 g de un sólido marrón. A continuación, se purificó este sólido utilizando un dispositivo Soxhlet acoplado a un matraz de 250 mL que contenía 200 mL de CH₃CN como disolvente. La purificación se mantuvo durante 72 h a una temperatura de 120 °C. Finalmente, la disolución en CH₃CN resultante se llevó a sequedad y el sólido resultante se recristalizó en una mezcla CH₃CN/Et₂O. Se obtuvieron 9.82 g del producto deseado [L₄-(CN)₆], de color amarillo anaranjado (25 mmol; rendimiento: 78%). ¹³C-RMN (100 MHz, DMSO-*d*⁶): δ 141.99 (6C), 135.75 (6C), 114.53 (6C).

B) Síntesis de hexaazatrifenilhexacarboxamida [L₄-(CONH₂)₆].

Se añadieron 9.82 g de [L₄-(CN)₆] (25 mmol) a un matraz de fondo redondo de 500 mL que contenía 300 mL de H₂SO₄ concentrado. La mezcla resultante se disolvió lentamente formando una disolución de color rojo-anaranjado, la cual se dejó en agitación durante 72 h. Pasado este tiempo, a la disolución resultante se añadió 3 L de H₂O con hielo, apareciendo inmediatamente un precipitado de color amarillo. Este precipitado se filtró a vacío, lavándose con H₂O en primer lugar (3x300 mL) y seguidamente con acetona (3x300 mL). Por último, se dejó secar a vacío, obteniéndose 12.04 g del producto [L₄-(CONH₂)₆] de color amarillo (24 mmol; rendimiento: 96%). ¹³C-RMN (100 MHz, DMSO-*d*⁶): δ 166.57 (6C), 148.72 (6C), 140.84 (6C).

C) Síntesis de hexaazatrifenilhexacarboxilato [L₄-(CO₂CH₃)₆].

A un matraz de fondo redondo de 1 L se añadieron 12.04 g (24 mmol) de [L₄-(CONH₂)₆], 500 mL de CH₃OH y 22 mL de H₂SO₄ concentrado (20 equivalentes). La suspensión amarilla resultante se mantuvo a reflujo a 70 °C en agitación magnética durante diez días. Pasado este tiempo, la suspensión se enfrió en hielo y se filtró a vacío obteniéndose un precipitado de color gris que fue lavado con 100 mL de CH₃OH y secado a vacío. El producto gris obtenido se disolvió en la mínima cantidad

posible de CH_3CN , obteniéndose una disolución de color rojizo a la cual se añadieron 3 L de CH_3OH , provocando la precipitación de un sólido grisáceo que se filtró y secó a vacío. Se obtuvieron 7.2 g del producto deseado $[\text{L}_4-(\text{CO}_2\text{CH}_3)_6]$ de color grisáceo (11 mmol; rendimiento: 46%). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d^6$): δ 4.06 (18H). $^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d^6$): δ 164.60 (6C), 145.61 (6C), 142.80 (6C), 54.26 (6C).

D) Síntesis de hexaazatritifenilhexacarboxílico $[\text{L}_4-(\text{CO}_2\text{H})_6]$.

Se añadieron 7.2 g de $[\text{L}_4-(\text{CO}_2\text{CH}_3)_6]$ (11 mmol) a un matraz de fondo redondo de 1 L junto a 270 mL de H_2O y 27 mL de trietilamina. La suspensión, de color grisáceo brillante, se dejó en agitación magnética durante dos días, en los que el sólido se disolvió completamente formando una disolución de color rojo anaranjado. La disolución resultante se filtró con Celite para eliminar impurezas no disueltas y sobre ella se añadieron lentamente 17 mL de HCl concentrado. Tras la adición de los primeros 17 mL de HCl se añadieron otros 33 mL de HCl concentrado en periodos cortos de tiempo, lo que provocó la precipitación de un sólido de color marrón pardo. El sólido se filtró y se secó a vacío, obteniéndose 6.52 g de $[\text{L}_4-(\text{CO}_2\text{H})_6]$, producto de color pardo (10 mmol; rendimiento: 91%). $^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d^6$): δ 166.17 (6C), 147.01 (6C), 142.14 (6C).

E) Síntesis de 1, 4, 5, 8, 9, 12-hexaazatritifenileno $[\text{L}_4]$.

Se suspendió 1 g de $[\text{L}_4-(\text{CO}_2\text{H})_6]$ (1.8 mmol) en 25 mL de difenil éter y 0.2 g de Cu en polvo. La suspensión se llevó a reflujo a 230 °C bajo agitación magnética durante 20 h. Pasado este tiempo, se dejó enfriar esta suspensión y se filtró a vacío el precipitado de color negro, lavando con gran cantidad de hexano para arrastrar el Ph_2O residual. El sólido resultante se llevó a una columna cromatográfica de alúmina activada utilizando CHCl_3 como eluyente. La disolución de CHCl_3 resultante de la columna, que contenía el producto deseado, se llevó a sequedad para obtener dicho producto. Se obtuvieron 0.138 g de $[\text{L}_4]$, producto de color blanco amarillento (0.6 mmol; rendimiento: 33%). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CHCl_3-d): δ 9.27 (6H).

4.3.- PREPARACIÓN DE LOS COMPLEJOS (20-23)

4.3.1.- Síntesis del complejo $[\text{Ln}(\text{tmh})_3(\mu_3\text{-L}_4)]$ ($\text{Ln} = \text{Yb}$ (20), Er (21), Dy (22) y Gd (23))

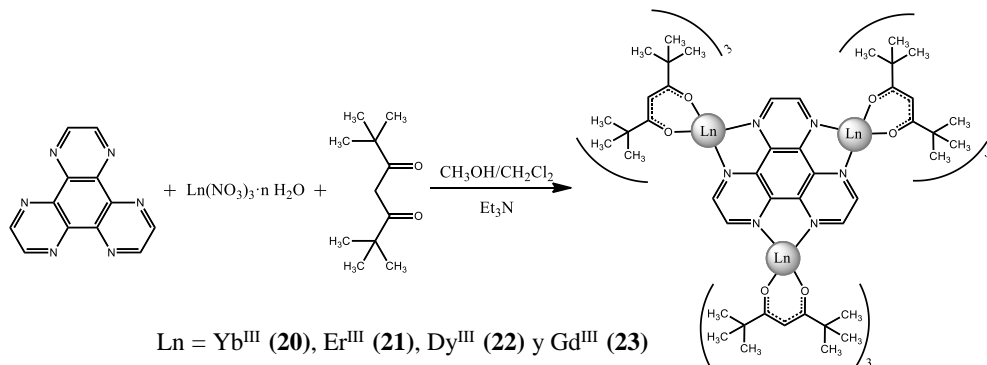
Sobre una disolución de un equivalente del ligando L_4 (0.125 mmol) en 10 mL de una mezcla metanol/diclorometano (1:1) se adicionan tres equivalentes de la correspondiente sal $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.375 mmol) disuelta en 5 mL de metanol. A la disolución de color amarillo que resulta se le adiciona sin agitación una disolución de nueve equivalentes debidamente desprotonados con trietilamina de Htmh (1.125 mmol) en 5 mL de Metanol. Las disoluciones resultantes de color anaranjado se dejan cristalizar a temperatura ambiente durante 1-2 horas, periodo tras el cual se obtienen cristales de color anaranjado con buen rendimiento. Estos cristales fueron filtrados, lavados con metanol y secados al aire. Los análisis elementales correspondientes a esta serie de complejos se exponen en la siguiente tabla:

Complejo	Fórmula	Análisis Experimental (Análisis teórico)		
		(%C)	(%H)	(%N)
20	$\text{C}_{111}\text{H}_{177}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Yb}_3$	54.88 (55.49)	7.90 (7.43)	3.52 (3.50)
21	$\text{C}_{111}\text{H}_{177}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Er}_3$	55.45 (55.89)	7.85 (7.48)	3.54 (3.52)
22	$\text{C}_{111}\text{H}_{177}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Dy}_3$	55.86 (56.23)	7.88 (7.52)	3.62 (3.54)
23	$\text{C}_{111}\text{H}_{177}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Gd}_3$	56.73 (56.60)	7.79 (7.57)	3.61 (3.57)

Tabla 4.1.- Análisis elemental para los complejos 20-23.

4.4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Los compuestos **20-23** fueron sintetizados haciendo reaccionar una suspensión de L_4 en una mezcla CH_2Cl_2/CH_3OH con Htmh, Et_3N y el correspondiente nitrato de Ln^{III} disuelto en metanol en proporción 1:9:9:3 (Esquema 4.2).



Esquema 4.2.- Esquema de síntesis de los complejos 20-23.

4.4.1.- Caracterización estructural de los complejos (20-23)

En todos los casos estos cuatro complejos cristalizan en el grupo espacial triclinico P-1. En general, las estructuras resultantes consisten en entidades trinucleares en las que cada uno de los iones Ln^{III} está coordinado a una de las posiciones quelato diimina $N^{\wedge}N$ del ligando L_5 y a tres ligandos tmh desprotonados. (Figura 4.2)

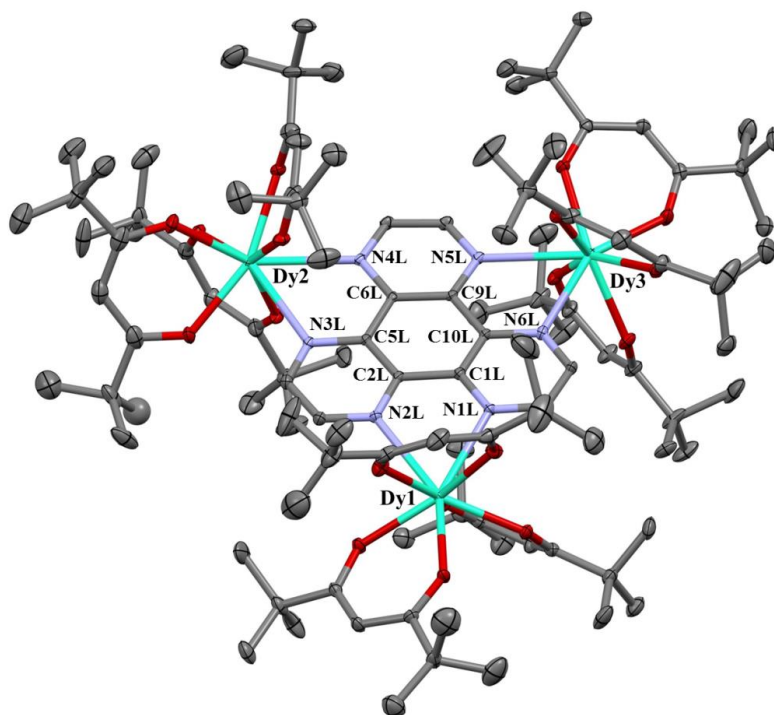


Figura 4.2.- Estructura cristalina del complejo 22. Han sido omitidos para mayor claridad los átomos de hidrógeno y solamente se muestra una de las componentes del desorden observado en los grupos metilo terminales del ligando tmh. Los elipsoides se han dibujado con un 50% de probabilidad.

Para los compuestos **20** – **22**, cada ión lantánido presenta una esfera de coordinación de tipo LnN_2O_6 formada por dos átomos de N del ligando L_4 y por el otro lado seis átomos de O pertenecientes a tres moléculas de tmh. Con respecto a las distintas distancias medidas podemos ver como las distancias de tipo Ln-O_{tmh} son menores a las correspondientes de tipo Ln-N_{L_4} (Tabla 4.2). En el caso de las distancias de tipo Ln-O_{tmh} , éstas se encuentran en el rango que va desde 2.227(2) Å (para el enlace Yb1-O4) hasta 2.342(3) Å (para el enlace Dy1-O1). En el caso de las distancias de tipo Ln-N_{L_4} , éstas se encuentran en el rango que va desde 2.256(2) Å (para el enlace Yb3-N6L hasta 2.662(3) Å para el enlace Dy2-N3L). Tal como era de esperar en este estudio observamos de nuevo como las distancias medias de enlace Ln-O_{tmh} y Ln-N_{L_4} incrementan conforme disminuye el número atómico del ión lantánido, de Yb^{III} a Dy^{III} , debido a la contracción lantánida.

	20	21	22
Ln1-O1	2.297 (2)	2.322 (2)	2.342(3)
Ln1-O2	2.253 (2)	2.2710 (19)	2.291(2)
Ln1-O3	2.251 (2)	2.278 (2)	2.294(2)
Ln1-O4	2.227 (2)	2.2382 (11)	2.266(2)
Ln1-O5	2.260 (2)	2.284 (3)	2.293(3)
Ln1-O6	2.254 (2)	2.281 (2)	2.305(3)
Ln1-N1L	2.587 (2)	2.603 (2)	2.625(3)
Ln1-N2L	2.579 (2)	2.5966 (4)	2.626(3)
Ln2-O7	2.240 (2)	2.265 (2)	2.282(2)
Ln2-O8	2.248 (2)	2.2668 (13)	2.289(2)
Ln2-O9	2.234 (2)	2.257 (2)	2.280(3)
Ln2-O10	2.256 (2)	2.274 (2)	2.296(3)
Ln2-O11	2.253 (2)	2.282 (2)	2.291(2)
Ln2-O12	2.243 (2)	2.2644 (19)	2.283(3)
Ln2-N3L	2.618 (2)	2.6358 (3)	2.662 (3)
Ln2-N4L	2.614 (2)	2.627 (2)	2.650(3)
Ln3-O13	2.242 (2)	2.272 (2)	2.284(3)
Ln3-O14	2.269 (2)	2.2952 (17)	2.315(3)
Ln3-O15	2.245 (2)	2.2719 (7)	2.299(2)
Ln3-O16	2.227 (2)	2.236 (2)	2.262(3)
Ln3-O17	2.267 (2)	2.291 (2)	2.305(3)
Ln3-O18	2.249 (2)	2.2684 (16)	2.289(3)
Ln3-N5L	2.608 (2)	2.623 (2)	2.646(3)
Ln3-N6L	2.560 (2)	2.580 (2)	2.610(3)

Tabla 4.2.- Distancias de enlace (Å) más significativas para los compuestos 20-22.

El análisis de la esfera de coordinación de cada uno de los centros metálicos, Ln1 – Ln3, por el programa SHAPE, basado en el método de medidas continuas de forma (CShMs),^[26,27] nos dice que, de manera general en los tres complejos **20 – 22**, la geometría que mejor se adapta a los tres centros metálicos es una geometría de antiprisma de base cuadrada (simetría D_{4d}) cuyos valores en el caso de los centros

metálicos Ln1 y Ln3 son [Ln1: 0.499 (**20**), 0.522 (**21**) y 0.569 (**22**); Ln3: 0.543 (**20**), 0.604 (**21**) y 0.694 (**22**)], presentándose como vemos una desviación bastante baja. Por el contrario, en el caso del centro metálico Ln2, los valores se alejan en mayor medida de dicha geometría de antiprisma de base cuadrada, con valores: [1.009 (**20**), 1.008 (**21**) and 1.021 (**22**)]. Por todo ello podemos concluir que los entornos de coordinación de los centros metálicos Ln1 y Ln3 son muy similares entre sí y diferentes de manera significativa al entorno de coordinación del centro metálico Ln2 (Tabla A.22). Con respecto a la planaridad del ligando central L₅, nos encontramos que el único átomo que se encuentra ligeramente desviado del plano del ligando es N4L [+0.105 Å (**20**), +0.098 Å (**21**) y +0.088 Å (**22**)]. Por otro lado, las desviaciones de los tres centros metálicos con respecto al plano que forma el ligando central L₅ son para el centro metálico Ln1: -0.461 Å (**20**), -0.448 Å (**21**) y -0.462 Å (**22**); para Ln2: +0.273 Å (**20**), +0.272 Å (**21**) y +0.273 Å (**22**); y para Ln3: +0.059 Å (**20**), +0.049 Å (**21**) y +0.046 Å (**22**). Entre los centros metálicos las distancias intramoleculares más cortas que encontramos las hallamos entre Ln1...Ln3 [7.908 Å (**20**), 7.946 Å (**21**), 7.998 Å (**22**)]. Por último, podemos destacar que no se dan interacciones (por puentes de hidrógeno) entre entidades trinucleares vecinas.

Con respecto a la caracterización estructural del complejo derivado de Gd³⁺ (**23**), los cristales obtenidos no fueron de la calidad suficiente para permitir la resolución completa de la estructura. Es por ello que hemos procedido a confirmar su isoestructuralidad con los complejos **20-22** a través de diversas técnicas como espectroscopía IR, espectroscopía de reflectancia difusa y difracción de rayos-X en polvo.

Los espectros de IR de los cuatro complejos estudiados en este capítulo (Figura 4.3.a) dejan entrever que estamos ante complejos isoestructurales. Desgranando el espectro IR, las bandas que aparecen en torno a 3000 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de tensión de los enlaces C-H de los grupos CH₃ que forman parte de la estructura de la 2, 2, 6, 6-tetrametilheptanodiona (tmh). Por otro lado, las bandas que aparecen en torno a 1500-1600 cm⁻¹ se deben a las vibraciones de tensión de los

enlaces C=O de los grupos cetónicos del tmh. Como podemos ver, están apareciendo a una frecuencia menor a la habitual, $\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$, debido a que los átomos de O se encuentran coordinados a los iones Ln^{3+} . Por último, las bandas que aparecen sobre una frecuencia comprendida entre $1300\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a las vibraciones de tensión de los enlaces C-N de los grupos α -diimina del ligando L_4 .

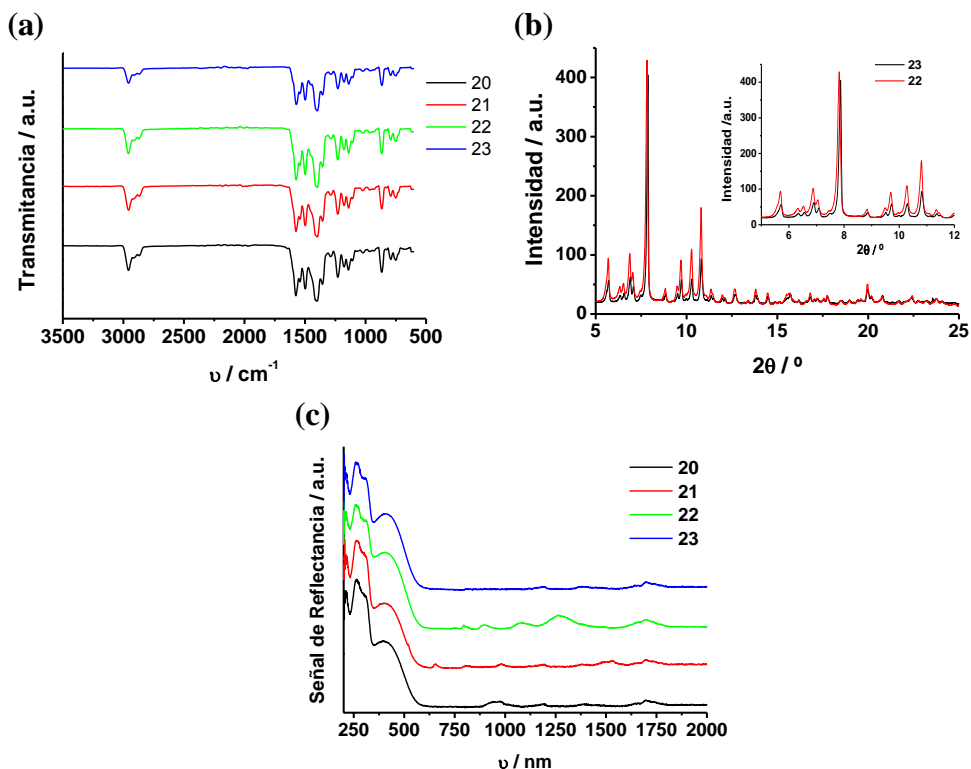


Figura 4.3.- (a) Comparativa espectros IR de muestras sólidas de los complejos 20-22. (b) Comparativa entre los difractogramas de difracción de rayos-X en polvo para los complejos 23 (negro) y 22 (rojo). (c) Comparativa espectros Reflectancia Difusa para los complejos 20-22.

Por otro lado, en la Figura 4.3.b, nos encontramos con una comparativa entre los difractogramas de difracción de rayos-X en polvo para los complejos 22 y 23, observándose que el patrón de difracción es idéntico en ambos casos. Lo que de confirma, ahora sin lugar a dudas, la isoestructuralidad del complejo 23 con el complejo 22 y, por ende, con los complejos 20 y 21.

Por último, los espectros de reflectancia difusa son muy similares entre sí; siendo las únicas diferencias apreciables en los espectros las bandas de baja intensidad f-f de los iones lantánidos. Figura 4.3.c

4.4.2.- Propiedades magnéticas de los complejos (20-23)

La Figura 4.4 nos muestra las representaciones gráficas obtenidas para los complejos **20-23** del producto $\chi_M T$ frente a T en el rango de temperatura 2-300 K al aplicar un campo magnético *dc* de 0.1 T. En general se observa que, a temperatura ambiente, T = 300 K, los valores del producto $\chi_M T$ para los compuestos **20-23** se encuentran muy cercanos a los esperados siguiendo la aproximación del ión libre para tres centros metálicos aislados (Tabla 4.3). En las gráficas podemos observar como conforme disminuimos la temperatura, el producto $\chi_M T$ de los complejos **20-22** va disminuyendo suavemente a altas temperaturas y de manera más abrupta conforme nos acercamos a una temperatura cercana a T = 2 K. Este comportamiento es debido a los efectos combinados de la despoblación térmica que sufren los subniveles m_J del estado fundamental del ión Ln^{III} desdoblados por efecto del campo cristalino, y a la posible existencia de débiles interacciones dipolares intramoleculares de canje antiferromagnético y/o interacciones dipolares intermoleculares entre los iones Ln^{III}.

Compuesto	Valor teórico	Valor experimental	Valor teórico	Valor
	$\chi_M T_{300K}$ (cm ³ Kmol ⁻¹) ^a	$\chi_M T_{300K} / \chi_M T_{2K}$ (cm ³ Kmol ⁻¹)	de M_{sat} (N μ_B) ^b	Experimental M_{sat} (T = 2 K, H = 5 T) (N μ_B)
20	7.71	6.68 / 3.87	12	5.31
21	34.44	33.34 / 17.91	27	14.09
22	42.51	42.05 / 32.99	30	16.38
23	23.63	24.95 / 23.95	21	21.43

(a) $\chi_M T = \frac{N\beta^2}{3k} \{g_J^2 J(J+1)\}$ (b) $M = NJ\mu_B; J = L + S; g_J = \frac{3}{2} + \frac{S_T(S_T + 1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$

Tabla 4.3.- Datos magnéticos *dc* para los complejos estudiados en este capítulo.

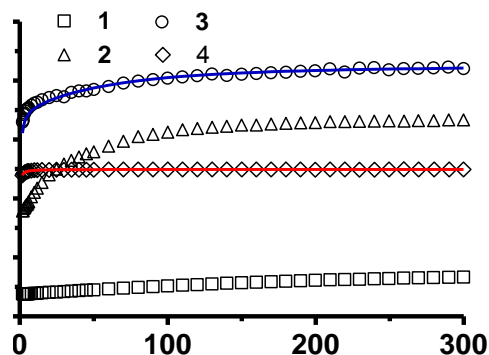


Figura 4.4.- Dependencia del producto $\chi_M T$ con la temperatura para los complejos 20-22. Para el complejo 22 (\circ), la línea azul corresponde a simulaciones ab initio usando una única interacción de canje ($J = -0.01 \text{ cm}^{-1}$ entre los tres centros Dy^{III} equivalentes estructuralmente) y una constante de interacción molecular (zJ) of -0.00001 cm^{-1} (es importante destacar que todos los valores de J dados por las gráficas corresponden a contribuciones J^{exch} de la interacción magnética total). Para el complejo 23 (\diamond), la línea roja representa el ajuste de los datos experimentales de 23 al Hamiltoniano isotrópico de la ec. 4.1.

Por otro lado, representaciones de la M vs H a 2 K para los complejos 20-22 (Figura 4.5) nos muestran un rápido incremento de la magnetización a campos bajos hasta llegar a 1 T. A partir de dicho campo, la magnetización aumenta lentamente hasta 5 T sin alcanzar la saturación, debido probablemente a la existencia de una anisotropía magnética elevada y/o a la población de niveles excitados de baja energía inducida de manera térmica o a través del campo magnético aplicado. Los valores de saturación de la magnetización a 5 T son prácticamente la mitad del valor esperado teniendo en cuenta la aproximación del ión libre (Tabla 4.3). Esta diferencia podemos atribuirla a efectos del campo cristalino de los ligandos que conducen a una anisotropía magnética elevada en nuestros complejos.^[28-31]

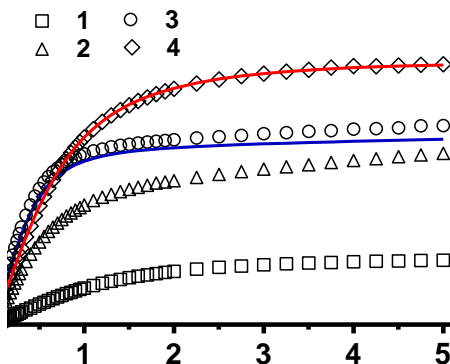


Figura 4.5.- Dependencia de la magnetización con el campo para los complejos 20-22. Para el complejo 22 (○), la línea azul corresponde a simulaciones ab initio usando una única interacción de canje ($J = -0.01 \text{ cm}^{-1}$ entre los tres centros Dy^{III} equivalentes estructuralmente) y una constante de interacción molecular (zJ) of -0.00001 cm^{-1} (es importante destacar que todos los valores de J dadas por las gráficas corresponden a contribuciones J^{exch} de la interacción magnética total). Para el complejo 23 (◇), la línea roja representa el ajuste de los datos experimentales de 23 al Hamiltoniano isotrópico de la ec. 4.1.

Con respecto al compuesto derivado del ión Gd^{III} (**23**), el producto $\chi_{\text{M}}T$ permanece prácticamente invariable al bajar la temperatura hasta llegar a $\sim 10 \text{ K}$ momento en que decrece abruptamente hasta llegar a un valor de $23.95 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2 K . Esta disminución del valor de $\chi_{\text{M}}T$ por debajo de 10 K es debida a la presencia de interacciones antiferromagnéticas de carácter débil entre los iones Gd^{III} y/o a efectos de desdoblamiento a campo cero (ZFS) de los iones Gd^{III} . Los datos de susceptibilidad magnética para el compuesto **23** han sido simulados con el Hamiltoniano que mostramos a continuación (Ec 4.1), donde, para mayor simplicidad, se han considerado que todas las interacciones magnéticas entre los iones Gd^{III} son equivalentes.

$$\mathbf{H} = J(\mathbf{S}_{\text{Gd}1}\mathbf{S}_{\text{Gd}2} + \mathbf{S}_{\text{Gd}1}\mathbf{S}_{\text{Gd}3} + \mathbf{S}_{\text{Gd}2}\mathbf{S}_{\text{Gd}3}) + \sum_{i=1}^3 \beta \mathbf{H} \cdot (g_i \mathbf{S}_i) \quad (\text{ec. 4.1})$$

El ajuste simultáneo a este Hamiltoniano de la susceptibilidad experimental y los datos magnéticos a diferentes temperaturas (Figura 4.6 arriba) mediante el programa PHI de diagonalización de matriz completa^[32] nos conduce a los siguientes parámetros: $J = -0.001 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2.054$. Estos valores se encuentran muy próximos

a las constantes de acoplamiento presentadas para complejos de Gd^{3+} unidos a través de puentes diazina.^[33] De todas formas, debemos ser escépticos con respecto a estos valores debido principalmente a dos factores: (i) lo riguroso del modelo utilizado y (ii) la posible existencia de desdoblamiento ZFS para los iones Gd^{3+} .

Finalmente, lo que si podemos asegurar en vista de los parámetros magnéticos obtenidos es que las interacciones entre los iones Gd^{3+} a través del ligando trisbidentado L_5 son muy débiles y en su mayoría de naturaleza antiferromagnética. Por lo tanto, el complejo de Gd_3 , **23**, puede considerarse fundamentalmente como si tuviera naturaleza paramagnética. De esta manera podemos aventurarnos, debido a que con toda probabilidad complejos isoestructurales de Dy^{III} y Gd^{III} muestran el mismo tipo de interacciones de canje (ferromagnética o antiferromagnética), a que en el caso del complejo **22** de Dy_3 , y por extensión el complejo **20** de Yb_3 y el **21** de Er_3 , podemos esperar la existencia de una interacción antiferromagnética de naturaleza muy débil.

4.4.3.- Efecto magnetocalórico para el compuesto **23**

Los refrigerantes magnéticos moleculares basados en compuestos de Gd^{III} presentan un elevado efecto magnetocalórico (EMC), el cual está basado en el cambio de entropía magnética (ΔS_m) y de temperatura (ΔT_{ad}) provocado por una variación del campo magnético en condiciones adiabáticas. Debido a ello, estos materiales pueden utilizarse para producir procesos de enfriamiento a través de desmagnetización adiabática.^[34–39]

En nuestro caso hemos decidido evaluar las propiedades magnetotérmicas del compuesto **23** debido a que: (i) las interacciones antiferromagnéticas entre los iones Gd^{3+} son muy débiles y por tanto favorecen la presencia de un efecto magnetocalórico; (ii) los iones Gd^{3+} presentan una anisotropía magnética despreciable debido a la ausencia de contribuciones orbitales; (iii) el ión Gd^{3+} presenta el número de spin más elevado entre los lantánidos ($S = 7/2$) resultante de su configuración electrónica $4f^7$. Teniendo en consideración estos tres puntos es de

esperar que el compuesto **23** presente un EMC considerable. Los cambios en la entropía magnética ($-\Delta S_m$) que caracterizan las propiedades magnetocalóricas de **23** se pueden calcular a partir de las isothermas de magnetización en función del campo magnético haciendo uso de la relación de Maxwell:

$$\Delta S_M = (T, \Delta B) = \int_{B_i}^{B_f} \left[\frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right] dB \quad (ec.4.2)$$

Donde B_i y B_f son los campos magnéticos aplicados iniciales y finales. Los valores de $-\Delta S_m$ a todos los campos utilizados aumentan a medida que la temperatura disminuye de 6 a 3 K. El valor máximo que obtenemos de $-\Delta S_m$ corresponde a $17.87 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a $T = 3 \text{ K}$ para un cambio de campo aplicado $\Delta B = 5 \text{ T}$ (Figura 4.6b). Como podemos ver, a pesar de las interacciones antiferromagnéticas entre los iones Gd^{3+} del compuesto **23**, hay un cambio importante en el valor de $-\Delta S_m$ consistente con la polarización de espín a campo magnético de valor relativamente bajo. También podemos destacar que hemos simulado el EMC para el compuesto **23** usando los parámetros magnéticos (g y J) obtenidos anteriormente al ajustar los datos de susceptibilidad y magnetización. Los resultados nos muestran que los valores de $-\Delta S_m$ son prácticamente coincidentes con aquellos obtenidos de la integración de la dependencia de la magnetización con el campo a diferentes temperaturas (Figura 4.6a), lo que corrobora los datos experimentales obtenidos. Como era de esperar, el valor extraído para $-\Delta S_m$ de $20.46 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a 2 K y 5 T es menor al calculado para el contenido completo de entropía magnética por mol $nR \ln(2S_{Gd} + 1) = 6.24$, $R = 22.03 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Además, los valores de $-\Delta S_m$ a 5 T son similares a otros compuestos de tipo Gd_3 y complejos de Gd, pero son menores a los que encontramos en complejos polinucleares de Gd_n .^[40] Como conclusión, los resultados obtenidos para el compuesto **23** sugieren que podemos encontrarlos con sistemas que puedan ser utilizados como refrigerantes moleculares.

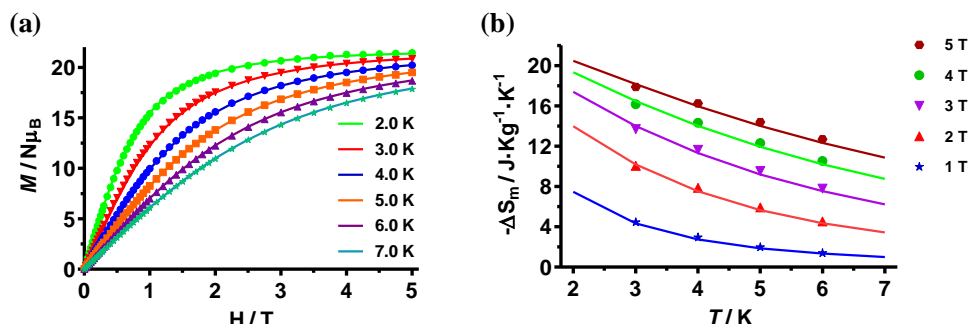


Figura 4.6.- (a) Dependencia de la magnetización con el campo para el complejo **23** entre 2 y 7 K. (b) Cambio de la entropía magnética ($-\Delta S_m$) simulada usando $J = -0.001 \text{ cm}^{-1}$ and $g = 2.045$ (líneas sólidas) y calculados a partir de los datos de magnetización experimental para **23** desde 1 a 5 T y temperaturas de 3 a 7 K (puntos).

4.4.4.- Comportamiento de imán monomolecular para los complejos (20-22)

El comportamiento de imán mononuclear se ha determinado para los compuestos **20-22** llevando a cabo medidas de susceptibilidad magnética en campo alterno *ac*, tanto en función de la temperatura como de la frecuencia.

El derivado trinuclear de Yb^{III} (**20**) no muestra una dependencia de la señal fuera de fase χ_M'' con la temperatura y la frecuencia en ausencia de campo magnético externo aplicado, debido probablemente a que la barrera de activación térmica (U) que es necesaria superar para reordenar la magnetización es muy pequeña de forma que, incluso a $T = 2 \text{ K}$, la energía térmica es suficiente para reorientar la magnetización de forma muy rápida. Otra posibilidad es que la relajación de la magnetización tenga lugar de forma muy rápida a través de un proceso de túnel cuántico provocado por interacciones dipolares y/o hiperfinas que permiten la mezcla de niveles $+m_J$ y $-m_J$ degenerados a ambos lados de la barrera.

Para intentar suprimir este efecto túnel y observar el proceso de relajación térmicamente activado se realizaron medidas *ac* en presencia de un pequeño campo externo *dc* de 1000 Oe. En este escenario, el complejo **20** presenta una dependencia de la señal χ_M'' con la frecuencia, típico de un proceso de relajación térmicamente activado y, por tanto, comportamiento de MI. Figura 4.7 De esta manera podemos

observar unos máximos de χ_M'' para el compuesto **20** en el rango 2.2 K (800 Hz)-5.2 K (10000 Hz).

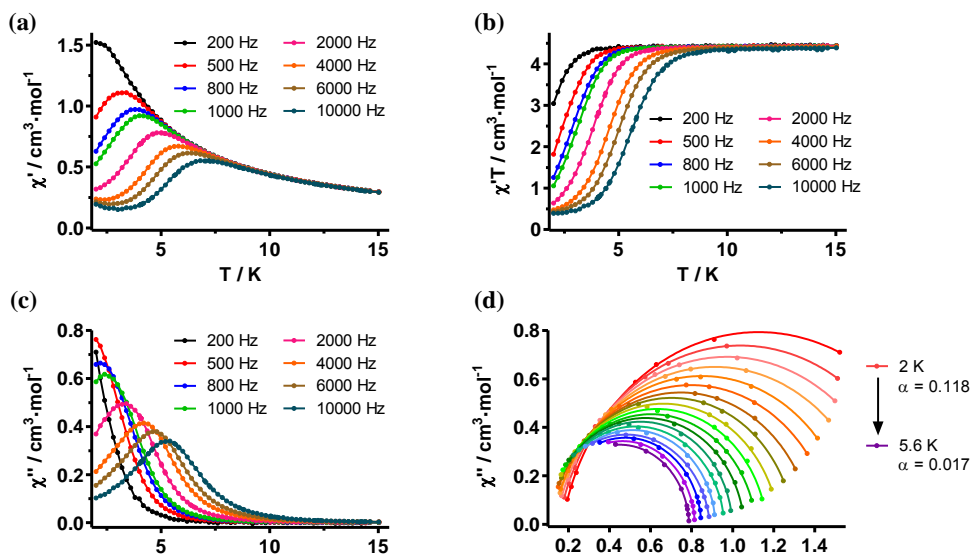


Figura 4.7.- Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad ac $\chi_M'(a)$, $\chi_M'T(b)$ y $\chi_M''(c)$ a diferentes frecuencias para el complejo **20** bajo un campo aplicado $H_{dc}=1000$ Oe. Diagrama de Cole-Cole (d) para el complejo **20** bajo un campo aplicado $H_{dc}=1000$. Las líneas sólidas son el ajuste de los datos experimentales al modelo generalizado de Debye.

Los valores de los tiempos de relajación (τ) a cada temperatura se obtuvieron a través del ajuste al modelo de Debye de la dependencia de la señal χ_M'' con la frecuencia a distintas temperaturas. Una vez obtenidos estos tiempos de relajación se ajustaron a una ley de Arrhenius obteniéndose los valores de τ_0 y U_{eff} . Por otro lado, valores prácticamente idénticos se han determinado para U_{eff} y τ_0 mediante el ajuste de cada frecuencia ($\tau=1/2\pi f$) y temperaturas de los máximos observados en las gráficas χ_M'' frente a T a una ley de Arrhenius. (Tabla 4.4) La dependencia de τ^{-1} con el campo ha sido ajustada con la Ec.4.3, que considera la dependencia del QTM y los procesos de relajación directos con el campo y, además, incluye una constante C que tiene en cuenta los procesos de relajación tipo Raman y Orbach independientes del campo aplicado. De esta manera, en la Figura 4.8b podemos ver representada la dependencia con el campo aplicado del valor de τ^{-1} , observándose como a campos dc

de valor superior a 0.1 T, τ^{-1} depende esencialmente del parámetro C , por lo que los procesos de tipo Raman y Orbach son los dominantes. Por otro lado, por debajo de 0.1 T, τ^{-1} disminuye conforme el campo va aumentando, señal inequívoca de la presencia de QTM. El mejor ajuste de los datos experimentales a esta ecuación ha conducido a la obtención de los siguientes parámetros: $A = 7310 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K} \cdot \text{T}^4$, $B_1 = 4962 \text{ s}^{-1}$, $B_2 = 5126 \text{ T}^{-2}$ and $C = 3137 \text{ s}^{-1}$.

$$\tau^{-1} = ATH^4 + \frac{B_1}{(1+B_2H^2)} + C \quad (\text{ec. 4.3})$$

Con el objetivo de conocer la contribución de los distintos procesos a la relajación de la magnetización en este complejo, hemos ajustado la dependencia de τ^{-1} con la temperatura a la **Ec. 4.4** que considera de manera simultánea la presencia de procesos de relajación tipo Orbach, Raman, QTM y directo.

$$\tau^{-1} = ATH^4 + \frac{B_1}{(1+B_2H^2)} + CT^n + \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{U_{eff}}{K_B T}\right) \quad (\text{ec. 4.4})$$

Para evitar un número excesivo de parámetros de ajuste, los valores de los parámetros que corresponden a procesos de tipo QTM (B_1 y B_2) y directo (A) que se han considerado son los obtenidos a través de la Ec. 4.3. El ajuste nos muestra (Figura 4.8c) como el proceso de relajación tipo Raman es el que domina junto con una pequeña contribución del proceso tipo Orbach, el cual va ganando importancia conforme aumentamos la temperatura. Los valores que se han obtenido se muestran en la Tabla 4.4. Debemos indicar de nuevo que si bien para iones de tipo Kramer (como el Yb^{III}) n debe ser teóricamente igual a 9,^[41] n puede tomar valores entre 1 y 6 dependiendo de la estructura de los niveles energéticos.^[42] En conclusión, podemos decir que estos valores son compatibles con el hecho de que la relajación de la magnetización en los complejos de Yb^{III} tenga lugar esencialmente a través de un proceso Raman en vez de por procesos térmicamente activados.

Complejo	Orbach ($H_{dc} = 0.1 \text{ T}$)		Varios procesos de relajación				
	$U_{eff} \text{ (K)}$	$\tau_0 \text{ (s)}$	$B \text{ (s}^{-1}\text{K}^{-n})$	n	$U_{eff} \text{ (K)}$	$\tau_0 \text{ (s)}$	t_{QTM}
20	21.30	3.7×10^{-7}	534 ^a	2.0 ^a	22.5 ^a	5.7×10^{-7} ^a	—
21	13.17	1.1×10^{-7}	1193	5.5	13.86	2.9×10^{-8}	—
22	61.6 (RL)	1.2×10^{-6}	0.03	5	69	6.3×10^{-7}	0.05
	29.6 (RR)	1.3×10^{-6}					

^a Estos parámetros han sido obtenidos usando los valores de B1, B2 y A extraídos de la dependencia de τ^{-1} con el campo.

Tabla 4.4.- Valores de U_{eff} y τ_0 para los complejos 20-22.

Por último, la gráfica Cole-Cole para el compuesto **20** muestra el característico comportamiento semicircular [Figura 4.7.d] con valores de α en los rangos 0.164 (5.6 K) – 0.202 (10.6 K). Estos resultados confirman la existencia de varios mecanismos de relajación de la magnetización en este intervalo de temperaturas.

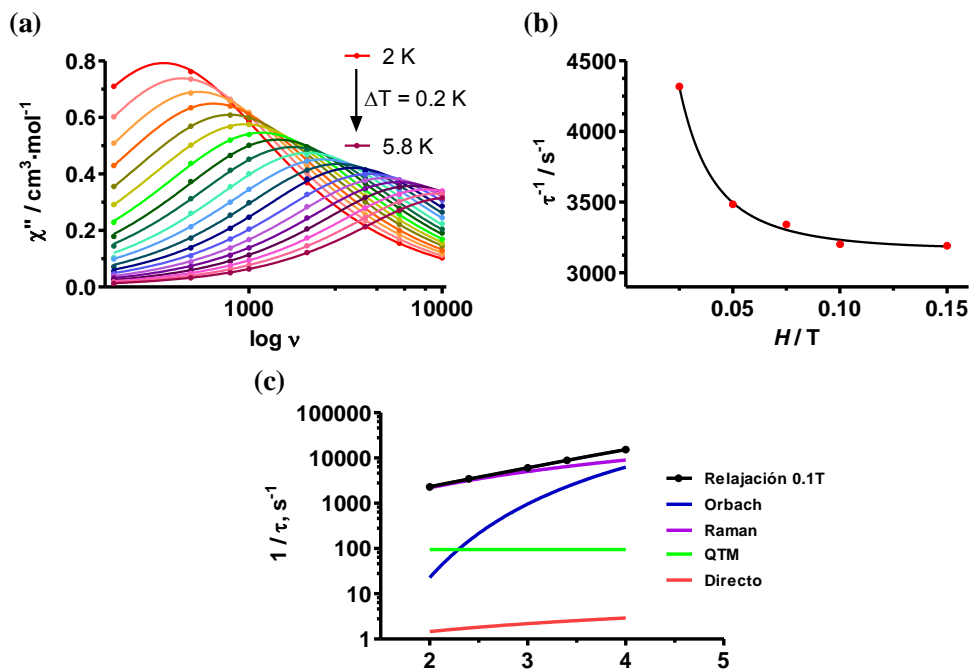


Figura 4.8.- (a) Dependencia con la frecuencia de la susceptibilidad ac fuera de fase, χ_M'' , para el complejo **20** bajo un campo aplicado de 0.1 T. (b) Dependencia de τ^{-1} con el campo para el complejo **20** a $T = 2 \text{ K}$ (la línea negra representa el ajuste de los datos a la ecuación 4.3). (c) Dependencia de τ^{-1} con la temperatura para el complejo **20**. La línea negra representa el mejor ajuste obtenido utilizando la ecuación 4.4. Las líneas moradas, azules, verdes y rojas representan las contribuciones de procesos de tipo Raman, Orbach, QTM y relajación directa respectivamente.

Para el complejo trinuclear de Er^{III} (**21**), se han realizado medidas de susceptibilidad magnética *ac* en función de la temperatura y la frecuencia en ausencia y en presencia de un campo magnético *dc* de 1000 Oe [Figura 4.9]. Tal como ocurría en el caso del compuesto **20**, el derivado de Er^{III} no muestra una dependencia de la señal fuera de fase χ_M'' con la temperatura y la frecuencia en ausencia de campo magnético externo aplicado. Esto cambia cuando aplicamos un pequeño campo externo *dc* de 1000 Oe, observándose unos máximos de χ_M'' en el rango comprendido entre 2.1 K (4000 Hz) a 2.6 K (10000 Hz), indicativo del comportamiento como MI de este compuesto (Figura 4.10).

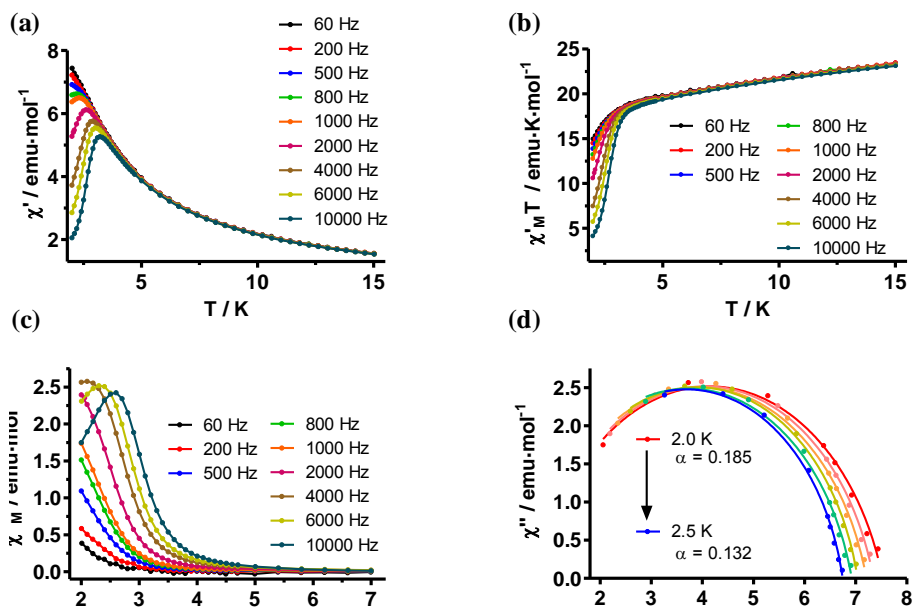


Figura 4.9.- Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad ac $\chi_M'(a)$, $\chi_M'T(b)$ y $\chi_M''(c)$ a diferentes frecuencias para el complejo **21** bajo un campo aplicado $H_{dc}=1000$ Oe. Diagrama de Cole-Cole (d) para el complejo **21** bajo un campo aplicado $H_{dc}=1000$ Oe. Las líneas sólidas son el ajuste de los datos experimentales al modelo generalizado de Debye.

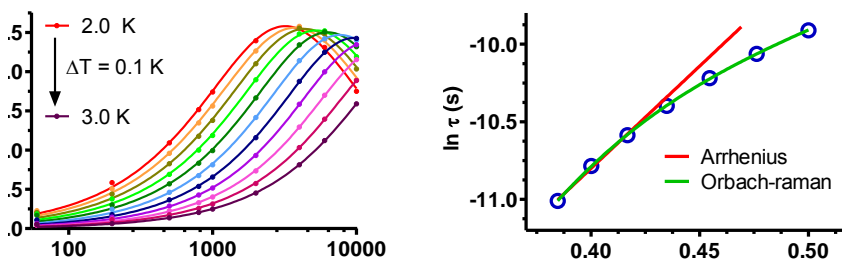


Figura 4.10.- (a) Dependencia con la frecuencia de la susceptibilidad ac fuera de fase, χ_M'' , para el complejo de Er^{III} **21** a un campo $H_{dc}=1000$ Oe. (b) Representación de Arrhenius (línea roja) y de Raman (línea verde). Las líneas sólidas representan el mejor ajuste a los datos experimentales para el complejo de Er^{III} **21** a la ecuación de Arrhenius para un proceso térmicamente activado o para un proceso de relajación tipo Raman.

Los valores de la barrera de energía para la inversión de la magnetización, U_{eff} , y el tiempo de relajación, τ_0 , se han determinado a partir del ajuste de las frecuencias y temperaturas de los máximos a una ley de Arrhenius obteniéndose los valores U_{eff}

= 13.2 K and $\tau_0 = 1.05 \cdot 10^{-7}$ s. Si observamos el diagrama Cole-Cole para **21** en el rango de temperaturas 2.0-2.5 K (Figura 4.9.d), muestra un comportamiento semicircular que puede ser ajustado por el modelo de Debye genérico dándonos unos valores de α en el rango 0.185 (2.0 K) a 0.132 (2.5 K), lo que nos indica la existencia de más de un proceso de relajación de la magnetización. Debido a ello hemos procedido a ajustar la dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura a una combinación de procesos de relajación térmicamente activado (Orbach) y Raman (Ec 4.5) En este caso, U_{eff} aumenta hasta un valor de 13.9 K y un $\tau_0 = 2.92 \times 10^{-8}$ s (Tabla 4.4).

$$\tau^{-1} = BT^n + \tau_0^{-1} \exp(-U_{\text{eff}}/KT) \quad (\text{ec. 4.5})$$

Por último, y al contrario a lo que ocurre en los compuestos **20** y **21**, el derivado trinuclear de Dy^{III} (**22**) si presenta en ausencia de campo magnético externo aplicado, una dependencia clara de la señal fuera de fase χ_M'' con la frecuencia por debajo de 30 K (Figura 4.11.a y 4.11.b). Por debajo de esta temperatura, el compuesto presenta dos máximos achatados en los rangos de temperatura 16.0 K (2000 Hz) – 18.0 K (10000 Hz) para el proceso de relajación lenta de la magnetización (RL), y entre 6.0 K (2000 Hz) – 7.6 K (10000 Hz) para el proceso de relajación rápida de la magnetización (RR). La anchura de estos picos y la ausencia de los mismos por debajo de 2000 Hz en las gráficas χ_M'' frente a T puede deberse al solapamiento de varios procesos de relajación rápida de la magnetización vía QTM, que queda demostrado al observarse el incremento de la señal χ_M'' por debajo de 5 K a todas las frecuencias estudiadas. Como conclusión el compuesto **22** puede comportarse como MI ya que presenta relajación lenta de la magnetización en ausencia de campo magnético aplicado.

Con la finalidad de suprimir parcial o completamente la relajación de la magnetización vía QTM, las medidas de susceptibilidad magnética ac en función de la temperatura y la frecuencia se realizaron en presencia de un campo magnético dc de 1000 Oe. En este caso las gráficas nos muestran que la dependencia con la temperatura tanto de la señal χ_M' como la señal χ_M'' exhibe dos máximos claramente

diferenciados en todas las frecuencias utilizadas (Figura 4.11.c y 4.11.d). Estos máximos para la señal χ_M'' aparecen entre 6.5 K (60 Hz) – 18.0 K (10000 Hz) para el proceso de relajación lenta de la magnetización (RL), y entre 3.4 K (60 Hz) – 7.6 K (10000 Hz) para el proceso de relajación rápida de la magnetización (RR). Además, las señales χ_M'' tienden a cero a muy bajas temperaturas, lo que indica que hemos logrado suprimir total o parcialmente el QTM.

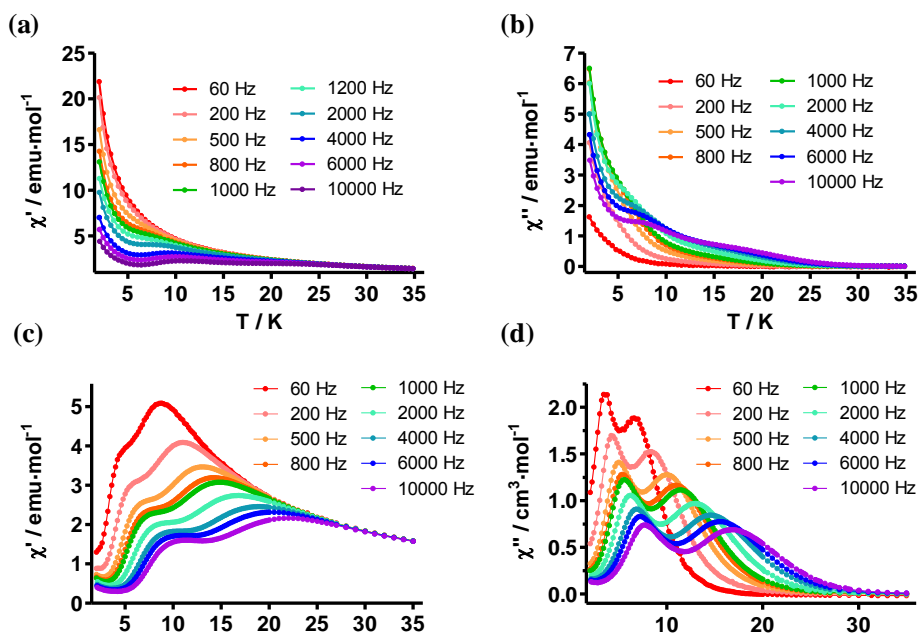


Figura 4.11.- Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad ac en fase, χ_M' , bajo un campo $H_{dc}= 0$ Oe (a) y $H_{dc}= 1000$ Oe (c) para el complejo 22. Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad ac fuera de fase, χ_M'' , bajo un campo $H_{dc}= 0$ Oe (b) y $H_{dc}= 1000$ Oe (d) para el complejo 22.

Hemos de destacar que la observación de varios procesos de relajación térmicamente activados es bastante común en complejos polinucleares de Dy en los que los centros metálicos no sean cristalográficamente equivalentes, e incluso se dan casos donde si son cristalográficamente equivalentes y se siguen observando varios procesos de relajación de la magnetización.^[43] En nuestro caso, tenemos tres iones metálicos de tipo Dy^{III} que si son cristalográficamente independientes siendo dos de ellos (Dy1 y Dy3) muy similares entre sí. Por lo tanto, el proceso de relajación rápida

debe corresponder al Dy2 mientras que el proceso de relajación lenta, que da un máximo más ancho como se ve en la Figura 4.11.d debe corresponder a los centros metálicos Dy1 y Dy3. La presencia de estos dos procesos de relajación también queda de manifiesto en los diagramas de Cole-Cole (Figura 4.12.a)

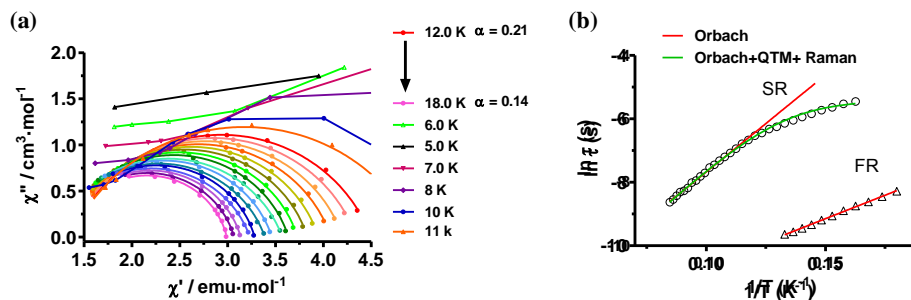


Figura 4.12.- (a) Diagrama de Cole-Cole para el complejo 22 a un campo $H_{dc} = 1000$ Oe. (b) Representación de Arrhenius (línea roja) y de Raman (línea verde). Las líneas sólidas representan el mejor ajuste a los datos experimentales para el complejo 22 a la ecuación de Arrhenius para un proceso térmicamente activado o para un proceso de relajación tipo Raman.

Para ambos procesos de relajación de la magnetización la dependencia de la señal χ_M'' con la frecuencia a cada una de las temperaturas se ajustó a un modelo de Debye generalizado, pudiendo de esta forma determinar los valores de los tiempos de relajación τ para ambos procesos de relajación. El siguiente paso fue realizar el ajuste según la Ley de Arrhenius de estos valores de τ para calcular las barreras de activación térmica para la inversión de la magnetización de ambos procesos. Los valores obtenidos fueron $U_{\text{eff}} = 61.6$ K (42.5 cm^{-1}) con $\tau_0 = 1.2 \times 10^{-6}$ s y $U_{\text{eff}} = 29.6$ K con $\tau_0 = 1.3 \times 10^{-6}$ s para los procesos de RL and RR respectivamente (Tabla 4.4). Como podemos ver, ambos valores del factor pre exponencial τ_0 son relativamente altos, lo que sugiere que posiblemente el QTM no ha sido suprimido de manera eficaz. Como es bien conocido, las interacciones dipolo-dipolo entre los distintos centros metálicos, así como las interacciones hiperfinas pueden favorecer el QTM. En vista de eso, decidimos diluir la señal de magnetización que hemos obtenido realizando una cocrystalización de nuestro compuesto trinuclear de Dy^{III} con un centro magnético isoestructural y diamagnético como es el Y^{3+} . Esta dilución se intentó

realizar en proporción molar Y/Dy 1:10 pero todos los intentos de obtener los complejos fueron infructuosos.

Como podemos observar en las gráficas de Arrhenius (Figura 4.12.b) hay una desviación de la linealidad a bajas temperaturas que nos sugiere la presencia de otros procesos de relajación térmicamente activados distintos a procesos de tipo Orbach. Estos procesos, principalmente QTM y Raman, se pueden tener en cuenta ajustando los datos experimentales a la Ecuación 4.6 que incluye las contribuciones de ambos procesos.

$$\tau^{-1} = BT^n + \tau_0^{-1} \exp(-U_{\text{eff}}/KT) + \tau_{\text{QTM}}^{-1} \quad (\text{ec. 4.6})$$

En esta ecuación, los dos primeros términos corresponden a procesos de relajación de tipo Raman y Orbach respectivamente, y el tercero comprende la relajación por túnel cuántico. El mejor ajuste de los datos experimentales en el rango de temperaturas estudiado nos conduce a los siguientes parámetros: $\tau_0 = 6.3(2) \times 10^{-7}$ s, $U_{\text{eff}} = 69(3)$ K ($B_{\text{Raman}} = 0.03(4)$ s⁻¹, $n = 5(2)$ y $\tau_{\text{QTM}} = 0.05(2)$ (Tabla 4.4)

El hecho de que este compuesto, **22**, muestre una barrera de activación térmica mayor a la encontrada en el compuesto **21** puede deberse a la falta de anisotropía axial significativa en el estado fundamental de este último compuesto. Este hecho puede ser explicado a través del modelo electrónico oblató-prolató^[44] que comentamos en la introducción. En el complejo **22**, los iones metálicos Dy³⁺, iones que presentan una distribución de densidad electrónica de tipo oblató, presentan una elevada anisotropía axial en el estado fundamental. Por el contrario, el derivado isoestructural de Er^{III} posee una distribución de densidad electrónica de tipo prolato y por tanto posee el eje de anisotropía en el plano. De esta forma se estabiliza un estado fundamental con un valor bajo de m_j que impide la observación eficaz de comportamiento de molécula imán.

4.4.5.- Cálculos computacionales. (22)

Estudios *ab initio* realizados sobre el compuesto **22**, nos han permitido obtener información sobre la estructura electrónica de los iones Dy^{3+} , la interacción de canje existente entre ellos a través de L_5 así como sobre la orientación de sus ejes principales de anisotropía.

Estos cálculos se han realizado únicamente sobre el derivado trinuclear de Dy^{III} ya que es el único que exhibe relajación lenta de la magnetización en ausencia de campo magnético externo aplicado.

En un primer paso, hemos adoptado una metodología de tipo CASSCF+RASSISO+SINGLE_ANISO^[45-64] para estimar las propiedades magnéticas y electrónicas de cada uno de los tres centros metálicos Dy1-Dy3 de forma aislada, considerando un valor para las interacciones moleculares de -0.00001 cm^{-1} (aproximación SINGLE_ANISO).^[45-47] En un segundo paso, con los datos obtenidos para cada centro metálico por separado y utilizando una rutina de cálculo de tipo POLY_ANISO^[65] se han calculado el resto de propiedades magnéticas de **22**, con especial atención a la interacción de canje intramolecular. Toda esta información nos ha servido para ilustrar las propiedades dinámicas de magnetización del complejo de Dy_3 usando el concepto de magnetización axial.^[30,66,67]

4.4.5.1.- Cálculos *ab initio* sobre los fragmentos mononucleares de Dy^{III}

Las propiedades magnéticas y electrónicas calculadas para cada uno de los tres fragmentos metálicos de **22** se han llevado a cabo utilizando una base de cálculo ANO-RCC-VQZP para los iones Dy^{III} y ANO-RCC-VDZ para el resto de elementos. Estos cálculos muestran que los iones Dy^{III} presentan un estado fundamental multiplete ${}^6\text{H}_{15/2}$ con un doblete de Kramer fundamental (KD1) con una marcada anisotropía axial (Tabla 4.5).

Centro Metálico	KDs	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	Energía(cm^{-1})	θ ($^\circ$)	δ ($^\circ$)
Dy1	EF	0.09	0.19	19.07	0.00	-	58.85
	EE1	1.02	2.00	14.93	92.66	51.49	
Dy2	EF	0.12	0.45	18.75	0.00	-	92.38
	EE1	0.18	0.67	16.66	47.79	25.60	
Dy3	EF	0.10	0.22	19.21	0.00	-	75.55
	EE1	2.11	5.47	12.84	107.29	46.08	

Tabla 4.5.- Valores calculados del factor g , espectros de energía (cm^{-1}), ángulo de inclinación (θ) del eje de anisotropía del primer estado KD excitado (EE1) con respecto al estado KD fundamental (EF), empleando la metodología IV, y ángulos de los ejes principales de anisotropía de los tres fragmentos individuales de Dy^{III} con el plano formado por Dy_3 (δ) para el compuesto 22.

El estado fundamental del doblete de Kramer (KD1) posee una marcada anisotropía axial (valores de $g_{zz} = 19.07$ (Dy1), 18.75 (Dy2) y 19.21 (Dy3), lo que implica momentos magnéticos elevados cercanos a los esperados para un estado fundamental $\pm M_J \geq 15/2$ con un valor de $g_{zz} = 20$ con componentes transversales (g_{xx} y g_{yy}) prácticamente nulas. Para el centro Dy2 se observa, no obstante, un valor de g_{zz} sensiblemente inferior a los otros dos y una mayor anisotropía transversal para KD1. Esta diferencia se debe probablemente a la mayor distorsión estructural que presenta dicho ión con respecto a una geometría ideal de tipo antiprisma de base cuadrada, como se ha calculado anteriormente a través del método SHAPE (valores de desviación SHAPE con respecto a una geometría D_{4d} : 0.57, 1.02 y 0.70 para Dy1, Dy2 y Dy3 respectivamente).

Las direcciones de los ejes de anisotropía principales (g_{zz}) para los tres centros Dy^{III} aparecen en la Figura 4.13.a como líneas amarillas discontinuas. Los ejes de anisotropía principales de los centros Dy1, Dy2 y Dy3 forman un ángulo con el plano Dy_3 de 58.85° , 92.38° y 75.55° respectivamente. Así, los vectores de magnetización de los dobletes de Kramer del estado fundamental no se compensan entre sí, por lo que este compuesto presenta un momento magnético propio y es paramagnético, lo que concuerda con las medidas experimentales de susceptibilidad (χ_M vs T) y magnetización (M vs H).

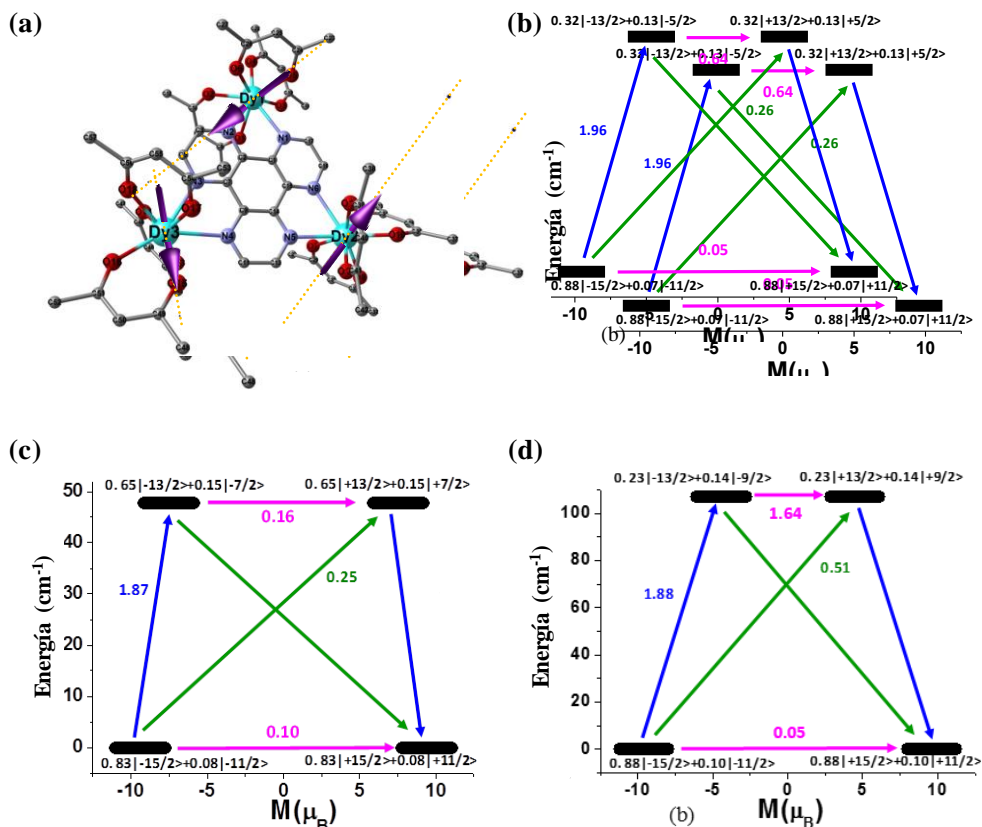


Figura 4.13.- (a) Ejes de anisotropía magnética principales (líneas amarillas discontinuas) y orientación de los momentos magnéticos locales (magnetización) en el doblete de Kramer del estado fundamental (flechas moradas). Cálculos *Ab initio* SINGLE_ANISO para las barreras de bloqueo de la magnetización para los centros Dy1 (b), Dy2 (c) y Dy3 (d) en el complejo Dy₃ empleando la metodología IV. Las gráficas muestran la representación de los niveles de energía del multiplete del estado fundamental a lo largo de los ejes magnéticos principales del complejo Dy₃ (eje y) como función de los momentos magnéticos de los correspondientes dobletes de Kramer's (eje x) para 22. Las líneas gruesas de color negro nos indican los dobletes de Kramer. Las líneas azul y verde nos muestran procesos de relajación de tipo espín-fonón (Orbach/Raman). Las líneas azules muestran además los procesos de relajación más probables para el complejo Dy₃. La línea rosa corresponde a la contribución de los mecanismos QTM/TA-QTM a la relajación entre pares vecinos. Los valores que se muestran en cada una de las flechas corresponden a los valores absolutos de los correspondientes elementos matriciales de los momentos magnéticos de transición de cada una de las relajaciones entre estados.

Con respecto al primer doblete de Kramer excitado (KD2) de los tres centros Dy1-Dy3, todos ellos poseen una anisotropía transversal considerable, con valores de g_{zz} que oscilan en un intervalo entre 14-17 (Tabla 4.5). Para los tres centros metálicos, KD2- g_{zz} forma un ángulo elevado con respecto a KD1- g_{zz} lo que indica que la relajación de la magnetización puede darse a través de este estado excitado KD2

obteniéndose valores de U_{cal} de 92.66 cm^{-1} , 47.79 cm^{-1} y 107.29 cm^{-1} para Dy1, Dy2 y Dy3 respectivamente. De nuevo, los cálculos teóricos confirman la existencia de dos tipos de centros Dy^{III} diferentes desde un punto de vista magnético; Dy1 y Dy3 con valores de U_{cal} próximos a 100 cm^{-1} Dy2 con una barrera de relajación significativamente inferior, y corroboran los dos procesos de relajación observados experimentalmente. No obstante, los valores de U_{eff} experimentales (20.57 y 42.51 cm^{-1}) son muy inferiores a los calculados teóricamente. Esto puede deberse por un lado a las desviaciones típicas que sufren los datos experimentales a altas temperaturas y/o altas frecuencias que derivan en un ajuste poco satisfactorio de la pendiente de la representación $\ln(\tau)$ vs T^{-1} y por otro al hecho de las rutinas de cálculo SINGLE_ANISO no consideran la existencia de interacciones de enlace de tipo fuerzas intermoleculares o relajaciones de la magnetización vía QTM presentes.^[68,69] De hecho, es de esperar que el valor de U_{eff} observado no pueda alcanzar al valor esperado que daría un proceso de relajación tipo Orbach a través del primer estado excitado multiplete^[69] debido a la presencia de QTM. Las direcciones de los ejes g_{zz} del estado fundamental de los tres centros metálicos no son paralelas entre sí, sino que presentan una cierta inclinación con ángulos de 33.53° (Dy1/Dy2), 37.85° (Dy1/Dy3) y 7.20° (Dy2/Dy3).

Por otro lado, los valores del factor g_z para el KD de mayor energía de los tres centros se aproximan a lo esperado para un estado $|\pm M_J\rangle = 15/2$ puro (varían en el rango $\sim 18.52 - 19.82$), lo que es indicativo de un entorno de coordinación de baja simetría^[67] y está en consonancia con el hecho de que el entorno de coordinación DyO_6N_2 de los iones Dy^{III} se encuentre distorsionado con respecto a un antiprisma cuadrado perfecto con diferencias muy pronunciadas entre las distancias de enlace Dy-O y Dy-N.

Con respecto a los diferentes mecanismos de relajación que presentan los tres centros metálicos Dy1-Dy3 (Figura 4.13.b-d), se observa para el centro Dy2 una relajación por QTM (línea rosa) más favorecida (valor de 0.1 del elemento matricial del momento transversal) que para los centros Dy1 y Dy3 (con valores de 0.05 en

ambos casos). Además, los cálculos realizados indican que el KD del estado fundamental del centro Dy2 posee mayor degeneración que las de los centros Dy1/Dy3 (en otras palabras, mayor contribución del multiplete $\pm 15/2$ en los centros Dy1/Dy3 que en el centro Dy2). Así, el KD del estado fundamental queda: $|\pm M_J\rangle = 88\%|\pm 15/2\rangle + 7\%|\pm 11/2\rangle$, $83\%|\pm 15/2\rangle + 8\%|\pm 11/2\rangle$ y $88\%|\pm 15/2\rangle + 10\%|\pm 11/2\rangle$ para los centros Dy1, Dy2 y Dy3 respectivamente (Figura 4.13.b-d). Por otro lado, podemos ver que los valores de los elementos matriciales de los momentos magnéticos correspondientes a transiciones spin-fonón (relajación directa, Raman y Orbach) poseen altos valores (representados por líneas azules y verdes en la Figura 4.13.b), por lo que se favorece la relajación a través del estado KD2. Además, los valores de los elementos matriciales del momento magnético transversal para la inversión de la magnetización entre los niveles KD2 mediante QTM térmicamente asistido (TA-QTM, línea rosa), con valores de 0.64 (Dy1), 0.16 (Dy2) y 1.64 (Dy3), también apuntan a la relajación de la magnetización a través de dicho estado KD2.

En vista a los cálculos realizados, podemos asignar el proceso de relajación rápida de la magnetización al centro Dy2 (menor barrera de energía para la inversión de la magnetización y mayor distorsión de la geometría ideal SAP), mientras que el proceso de relajación de la magnetización más lento, estaría asociado a los centros Dy1 y Dy3 (mayores barreras de energía para la inversión de la magnetización y menores distorsiones de la geometría ideal SAP). Para confirmar aún más esta asignación, hemos analizado los parámetros del campo cristalino (CFPs en inglés), los cuales revelan términos diagonales y axiales (B_2^0) negativos para los tres centros Dy1-Dy3 (ver Tabla 4.6). Esto confirma que el entorno de coordinación D_{4d} , elongado axialmente que poseen los tres centros metálicos conducen a la relajación lenta de la magnetización observada en el complejo **22**. En los tres centros, los términos extradiagonales (no-axiales; B_2^1 y B_2^{-2}) del estado fundamental ($k=2$) son despreciables, lo que permite la mezcla de niveles $|\pm M_J\rangle$ del doblete de Kramer en el estado fundamental debido a la naturaleza competitiva entre las componentes CFP diagonales y extradiagonales. Además, el hecho de que los términos extradiagonales

B_4^{-3} para el centro Dy2 sean un orden de magnitud superiores a los que presentan los centros Dy1 y Dy3 ($\sim 10^{-1}$ frente a $\sim 10^{-2}$), contribuye a que para dicho centro, la relajación a través de QTM sea algo más significativa. (Tabla 4.5 y 4.6).

k	q	B_k^q	B_k^q	B_k^q
		Dy1	Dy2	Dy3
2	-2	-2.88E-01	-5.61E-02	3.50E-01
	-1	8.19E-01	3.86E+00	-9.54E-02
	0	-1.25E+00	-2.07E+00	-1.19E+00
	1	2.97E+00	1.75E+00	3.02E+00
	2	2.38E+00	3.68E-01	2.44E+00
4	-4	9.03E-03	1.67E-03	-1.56E-02
	-3	5.58E-02	-1.36E-01	-2.01E-02
	-2	2.08E-02	-9.13E-03	-1.54E-02
	-1	1.43E-02	-3.29E-02	-1.39E-02
	0	-5.05E-03	-8.14E-04	-5.20E-03
	1	-1.67E-03	-6.35E-03	-8.33E-05
	2	1.38E-02	-6.54E-03	2.33E-02
	3	3.47E-02	5.28E-02	4.53E-02
6	-6	2.10E-04	-2.83E-04	-1.71E-04
	-5	1.25E-04	1.30E-04	-1.75E-04
	-4	1.17E-04	3.30E-05	-9.85E-05
	-3	3.76E-04	6.49E-05	-3.80E-04
	-2	-1.41E-04	6.93E-05	1.66E-04
	-1	-1.12E-04	-6.14E-06	1.02E-04
	0	1.14E-06	1.70E-05	-3.59E-06
	1	-1.40E-04	-5.92E-06	-1.11E-04
	2	3.82E-05	2.92E-04	3.02E-05
	3	-2.77E-05	4.09E-05	1.85E-04
	4	-4.56E-05	1.03E-04	8.72E-05
5	2.62E-05	-3.01E-04	2.60E-05	

Tabla 4.6.- Parámetros del campo cristalino calculados a través de la aproximación SINGLE_ANISO para los iones Dy en el complejo 22. Los componentes principales están destacados en negrita en la tabla. B_k^q es el parámetro del campo cristalino y O_k^q es el operador de Stevens extendido. El eje de cuantización ha sido elegido de manera que coincida con el eje principal de magnetización asociado al doblete de Kramers del estado fundamental. El hamiltoniano utilizado es el que vemos en Ec. 4.7.

$$\hat{H}_{CF} = \sum_{k=-q}^q B_k^q \tilde{O}_k^q \quad (\text{ec. 4.7})$$

La orientación de los ejes de anisotropía calculados *ab initio* con los calculados a través del modelo electrostático propuesto por Chilton y col.^[70] (Figura 4.14) es similar, siendo la desviación entre ambos ejes 10.13°, 10.28° y 9.88° para los centros Dy1, Dy2 y Dy3 respectivamente. Estos valores nos dan una estimación de cómo influyen las cargas electrostáticas de los ligandos en la orientación de los ejes de anisotropía magnética. En nuestros cálculos *ab initio* vemos como el eje de anisotropía atraviesa la nube electrónica de carga negativa formada por los ligandos β-dicetonato para de esta manera minimizar las fuerzas electrostáticas que se pudieran aplicar.

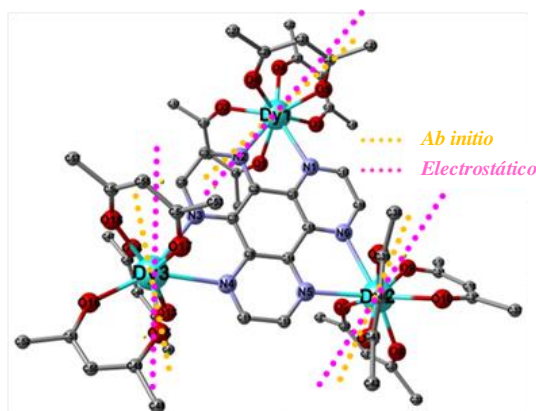


Figura 4.14.- (a) Estructura cristalina del complejo de Dy₃, donde las líneas discontinuas amarillas representan los ejes de anisotropía principal obtenidos mediante cálculos *ab initio* SINGLE_ANISO (metodología I) para cada uno de los tres centros Dy^{III}, mientras que las líneas discontinuas rosas representan los ejes de anisotropía electrostática obtenidos mediante MAGELLAN.^[71–77]

4.4.5.2.- Propiedades magnéticas de los sistemas acoplados de Dy₃

En este apartado profundizamos en el cálculo que hemos hecho de la susceptibilidad magnética (Figura 4.15) del compuesto de Dy₃ como suma de las susceptibilidades particulares de cada uno de los fragmentos de Dy^[3,78] mediante

aproximaciones de tipo *ab initio* (representado como una línea marrón en la Figura 4.15.a). Además, hemos calculado las interacciones de canje magnético entre iones Dy^{III} cercanos mediante el modelo de Lines^[79] (incluido en las rutinas POLY_ANISO)^[65], que se basa en estimar con un parámetro las interacciones magnéticas que se dan entre los momentos de espín de los centros magnéticos en ausencia de acoplamiento espín-órbita.^[4,5] Dentro de este modelo utilizamos el siguiente Hamiltoniano efectivo de Heisenberg^[78]:

$$\widehat{H}_{ex} = - \sum_{i=1}^3 J_i \cdot S_i \cdot S_{i+1} \quad (ec. 4.7)$$

Aquí, $J_i = J_i^{dipolar} + J_i^{exch}$; J_i es la interacción magnética total que combina los parámetros $J_i^{dipolar}$ calculada y J_i^{exch} ajustada. Esta suma representa las interacciones entre todos los centros Dy^{III} vecinos y se correlaciona con los espines locales de los centros Dy^{III} (S=5/2) en ausencia de acoplamiento espín-órbita, habiéndose diagonalizado en base a los dobletes de Kramer extraídos de fragmentos de cálculos *ab initio*.^[3] Esta aproximación es adecuada en este caso debido a la naturaleza de tipo Ising del doblete de Kramer del estado fundamental en los tres centros Dy con $|\pm M_J\rangle \approx |\pm 15/2\rangle$. Basados en los $2^3=8$ eigenstates de intercambio de los estados locales excitados de los tres centros Dy, hemos estimado las propiedades magnéticas de los complejos polinucleares de Dy₃ usando rutinas POLY_ANISO.^[16] De esta manera se han simulado datos de magnetismo, tales como $\chi_M T$ frente a T y M frente a H , de manera satisfactoria usando nuestras constantes de canje magnético J de valor -0.01 cm^{-1} y con constante de interacción intermolecular $zJ = -0.00001 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.15.b y 4.15.c)

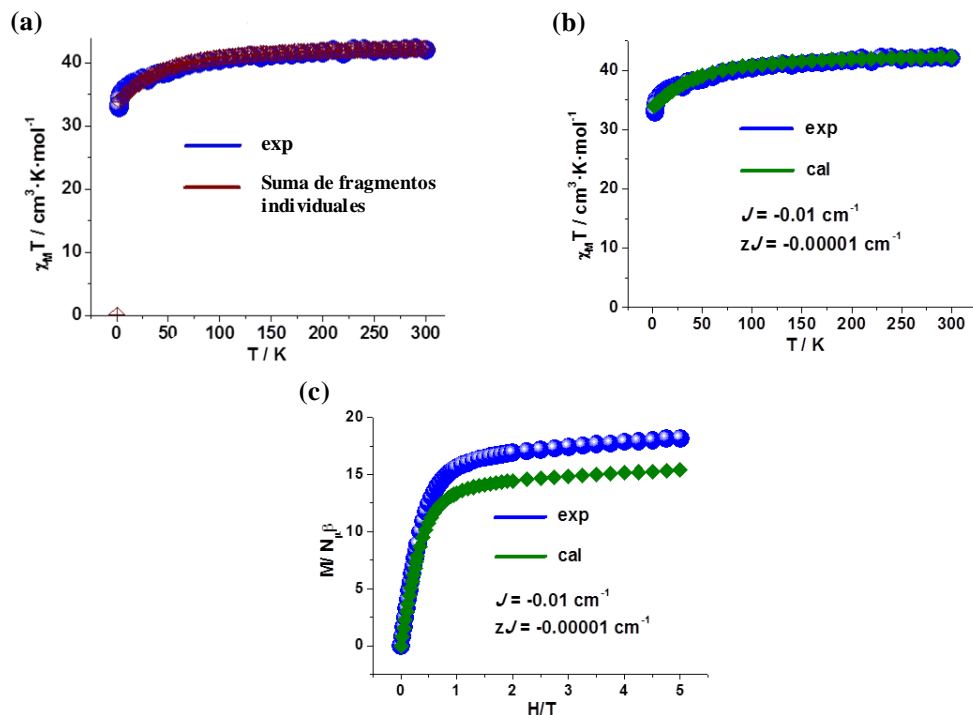


Figura 4.15.- (a) Dependencia del producto $\chi_M T$ con la temperatura para el complejo 22 como una suma de fragmentos individuales (marrón) calculado al incorporar interacciones moleculares con valor $zJ = -0.00001 \text{ cm}^{-1}$ (dentro de la aproximación SINGLE_ANISO) frente a los datos experimentales. (b) Dependencia del producto $\chi_M T$ con la temperatura para el complejo 22. En azul se representan los datos experimentales mientras que en verde representamos las simulaciones ab initio usando una única constante de intercambio (J) y una constante de interacción molecular de valor $zJ = -0.00001 \text{ cm}^{-1}$. Es de destacar que todos los valores de la constante J dados en estas gráficas corresponden a contribuciones J^{exch} de la interacción magnética total (para los complejos 20 y 21). (c) Dependencia del producto $\chi_M T$ con la temperatura para el complejo 22. En azul se representan los datos experimentales mientras que en verde representamos las simulaciones ab initio usando una única constante de intercambio (J) y una constante de interacción molecular de valor $zJ = -0.00001 \text{ cm}^{-1}$. Es de destacar que todos los valores de la constante J dados en estas gráficas corresponden a contribuciones J^{exch} de la interacción magnética total (para los complejos 20 y 21).

En general, la exactitud del modelo de Lines viene determinada por tres casos limitantes según sea el intercambio entre: i) una posición magnética anisotrópica y otra isotrópica (Ising + Heisenberg = Intercambio tipo Ising); ii) dos posiciones magnéticas anisotrópicas (intercambio tipo Ising); iii) dos posiciones magnéticas isotrópicas (intercambio tipo Heisenberg). En el caso que nos ocupa, debido a la fuerte anisotropía que presentan los centros Dy^{III} y la magnitud despreciable del canje magnético que hemos simulado (comparada con las altas energías que poseen los

multipletes de cada uno de los Dy de manera individual), las interacciones entre Dy-Dy pueden catalogarse como de tipo Ising. Esto puede representarse a través de la ecuación: $\widetilde{H}_{ex} = - \sum_{i=1}^3 \widetilde{J}_i \widetilde{S}_{iz} \widetilde{S}_{i+1z}$; donde \widetilde{S}_{iz} representa la proyección del pseudo-espín $\widetilde{S} = 1/2$ que representa a los dobletes de Kramer del centro magnético Dy_i a lo largo de su eje z de magnetización local y además ilustra los dos estados máximos de la inversión de la magnetización para este centro metálico (para un pequeño intercambio entre los centros magnéticos, se espera una pequeña contribución para conectar los estados $|+15/2\rangle$ y $|-15/2\rangle$).^[78,80] De esta forma, los conceptos basados en el modelo de Lines y la ecuación nombrada anteriormente nos ayudan a deducir la ecuación $\widetilde{J}_i = 25 \cos\phi_{i,j+1} J_i$. Aquí, $\phi_{i,j}$ corresponde al ángulo que existe entre los ejes de anisotropía de los centros i e i+1. Un ejemplo es que para un valor de $\phi_{i,j+1} \sim 2\pi/3$, $\widetilde{J}_i = -12.5 J_i$, asumiendo para estos cálculos que $J_i = J$ ($\widetilde{J}_i = \widetilde{J}$). Así, podemos deducir que, basados en esta aproximación, \widetilde{J} será de tipo ferromagnético para una J que sea de tipo antiferromagnético. Lo que conduce a que habrá un alineamiento ferromagnético de los pseudoespines (vectores de magnetización local; ver las flechas moradas en la Figura 4.13.a) a lo largo de los ejes de anisotropía (ver las líneas discontinuas amarillas en la Figura 4.13.a). Es importante señalar que la desviación entre el eje principal de anisotropía y el vector de magnetización local en los dobletes de Kramers es mínima 0.0015°, 0.006° y 0.024° para los centros Dy1, Dy2 y Dy3 respectivamente (ver Figura 4.13.a). El espectro resultante de intercambio que surge de las interacciones de los dobletes de Kramers del estado fundamental en las tres posiciones de Dy ($2*2*2 = 8$ estados de intercambio = 3 dobletes de Kramers) tiene un lapso de sólo $\sim 0.03 - 0.06 \text{ cm}^{-1}$ y un rango ligeramente más amplio en el estado más bajo de $\sim 0.45 - 0.47 \text{ cm}^{-1}$. Estos datos pertenecen a la débil interacción Dy-Dy (J_{Dy-Dy}^{exch}) de -0.01 cm^{-1} con una débil interacción intermolecular de valor -0.00001 cm^{-1} ($J^{dipolar} = +0.0009 \text{ cm}^{-1}$) (ver Tabla 4.7).

	$J_i^{dipolar} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$J_i^{exch} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$J_i \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
Valor	+0.009	-0.01	-0.001

Tabla 4.7.- Parámetros correspondientes a la interacción magnética entre los iones Dy^{III} en el complejo de Dy_3 (22) con interacciones intermoleculares $zJ = -0.00001 \text{ cm}^{-1}$.

Es importante destacar que, a pesar de encontrarnos con dos tipos diferentes de centros Dy en nuestro complejo, hemos considerado únicamente un tipo de constante de acoplamiento para los tres iones Dy^{III} debido a que realmente los tres presentan un entorno de coordinación SAP con distancias de enlace y ángulos muy similares entre sí.^[15] Para nuestros cálculos, además hemos considerado las energías de excitación locales de los múltiplos de los centros de Dy, que conducen a la observación de los dobletes de Kramers de intercambio en el triángulo de Dy_3 debido en general a la naturaleza del sistema de acoplamiento de Kramers (que posee en este caso un elevado número total de electrones; $|M_J\rangle = 15/2 * 3 = 45/2$).

4.4.5.3.- Entendiendo el espectro de intercambio.

Los dobletes de Kramers de intercambio resultantes del espectro de intercambio están representados únicamente en la dirección de magnetización Z (vector de magnetización local a lo largo del eje z representado en la Figura 4.13.a con flechas moradas) debido a la despreciable contribución de la magnetización transversal asociada ($g_{xx} \approx g_{yy} \approx 10^{-2}$ a 10^{-6}). La no compensación de los espines pertenecientes a los ejes no paralelos conduce a un estado fundamental magnético distinto de cero ($g_{zz} = 19.31$, $g_{xx} = 10^{-4}$, $g_{yy} = 10^{-4}$; con el doblete de Kramer excitado inmediatamente superior estando únicamente a 0.03 cm^{-1} respecto al estado fundamental y $g_z = 19.09$, Tabla 4.8). Así, el momento magnético del estado fundamental elevado presenta un valor de $\mu_z = 1/2 g_z \mu_B = 9.66 \mu_B$; prácticamente igual al momento magnético asociado a un ión Dy^{III} aislado y atribuible por tanto a la presencia de iones Dy^{III} acoplados muy débilmente. Aparte, podemos ver como los valores de las componentes g_{xy} de los dobletes del estado fundamental son lo suficientemente elevados para que exista una contribución QTM considerable ($\sim 10^{-3} \mu_B$; ver Tabla 4.8). Es por ello que para

suprimir la relajación de la magnetización vía QTM debemos aplicar un campo magnético dc para propiciar la relajación de la magnetización a través de los dobletes de los estados excitados. Esto justifica la observación de máximos claros de la señal χ_M'' , sólo en presencia de un campo magnético aplicado. Finalmente, las pequeñas diferencias de energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado de los dobletes de intercambio ($\sim 0.03 - 0.06 \text{ cm}^{-1}$; ver Tabla 4.8) unidas al elevado momento magnético del primer estado excitado del doblete de intercambio ($\mu_z = \sim 9 \mu_B$) justifican que las curvas $M(H)$ a bajo campo no presenten forma en S pronunciada (ver Figura 4.5 y 4.15.c).^[4,17]

KDs	Energía(cm ⁻¹)	Valor principal del factor g		Δ_{tun} (cm ⁻¹)
1	0.0000	g_{xx}	0.0001	10 ⁻¹⁰
	0.0000	g_{yy}	0.0007	
		g_{zz}	19.3050	
2	0.0320	g_{xx}	0.0002	10 ⁻¹⁰
	0.0320	g_{yy}	0.0005	
		g_{zz}	19.0937	
3	0.0662	g_{xx}	0.0002	10 ⁻¹⁰
	0.0662	g_{yy}	0.0006	
		g_{zz}	25.7320	
4	0.4665	g_{xx}	5*10 ⁻⁶	10 ⁻¹⁰
	0.4665	g_{yy}	9*10 ⁻⁶	
		g_{zz}	54.1637	
5	47.8209	g_{xx}	8*10 ⁻⁵	10 ⁻⁹
	47.8209	g_{yy}	0.0003	
		g_{zz}	17.6407	
6	47.8635	g_{xx}	0.0050	10 ⁻¹⁰
	47.8635	g_{yy}	1.6037	
		g_{zz}	16.6021	
7	47.8640	g_{xx}	0.0051	10 ⁻⁹
	47.8640	g_{yy}	1.5397	
		g_{zz}	17.3816	
8	48.1892	g_{xx}	1*10 ⁻⁵	10 ⁻¹⁰
	48.1892	g_{yy}	0.0001	
		g_{zz}	50.3214	
9	92.6620	g_{xx}	0.0024	10 ⁻⁹
	92.6620	g_{yy}	0.0066	
		g_{zz}	14.3183	
10	92.6875	g_{xx}	0.0030	10 ⁻⁹
	92.6875	g_{yy}	0.0075	
		g_{zz}	14.6749	

Tabla 4.8.- Energías (cm⁻¹), **desdoblamiento del nivel** (Δ_{tun}) y valores g (factores g del eje magnético principal) de los dobletes de intercambio del estado de más baja energía para el complejo Dy₃ **22**. Sólo hemos ilustrado aquellos dobletes de intercambio a través de los cuáles pueden ocurrir relajaciones de la magnetización.

Para deducir la estructura del bloque de la magnetización basado en los estados de intercambio acoplado calculados necesitamos evaluar los mecanismos de relajación de la magnetización más probables que pueden darse desde el estado de máxima magnetización (Figura 4.16 y Tabla 4.8).^[66] Como ya discutimos anteriormente, los mecanismos de relajación de la magnetización que se dan en el compuesto **22** están regidos principalmente por transiciones espin-fonón y QTM. El proceso de relajación por QTM puede ocurrir a través de dos estados de magnetización inversa de un doblete específico, o a través de tuneleo entre

multipletes excitados de intercambio. Este proceso tipo QTM se observa con facilidad en sistemas de Kramers similares a **22**. Por lo tanto, necesitamos analizar los elementos matriciales del momento magnético transversal para el proceso de QTM directo para dilucidar el bloqueo de la magnetización. Hemos construido el espectro de intercambio (Figura 4.16) donde todos los estados de intercambio han sido dispuestos de acuerdo a los momentos magnéticos máximos de los dobletes de intercambio. Los valores que se ilustran sobre cada una de las flechas (en μ_B) corresponden a la raíz cuadrada media de los elementos matriciales de los momentos magnéticos entre dos estados de energía. Debido a la naturaleza de tipo Kramers de los sistemas de intercambio acoplados, el desdoblamiento del túnel (Δ_{tun} ; entre dos estados de la inversión de la magnetización de un doblete de intercambio dado) entre cada uno de los dobletes es despreciable ($\leq 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$) (ver Figuras 4.16 y Tabla 4.8). Debido a ello, para nuestro sistema hemos de considerar los elementos matriciales del momento magnético transversal del doblete del estado fundamental, el cual está afectado por las interacciones Zeeman provocadas por el campo magnético transversal. Este elemento matricial del momento magnético asociado al doblete de intercambio del estado fundamental es del orden $\sim 10^{-3}/10^{-4} \mu_B$ (se representa en la Figura 4.16 como unas flechas verdes normales/curvadas). Cuando este valor es $\geq 10^{-3} \mu_B$ propicia la relajación a través de ese estado particular del doblete de intercambio ($\leq 10^{-3} \mu_B$ permiten la posibilidad de que ocurran relajaciones de la magnetización a niveles excitados mayores de los dobletes de intercambio).^[66] Basado en este criterio, observamos como los elementos matriciales del momento magnético transversal para los dobletes de intercambio del estado fundamental tienen un valor de $\sim 10^{-3} \mu_B$, permitiéndose así la relajación de la magnetización a través de los propios dobletes de intercambio del estado fundamental. Esto implica la necesidad de aplicar campos magnéticos *dc* para orientar la relajación de la magnetización a través de dobletes de intercambio excitados. Viendo de esta manera que los elementos matriciales que corresponden a procesos TA-QTM tienen valores de 1.72 y 0.33 μ_B para los dobletes de intercambio ± 6 y ± 7 respectivamente, la barrera de relajación rápida puede tomar un valor de 47.86 cm^{-1} . (Figura 4.16 y Tabla 4.8). Sí nos movemos más arriba a través

de los dobletes de intercambio, encontramos elementos matriciales con valores $\sim 10^{-2} \mu_B$ para los dobletes ± 9 y ± 10 (Figura 4.16 y Tabla 4.8). Aunque ambos elementos matriciales tengan un valor de $\sim 10^{-2} \mu_B$, la relajación de la magnetización se da preferencialmente a través del estado ± 10 debido al elevado valor que presenta el proceso de transición spin-fonón ($1.19 \mu_B$) desde el estado -9 al -10 . De esta manera, el valor de la barrera de relajación lenta correspondería a $U_{\text{cal}} = 92.69 \text{ cm}^{-1}$.

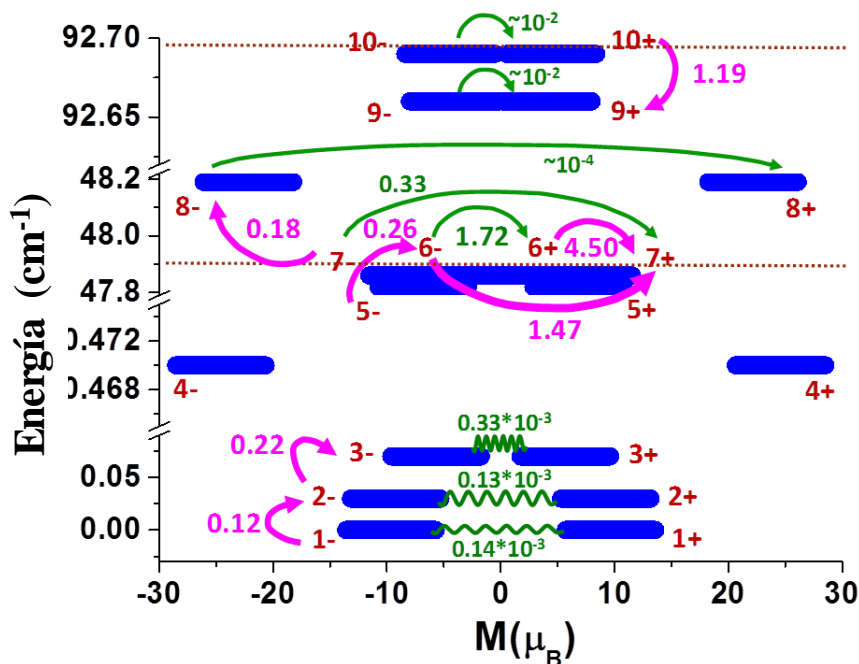


Figura 4.16.- Espectro de intercambio de más baja energía (referido a la energía del estado fundamental) y las posiciones de las barreras de bloqueo de la magnetización (líneas rojas discontinuas) para el complejo de Dy₃ 22 considerando la metodología-IV. Las líneas azules indican estados de intercambio que han sido dispuestos en consonancia con los valores de sus momentos magnéticos. Las líneas verdes muestran la conexión entre dobletes de intercambio de la inversión de la magnetización y corresponden a la contribución de los procesos QTM/TA-QTM a la relajación de la magnetización (en esta gráfica sólo hemos querido mostrar aquellos procesos que tengan valores $\geq 10^{-3}$ para ayudar al lector). Las líneas rosas corresponden a las transiciones espín-fonón (mostrándose solo aquellos procesos que tengan valores $\geq 10^{-1}$ para ayudar al lector) entre un doblete de intercambio y aquel de energía inmediatamente superior. Los números representados al lado de cada flecha corresponden a los elementos matriciales transversales para los momentos magnéticos de transición.

En este punto, es importante destacar que, el intercambio entre centros de Dy es extremadamente pequeño en comparación con las energías de excitación locales

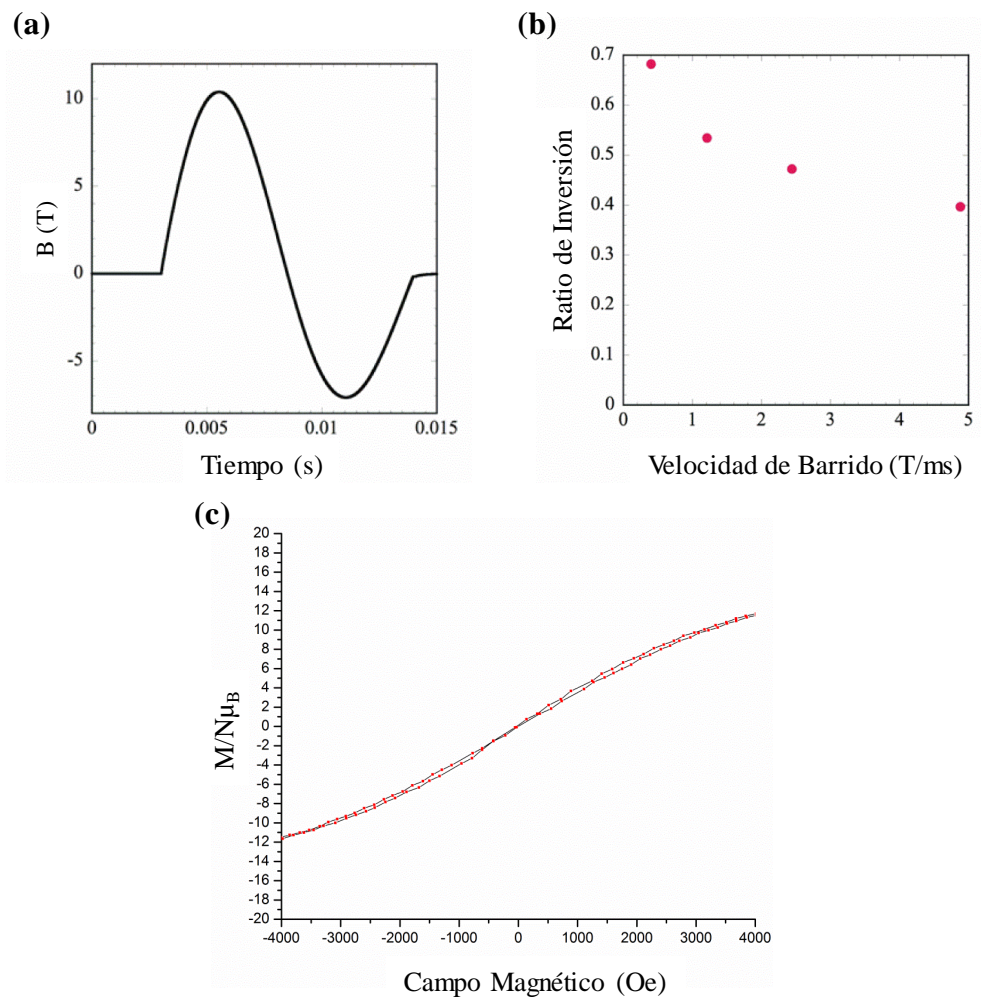
obtenidas. Esto conduce a que el bloqueo de la magnetización del complejo trinuclear de Dy_3 sea de origen unimolecular (contribuciones aisladas de cada uno de los centros magnéticos de Dy^{III}).^[81] Es más, debido a las débiles interacciones de intercambio entre los centros de Dy, estos centros poseen orientaciones independientes entre sí que se manifiesta en la presencia de un campo magnético fluctuante y, por consecuencia, una relajación rápida de la magnetización.^[13,82] Por consiguiente, a pesar de tener un espectro de intercambio con la presencia de múltiples niveles que involucra la presencia de una gran cantidad de mecanismos de relajación distintos a través de los distintos dobletes de intercambio, la barrera de bloqueo de la magnetización está principalmente gobernada por las propiedades de cada ión monomolecular. Finalmente podemos destacar que estas barreras de bloqueo han sido calculadas sin usar ningún otro parámetro de ajuste que explique las interacciones intermoleculares excepto zJ' .^[83]

4.4.5.4.- Medidas de magnetización en pulso a baja T^a y alto campo.

A continuación, queremos destacar que este compuesto presenta una pequeña histéresis con forma de mariposa a una temperatura de 2 K cuando utilizamos una velocidad de barrido del campo magnético de $1.8 \text{ mT}\cdot\text{s}^{-1}$. (Figura 4.17.c) Esta curva de histéresis, tal y como vemos, carece de una magnetización remanente apreciable y campo coercitivo a campo cero. Para investigar los procesos de la magnetización para el complejo de Dy_3 , hemos medido las curvas de magnetización para un ciclo completo de campo magnético pulsado (Figura 4.18.a) a 0.4 K.^[84] Los campos máximos aplicados han sido 0.85, 2.6, 5.2 y 10.4 T, los cuáles están marcados como 1, 2, 3 y 4 respectivamente. La intensidad del campo magnético no es simétrica entre las direcciones positiva y negativa del pulso magnético aplicado. Debemos destacar además que la velocidad de barrido depende del campo máximo aplicado y por tanto es mayor para la curva 4.

Las cuatro curvas de magnetización mostradas en la (Figura 4.18.a) muestran curvas de histéresis a bajo campo, alcanzando la saturación en todos los casos cuando nos desplazamos a campos altos. Para la curva 1, el campo máximo aplicado no es

suficiente para poder alcanzar la saturación de la magnetización. Esta saturación de la magnetización se da en los otros casos sobre $20 \mu_B/f.u.$, habiéndose producido una reducción en su valor debido a que se ha promediado sobre una muestra en polvo. Cuando observamos las representaciones dM/dB (Figura 4.18.c vemos que las curvas de histéresis presentaban dos pasos que quedan claramente diferenciados en esta gráfica como dos picos independientes. Cuando nos centramos en los valores más bajos de las curvas de barrido podemos encontrar un cambio brusco de la magnetización (Figura 4.18.b), y como vemos en la Figura 4.18.d, un desdoblamiento fino de la inversión de la magnetización.



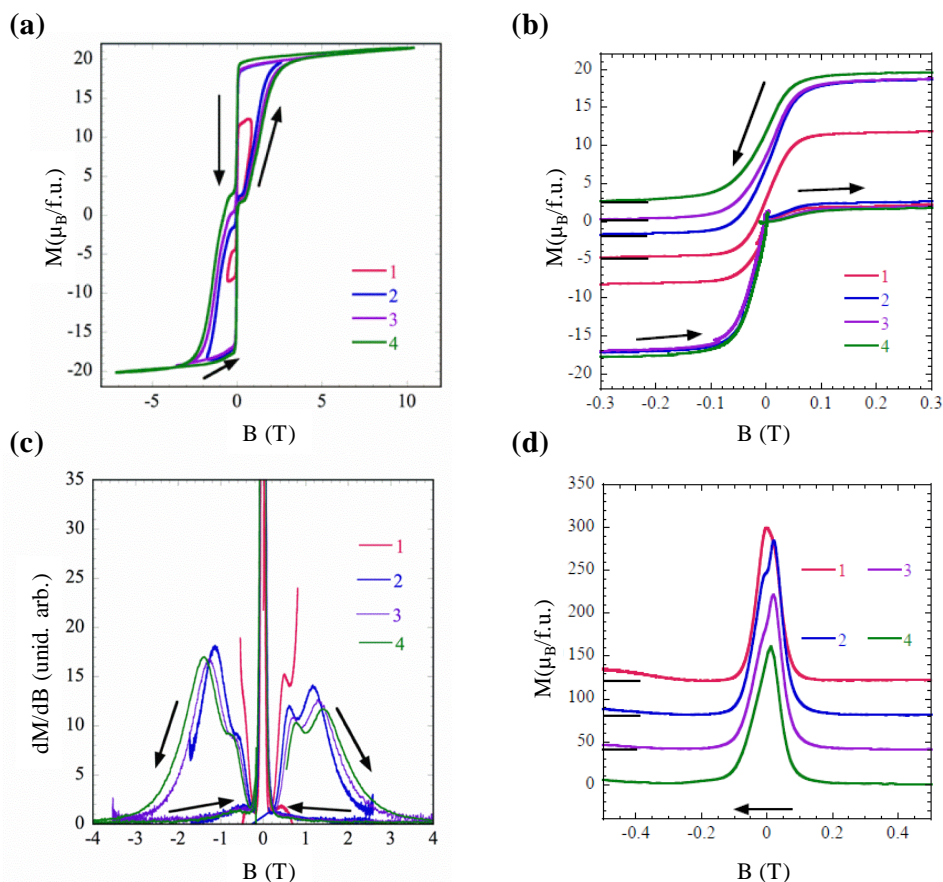


Figura 4.18.- (a) Curvas de magnetización bajo un campo magnético pulsado a valores máximos de campo 0.85 T (1), 2.6 T (2), 5.2 T (3) y 10.4 T (4) para el complejo 22. (b) Inversión brusca de la magnetización para el complejo 22 a distintas velocidades de barrido. (c) Derivadas de la magnetización para el compuesto 22 medidas a 0.4 K. (d) Inversión de la derivada de la magnetización para el compuesto 22 medida a 0.4 K a distintas velocidades de barrido.

A campo magnético aplicado cero, y antes de aplicar cualquier tipo de campo magnético, podemos esperar que los estados de más baja energía (± 1 , ± 2 , ± 3 , ± 4) mostrados en la Figura 4.16 se encuentren poblados de manera equitativa a 0.4 K. De esta manera, en este estado nos encontramos con una magnetización nula a un campo aplicado cero debido a que cancelamos los momentos magnéticos descompensados. En el momento en que un campo magnético es aplicado, los momentos que se encuentran antiparalelos a la dirección del campo aplicado se alinean paralelos a éste. Debemos tener en cuenta que los momentos magnéticos se encuentran a lo largo del

eje de anisotropía del Dy. En la aproximación de tipo Ising, los estados pueden expresarse como el producto de dos estados, up/down para cada Dy. Si olvidamos la pequeña diferencia de la energía de acoplamiento a lo largo de los tres enlaces, los estados pueden clasificarse en cuatro casos bien diferenciados: tres arriba, dos arriba-uno abajo, uno arriba-dos abajo y tres abajo. Los cuatro pueden alcanzar el nivel de saturación tres arriba por inversión de espín del Dy. En el caso de tener los casos uno arriba-dos abajo y tres abajo necesitamos que dos y tres posiciones se inviertan en pos de obtener el estado tres arriba respectivamente. La energía de Zeeman requerida para la inversión de los momentos magnéticos es mayor conforme el número de posiciones que han de invertirse crece. Por ello, podríamos observar hasta tres pasos diferenciados en las curvas de magnetización. Mediante los ejes de anisotropía principal obtenidos por cálculos *ab initio*, las magnetizaciones tras una inversión de espín única, doble y triple son 0.58, 0.86 y 0.93 con respecto a un valor de saturación de 1. La reducción del valor de saturación hasta 0.93 se debe a la inclinación que sufre el momento con respecto a estos ejes de anisotropía principal. Hemos visto que el paso más alto para la inversión simple y doble de espín es 0.58 y 0.28, mientras que es solamente 0.07 para la inversión triple de espín. Los dos pasos que se esperan en las curvas de magnetización son consistentes con los dos picos que observamos experimentalmente. El tercer paso, pequeño, podría aparecer en la cola lateral que vemos a campos altos del segundo pico de dM/dB . En la Figura 4.17.b, vemos como el ratio entre ambos picos depende de la velocidad de barrido y del signo del campo magnético aplicado. Dicho comportamiento es esperable cuando el mecanismo de inversión que se está dando es una mezcla de procesos de tuneo cuántico y de relajación térmica de la magnetización. Podemos decir también que la relajación térmica queda suprimida cuando usamos velocidades de barrido de campo magnético muy altas y la estructura de las transiciones entre niveles quedan más claras. En este caso, la desviación entre las alturas de los tránsitos calculados y observados pueden ocurrir como consecuencia de un efecto dinámico.

Finalmente, podemos hablar del cambio brusco que hemos observado en las Figuras 4.18.b y d. Estos cambios bruscos pueden ser atribuibles a transiciones adiabáticas a lo largo del túnel cuántico causadas por la inoperancia del tránsito entre sistemas a campo cero. Uno de los candidatos más lógicos son los espines nucleares del Dy. Además, en la Figura 4.17.b observamos una clara dependencia con la velocidad de barrido del ratio entre ambos picos de magnetización a 0.1 T. Esta disminución del ratio conforme aumentamos la velocidad de barrido también muestra la existencia de un proceso térmicamente asistido. Este ratio tiene un valor de 0.4 a 5 T/ms, siendo destacable decir que el ratio de los isótopos de Dy con respecto a sus espines nucleares es 43%, que es comparable al valor de 0.4.

4.5.- CONCLUSIONES.

En conclusión, se han preparado cuatro nuevos complejos trinucleares $[{\text{Ln}}(\text{tmh})_3]_3(\mu_3\text{-L}_4)$ donde $[\text{Ln} = \text{Yb}(\mathbf{20}), \text{Er}(\mathbf{21}), \text{Dy}(\mathbf{22}) \text{ y } \text{Gd}(\mathbf{23})]$ han sido preparados a partir del ligando tridentado L_4 (1, 4, 5, 8, 9, 12-Hezaazatridifenileno). En segundo lugar, estudios del comportamiento magnético de los compuestos estudiados bajo el efecto de un campo dinámico *ac* han demostrado que los complejos **20** y **21** presentan relajación lenta de la magnetización inducida por un pequeño campo *dc* externo con valores de $U_{\text{eff}} = 21.3 \text{ K}$ y 13.86 K respectivamente. En el caso del compuesto **22**, el comportamiento de imán molecular se observa además a campo magnético aplicado cero. Posteriormente, cuando estudiamos este compuesto bajo el efecto de un campo dinámico *ac* se detectan dos procesos de la relajación de la magnetización con $U_{\text{eff}} = 29.6 \text{ K}$ (RR) y 69 K (RL) que están asociados a dos centros Dy(III) magnéticamente diferentes que se encuentran en la molécula. Cálculos *ab initio* realizados sobre el compuesto **22** indican que, aunque el estado fundamental de los tres centros Dy(III) es de naturaleza tipo Ising, sus ejes de anisotropía no son coplanares al ligando L_5 . Esto conduce a un estado fundamental paramagnético que impide que esta molécula triangular se comporte como un imán molecular toroidal (SMT, de single-molecule toroic). Adicionalmente, el efecto magnetocalórico del complejo **23** ha sido estimado a partir del cambio de entropía magnética (ΔS_m) y de temperatura (ΔT_{ad}) provocado por una variación del campo magnético en condiciones adiabáticas, obteniéndose unos valores de $17.87 \text{ J K g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a $T = 3 \text{ K}$ y $\Delta B = 5 \text{ T}$.

4.6.- BIBLIOGRAFÍA.

- [1] J. Tang, I. Hewitt, N. T. Madhu, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, C. Benelli, R. Sessoli, A. K. Powell, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45*, 1729.
- [2] J. Luzon, K. Bernot, I. J. Hewitt, C. E. Anson, A. K. Powell, R. Sessoli, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 247205.
- [3] L. F. Chibotaru, L. Ungur, A. Soncini, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 4126.
- [4] L. Ungur, S.-Y. Lin, J. Tang, L. F. Chibotaru, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6894.
- [5] M. Gysler, F. El Hallak, L. Ungur, R. Marx, M. Hakl, P. Neugebauer, Y. Rechkemmer, Y. Lan, I. Sheikin, M. Orlita, C. E. Anson, A. K. Powell, R. Sessoli, L. F. Chibotaru, J. van Slageren, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4347.
- [6] I. J. Hewitt, J. Tang, N. T. Madhu, C. E. Anson, Y. Lan, J. Luzon, M. Etienne, R. Sessoli, A. K. Powell, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 6352.
- [7] S.-Y. Lin, W. Wernsdorfer, L. Ungur, A. K. Powell, Y.-N. Guo, J. Tang, L. Zhao, L. F. Chibotaru, H.-J. Zhang, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 12767.
- [8] Y.-X. Wang, W. Shi, H. Li, Y. Song, L. Fang, Y. Lan, A. K. Powell, W. Wernsdorfer, L. Ungur, L. F. Chibotaru, M. Shen, P. Cheng, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3366.
- [9] S.-Y. Lin, L. Zhao, Y.-N. Guo, P. Zhang, Y. Guo, J. Tang, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10522.
- [10] S.-Y. Lin, Y.-N. Guo, Y. Guo, L. Zhao, P. Zhang, H. Ke, J. Tang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6924.
- [11] S. Xue, X.-H. Chen, L. Zhao, Y.-N. Guo, J. Tang, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13264.
- [12] M. M. Hänninen, A. J. Mota, D. Aravena, E. Ruiz, R. Sillanpää, A. Camón, M. Evangelisti, E. Colacio, *Chem. – A Eur. J.* **2014**, *20*, 8410.
- [13] C. Das, S. Vaidya, T. Gupta, J. M. Frost, M. Righi, E. K. Brechin, M. Affronte, G. Rajaraman, M. Shanmugam, *Chem. – A Eur. J.* **2015**, *21*, 15639.
- [14] X.-L. Li, J. Wu, J. Tang, B. Le Guennic, W. Shi, P. Cheng, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9570.

- [15] L. Zhang, P. Zhang, L. Zhao, J. Wu, M. Guo, J. Tang, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 10556.
- [16] L. Ungur, S. K. Langley, T. N. Hooper, B. Moubaraki, E. K. Brechin, K. S. Murray, L. F. Chibotaru, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18554.
- [17] P.-H. Guo, J.-L. Liu, Z.-M. Zhang, L. Ungur, L. F. Chibotaru, J.-D. Leng, F.-S. Guo, M.-L. Tong, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1233.
- [18] G. Novitchi, G. Pilet, L. Ungur, V. V Moshchalkov, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, D. Luneau, A. K. Powell, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1169.
- [19] S. Kitagawa, S. Masaoka, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 73.
- [20] M. Shatruk, A. Chouai, A. V Prosvirin, K. R. Dunbar, *Dalt. Trans.* **2005**, 1897.
- [21] J. R. Galan-Mascaros, K. R. Dunbar, *Chem. Commun.* **2001**, 217.
- [22] J.-M. Herrera, S. J. A. Pope, A. J. H. M. Meijer, T. L. Easun, H. Adams, W. Z. Alsindi, X.-Z. Sun, M. W. George, S. Faulkner, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11491.
- [23] J. M. Herrera, E. Colacio, C. Mathoniere, D. Choquesillo-Lazarte, M. D. Ward, *Chem. Commun.* **2008**, 4460.
- [24] M. S. P. Sarma, A. W. Czarnik, *Synthesis (Stuttg.)* **1988**, 72.
- [25] R. Grindell, V. Vieru, T. Pugh, L. F. Chibotaru, R. A. Layfield, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 16556.
- [26] S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1693.
- [27] J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, *Organometallics* **2005**, *24*, 1556.
- [28] I. Oyarzabal, J. Ruiz, E. Ruiz, D. Aravena, J. M. Seco, E. Colacio, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12353.
- [29] J. P. Costes, S. Titos-Padilla, I. Oyarzabal, T. Gupta, C. Duhayon, G. Rajaraman, E. Colacio, *Chem. – A Eur. J.* **2015**, *21*, 15785.
- [30] H. L. C. Feltham, Y. Lan, F. Klöwer, L. Ungur, L. F. Chibotaru, A. K. Powell, S. Brooker, *Chem. – A Eur. J.* **2011**, *17*, 4362.

- [31] Y. Bi, Y.-N. Guo, L. Zhao, Y. Guo, S.-Y. Lin, S.-D. Jiang, J. Tang, B.-W. Wang, S. Gao, *Chem. – A Eur. J.* **2011**, *17*, 12476.
- [32] N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1164.
- [33] W. Yu, F. Schramm, E. M. Pineda, Y. Lan, O. Fuhr, J. Chen, H. Isshiki, W. Wernsdorfer, W. Wulfhekel, M. Ruben, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2016**, *7*, 126.
- [34] M. Evangelisti, E. K. Brechin, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 4672.
- [35] J. W. Sharples, D. Collison, *Polyhedron* **2013**, *66*, 91.
- [36] R. Sessoli, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 43.
- [37] F. Luis, M. Evangelisti, In *Molecular Nanomagnet and Related Phenomena*; Gao, S., Ed.; Springer, Berlín, 2014; pp. 431–460.
- [38] M. Evangelisti, In *Molecular Magnets: Physics and Applications*; Bartolomé, J.; Luis, F.; Fernández, J., Eds.; Springer, Berlín, 2014; pp. 365–385.
- [39] J.-L. Liu, Y.-C. Chen, F.-S. Guo, M.-L. Tong, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *281*, 26.
- [40] S. Das, A. Dey, S. Kundu, S. Biswas, R. S. Narayanan, S. Titos-Padilla, G. Lorusso, M. Evangelisti, E. Colacio, V. Chandrasekhar, *Chem. – A Eur. J.* **2015**, *21*, 16955.
- [41] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; Clarendon: Oxford, 1970.
- [42] K. N. Shrivastava, *Phys. status solidi* **1983**, *117*, 437.
- [43] J. Ruiz, A. J. Mota, A. Rodriguez-Dieguez, S. Titos, J. M. Herrera, E. Ruiz, E. Cremades, J. P. Costes, E. Colacio, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7916.
- [44] J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078.
- [45] J.-L. Liu, Y.-C. Chen, Y.-Z. Zheng, W.-Q. Lin, L. Ungur, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, M.-L. Tong, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3310.
- [46] M.-E. Boulon, G. Cucinotta, S.-S. Liu, S.-D. Jiang, L. Ungur, L. F. Chibotaru, S. Gao, R. Sessoli, *Chem. – A Eur. J.* **2013**, *19*, 13726.

- [47] L. F. Chibotaru, L. Ungur, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 64112.
- [48] J. P. Costes, S. Titos-Padilla, I. Oyarzabal, T. Gupta, C. Duhayon, G. Rajaraman, E. Colacio, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4428.
- [49] S. K. Singh, T. Gupta, L. Ungur, G. Rajaraman, *Chem. – A Eur. J.* **2015**, *21*, 13812.
- [50] S. K. Singh, T. Gupta, G. Rajaraman, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10835.
- [51] T. GUPTA, G. RAJARAMAN, *J. Chem. Sci.* **2014**, *126*, 1569.
- [52] S. K. Gupta, T. Rajeshkumar, G. Rajaraman, R. Murugavel, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7168.
- [53] S. K. Gupta, T. Rajeshkumar, G. Rajaraman, R. Murugavel, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5181.
- [54] M. Gregson, N. F. Chilton, A.-M. Ariciu, F. Tuna, I. F. Crowe, W. Lewis, A. J. Blake, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, S. T. Liddle, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 155.
- [55] N. F. Chilton, C. A. P. Goodwin, D. P. Mills, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 101.
- [56] N. F. Chilton, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2097.
- [57] A. Upadhyay, S. K. Singh, C. Das, R. Mondol, S. K. Langley, K. S. Murray, G. Rajaraman, M. Shanmugam, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8838.
- [58] S. K. Singh, T. Gupta, M. Shanmugam, G. Rajaraman, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15513.
- [59] T. Pugh, F. Tuna, L. Ungur, D. Collison, E. J. L. McInnes, L. F. Chibotaru, R. A. Layfield, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7492.
- [60] L. Ungur, J. J. Le Roy, I. Korobkov, M. Murugesu, L. F. Chibotaru, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 4413.
- [61] K. S. Pedersen, L. Ungur, M. Sigrist, A. Sundt, M. Schau-Magnussen, V. Vieru, H. Mutka, S. Rols, H. Weihe, O. Waldmann, L. F. Chibotaru, J. Bendix, J. Dreiser, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1650.
- [62] R. Marx, F. Moro, M. Dorfel, L. Ungur, M. Waters, S. D. Jiang, M. Orlita, J. Taylor, W. Frey, L. F. Chibotaru, J. van Slageren, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3287.

- [63] J. J. Le Roy, L. Ungur, I. Korobkov, L. F. Chibotaru, M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8003.
- [64] A. Venugopal, F. Tuna, T. P. Spaniol, L. Ungur, L. F. Chibotaru, J. Okuda, R. A. Layfield, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 901.
- [65] L. Ungur, L. F. Chibotaru, POLY_ANISO program **2007**.
- [66] L. Ungur, M. Thewissen, J.-P. Costes, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6328.
- [67] L. Ungur, L. F. Chibotaru, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20086.
- [68] S. K. Langley, L. Ungur, N. F. Chilton, B. Moubaraki, L. F. Chibotaru, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4303.
- [69] S. K. Langley, C. Le, L. Ungur, B. Moubaraki, B. F. Abrahams, L. F. Chibotaru, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3631.
- [70] N. F. Chilton, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, A. Soncini, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2551.
- [71] 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.
- [72] P.-H. Lin, W.-B. Sun, Y.-M. Tian, P.-F. Yan, L. Ungur, L. F. Chibotaru, M. Murugesu, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 12349.
- [73] J.-D. Leng, J.-L. Liu, Y.-Z. Zheng, L. Ungur, L. F. Chibotaru, F.-S. Guo, M.-L. Tong, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 158.
- [74] Q.-W. Li, J.-L. Liu, J.-H. Jia, J.-D. Leng, W.-Q. Lin, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 11262.
- [75] F. Pointillart, B. Le Guennic, S. Golhen, O. Cador, O. Maury, L. Ouahab, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 615.
- [76] J. Ruiz, G. Lorusso, M. Evangelisti, E. K. Brechin, S. J. A. Pope, E. Colacio, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3586.
- [77] I. Oyarzabal, B. Artetxe, A. Rodriguez-Dieiguez, J. A. Garcia, J. M. Seco, E. Colacio, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 9712.
- [78] L. Ungur, W. Van den Heuvel, L. F. Chibotaru, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1224.

- [79] M. E. Lines, *J. Chem. Phys* **1971**, *55*, 2977.
- [80] A. Bencini, D. Gatteschi, *EPR of Exchange Coupled Systems*; Springer-Verlag: Berlin, 1990.
- [81] P.-H. Lin, T. J. Burchell, L. Ungur, L. F. Chibotaru, W. Wernsdorfer, M. Murugesu, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48*, 9489.
- [82] A. Bhunia, M. T. Gamer, L. Ungur, L. F. Chibotaru, A. K. Powell, Y. Lan, P. W. Roesky, F. Menges, C. Riehn, G. Niedner-Schatteburg, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9589.
- [83] S. K. Langley, D. P. Wielechowski, V. Vieru, N. F. Chilton, B. Moubaraki, L. F. Chibotaru, K. S. Murray, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2044.
- [84] K. Saito, S. Miyashita, *J. Phys. Soc. Japan* **2001**, *70*, 3385.

CAPÍTULO 5

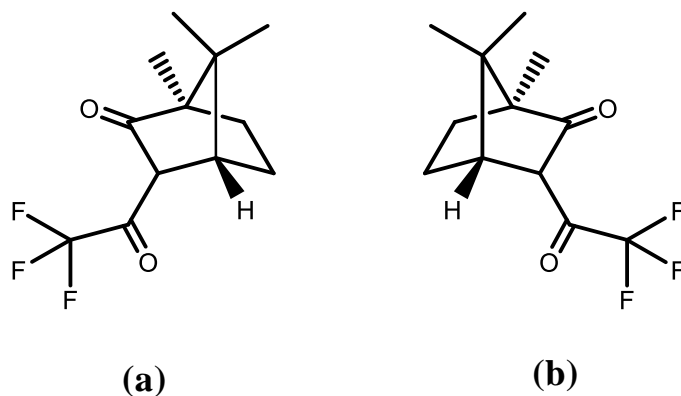
5.1.- INTRODUCCIÓN

Los isómeros quirales enantiopuros de diversos ligandos orgánicos están siendo utilizados recientemente como una estrategia viable en pos de transferir información de tipo quiral a un sistema magnético a través de los enlaces metal-ligando en un compuesto de coordinación. Siguiendo esta estrategia, se están sintetizando materiales multifuncionales en los que la quiralidad intrínseca del ligando nos permite suministrar a nuestro material funcionalidades tan diversas como dicroísmo magnetoquiral (MChD),^[1-3] generación de segundos armónicos (SHG),^[4,5] y propiedades ferroeléctricas,^[6-12] en moléculas magnéticas.^[13-25]

Como ya hemos comentado anteriormente, el diseño y síntesis de MI ha experimentado un auge en las últimas décadas debido a sus múltiples aplicaciones en campos tan diversos como el almacenamiento de información, computación cuántica, imágenes por resonancia magnética nuclear, spintrónica molecular, refrigeración magnética, sensores químicos, etc.^[26-31] En concreto, sabemos que la anisotropía magnética en estas MI tiene su origen en las interacciones que experimentan los iones metálicos centrales con el campo cristalino de los ligandos, lo que produce que el momento magnético de estas moléculas tenga una dirección preferencial,^[32] por lo que la geometría de coordinación que experimenta el ión metálico central tiene una importante influencia en las propiedades de MI de dichos complejos. Sin embargo, a pesar de los esfuerzos invertidos en este campo, no se han logrado de manera significativa MI quirales enantiopuras,^[12,33-37] encontrándose generalmente que cristalizan como mezclas racémicas o que incluso se produce la racemización en la propia disolución.^[12]

Por último, es bien conocido, y hemos visto en anteriores capítulos, que los ligandos de tipo β -dicetonato son buenos ligandos quelato bidentados que proporcionan un campo cristalino de los ligandos capaz de proporcionar comportamiento de MI cuando se coordinan con iones lantánidos. En el caso concreto que nos ocupa, estamos interesados en complejos homoquirales de tipo Dy(III)- β -dicetona con ligandos terminales adecuados, ya que se ha visto que aparte de poseer

propiedades de MI pueden tener otro tipo de propiedades relacionadas con la quiralidad.^[33,35,37] Hasta el momento, los resultantes publicados concernientes a complejos con propiedades de MI homoquirales de tipo Dy(III)- β -dicetona, obtienen dicha quiralidad a través de los ligandos terminales empleados. Por ello, considerando que la quiralidad puede darse a través de las mismas β -dicetonas hemos decidido emplear (+)/(-)-3-(trifluoroacetyl)alcanfor (*d*-Htfc/*l*-Htfc, Esquema 5.1) como ligando quiral enantiopuro, y 2,2'-bipirimidina como ligando terminal con el objetivo de construir complejos dinucleares heterolepticos y quirales con ligandos bisdidentados.



Esquema 5.1.- Ligandos enantioméricos (+)-3-(trifluoroacetyl)alcanfor (a) y (-)-3-(trifluoroacetyl)alcanfor (b).

5.2.- PREPARACIÓN DE LOS PRECURSORES.

Todos los ligandos utilizados en el desarrollo de este capítulo fueron de naturaleza comercial y fueron empleados sin purificación adicional.

5.3.- PREPARACIÓN DE LOS COMPLEJOS (24)

5.3.1.- Síntesis de $[(Dy(tfc)_3)_2(\mu-bpym)]$ (tfc = *d*-tfc (*d*-24), *l*-tfc (*l*-24))

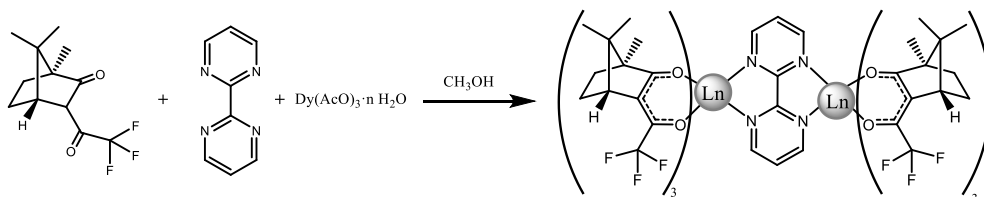
Sobre una disolución de 0.050 mmol de $Dy(AcO^-)_3 \cdot xH_2O$ en 10 mL de metanol fue añadida gota a gota una disolución que contenía medio equivalente de 2, 2'-bipirimidina (0.025 mmol) disuelto en 10 mL de MeOH. Esta disolución fue agitada y a continuación fue añadida gota a gota, y sin agitación, una disolución que contenía tres equivalentes de tfc (0.075 mmol) debidamente desprotonados con Et_3N disueltos en 5 mL de metanol. La disolución resultante se dejó cristalizar a temperatura ambiente obteniéndose tras varios días monocristales amarillos con una calidad que permite la resolución de su estructura mediante difracción de RX. Estos cristales fueron filtrados, lavados con una mínima cantidad de etanol y secados al aire. Rendimiento: 67 %. Los análisis elementales correspondientes a estos dos complejos se indican en la tabla siguiente (Tabla 5.1)

Complejo	Fórmula	Análisis Experimental (Análisis teórico)		
		(%C)	(%H)	(%N)
<i>d</i> -24	$C_{80}H_{90}N_4Dy_2F_{18}O_{12}$	48.51 (48.86)	5.41 (4.61)	2.93 (2.84)
<i>l</i> -24	$C_{80}H_{90}N_4Dy_2F_{18}O_{12}$	48.59 (48.86)	5.19 (4.61)	2.88 (2.84)

Tabla 5.1.- Análisis elemental para los complejos *d*-24 y *l*-24.

5.4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

Ambos compuestos, **d-24** y **l-24**, fueron sintetizados haciendo reaccionar en MeOH la correspondiente β -dicetona quiral, bipyrimidina y acetato de Dy^{III} en una proporción molar 6:1:2 (Esquema 5.2)



Esquema 5.2.- Esquema de síntesis de los complejos **d-24/l-24**.

5.4.1.- Caracterización estructural de los complejos (17-18).

La estructura cristalina de los compuestos **d-24** y **l-24** revela que nos encontramos con dos compuestos isoestructurales que cristalizan en el sistema triclinico, grupo espacial *P1*. Como se puede ver en la Figura 5.1, la estructura de ambos compuestos consiste en una entidad mononuclear [(Dy(tfc)₃)₂(μ -bpym)] donde cada ión lantánido está coordinado a un ligando bipyrimidina a través de una de las dos posiciones bidentadas N^N que posee y por el otro lado a tres ligandos 3-(trifluoroacetil)alcanfor. De esta forma, la esfera de coordinación que presenta cada uno de los iones lantánidos es LnN₂O₆ y está formada por dos átomos de N del ligando bipyrimidina y seis átomos de O correspondientes a los tres ligandos tfc.

En estos compuestos, las distancias de enlace Dy-N son, como es habitual, significativamente más largas que las observadas para los enlaces Dy-O debido a las mayores interacciones electrostáticas de estos ligandos con el ión lantánido en comparación con las originadas por el anión bipyrimidina. Tabla 5.2 En concreto, para el compuesto **d-24** las distancias Dy-N se encuentran en el intervalo 2.611 Å (Dy1-N3) y 2.621 Å (Dy2-N2) mientras que las distancias Dy-O abarcan el intervalo 2.272 Å (Dy2-O1) y 2.377 Å (Dy1-O7). Por el otro lado, para el compuesto **l-24** las distancias Dy-N se encuentran en el intervalo 2.60 Å (Dy2-N2) y 2.62 Å (Dy1-N4)

mientras que las distancias Dy-O abarcan el intervalo 2.267 Å (Dy2-O10) y 2.38 Å (Dy1-O2 y Dy1-O5)

Por otro lado, la geometría de la esfera de coordinación de cada ión Dy^{III} presente en cada uno de los dímeros estudiados ha sido evaluada a través del programa SHAPE.^[38] Para los compuestos **d-24** y **l-24**, el ión Dy1 presenta en ambos casos una geometría cercana a un antiprisma de base cuadrada de simetría D_{4d} con valores del parámetro CShMs que van desde 0.666 (**l-24**) a 0.686 (**d-24**). (Tabla A.23) En el caso del ión Dy2, presenta en ambos casos una geometría intermedia entre un antiprisma de base cuadrada de simetría D_{4d} con valores del parámetro CShMs que van desde 1.136 (**l-24**) a 1.083 (**d-24**) y un dodecaedro triangular de simetría D_{2d} con valores del parámetro CShMs que van desde 1.063 (**l-24**) a 1.085 (**d-24**). (Tabla A.23)

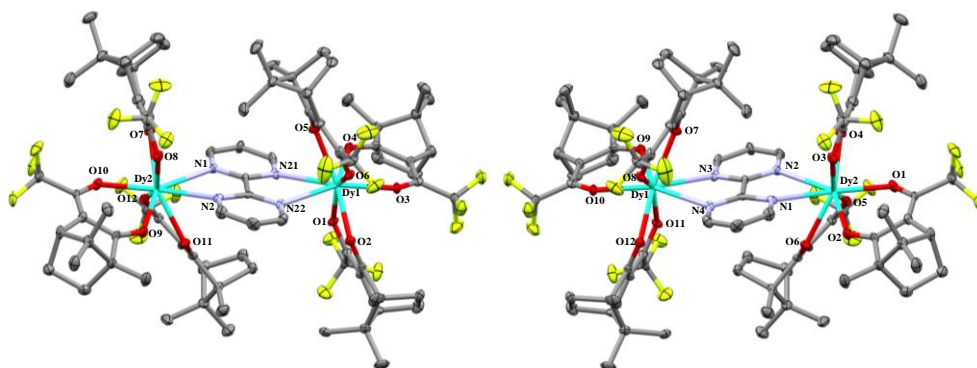


Figura 5.1.- Estructura cristalina del complejo **d-24** (derecha) y **l-24** (izquierda). Han sido omitidos para mayor claridad las moléculas de disolvente de la celdilla unidad, así como los átomos de hidrógeno. Los elipsoides se han dibujado con un 50% de probabilidad.

Finalmente, la actividad óptica y la naturaleza enantiomérica de **d-24** y **l-24** fue verificada a través del estudio de sus espectros de dicroísmo circular (DC), Figura 5.2. En estado sólido el espectro de **d-24** muestra un efecto Cotton positivo a las λ_{\max} = 240, 293 y 340 nm mientras que **l-24** nos muestra un efecto Cotton de signo negativo a las mismas λ_{\max} . En la gráfica, la dupla positiva y negativa que se encuentra alrededor de 293 nm corresponde a la transición $\pi-\pi^*$ del ligando β -dicetona mientras que los efectos Cotton centrados en 240 y 340 nm corresponden respectivamente a las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ del ligando bipyrimidina. Queda de manifiesto así que

las señales DC de los dos compuestos forman una imagen especular perfecta entre ellas, indicando que los isómeros **d-24** y **l-24** son efectivamente dos compuestos enantioméricos.

d-24		l-24	
Dy1-O7	2.377(4)	Dy1-O1	2.30(1)
Dy1-O8	2.305(4)	Dy1-O2	2.38(1)
Dy1-O9	2.343(3)	Dy1-O3	2.28(1)
Dy1-O10	2.282(4)	Dy1-O4	2.355(9)
Dy1-O11	2.296(4)	Dy1-O5	2.38(1)
Dy1-O12	2.366(4)	Dy1-O6	2.30(1)
Dy1-N3	2.611(5)	Dy1-N3	2.611(9)
Dy1-N4	2.614(3)	Dy1-N4	2.62(1)
Dy2-O1	2.272(4)	Dy2-O7	2.34(1)
Dy2-O2	2.343(3)	Dy2-O8	2.30(1)
Dy2-O3	2.303(4)	Dy2-O9	2.335(9)
Dy2-O4	2.348(4)	Dy2-O10	2.267(9)
Dy2-O5	2.325(4)	Dy2-O11	2.35(1)
Dy2-O6	2.355(4)	Dy2-O12	2.33(1)
Dy2-N1	2.618(5)	Dy2-N1	2.615(9)
Dy2-N2	2.621(3)	Dy2-N2	2.60(1)

Tabla 5.2.- Distancias de enlace (Å) más significativas para los compuestos d-24 y l-24.

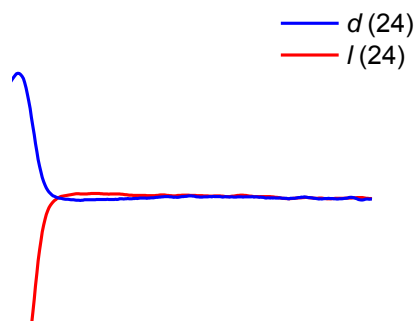


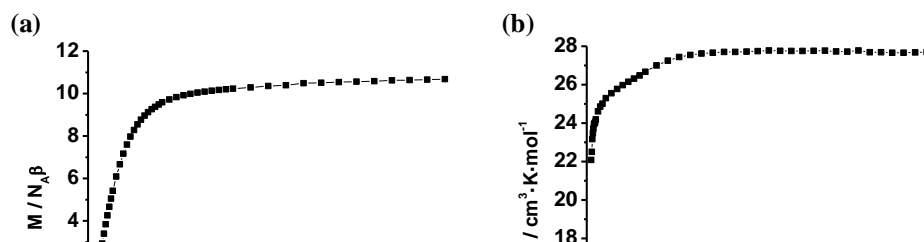
Figura 5.2.- Espectros de DC en estado sólido para *d*-24 / *l*-24 realizados a T_{amb} .

Cuando nos centramos en las propiedades ferroeléctricas que podrían presentar tanto *d*-24 y *l*-24, aunque cristalizan en el grupo polar *PI* necesario para poder presentar propiedades ferroeléctricas, nos hemos encontrado con que ninguno de los dos complejos presenta un comportamiento ferroeléctrico a temperatura ambiente, teniendo ambas un comportamiento puramente resistivo (paraeléctrico).

5.4.2.- Propiedades magnéticas.

La representación gráfica obtenida para el complejo 24 del producto $\chi_M T$ frente a T en el rango de temperatura 2-300 K al aplicar un campo magnético $H_{dc} = 0.1$ T se muestra en la Figura 5.3.b. Se observa que, a temperatura ambiente, $T = 300$ K, el valor del producto $\chi_M T$ es de $27.77 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, siendo muy cercano al que se esperaría siguiendo la aproximación del ión libre para dos centros metálicos aislados, en este caso $28.34 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. En la gráfica podemos observar como conforme disminuimos la temperatura, el producto $\chi_M T$ del complejo 24 va disminuyendo suavemente a altas temperatura y de manera más abrupta conforme nos acercamos a una temperatura $T = 2$ K, momento en que alcanza un valor de $21.91 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Este comportamiento es debido, como ya se ha dicho en anteriores capítulos, a los efectos combinados de la despoblación térmica que sufren los subniveles m_j del estado fundamental del ión Dy^{III} desdoblados por efecto del campo cristalino, y a la posible existencia de débiles interacciones dipolares intramoleculares de canje antiferromagnético y/o interacciones dipolares intermoleculares entre los iones Dy^{III} .



*Figura 5.3.- (a) Dependencia de la magnetización con el campo para el complejo **24** estudiado a 2 K. Dependencia del producto $\chi_M T$ con la temperatura para el complejo **24** (b).*

Por el otro lado, la representación M vs H a 2 K para el complejo **24** (Figura 5.3.a) muestra un rápido incremento de la magnetización a campos bajos hasta llegar aproximadamente a 1 T, momento a partir del cual ocurre un lento incremento lineal hasta que se alcanza un valor de $10.67 N_{\mu_B}$ ($5.34 N_{\mu_B}$ por ión de Dy^{III}) a 5 T, debido a la presencia de una anisotropía magnética elevada, así como a la población de los niveles excitados más bajos de manera térmica o inducida por el campo aplicado. Estos valores son mucho más pequeños que los valores de saturación esperados de $10 N_{\mu_B}$ por ión Dy^{III} ($M_S/N_{\mu_B} = g_j J = 10 N_{\mu_B}$), pero bastante similares a los valores observados para complejos mononucleares de Dy^{III} con una alta simetría axial. Esto es debido, tal y como se ha explicado en anteriores capítulos, a la existencia de una anisotropía magnética significativa provocada por el desdoblamiento de los niveles $\pm m_j$ por el efecto del campo cristalino de los ligandos que conduce finalmente a una separación bien definida de los niveles energéticos y por tanto posibilita la existencia de un estado fundamental $\pm 15/2$ aislado.^[39]

5.4.3.- Comportamiento de imán monomolecular.

El comportamiento de imán mononuclear se ha determinado para los compuestos **d-24** y **l-24** llevando a cabo medidas de susceptibilidad magnética en campo alterno *ac*, tanto en función de la temperatura como de la frecuencia en ausencia y en presencia de un campo magnético *dc* de 1000 Oe.

Los resultados obtenidos nos indican que, en ausencia de campo magnético aplicado, el compuesto **d-24** muestra una clara dependencia de la señal χ_M'' con la frecuencia en el rango que van desde 12.5 K (1400 Hz)-6.5 K (50 Hz) comportándose de esta manera como molécula imán incluso a campo cero. No obstante, se aprecia de forma clara un aumento de la señal χ_M'' a muy baja temperatura debido sin duda a la presencia de QTM junto con otros procesos de relajación rápida de la magnetización a frecuencias tan altas como 1400 Hz. (Figura 5.4.b)

Con el objeto de intentar suprimir este efecto túnel, hemos llevado a cabo medidas *ac* en presencia de un pequeño campo externo *dc* de 1000 Oe. Como ya se ha indicado en capítulos anteriores, este campo externo rompe la degeneración de los niveles $+m_j$ y $-m_j$ a ambos lados de la barrera eliminando, al menos parcialmente, la posibilidad de túnel cuántico.

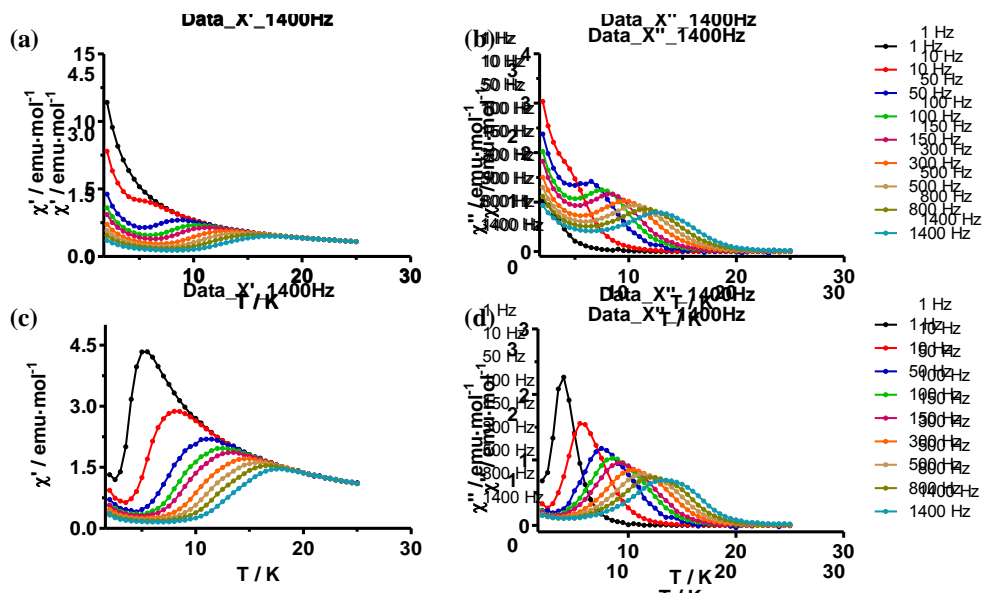


Figura 5.4.- Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad ac en fase, χ_M' , bajo un campo $H_{dc}=0$ Oe (a) y $H_{dc}=1000$ Oe (c) para el complejo **24**. Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad ac fuera de fase, χ_M'' , bajo un campo $H_{dc}=0$ Oe (b) y $H_{dc}=1000$ Oe (e) para el complejo **24**.

Así, para el compuesto **24** podemos observar unos máximos de χ_M'' en los rangos que van desde 13.5 K (1400 Hz)-4.0 K (1 Hz). Además, tal y como vemos, la susceptibilidad fuera de fase tiende a cero a temperaturas bajas tras producirse los máximos, lo que nos indica que el túnel cuántico ha sido suprimido de manera eficaz.

Los tiempos de relajación obtenidos de la dependencia de la señal χ_M'' con la frecuencia siguen una Ley de Arrhenius con una barrera de activación térmica para la inversión de la magnetización de valor $U_{\text{eff}}=75.91$ K y un $\tau_0=6.16 \times 10^{-7}$ s (Figura 5.5.c) El diagrama Cole-Cole para **24** en el rango de temperaturas 12-6.5 K (Figura 5.5.b) muestran un comportamiento semicircular que puede ser ajustado por el modelo de Debye genérico dándonos unos valores de α en el rango 0.158 (12 K) a 0.211 (6.5 K), lo que nos indica la existencia de más de un proceso de relajación de la magnetización. Debido a ello hemos procedido a ajustar la dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura a una combinación de procesos de relajación térmicamente activado (Orbach) y Raman de acuerdo a la Ecuación 1.3. En este caso, U_{eff} aumenta hasta un valor de 90.64 K y un $\tau_0=3.9 \times 10^{-7}$ s (Tabla 5.3).

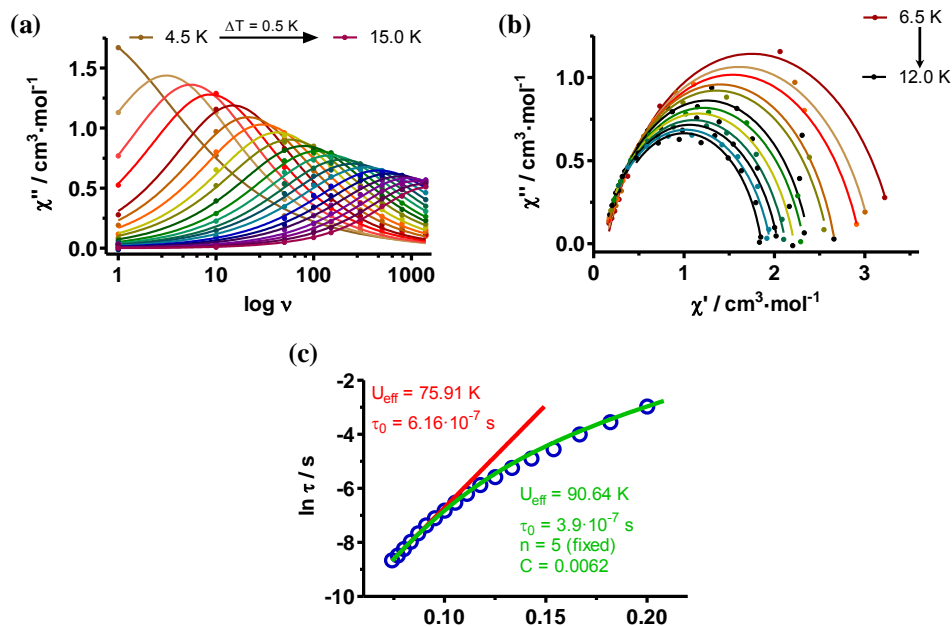
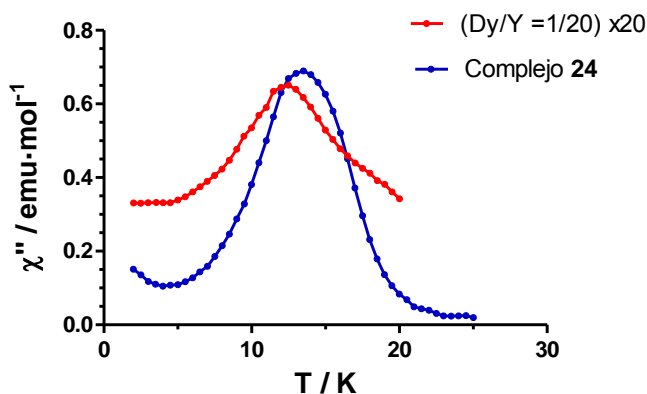


Figura 5.5.- (a) Dependencia con la frecuencia de la susceptibilidad ac fuera de fase, χ_M'' , para el complejo **24** a un campo $H_{dc} = 1000$ Oe. (b) Diagramas de Cole-Cole para el complejo **24** a un campo $H_{dc} = 1000$ Oe. (c) Representación de Arrhenius (línea roja) y de Raman (línea verde). Las líneas sólidas representan el mejor ajuste a los datos experimentales a la ecuación de Arrhenius para un proceso térmicamente activado o para un proceso de relajación tipo Orbach-Raman.

Los resultados experimentales (figura 5.4.a y 5.4.b), muestran que a campo cero el proceso de relajación dominante a bajas temperaturas es de tipo QTM, lo cual puede ser debido a interacciones intermoleculares e hiperfinas que favorecen dicho proceso. Con objeto de suprimir las interacciones intermoleculares de tipo dipolar, una buena estrategia consiste en preparar un compuesto diluido de **24** con una proporción molar Dy/Y = 1/20 (**24'**). Las medidas *ac* realizadas a campo externo *dc* cero y 1200 Hz muestran que el QTM es suprimido de forma parcial mientras seguimos viendo un máximo claro a las mismas temperaturas en que los veíamos cuando realizábamos la medida de **24** a campo *dc* 1000 Oe. Sin embargo, cuando realizamos medidas *ac* sobre **24'** en presencia de un campo magnético *dc* de intensidad 1000 Oe, el pico de la señal χ_M'' se desplaza de manera apreciable unos 2 K con respecto al que se presentaba en el compuesto **24** a 1000 Oe. En cambio, la

pequeña cola a muy baja temperatura que aparecía en **24** debido al QTM desaparece por completo debido a la reducción de las interacciones intermoleculares de naturaleza dipolar debido a la dilución magnética realizada (figura 5.6). Con todos estos datos sobre la mesa podemos concluir que el campo magnético aplicado es más efectivo que la dilución magnética cuando hablamos de suprimir o disminuir el QTM en el compuesto **24**.



*Figura 2.18.- Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad ac fuera de fase, χ_M'' , bajo un campo $H_{dc} = 1000$ Oe para el complejo **24** y el complejo diluido **24'** a 1400 Hz.*

5.4.4.- Medidas de magnetización en pulso a baja T^a y alto campo.

Finalmente, debido al acceso limitado que hemos tenido a medidas de magnetización en pulso, sólo hemos medido las curvas de magnetización para un ciclo completo de campo magnético pulsado para el compuesto **24** (Figura 5.7) a 0.4 K,^[40] con unos campos máximos aplicados 0.85, 2.6, 5.2 y 10.4 T. La intensidad del campo magnético no es simétrica entre las direcciones positiva y negativa del pulso magnético aplicado. Además, la velocidad de barrido del campo magnético depende del campo máximo aplicado siendo de esta forma mayor para 10.4 T (4.2 T/ms).

Las cuatro curvas de magnetización mostradas en la Figura 5.7.b muestran histéresis magnética a campos bajos y saturación de la magnetización a alto campo aplicado. Dichas curvas de histéresis aumentan conforme aumenta la velocidad de

barrido del campo magnético, lo cual es típico de imanes monomoleculares (Figura 5.7.d). Por otro lado, podemos ver como al aplicar un campo máximo de 0.85 y 2.6 T no llegamos a alcanzar la saturación de la señal magnética. Esta saturación de la magnetización se da en los otros casos sobre $20 \mu_B/f.u.$, aunque nosotros observamos un valor de $12 \mu_B/f.u.$ habiéndose producido esta reducción en su valor debido a que se ha promediado sobre una muestra en polvo. También podemos ver cuando observamos las representaciones dM/dB (Figura 5.7.c) que las curvas de histéresis presentan un único paso que queda claramente diferenciado en esta gráfica como un pico independiente que a velocidad de 0.3 T/ms no se llega a observar, y por tanto no llega a producirse una inversión de la magnetización a esta velocidad.

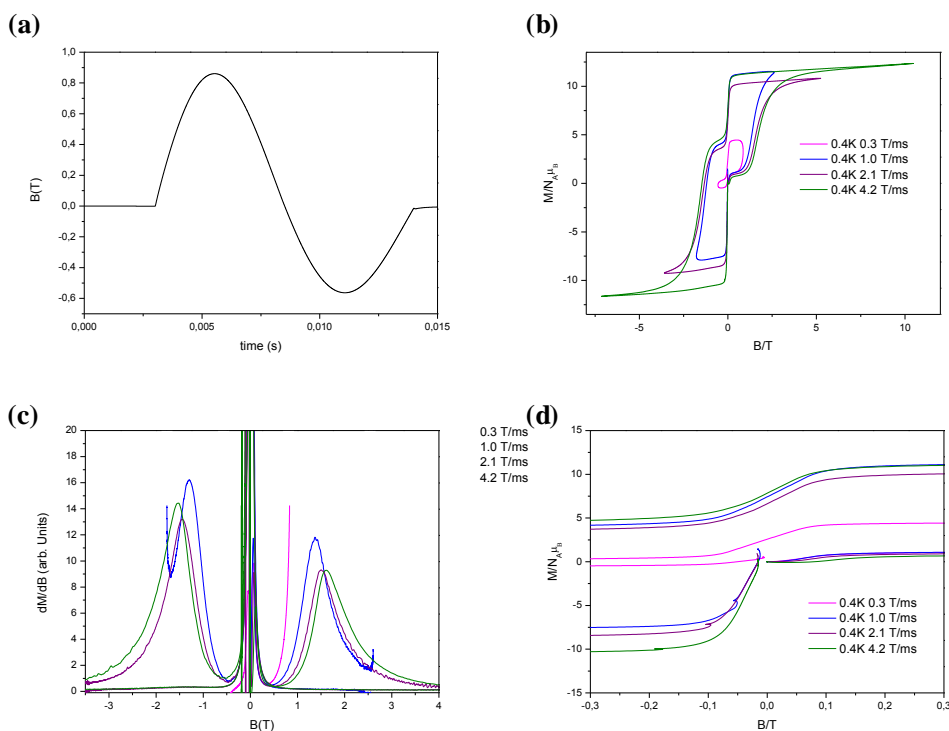


Figura 5.7.- (a) Secuencia de exploración de campo en función del tiempo para un campo máximo aplicado de 10.4 T. (b) Curvas de magnetización bajo un campo magnético pulsado a valores máximos de campo 0.85 T, 2.6 T, 5.2 T y 10.4 T para el complejo **24**. (c) Derivadas de la magnetización para el compuesto **24** medidas a 0.4 K. (d) Inversión brusca de la magnetización para el complejo **24** a distintas velocidades de barrido.

5.5.- CONCLUSIONES.

En conclusion, se han preparado dos nuevos complejos quirales enantiopuros derivados de iones Dy(III) en los que la quiralidad viene suministrada por la propia β -dicetona en lugar del correspondiente ligando terminal. En concreto se han sintetizado dos complejos de fórmula general $[(\text{Dy}(\text{tfc})_3)_2(\mu\text{-bpym})]$ donde la utilización de uno u otro ligando quiral (*d*-tfc o *l*-tfc) nos ha permitido la preparación de dos complejos dinucleares no simétricos a través de un ligando terminal central bisbidentado de tipo bipyrimidina. La naturaleza enantiomérica y la actividad óptica de ambos compuestos fue verificada a través del estudio de sus espectros de dicroísmo circular (DC) indicando que efectivamente ambos isómeros son dos compuestos enantioméricos. El estudio del comportamiento magnético de **24** bajo el efecto de un campo dinámico *ac* nos ha permitido observar una clara dependencia de la señal χ_M'' con la frecuencia a campo cero, incrementándose de manera significativa la intensidad de la señal cuando aplicamos un pequeño campo *dc* externo. Por tanto ambos complejos se comportan como MI con valores U_{eff} y τ_0 iguales a 90.64 K y 3.9×10^{-7} s.

Aunque por falta de tiempo no han sido realizados cálculos *ab initio*, los datos experimentales sugieren que ambos centros metálicos Dy^{III} han de poseer una anisotropía axial considerable de los dobletes de Kramers del estado fundamental con unos valores de los elementos matriciales del momento magnético transversal asociados a relajaciones tipo Raman y Orbach lo suficientemente elevados para que el QTM no prevalezca, aun dándose de manera significativa, en ausencia de campo externo aplicado. Por último, las elevadas magnetizaciones remanentes observadas en las curvas de histéresis indican la existencia de un elevado bloqueo de la magnetización en este compuesto que debe estar asociado al acoplamiento magnético que se da entre ambos iones lantánidos y el ligando puente central.

5.6.- BIBLIOGRAFÍA.

- [1] G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature* **1997**, 390, 493.
- [2] C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L.-M. Chamoreau, N. S. Ovanesyan, G. L. J. A. Rikken, M. Gruselle, M. Verdaguer, *Nat Mater* **2008**, 7, 729.
- [3] G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature* **2000**, 405, 932.
- [4] L. Bogani, L. Cavigli, K. Bernot, R. Sessoli, M. Gurioli, D. Gatteschi, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2587.
- [5] C. Train, T. Nuida, R. Gheorghe, M. Gruselle, S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16838.
- [6] D.-W. Fu, Y.-M. Song, G.-X. Wang, Q. Ye, R.-G. Xiong, T. Akutagawa, T. Nakamura, P. W. H. Chan, S. D. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5346.
- [7] Z.-G. Gu, X.-H. Zhou, Y.-B. Jin, R.-G. Xiong, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5462.
- [8] C.-F. Wang, D.-P. Li, X. Chen, X.-M. Li, Y.-Z. Li, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Chem. Commun.* **2009**, 6940.
- [9] H.-R. Wen, Y.-Z. Tang, C.-M. Liu, J.-L. Chen, C.-L. Yu, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 10177.
- [10] W. Zhang, R.-G. Xiong, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1163.
- [11] X.-L. Li, C.-L. Chen, L.-F. Han, C.-M. Liu, Y. Song, X.-G. Yang, S.-M. Fang, *Dalt. Trans.* **2013**, 42, 5036.
- [12] C.-M. Liu, R.-G. Xiong, D.-Q. Zhang, D.-B. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4044.
- [13] J. Sedó, N. Ventosa, D. Ruiz-Molina, M. Mas, E. Molins, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chemie Int. Ed.* **1998**, 37, 330.
- [14] A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, roberta. Sessoli, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3936.
- [15] M. Minguet, D. Luneau, E. Lhotel, V. Villar, C. Paulsen, D. B. Amabilino, J. Veciana, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, 41, 586.
- [16] E.-Q. Gao, Y.-F. Yue, S.-Q. Bai, Z. He, C.-H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1419.

- [17] W. Kaneko, S. Kitagawa, M. Ohba, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 248.
- [18] E. Coronado, C. J. Gómez-García, A. Nuez, F. M. Romero, J. C. Waerenborgh, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2670.
- [19] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, A. Murcia-Martínez, *Chem. – A Eur. J.* **2006**, *12*, 3484.
- [20] E. Coronado, C. J. Gómez-García, A. Nuez, F. M. Romero, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4615.
- [21] H.-R. Wen, C.-F. Wang, Y.-Z. Li, J.-L. Zuo, Y. Song, X.-Z. You, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7032.
- [22] O. Sereda, J. Ribas, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5107.
- [23] Z.-G. Gu, Y.-F. Xu, X.-J. Yin, X.-H. Zhou, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Dalt. Trans.* **2008**, 5593.
- [24] M.-X. Yao, Q. Zheng, X.-M. Cai, Y.-Z. Li, Y. Song, J.-L. Zuo, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2140.
- [25] E. Coronado, K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3293.
- [26] M. Affronte, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1731.
- [27] P. C. E. Stamp, A. Gaita-Arino, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1718.
- [28] L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nat Mater* **2008**, *7*, 179.
- [29] 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*, 57201.
- [30] A. R. Rocha, V. M. Garcia-suarez, S. W. Bailey, C. J. Lambert, J. Ferrer, S. Sanvito, *Nat Mater* **2005**, *4*, 335.
- [31] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, *410*, 789.
- [32] J. D. Rinehart, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12558.
- [33] D.-P. Li, T.-W. Wang, C.-H. Li, D.-S. Liu, Y.-Z. Li, X.-Z. You, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2929.
- [34] G. Novitchi, G. Pilet, L. Ungur, V. V Moshchalkov, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, D. Luneau, A. K. Powell, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1169.
- [35] J. Liu, X.-P. Zhang, T. Wu, B.-B. Ma, T.-W. Wang, C.-H. Li, Y.-Z. Li, X.-Z. You, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8649.

- [36] M.-X. Yao, Q. Zheng, F. Gao, Y.-Z. Li, Y. Song, J.-L. Zuo, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 13682.
- [37] X.-L. Li, C.-L. Chen, Y.-L. Gao, C.-M. Liu, X.-L. Feng, Y.-H. Gui, S.-M. Fang, *Chem. – A Eur. J.* **2012**, *18*, 14632.
- [38] M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky, D. Avnir, SHAPE v1.1b **2005**.
- [39] M. Gregson, N. F. Chilton, A.-M. Ariciu, F. Tuna, I. F. Crowe, W. Lewis, A. J. Blake, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, S. T. Liddle, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 155.
- [40] K. Saito, S. Miyashita, *J. Phys. Soc. Japan* **2001**, *70*, 3385.

CAPÍTULO 6

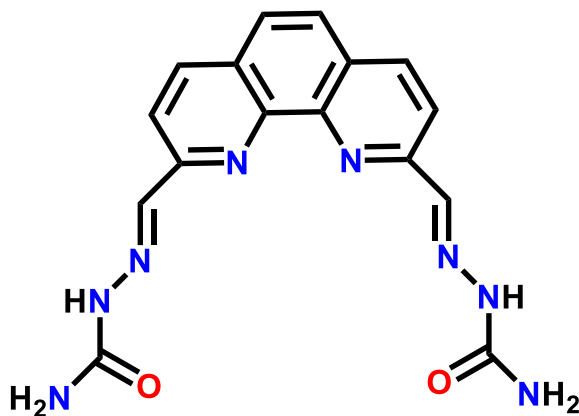
6.1.- INTRODUCCIÓN

En el diseño de moléculas imán basadas en iones lantánidos, uno de los grandes problemas con los que siempre lidiamos es la presencia de un túnel cuántico pronunciado que siempre influye negativamente sobre el valor que calculamos del tiempo de relajación de la magnetización. Realmente la presencia de túnel cuántico en nuestros complejos proviene de una superposición de las funciones de onda asociadas a los distintos dobletes de Kramers que surgen del acoplamiento spin-órbita en nuestros complejos y está asociado al tipo e intensidad del campo cristalino presente en nuestro complejo. Es por ello que la teoría de campos cristalino enumera ciertas geometrías locales que en cierto modo pueden minimizar el impacto del QTM.^[1] Entre estas geometrías, un buen número de MI han sido publicadas, especialmente con geometría D_{4d} de antiprisma cuadrado^[2-5] y con geometría $D_{\infty h}$ para complejos tipo sándwich y lineales.^[6-8]

Desde el punto de vista del campo cristalino, la geometría de bipirámide pentagonal D_{5h} es también una geometría con mucho potencial para la síntesis de MI, tal y como podemos ver en la lista de compuestos publicados en 2006 que enumeramos en la Tabla I.1.^[9-13] Estos resultados recientes sugieren que los complejos mononucleares del tipo $[DyX_2L_5]^+$ siendo X un anión muy coordinante (fuertes interacciones metal-ligando) y L un ligando neutro poco coordinante (interacciones metal-ligando muy débiles), presentarán propiedades de molécula imán remarcables.

Teniendo en cuenta lo expuesto, en este capítulo estudiaremos una serie de compuestos sintetizados a partir del ligando hexadentado planar 2,2'-((1,10-fenantrolina-2,9-diyl)bis(methanililidene))bis(hidrazine-1-carboxamida) (L_5) (Esquema 6.1) con el objetivo de obtener complejos mononucleares del tipo $[DyX_2L_6]^+$ con una geometría de bipirámide hexagonal donde las seis posiciones ecuatoriales estén ocupadas por el ligando neutro L_5 mientras las posiciones axiales están ocupadas por el ligando ácido 9-antracencarboxílico como anión muy coordinante. A efectos comparativos hemos realizado un estudio estructural y

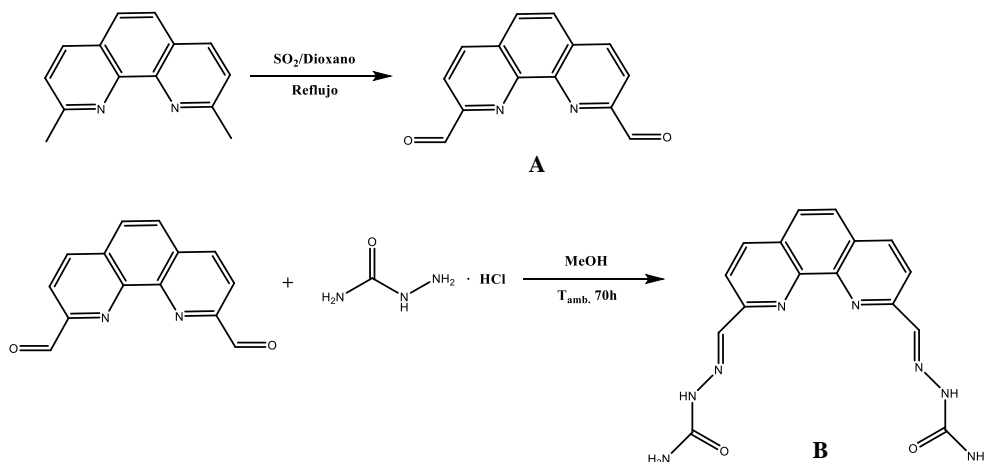
magnético de cómo afecta la presencia o ausencia de dicho ligando axial a las propiedades magnéticas y a la estructura de nuestros complejos.



Esquema 6.1.- Ligando L_5 (2,2'-((1,10-fenantrolina-2,9-diyl)bis(methanilidene))bis(hidrazine-1-carboxamida)).

6.2.- PREPARACIÓN DEL PRECURSOR (L₅)

A continuación, en el Esquema 6.2 se presentan los pasos seguidos en la síntesis del ligando L₅ de acuerdo a las metodologías descritas por Masood et al^[14] y Nadella et al^[15] y empleadas con ligeras modificaciones.



Esquema 6.2.- Esquema de síntesis del ligando L₅.

A) Síntesis de 1, 10-fenantrolina-2,9-dicarboxialdehido.

Se tomaron 2.126 g de dióxido de selenio (19.2 mmol, 2.1 eq.) y se disolvieron en 60 mL de 1,4-Dioxano conteniendo 4 mL de H₂O. Esta disolución fue agitada vigorosamente y llevada a reflujo. A esta disolución se le agregó gota a gota una disolución de 2 g (9.2 mmol, 1 eq.) de 2, 9-dimetil-1, 10-fenantrolina disuelta en 40 mL de 1,4-Dioxano caliente. La disolución rojiza resultante fue mantenida a reflujo a 110 °C durante dos horas. A continuación, la disolución fue filtrada en caliente para eliminar el sólido de color negro resultante mientras que las aguas de lavado se dejaron cristalizar en frío obteniéndose un sólido rojizo que fue recrystalizado en DMF/H₂O obteniéndose 1.75 g de un sólido amarillo anaranjado (6.52 mmol; rendimiento 71%).

B) *Síntesis de 2,2'-((1,10-fenantrolina-2,9-diyl)bis(methanililidene))bis(hidrazine-1-carboxamida) [L₅]*

A una disolución de 0.350 g de 1, 10-fenantrolina-2,9-dicarboxialdehído (1.5 mmol, 1 eq) en 60 mL de metanol anhidro fue agregada gota a gota una disolución de 0.330 g de semicarbazida hidrocloreuro (3 mmol, 2 eq) disueltos en 30 mL de metanol anhidro. La disolución anaranjada transparente obtenida fue mantenida en agitación a T^a ambiente durante 70 h, periodo durante el cual un sólido amarillo fue precipitando de manera gradual. Una vez transcurrido este periodo, la suspensión se dejó flocular en frío 24 h y posteriormente fue filtrada a vacío obteniéndose un precipitado amarillo que se lavó con metanol frío. Por último se dejó secar obteniéndose 0.450 g del producto L₅ (1.28 mmol; rendimiento 85%).

6.3.- PREPARACIÓN DE LOS COMPLEJOS (25-32)

6.3.1.- Síntesis de $[\text{Ln}(\text{L}_5)(\text{Cl})_2(\text{DMF})]\text{Cl}\cdot 3\text{DMF}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}(25)$, $\text{Er}(26)$, $\text{Dy}(27)$ y $\text{Gd}(28)$)

Sobre una disolución de un equivalente del ligando L_5 (0.2 mmol) en 10 mL de DMF se adiciona un equivalente de la correspondiente sal lantánida $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol) suspendida en 5 mL de DMF. La disolución de color amarillo anaranjado que resulta es mantenida en agitación 10 minutos hasta su completa disolución. Finalmente, las disoluciones de color amarillo anaranjado se dejan cristalizar en una difusión DMF/ Et_2O durante 1-2 días, periodo tras el cual se obtienen monocristales de tonalidad amarillo/anaranjado apropiados para difracción de RX, los cuales se filtraron y se lavaron con una pequeña cantidad de éter secándose finalmente al aire. Los análisis elementales correspondientes a esta primera serie de complejos se indican en la tabla siguiente (Tabla 6.1):

Complejo	Fórmula	Análisis Experimental (Análisis teórico)		
		(%C)	(%H)	(%N)
25	$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{Cl}_3\text{YbN}_{12}\text{O}_6$	36.51 (36.47)	4.14 (4.59)	18.00 (18.22)
26	$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{Cl}_3\text{ErN}_{12}\text{O}_6$	36.40 (36.70)	4.51 (4.62)	18.74 (18.35)
27	$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{Cl}_3\text{DyN}_{12}\text{O}_6$	36.99 (36.89)	4.72 (4.64)	17.27 (18.43)
28	$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{Cl}_3\text{GdN}_{12}\text{O}_6$	37.49 (37.10)	4.56 (4.67)	18.34 (18.54)

Tabla 6.1.- Análisis elemental para los complejos 25-28.

6.3.2.- Síntesis de $[\text{Ln}(\text{L}_5)(9\text{-Antra-COOH})_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}(29)$, $\text{Er}(30)$, $\text{Dy}(31)$ y $\text{Gd}(32)$)

Sobre una disolución de un equivalente del ligando L_5 (0.2 mmol) en 10 mL de metanol se adiciona un equivalente de la correspondiente sal lantánida $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol) disuelta en 5 mL de metanol. A la disolución de color amarillo anaranjada que resulta se le adiciona bajo agitación una disolución de dos equivalentes debidamente desprotonados con trietilamina de 9-Anthracenecarboxylic acid (0.4

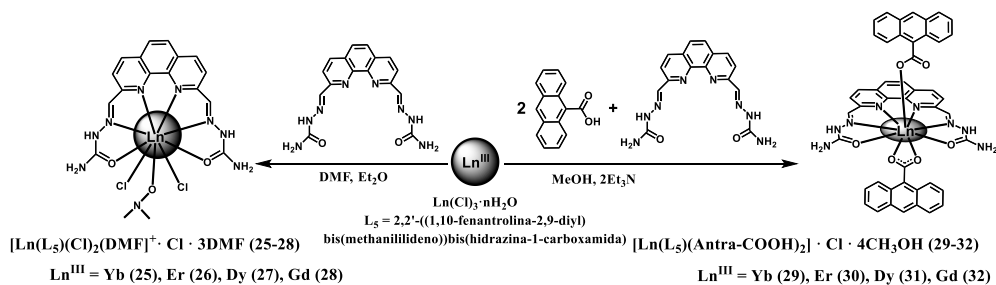
mmol) en 5 mL de Metanol. La disolución de color anaranjado que resulta es mantenida en agitación 10 minutos. Las disoluciones resultantes de color naranja intenso se dejan cristalizar en una difusión MeOH/Et₂O durante 1-2 días, periodo tras el cual se obtienen monocristales de tonalidad anaranjada apropiados para difracción de RX, los cuales se filtraron y se lavaron con una pequeña cantidad de éter secándose finalmente al aire. Los análisis elementales correspondientes a esta primera serie de complejos se indican en la tabla siguiente (Tabla 6.2):

Complejo	Fórmula	Análisis Experimental (Análisis teórico)		
		(%C)	(%H)	(%N)
29	C ₅₀ H ₄₈ ClYbN ₈ O ₁₀	53.36 (53.17)	4.00 (4.28)	10.30 (9.92)
30	C ₅₀ H ₄₈ ClErN ₈ O ₁₀	53.68 (53.44)	3.98 (4.30)	10.35 (9.97)
31	C ₅₀ H ₄₈ ClDyN ₈ O ₁₀	53.30 (53.67)	4.63 (4.32)	10.38 (10.01)
32	C ₅₀ H ₄₈ ClGdN ₈ O ₁₀	54.26 (53.92)	3.94 (4.34)	10.47 (10.06)

Tabla 6.1.- Análisis elemental para los complejos 29-32.

6.4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los compuestos **25-28** fueron sintetizados haciendo reaccionar en DMF Ln(Cl₃) con L₅ en proporción molar 1:1 (Esquema 6.3, izquierda). Los compuestos **29-32** fueron preparados de una manera similar en la cual se hizo reaccionar en metanol Ln(Cl₃) con L₅, ácido 9-antracencarboxílico y trietilamina en proporción molar 1:1:2:2 (Esquema 6.3, derecha).



Esquema 6.3.- Esquema de síntesis de los complejos 25-32.

6.4.1.- Caracterización estructural de los complejos (25-32).

La estructura cristalina de los compuestos **25-28** revela que nos encontramos con una serie isoestructural de compuestos que cristalizan en el sistema triclinico, grupo espacial *P-1*. Como se puede ver en la Figura 6.1 las estructuras consisten en entidades mononucleares $[\text{Ln}(\text{L}_5)(\text{Cl})_2(\text{DMF})]^+$, un anión cloruro interaccionando con L_5 por puentes de hidrógeno, y por último tres moléculas de DMF de cristalización. La esfera de coordinación en esta serie de compuestos es $\text{LnN}_4\text{O}_3\text{Cl}_2$, estando formada por cuatro átomos de N y dos átomos de O del ligando L_5 (N_3 , N_4 , N_5 , N_6 , O_1 y O_2), quedando completada por un átomo de O de una DMF (O_3) y dos átomos de Cl (Cl_1 y Cl_2). Con respecto a las distintas distancias medidas podemos ver como las distancias de tipo Ln-O son de manera general menores a las correspondientes de tipo Ln- N_{L_5} , excepto para las distancias Ln- O_1 , cuyo valor es muy similar a los presentados por Ln- N_{L_5} . En concreto, obviando las distancias Ln- O_1 que oscilan entre 2.5277(14) Å (para el enlace Yb1- O_1) y 2.5508(18) Å (para el enlace Gd1- O_1), las distancias Ln-O se encuentran en el rango que va desde 2.3224(14) Å (para el enlace Yb1- O_3) hasta 2.4006(2) Å. En el caso de las distancias de tipo Ln- N_{L_5} , éstas se encuentran en el rango que va desde 2.5653(15) Å (para el enlace Yb1- N_6) hasta 2.668(2) Å (para el enlace Gd1- N_5). Tal como era de esperar en este estudio observamos de nuevo como las distancias medidas de enlace Ln-O y Ln- N_{L_5} incrementan conforme disminuye el número atómico del ión lantánido, de Yb^{III} a Gd^{III} , debido a la contracción lantánida. Con respecto a las distancias que existen entre el plano que forman los anillos aromáticos y los dos oxígenos de las cadenas laterales O_1 y O_2 , vemos que en el caso de O_1 oscilan en el rango 1.017 Å (**25**) a 1.031 Å (**28**) y, en el caso de O_2 oscilan en el rango 0.759 Å (**25**) a 0.662 Å (**28**).

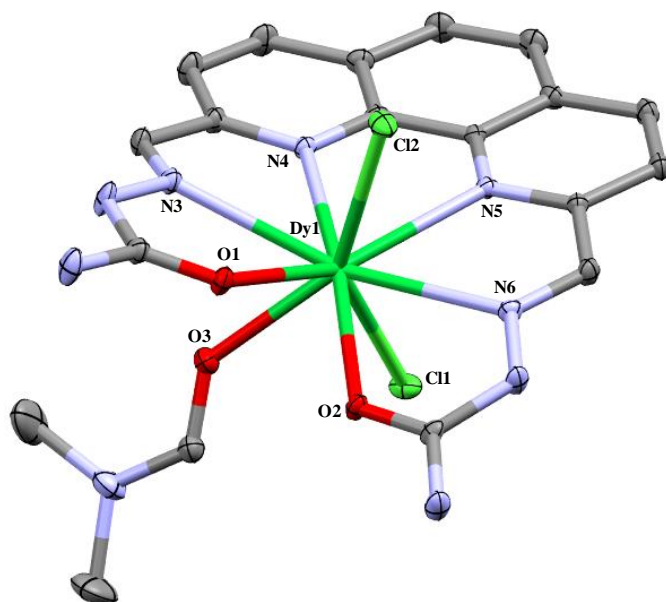


Figura 6.1.- Estructura cristalina del complejo 27. Han sido omitidos para mayor claridad las moléculas de disolvente de la celdilla unidad, así como los átomos de hidrógeno. Los elipsoides se han dibujado con un 50% de probabilidad.

	25	26	27	28
Ln(1)-Cl(1)	2.6691(5)	2.6886(5)	2.7036(9)	2.7312(6)
Ln(1)-Cl(2)	2.6084(5)	2.6297(5)	2.6510(9)	2.6830(7)
Ln(1)-O(1)	2.5277(14)	2.5306(14)	2.538(2)	2.5508(18)
Ln(1)-O(2)	2.3423(13)	2.3510(14)	2.371(3)	2.3914(18)
Ln(1)-O(3)	2.3224(14)	2.3499(15)	2.377(3)	2.406(2)
Ln(1)-N(3)	2.6125(16)	2.6136(17)	2.626(3)	2.639(2)
Ln(1)-N(4)	2.5862(15)	2.5944(17)	2.611(3)	2.633(2)
Ln(1)-N(5)	2.6229(15)	2.6330(17)	2.647(3)	2.668(2)
Ln(1)-N(6)	2.5653(15)	2.5765(17)	2.593(3)	2.614(2)

Tabla 6.2.- Distancias de enlace (Å) más significativas para los compuestos 25-28.

El análisis de la esfera de coordinación del centro metálico, Ln1, por el programa SHAPE, basado en el método de medidas continuas de forma (CShMs),^[16,17] nos dice que, de manera general en los cuatro complejos **25** – **28**, la geometría que mejor se adapta es una geometría de tipo Hula Hoop de simetría C_{2v} con unos parámetros CShMs comprendidos entre 3.787 (**25**) a 3.446 (**28**). (Tabla A.24) Estos valores relativamente elevados nos indican que la geometría está levemente distorsionada, lo que está en consonancia con el distinto valor de las distancias de enlace Ln1-O_{L5} (Ln1-O1 y Ln1-O2) observadas anteriormente.

Los complejos **29-32** son también isoestructurales entre sí cristalizando en el sistema monoclinico, grupo espacial Cc. Tal como se ilustra en Figura 6.2, la estructura consiste en entidades mononucleares $[Ln(L_5)(9\text{-antraCOO})_2]^+$, un anión cloruro interaccionando con L₅ por puentes de hidrógeno, y por último cuatro moléculas de metanol de cristalización de las cuales tres interaccionan con L₅ por puentes de hidrógeno. El ión Ln^{III} muestra una esfera de coordinación LnN₄O₅ con una geometría intermedia entre un Hula Hoop de simetría C_{2v} con unos parámetros CShMs comprendidos entre 4.045 (**29**) a 3.559 (**32**), y un Spherical-relaxed capped cube de simetría C_{4v} con unos parámetros CShMs comprendidos entre 3.895 (**29**) a 3.846 (**32**), (ver anexo Tabla A.24). Tal como vemos, conforme vamos aumentando el radio atómico al pasar del Yb^{III} a Gd^{III} la geometría Hula Hoop se va estabilizando en detrimento de la geometría Spherical-relaxed capped cube.

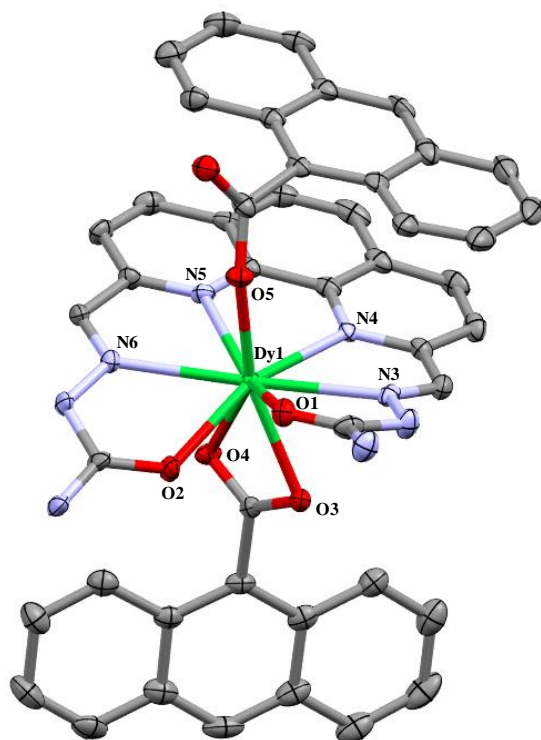


Figura 6.2.- Estructura cristalina del complejo 27. Han sido omitidos para mayor claridad las moléculas de disolvente de la celdilla unidad, así como los átomos de hidrógeno. Los elipsoides se han dibujado con un 50% de probabilidad.

	29	30	31	32
Ln(1)-O(1)	2.452(7)	2.452(8)	2.467(7)	2.466(4)
Ln(1)-O(2)	2.386(6)	2.405(7)	2.414(6)	2.418(4)
Ln(1)-O(3)	2.382(5)	2.414(6)	2.423(6)	2.448(3)
Ln(1)-O(4)	2.373(5)	2.406(6)	2.419(5)	2.444(3)
Ln(1)-O(5)	2.170(7)	2.214(8)	2.224(8)	2.301(5)
Ln(1)-N(3)	2.564(10)	2.583(12)	2.597(10)	2.613(6)
Ln(1)-N(4)	2.538(8)	2.550(9)	2.573(9)	2.581(5)
Ln(1)-N(5)	2.551(8)	2.564(8)	2.573(8)	2.593(5)
Ln(1)-N(6)	2.525(10)	2.526(11)	2.562(10)	2.579(6)

Tabla 6.3.- Distancias de enlace (Å) más significativas para los compuestos 29-32.

Tal y como observamos en el caso de los complejos **29-32** las distancias de enlace Ln-N_{L5} son más largas que las observadas para los enlaces Ln-O en general. En concreto, las distancias Ln-N_{L5}, se encuentran en el rango que va desde 2.525(10) Å (para el enlace Yb1-N6) hasta 2.593(5) Å (para el enlace Gd1-N5) (Tabla 6.3). En cambio, las distancias Ln-O presentan tres rangos de valores diferentes dependiendo de la naturaleza de cada uno de los átomos de oxígeno. En primer lugar, podemos destacar como en esta serie de compuestos (**29-32**) no existen grandes diferencias entre los valores de los enlaces Ln-O_{L5}, encontrándose estos en el rango que va desde 2.386(6) Å (para el enlace Yb1-O2) hasta 2.466(4) Å (para el enlace Gd1-O1). Con respecto a las distancias de los enlaces Ln-O_{antra} vemos como son mucho menores en el caso del antraceno unido de manera monodentada (valores en el rango que va desde 2.170(7) Å (para el enlace Yb1-O5) hasta 2.301(5) Å (para el enlace Gd1-O5)) que en el unido de manera bidentada (valores en el rango que va desde 2.373(5) Å (para el enlace Yb1-O4) hasta 2.448(3) Å (para el enlace Gd1-O3)). Esto es debido a las mayores interacciones electrostáticas que presentan estos ligandos con el ión lantánido cuando se coordinan de manera monodentada. Con respecto a las distancias que existen entre el plano que forman los anillos aromáticos y los dos oxígenos de las cadenas laterales O1 y O2, vemos que en el caso de O1 oscilan en el rango 0.985 Å (**25**) a 0.958 Å (**28**) y, en el caso de O2 oscilan en el rango 0.845 Å (**25**) a 0.809 Å (**28**).

6.4.2.- Propiedades magnéticas.

La **Figura 6.3** muestra las representaciones gráficas del producto χ_{MT} frente a T en el rango de temperatura 2-300 K obtenidas para los complejos **25-28** (a) y **29-32** (b), bajo un campo magnético aplicado $H_{dc} = 0.1$ T. En general los valores χ_{MT} para todos los complejos a T=300 K se encuentran muy próximos a los valores calculados siguiendo la aproximación del ión libre.

Al bajar la temperatura, el valor de χ_{MT} para los complejos derivados de Yb^{III} (**25**, **29**), Er^{III} (**26**, **30**) y Dy^{III} (**27**, **31**) disminuye suavemente a medida que lo hace la temperatura hasta llegar a 50 K. Por debajo de esta temperatura, el valor de χ_{MT}

disminuye de forma más abrupta. Esto puede deberse a la despoblación térmica de los niveles m_j generados por el desdoblamiento de los niveles fundamentales de acoplamiento espín-orbita ($^2F_{7/2}$, $^4I_{15/2}$ y $^6H_{15/2}$ para Yb^{III} , Er^{III} y Dy^{III} respectivamente) por el campo de los ligandos y/o a la existencia de débiles interacciones intermoleculares de canje antiferromagnético entre los iones Ln^{III} . Sin embargo, el hecho de que el valor $\chi_{\text{M}}T$ para los compuestos de Gd^{III} (**28**, **32**) se mantenga prácticamente constante en el intervalo comprendido desde temperatura ambiente hasta 2 K permite descartar la existencia de dichas interacciones de canje intermoleculares.

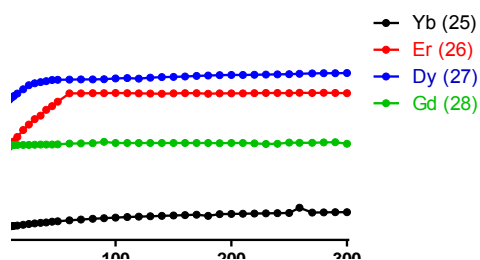


Figura 6.3.- Dependencia del producto $\chi_{\text{M}}T$ con la temperatura para los complejos 25-28.

La Figura 6.4 muestra la dependencia de la magnetización con el campo a 2 K para los complejos **25-28** y **29-32**. Tal y como se puede observar, en todos los casos la magnetización experimenta un rápido incremento a campos bajos hasta alcanzar su valor de saturación a un campo magnético de 5 T. Los valores de saturación para estos complejos son significativamente inferiores a los valores de M_{sat} esperados para dichos iones debido probablemente a la existencia de una anisotropía magnética significativa provocada por el desdoblamiento de los niveles $\pm m_j$ por el efecto del campo cristalino de los ligandos.^[18-21] Por el contrario, la dependencia de la magnetización con el campo para los compuestos derivados de Gd^{III} (**28** y **32**) se ajusta a la función de Brillouin para un sistema $S = 7/2$, como era de esperar para un ión isotrópico como este.

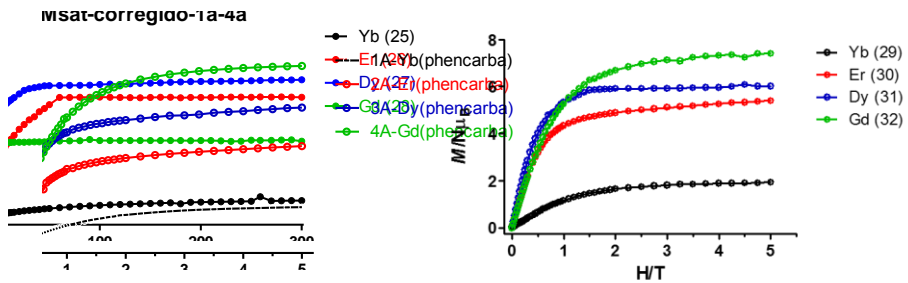


Figura 6.4.- Dependencia de la magnetización con el campo para los complejos 25-28 (izquierda) y 29-32 (derecha) a 2 K

6.4.3.- Comportamiento de imán monomolecular.

Para determinar el comportamiento como imán mononuclear de los complejos derivados de Yb^{III} , Er^{III} y Dy^{III} preparados se han llevado a cabo medidas de susceptibilidad magnética, tanto en función de la temperatura como de la frecuencia, en campo alterno *ac*. En ausencia de un campo externo ($H_{\text{dc}} = 0$ Oe) ninguno de los complejos de Yb (**25** y **29**) muestra señal fuera de fase χ_M'' . Este comportamiento puede ser debido tal como ya hemos comentado en capítulos anteriores a que la barrera de activación térmica (U) que es necesaria superar para reorientar la magnetización es muy pequeña de forma que, incluso a $T = 2$ K, la energía térmica es suficiente para reorientar la magnetización de forma muy rápida. Otra posibilidad es que la relajación de la magnetización tenga lugar de forma muy rápida a través de un proceso de túnel cuántico provocado por interacciones dipolares y/o hiperfinas que permiten la mezcla de niveles $+m_j$ y $-m_j$ degenerados a ambos lados de la barrera.

Para poder 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 que nos permitiera eliminar este efecto túnel. Ahora sí, los complejos **25** y **29** muestran una dependencia de la señal χ_M'' con la frecuencia, típico de un proceso de relajación térmicamente activado y, por tanto, comportamiento de MI (Figura 6.5).

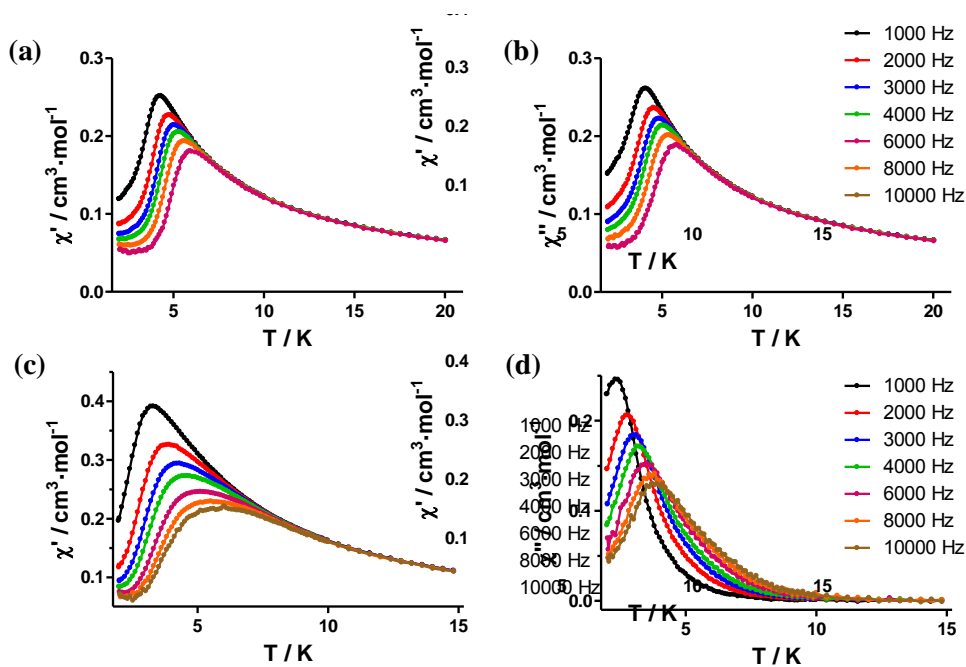


Figura 6.5.- Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad ac fuera de fase, χ_M'' , y en fase, χ_M' para los complejos de Yb^{III} **25** (a y c) y **29** (c y d) a un campo $H_{dc} = 1000 \text{ Oe}$.

De esta manera podemos observar unos máximos de χ_M'' para el compuesto **25** en el rango 4.0 K (1000 Hz)-5.5 K (10000 Hz) y para el compuesto **29** en el rango 2.5 K (1000 Hz)-4.0 K (10000 Hz). La susceptibilidad fuera de fase tiende a cero tras producirse el máximo en ambos casos, lo que nos indica que el túnel cuántico ha sido suprimido de manera eficaz.

Los valores de la barrera de energía para la inversión de la magnetización, U_{eff} , y el tiempo de relajación, τ_0 , se han determinado a partir del ajuste de las frecuencias y temperaturas de los máximos al modelo de Debye, Figura 6.6, obteniéndose los siguientes parámetros: $\tau_0 = 2.29 \times 10^{-8} \text{ s}$, $U_{\text{eff}} = 37.34 \text{ K}$ y $\tau_0 = 7.85 \times 10^{-8} \text{ s}$, $U_{\text{eff}} = 20.30 \text{ K}$ para **25** y **29** respectivamente.

De nuevo, como estamos tratando con compuestos de Yb^{III} , la relajación de la magnetización puede tener lugar única y exclusivamente a través de un proceso de

tipo Raman^[22-27] por lo que también hemos llevado a cabo el ajuste de los datos experimentales de los compuestos **25** y **29** a la Ecuación 6.1

$$\tau^{-1} = BT^n \quad (\text{ec. 6.1})$$

Los valores de B y n obtenidos del ajuste corresponden a $B_{\text{Raman}} = 0.3853 \text{ s}^{-1}$ y $n = 6.894$ para **25** y $B_{\text{Raman}} = 0.3853 \text{ s}^{-1}$ y $n = 6.894$ para **29**. Indicar que si bien para iones de tipo Kramer (como el Yb^{III}) n debe ser teóricamente igual a 9,^[28] n puede tomar valores entre 1 y 6 dependiendo de la estructura de los niveles energéticos, tal como pudimos ver en la introducción.^[29]

En ambos casos, el ajuste a los datos experimentales es excelente lo que indica que posiblemente la relajación de la magnetización no tenga lugar a través de un proceso térmicamente activado sino a través de un proceso de relajación de tipo Raman (acoplamiento spin-fonón).

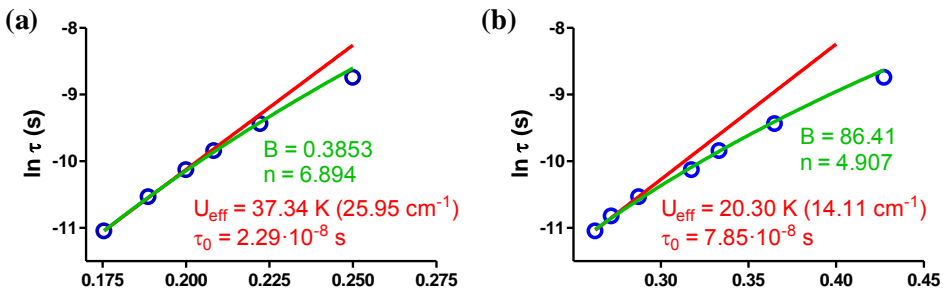


Figura 6.6.- Representación de Arrhenius (línea roja) y de Raman (línea verde). Las líneas sólidas representan el mejor ajuste a los datos experimentales para el complejo **25** (a) y **29** (b) a la ecuación de Arrhenius para un proceso térmicamente activado o para un proceso de relajación tipo Raman.

Como podemos ver los valores obtenidos de las U_{eff} están en consonancia con la teoría oblato-prolato. En el caso de un ión Yb^{III} , prolato, una geometría de coordinación ecuatorial es preferible a una geometría de coordinación a lo largo del eje z . Vemos como al coordinar en el eje z ligandos cargados negativamente como el ácido 9-antracencarboxílico la barrera de activación térmica disminuye al aumentar

las repulsiones electrostáticas que la densidad de carga del ión experimenta con los ligandos cargados negativamente.

En el caso de los derivados de Er^{III} , en ausencia de un campo externo ninguno de los complejos muestra señal fuera de fase χ_M'' . Por ello, para poder 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 que nos permitiera eliminar este efecto túnel. Ahora sí, los complejos **26** y **30** muestran una dependencia de la señal χ_M'' con la frecuencia, típico de un proceso de relajación térmicamente activado y, por tanto, comportamiento de MI (Figura 6.7).

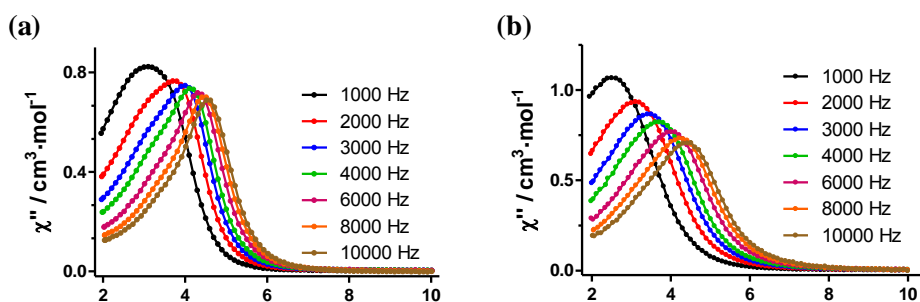


Figura 6.7.- Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad *ac* fuera de fase, χ_M'' para los complejos de Er^{III} **26** (a) y **30** (c) a un campo $H_{dc} = 1000$ Oe.

De esta manera podemos observar unos máximos de χ_M'' para el compuesto **26** en el rango 3.0 K (1000 Hz)-4.5 K (10000 Hz) y para el compuesto **30** en el rango 2.5 K (1000 Hz)-4.5 K (10000 Hz). La susceptibilidad fuera de fase tiende a cero tras producirse el máximo en ambos casos, lo que nos indica que el túnel cuántico ha sido suprimido de manera eficaz.

Los valores de la barrera de energía para la inversión de la magnetización, U_{eff} , y el tiempo de relajación, τ_0 , se han determinado a partir del ajuste de las frecuencias y temperaturas de los máximos al modelo de Debye, Figura 6.8, obteniéndose los siguientes parámetros: $\tau_0 = 4.32 \times 10^{-9}$ s, $U_{\text{eff}} = 37.94$ K y $\tau_0 = 1.33 \times 10^{-7}$ s, $U_{\text{eff}} = 21.11$ K para **25** y **29** respectivamente.

Como podemos observar en las gráficas de Arrhenius hay una desviación de la linealidad a bajas temperaturas que nos sugiere la presencia de otros procesos de relajación térmicamente activados distintos a procesos de tipo Orbach. Ajustando los datos experimentales a distintos procesos de relajación hemos observado que los datos se ajustan perfectamente a la Ecuación 6.2, que tiene en cuenta los procesos Orbach y QTM.

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-U_{\text{eff}}/KT) + \tau_{\text{QTM}}^{-1} \quad (\text{ec. 6.2})$$

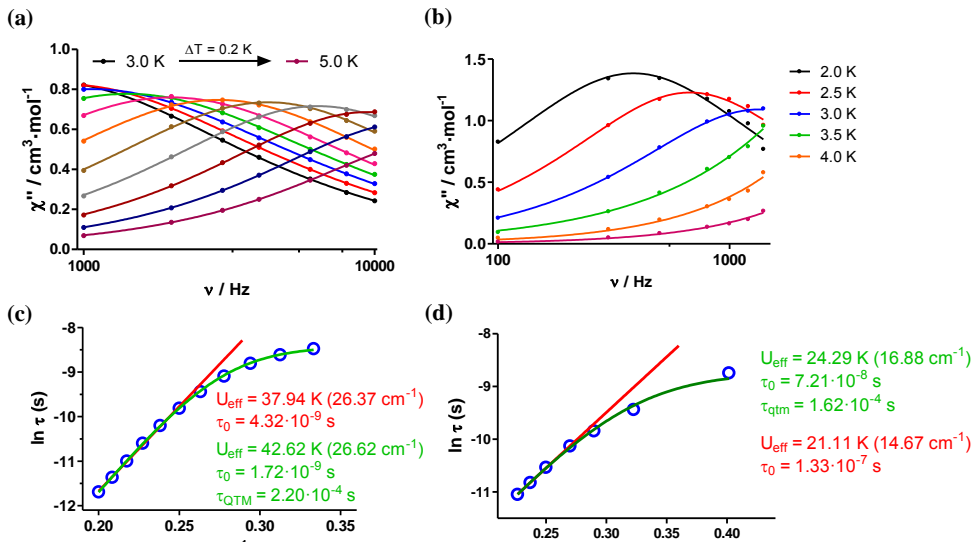


Figura 6.8.- Representación de Arrhenius (línea roja) y con contribución de QTM (línea verde). Las líneas sólidas representan el mejor ajuste a los datos experimentales para el complejo **26** (a) y **30** (b) a la ecuación de Arrhenius para un proceso térmicamente activado o para un proceso de relajación tipo Orbach/QTM.

De esta manera obtuvimos los parámetros: $\tau_0 = 1.72 \times 10^{-9}$ s, $U_{\text{eff}} = 42.62$ K y $\tau_{\text{qtm}} = 2.20 \times 10^{-4}$ s; y $\tau_0 = 7.21 \times 10^{-8}$ s, $U_{\text{eff}} = 24.29$ K y $\tau_{\text{qtm}} = 1.62 \times 10^{-4}$ s para **25** y **29** respectivamente.

De nuevo podemos ver los valores obtenidos de las U_{eff} están en consonancia con la teoría oblato-prolato. En el caso de un ión Er^{III} , prolato, una geometría de

coordinación ecuatorial es preferible a una geometría de coordinación a lo largo del eje z. Vemos como al coordinar en el eje z ligandos cargados negativamente como el ácido 9-antracencarboxílico la barrera de activación térmica disminuye al aumentar las repulsiones electrostáticas que la densidad de carga del ión experimenta con los ligandos cargados negativamente.

Por último, se han realizado medidas de susceptibilidad magnética ac en función de la temperatura y la frecuencia en ausencia y en presencia de un campo magnético dc de 1000 Oe para los compuestos **27** y **31**. En ausencia de un campo externo ($H_{dc} = 0$ Oe) ninguno de los complejos de Dy muestra señal fuera de fase χ_M'' . Cuando realizamos las medidas de susceptibilidad magnética ac en función de la temperatura y la frecuencia en presencia de un campo magnético dc de 1000 Oe, (Figura 6.9), vemos como las señales χ_M' son las que presentan máximos bien definidos en la señal χ_M' en los rangos de temperatura 3.5 K (1400 Hz)-2.5 K (150 Hz) para el compuesto **27** y en el rango 3.5 K (10000 Hz)-2.5 K (1000 Hz) para el compuesto **31**. Las señales χ_M'' en cambio no presentan ningún tipo de máximo bien definido y vemos como al acercarse a cero las señales presentan una elevada cola consecuencia de un proceso de tuneo muy pronunciado. Esta ausencia de máximos nos imposibilita completamente el cálculo de los valores de la barrera de energía para la inversión de la magnetización, U_{eff} , y el tiempo de relajación, τ_0 .

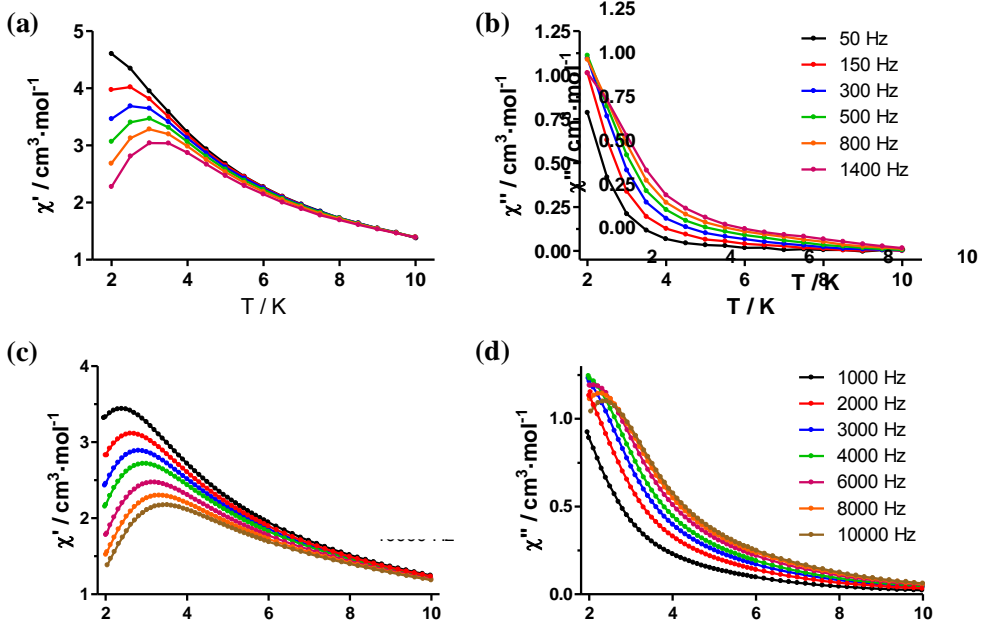


Figura 6.9.- Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad ac fuera de fase, χ_M'' , y en fase, χ_M' para los complejos de Dy^{III} 27 (a y c) y 31 (c y d) a un campo $H_{dc} = 1000$ Oe.

En el caso de los derivados de Dy^{III} las distancias de enlace en su esfera de coordinación, Dy1-O2 y Dy1-O3 hacen que el eje de magnetización del centro metálico se oriente prácticamente formando un ángulo de 60° con respecto al plano ecuatorial del ligando hexadentado. Esta orientación ha hecho que este eje de anisotropía prácticamente atraviese la esfera electrostática generada por uno de los aniones Cl. Este hecho es el causante del elevado túnel cuántico presente en estos dos derivados y la ausencia de máximos en las señales χ_M'' .

6.5.- CONCLUSIONES.

En este capítulo hemos logrado sintetizar y caracterizar estructural y magnéticamente una serie de complejos de fórmula general $[\text{Ln}(\text{L}_5)(\text{Cl})_2(\text{DMF})]\text{Cl}\cdot 3\text{DMF}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}$ (25), Er (26), Dy (27) y Gd (28)) y $[\text{Ln}(\text{L}_5)(9\text{-Antra-COOH})_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}$ (29), Er (30), Dy (31) y Gd (32)).

En el caso de la primera serie de compuestos, **25-28**, estos muestran una esfera de coordinación $\text{LnN}_4\text{O}_3\text{Cl}_2$ que presenta una geometría de tipo Hula Hoop, simetría C_{2v} ; mientras que la serie de compuestos **29-32**, muestran una esfera de coordinación LnN_4O_5 con una geometría intermedia entre un Hula Hoop de simetría C_{2v} y un Spherical-relaxed capped cube de simetría C_{4v} .

En segundo lugar, estudios del comportamiento magnético bajo el efecto de un campo dinámico *ac* han demostrado que ambos compuestos derivados de Yb^{III} (**25**, **29**) y Er^{III} (**26**, **30**) no poseen comportamiento de MI en ausencia de campo aplicado, siendo necesario aplicar un campo magnético externo y trabajar a altas frecuencias para observar un proceso de relajación de la magnetización. En ambos casos los valores de U_{eff} que se han obtenido para la primera serie de complejos es mayor a los obtenidos tras sustituir las posiciones axiales por los ligandos aniónicos ácido 9-antracencarboxílico. Este hecho ha quedado explicado a través de la teoría oblato-prolato de repulsiones electrostáticas.

En el caso de los derivados de Dy^{III} , (**26**, **30**) estudios del comportamiento magnético bajo el efecto de un campo dinámico *ac* han demostrado que ambos compuestos no presentan ninguna relajación de la magnetización en ausencia o presencia de un campo magnético externo. Hecho que ha quedado explicado a través de la teoría oblato-prolato de repulsiones electrostáticas.

6.6.- BIBLIOGRAFÍA.

- [1] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Gschneidner Jr., K. A.; Eyring, L., Eds.; Amsterdam, 1996; p. 121.
- [2] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694.
- [3] S.-D. Jiang, B.-W. Wang, G. Su, Z.-M. Wang, S. Gao, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 7448.
- [4] N. F. Chilton, S. K. Langley, B. Moubaraki, A. Soncini, S. R. Batten, K. S. Murray, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1719.
- [5] M. A. AlDamen, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, A. Gaita-Ariño, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8874.
- [6] S.-D. Jiang, B.-W. Wang, H.-L. Sun, Z.-M. Wang, S. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4730.
- [7] K. R. Meihaus, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17952.
- [8] L. Ungur, J. J. Le Roy, I. Korobkov, M. Murugesu, L. F. Chibotaru, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 4413.
- [9] Y.-C. Chen, J.-L. Liu, L. Ungur, J. Liu, Q.-W. Li, L.-F. Wang, Z.-P. Ni, L. F. Chibotaru, X.-M. Chen, M.-L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2829.
- [10] J. Liu, Y.-C. Chen, J.-L. Liu, V. Vieru, L. Ungur, J.-H. Jia, L. F. Chibotaru, Y. Lan, W. Wernsdorfer, S. Gao, X.-M. Chen, M.-L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5441.
- [11] S. K. Gupta, T. Rajeshkumar, G. Rajaraman, R. Murugavel, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5181.

- [12] M. Gregson, N. F. Chilton, A.-M. Ariciu, F. Tuna, I. F. Crowe, W. Lewis, A. J. Blake, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, S. T. Liddle, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 155.
- [13] Y.-S. Ding, N. F. Chilton, R. E. P. Winpenny, Y.-Z. Zheng, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 16071.
- [14] M. A. Masood, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4839.
- [15] S. Nadella, P. M. Selvakumar, E. Suresh, P. S. Subramanian, M. Albrecht, M. Giese, R. Fröhlich, *Chem. – A Eur. J.* **2012**, *18*, 16784.
- [16] S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1693.
- [17] J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, *Organometallics* **2005**, *24*, 1556.
- [18] I. Oyarzabal, J. Ruiz, E. Ruiz, D. Aravena, J. M. Seco, E. Colacio, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12353.
- [19] J. P. Costes, S. Titos-Padilla, I. Oyarzabal, T. Gupta, C. Duhayon, G. Rajaraman, E. Colacio, *Chem. – A Eur. J.* **2015**, *21*, 15785.
- [20] H. L. C. Feltham, Y. Lan, F. Klöwer, L. Ungur, L. F. Chibotaru, A. K. Powell, S. Brooker, *Chem. – A Eur. J.* **2011**, *17*, 4362.
- [21] Y. Bi, Y.-N. Guo, L. Zhao, Y. Guo, S.-Y. Lin, S.-D. Jiang, J. Tang, B.-W. Wang, S. Gao, *Chem. – A Eur. J.* **2011**, *17*, 12476.
- [22] 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.
- [23] P.-H. Lin, W.-B. Sun, Y.-M. Tian, P.-F. Yan, L. Ungur, L. F. Chibotaru, M. Murugesu, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 12349.
- [24] J.-D. Leng, J.-L. Liu, Y.-Z. Zheng, L. Ungur, L. F. Chibotaru, F.-S. Guo, M.-L. Tong, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 158.

- [25] Q.-W. Li, J.-L. Liu, J.-H. Jia, J.-D. Leng, W.-Q. Lin, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, *Dalt. Trans.* **2013**, 42, 11262.
- [26] F. Pointillart, B. Le Guennic, S. Golhen, O. Cador, O. Maury, L. Ouahab, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 615.
- [27] J. Ruiz, G. Lorusso, M. Evangelisti, E. K. Brechin, S. J. A. Pope, E. Colacio, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 3586.
- [28] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; Clarendon: Oxford, 1970.
- [29] K. N. Shrivastava, *Phys. status solidi* **1983**, 117, 437.
- [30] J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 2078.
- [31] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2003**, 42, 268.
- [32] F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, G. Ghigo, P.-åke Malmqvist, P. Neogrády, T. B. Pedersen, M. Pitoňák, M. Reiher, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, M. Urban, V. Veryazov, R. Lindh, *J. Comput. Chem.* **2010**, 31, 224.

CONCLUSIONS

The main goal of the research work developed in this PhD dissertation was the design, synthesis and characterization of new materials based on coordination complexes showing interesting magnetic (SMM or SMT behaviour) and/or luminescent properties. To achieve these objectives, we have synthesized three ligands (2-(2H-tetrazol-5-yl)-1,10-phenanthroline, 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene) and 2,2'-((1,10-phenanthroline-2,9-diyl)bis(methanylylidene)) bis(hydrazine-1-carboxamide) following reported procedures; and, by the other side, we have developed a synthetic procedure to obtain the ligand 5-methyl-[2,2'-bipyrimidine] 1-oxide.

The results and discussions presented in this manuscript allow drawing the following conclusions:

Chapter 1

- 1) Five new Ln^{III} mononuclear complexes were prepared using the ligand HL₁. These complexes show the generic formula [Ln(L₁)₃]·CH₃OH being the Ln^{III} = Yb (**1**), Er (**2**), Dy (**3**), Eu (**4**) and Gd (**5**).
- 2) Four new Ln^{III} mononuclear complexes were prepared using the ligand HL₁. These complexes show the generic formula [Ln(L₁)₂(tmh)(CH₃OH)]·*m* CH₃OH·*n* H₂O being the Ln^{III} = Yb (**6**), Er (**7**), Dy (**8**) and Gd (**9**).
- 3) Four new Ln^{III} mononuclear complexes were prepared using the ligand HL₁. These complexes show the generic formula [Ln(L₁)₂(tta)(CH₃OH)]·CH₃OH being the Ln^{III} = Yb (**10**), Er (**11**), Dy (**12**) and Gd (**13**).
- 4) The mononuclear complexes **1-5** show a LnN₉ coordination sphere with a geometry close to a spherical capped square antiprism (C_{4v}). Dynamic *ac* magnetic susceptibility measurements were performed onto **1-3** as a function of both frequency and temperature showing that none of these complexes exhibits frequency dependence at zero applied magnetic field.

However, when the *ac* measurement was performed in the presence of a small external field of 1000 Oe, that set of complexes showed typical SIM behaviour, with effective thermal energy barriers in the 11.7 -16.0 K range when considering only the Orbach process. In the case of complex **3** if we consider Orbach + Raman process the value rises to 20.2 K.

- 5) The mononuclear complexes **6-9** shows a LnN_6O_3 coordination sphere with a geometry close to a spherical capped square antiprism (C_{4v}). Dynamic *ac* magnetic susceptibility measurements were performed onto **6-9** as a function of both frequency and temperature showing that only compound **8** exhibits frequency dependence at zero applied magnetic field below 15 K. However, when the *ac* measurement was performed in the presence of a small external field of 1000 Oe, that set of complexes showed typical SIM behaviour, with effective thermal energy barriers in the 29.7 - 95.7 K range when considering only the Orbach process. In the case of complex **8** if we consider Orbach + Raman process the value rises to 170.1 K.
- 6) The mononuclear complexes **10-13** shows a LnN_6O_3 coordination sphere with a geometry close to a spherical capped square antiprism (C_{4v}). Dynamic *ac* magnetic susceptibility measurements were performed onto **10-13** as a function of both frequency and temperature showing that only compound **12** exhibits frequency dependence at zero applied magnetic field below 10 K. However, when the *ac* measurement was performed in the presence of a small external field of 1000 Oe, that set of complexes showed typical SIM behaviour, with effective thermal energy barriers in the 30.3 - 76.0 K range when considering only the Orbach process. In the case of complex **8** if we consider Orbach + Raman process the value rises to 136.1 K.
- 7) We have demonstrated that the replacement of one of the tridentate tetrazolato ligand by a β -diketonato ligand induces a significant increase in the thermal energy barrier. Furthermore, it seems that the U_{eff} values for the $[\text{Ln}(\text{L}_1)_2(\text{tmh})]$ complexes are larger than those for the $[\text{Ln}(\text{L}_1)_2(\text{tta})]$ counterparts. These observations are also supported by CASSCF-RASSI

theoretical studies, as they indicate that: (1) $U_{\text{eff}} [\text{Dy}(\text{L}_1)_3] \ll U_{\text{eff}} [\text{Dy}(\text{L}_1)_2(\text{tta})] < U_{\text{eff}} [\text{Dy}(\text{L}_1)_2(\text{tmh})]$ and (2) the ground Kramer's doublet for $[\text{Dy}(\text{L}_1)_3]$ is far from being Ising type and exhibits significant QTM, whereas $[\text{Dy}(\text{L}_1)_2(\beta)]$ complexes present a strongly axial ground Kramer's doublet with almost suppressed QTM.

- 8) A photoluminescence study of the $[\text{Ln}(\text{L}_1)_3]$ complexes demonstrated the ability of the ligand L_1^- to sensitize Yb^{III} , Er^{III} and Eu^{III} -based emissions in the respective NIR and visible spectroscopic regions, with lifetime values that are in agreement with the absence of coordinated solvent molecules in the Ln^{III} coordination sphere.

Chapter 2

- 9) Two new Dy^{III} mononuclear complexes were prepared using the ligand L_2 and L_3 . On the other hand, one new Dy^{III} dinuclear complex were prepared using the ligand L_2 . These complexes shows the following formulas: $[\{\text{Dy}(\text{tmh})_3\}_2(\mu_2\text{-L}_2)]$, $[\text{Dy}(\text{tta})_3(\mu_1\text{-L}_2)]$ and $[\text{Dy}(\text{tmh})_3(\text{L}_3)]$ and for **14**, **15** and **16** respectively.
- 10) The mononuclear complexes **15** and **16** shows a DyNO_7 coordination sphere with a geometry close to a square antiprism (D_{4d}). In the case of the dinuclear complex **14**, each Dy center shows a different coordination sphere, DyNO_7 with a geometry close to a triangular dodecahedron (D_{2d}) and DyN_2O_6 with a geometry also close to a square antiprism (D_{4d}).
- 11) Dynamic *ac* magnetic susceptibility measurements as a function of both frequency and temperature showed that **14**, **15** and **16** had frequency dependence at zero applied magnetic field below 10 K. However, when the *ac* measurement was performed in the presence of a small external field of 1000 Oe for complexes **15** and **16**, they showed typical SIM behaviour, with effective thermal energy barriers with values 71.5 - 120.7 K when considering only the Orbach process. When we consider several relaxation process the values rises to 99.6 and 159.1 K respectively.

- 12) In the case of complex **14**, when the *ac* measurement was performed in the presence of a small external field of 1000 Oe, the temperature dependent χ''_M signal exhibits two maxima, which outlines the existence of two relaxation processes associated to the two different Dy^{III} centres in the structure with U_{eff} of 47.8 K (FR) and 54.7 K (SR).
- 13) Ab initio calculations confirms that the ground Kramers doublet state for both Dy sites in complex **14** is of pure Ising type with associated transverse component larger for Dy2 site compared to Dy1 site for all the KDs. This clearly implies the non-symmetric nature of the two Dy sites within this complex. Also, the ground (KD1)-first excited KD (KD2) gap is computed to be different for both Dy sites and outlines the existence of two different relaxation phenomena and corroborates the experimental *ac* measurements.
- 14) Ab initio calculations for complexes [Dy(tta)₃(μ_1 -L₂)] and [Dy(tmh)₃(L₃)], the Dy^{III} centers also exhibit a ground state with anisotropy of pure Ising type and large magnetic moments with g-tensor values close to an ideally pure MJ = $\pm 15/2$. For both complexes the energy difference between the ground and first excited Kramers' doublets are much higher, which allows these compounds to behave as SMMs at zero-field.

Chapter 3

- 15) Two new mononuclear complexes were prepared from the ligand tricyclohexyl phosphine oxide. These complexes shows the generic formula [Ln(Cy₃PO)₃(NO₃)₃]₂·CH₃OH, being the Ln^{III} = Dy (**17**) and Nd (**18**).
- 16) X-ray crystallographic studies revealed that complex **17** was made of two Dy entities, Dy1 and Dy2, showing different coordination numbers and geometries. Dy1 showed a DyO₈ coordination sphere constituted by three Cy₃PO and three nitrate ligands with one of the last acting as monodentate ligand. In contrast, Dy2 exhibited a DyO₉ sphere formed by the same number of ligands with all the nitrates being bidentate ligands.

- 17) In the case of complex **17** SMM behaviour is observed at zero field and two different relaxation process associated to the two magnetically different Dy(III) centres are observed with two different slow magnetic relaxation processes with U_{eff} of 25.95 K (FR) and 49.19 K (SR).
- 18) *Ab initio* calculations supported the existence of two different SR and FR magnetic relaxation processes and allowed to associate them to the Dy1 and Dy2 moieties respectively.
- 19) When larger Nd(III) ions are used as reactants complex **18** was obtained and two crystallographically different Nd1 and Nd2 units were also present. However, both entities showed a very similar NdO_9 coordination sphere with all the nitrate counterions acting as bidentate ligands.

Chapter 4

- 20) Four new Ln^{III} trinuclear complexes were prepared using the ligand L_4 . These complexes shows the generic formula $[\text{Ln}(\text{tmh})_3(\mu_3\text{-L}_4)]$ being the $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Yb}$ (**20**), Er (**21**), Dy (**22**) and Gd (**23**).
- 21) The trinuclear complexes **20-22** shows a LnN_2O_6 coordination sphere with a geometry close to a square antiprism (D_{4d}). Analysis of the eight-coordination environments of the metallic centres Ln1 – Ln3 have concluded that the coordination environments for Ln1 and Ln3 are very similar to each other and noticeably different for Ln2.
- 22) Dynamic *ac* magnetic susceptibility measurements as a function of both frequency and temperature showed that **20** and **21** had no frequency dependence at zero applied magnetic field. However, when the *ac* measurement was performed in the presence of a small external field of 1000 Oe, that complexes showed typical SIM behaviour, with effective thermal energy barriers with values 21.3 - 13.2 K when considering only the Orbach process. When we consider several relaxation process the values rises to 23.5 and 13.9 K respectively.

- 23) In the case of complex **22** SMM behaviour is observed at zero field and two different relaxation process associated to the two magnetically different Dy(III) centres are detected with U_{eff} of 29.6 K (FR) and 69.0 K (SR).
- 24) Ab initio studies performed on complex **22** indicate that, although the ground state of the three Dy(III) centres is of an Ising type, their anisotropy axis is not coplanar to the HAT ligand. This leads to a paramagnetic ground state and prevents to this triangular molecule to behave as a single-molecule toroic (SMT).
- 25) Additionally, the magneto-caloric effect of complex **23** was estimated from field-dependence magnetization measurements and a maximum change in magnetic entropy ($17.87 \text{ J} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) was achieved at $T = 3 \text{ K}$ and $\Delta B = 5 \text{ T}$.

Chapter 5

- 26) Two new Ln^{III} dinuclear complexes were prepared from the enantiopure chiral ligand *d*-tfc or *l*-tfc using bypyrimidine as bridging ligand. These complexes shows the generic formula $[(\text{Dy}(\text{tfc})_3)_2(\mu\text{-bpym})]$ being *d*-tfc (***d*-24**) and *l*-tfc (***l*-24**).
- 27) The optical activity and enantiomeric nature of both complexes were verified by their circular dichroism indicating that both complexes are enantiomeric compounds. Unfortunately, no ferroelectric behaviour were observed at room temperature for both complexes.
- 28) Dynamic *ac* magnetic measurements reveal that both complexes exhibited SMM behaviour at zero field. However, when the *ac* measurement was performed in the presence of a small external field of 1000 Oe, the temperature dependent χ''_{M} signal exhibits one maxima, which outlines the existence of a relaxation processes with U_{eff} values of 90.64 K.

Chapter 6

- 29) Two new series of Ln^{III} mononuclear complexes were prepared using L₅. These complexes show the generic formula [Ln(L₅)(Cl)₂(DMF)]Cl·3DMF (Ln = Yb(**25**), Er(**26**), Dy(**27**) y Gd(**28**)) and [Ln(L₅)(9-Antra-COOH)₂]Cl·4H₂O (Ln = Yb(**29**), Er(**30**), Dy(**31**) y Gd(**32**)).
- 30) The first series of complexes **25-28** shows a LnN₄O₃Cl₂ coordination sphere with a geometry close to a Hula Hoop (C_{2v}). The second series of complexes **29-32** shows a LnN₄O₅ coordination sphere with a geometry halfway between a Hula Hoop (C_{2v}) and a Spherical-relaxed capped cube (C_{4v}).
- 31) Dynamic *ac* magnetic susceptibility measurements as a function of both frequency and temperature showed that Yb^{III} derivatives, **25** and **29**, and Er^{III} derivatives, **26** and **30**, had no frequency dependence at zero applied magnetic field. However, when the *ac* measurement was performed in the presence of a small external field of 1000 Oe, that complexes showed typical SIM behaviour at high frequencies, with effective thermal energy barriers with values 37.94 – 21.11 K and 37.34 – 20.30 K, respectively, when considering only the Orbach process.
- 32) Dynamic *ac* magnetic susceptibility measurements as a function of both frequency and temperature showed that Dy^{III} derivatives, **27** and **31** has no SMM behaviour. This fact can be explained by the oblate-prolate theory of electrostatic repulsions.

ANEXOS

ANEXO I: DATOS CRISTALOGRAFICOS, DISTANCIAS Y ÁNGULOS DE ENLACE.

Capítulo 1

Tabla A.1.- Datos cristalográficos para los complejos 1-5.

Complejo	1	2	3	4	5
Fórmula	$C_{40}H_{55}YN_{18}O$	$C_{40}H_{55}EN_{18}O$	$C_{40}H_{55}DYN_{18}O$	$C_{40}H_{55}GDN_{18}O$	$C_{40}H_{55}EUN_{18}O$
Peso Molecular (g·mol⁻¹)	946.82	941.04	936.28	931.03	925.74
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a (Å)	12.3017(19)	12.3274(3)	12.361(3)	12.340(8)	12.361(2)
b (Å)	17.663(3)	17.6963(4)	17.704(5)	17.813(13)	17.788(3)
c (Å)	16.742(3)	16.7628(4)	16.749(4)	16.734(11)	16.777(3)
α (°)	90	90	90	90	90
β (°)	90.735(2)	90.7500(10)	90.855(3)	90.802(17)	90.618(2)
γ (°)	90	90	90	90	90
Z	4	4	4	4	4
D_c (g·cm⁻³)	1.729	1.709	1.697	1.681	1.667
M (MoKα) (mm⁻¹)	2.635	2.359	2.102	1.866	1.763
T (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Reflexiones totales/únicas	23267/8382	32620/11114	23482/8477	57663/11223	23671/8477
R_{int}	0.0365	0.0304	0.0369	0.0256	0.0342
Parámetros	543	543	543	543	543
GOF en F²	1.035	1.032	1.024	0.990	0.836
R_1^{ab}	0.0454 (0.0345)	0.0496 (0.0323)	0.0461 (0.0349)	0.0398 (0.0331)	0.0475 (0.0378)
wR_2^c	0.0816 (0.0753)	0.0714 (0.0650)	0.0840 (0.0772)	0.1173 (0.1049)	0.1188 (0.1050)

^a $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

^b Valores entre paréntesis para reflexiones con $I > 2\sigma(I)$

^c $wR_2 = \left[\frac{\sum [w(F_o - F_c)^2]}{\sum [w(F_o)^2]} \right]^{1/2}$

Tabla A.2.- Ángulos de enlace más significativos (°) para los complejos **1-5**.

	1	2	4	5
N(1)-Ln(1)-N(2)	63.28(10)	63.05(7)	62.93(9)	62.43(6)
N(1)-Ln(1)-N(6)	65.44(10)	65.25(7)	64.82(9)	64.62(6)
N(1)-Ln(1)-N(7)	124.12(10)	123.97(7)	123.78(9)	123.81(7)
N(1)-Ln(1)-N(8)	75.70(10)	76.09(7)	76.41(9)	77.03(6)
N(1)-Ln(1)-N(12)	133.17(10)	133.23(7)	133.39(9)	133.60(6)
N(1)-Ln(1)-N(13)	120.82(9)	121.16(7)	121.38(9)	121.41(6)
N(1)-Ln(1)-N(14)	73.69(9)	74.20(7)	74.67(9)	75.20(7)
N(1)-Ln(1)-N(18)	134.14(10)	134.13(7)	134.42(9)	134.04(7)
N(2)-Ln(1)-N(6)	128.41(10)	127.99(7)	127.40(9)	126.71(7)
N(2)-Ln(1)-N(7)	140.82(10)	140.78(7)	140.90(9)	141.04(6)
N(2)-Ln(1)-N(8)	82.45(10)	82.62(7)	82.85(9)	82.97(7)
N(2)-Ln(1)-N(12)	142.50(10)	142.92(7)	143.19(9)	143.67(6)
N(2)-Ln(1)-N(13)	72.58(10)	72.94(7)	73.31(9)	73.58(7)
N(2)-Ln(1)-N(14)	84.44(10)	84.39(7)	84.35(9)	84.38(8)
N(2)-Ln(1)-N(18)	79.11(10)	79.30(7)	79.52(9)	79.48(7)
N(6)-Ln(1)-N(7)	69.46(10)	69.59(7)	69.52(9)	69.76(7)
N(6)-Ln(1)-N(8)	80.10(10)	80.19(7)	79.74(9)	80.05(8)
N(6)-Ln(1)-N(12)	80.64(10)	80.64(7)	81.17(9)	81.31(7)
N(6)-Ln(1)-N(13)	143.82(10)	143.96(7)	144.31(10)	144.53(7)
N(6)-Ln(1)-N(14)	86.71(10)	87.06(7)	87.74(9)	87.96(8)
N(6)-Ln(1)-N(18)	139.17(10)	139.33(8)	139.44(10)	140.00(6)
N(7)-Ln(1)-N(8)	65.47(10)	64.96(7)	64.57(9)	64.15(6)
N(7)-Ln(1)-N(12)	65.31(10)	65.20(7)	64.97(9)	64.68(6)
N(7)-Ln(1)-N(13)	115.05(10)	114.86(7)	114.83(9)	114.78(7)
N(7)-Ln(1)-N(14)	134.40(9)	134.48(7)	134.39(8)	134.22(6)
N(7)-Ln(1)-N(18)	71.18(10)	71.20(7)	71.44(9)	71.85(7)
N(8)-Ln(1)-N(12)	130.70(10)	130.09(7)	129.50(9)	128.81(6)
N(8)-Ln(1)-N(13)	135.62(10)	135.30(7)	135.36(9)	134.79(6)
N(8)-Ln(1)-N(14)	149.39(9)	150.29(7)	151.08(9)	152.22(6)
N(8)-Ln(1)-N(18)	74.16(10)	73.87(7)	74.03(9)	73.50(7)
N(12)-Ln(1)-N(13)	70.74(10)	70.84(7)	70.72(9)	70.97(6)
N(12)-Ln(1)-N(14)	73.03(9)	72.99(7)	73.02(9)	72.95(7)
N(12)-Ln(1)-N(18)	92.64(10)	92.60(7)	92.15(9)	92.32(8)
N(13)-Ln(1)-N(14)	64.38(10)	64.14(7)	63.65(9)	63.35(6)
N(13)-Ln(1)-N(18)	65.60(10)	65.30(7)	64.99(9)	64.67(6)
N(14)-Ln(1)-N(18)	129.93(10)	129.40(7)	128.60(9)	127.98(7)

Tabla A.3.- Datos cristalográficos para los complejos 6-9.

	6		7		8		9	
Complejo								
Fórmula	C ₄₁ H ₅₃ N ₁₂ O ₈ Yb		C ₄₁ H ₅₃ ErN ₁₂ O ₈		C ₄₁ H ₅₃ DyN ₁₂ O ₈		C ₄₀ H ₄₇ GdN ₁₂ O ₆	
Peso Molecular (g·mol⁻¹)	1014.99		1009.21		1004.39		949.14	
Sistema Cristalino	Triclinico		Triclinico		Triclinico		Triclinico	
Grupo Espacial	P-1		P-1		P-1		P-1	
a (Å)	10.713(5)		10.735(4)		10.776(11)		10.6989(4)	
b (Å)	15.202(6)		15.198(6)		15.243(16)		15.0742(6)	
c (Å)	15.843(7)		15.747(5)		15.7872(16)		15.5274(5)	
α (°)	62.495(4)		62.264(4)		62.347(3)		64.525(4)	
β (°)	83.643(5)		83.706(3)		83.832(3)		84.804(3)	
γ (°)	76.870(5)		76.848(3)		77.008(4)		78.689(3)	
Z	2		2		2		2	
D_c (g·cm⁻³)	1.512		1.514		1.478		1.422	
M (MoKα) (mm⁻¹)	2.163		1.960		1.733		1.554	
T (K)	100(2)		100(2)		100(2)		100(2)	
Reflexiones totales/únicas	21570/7818		16158/9711		17641/7488		14622/7808	
R_{int}	0.0274		0.0265		0.0358		0.0235	
Parámetros	581		581		581		578	
GOF en F²	1.093		1.049		1.189		1.071	
R₁^{ab}	0.0326 (0.0311)		0.0328 (0.0291)		0.0825 (0.0744)		0.0590(0.0515)	
wR₂^c	0.0787 (0.0778)		0.0631 (0.0609)		0.1777 (0.1721)		0.1507(0.1443)	

^a R₁ = Σ|F_o - F_c| / Σ|F_o|

^b Valores entre paréntesis para reflexiones con I > 2σ(I)

^c wR₂ = {Σ[w(F_o² - F_c²)²] / Σ[w(F_o²)²]}^{1/2}

Tabla A.4.- Ángulos de enlace más significativos (°) para los complejos **6-9**.

	6	7	8	9
N(1)-Ln(1)-N(2)	63.94(10)	63.78(7)	63.4(2)	61.75(16)
N(1)-Ln(1)-N(6)	64.99(10)	64.81(7)	64.0(2)	63.11(18)
N(1)-Ln(1)-N(7)	118.84(10)	118.72(7)	118.6(3)	119.60(16)
N(1)-Ln(1)-N(8)	141.78(10)	141.72(7)	142.3(2)	145.96(15)
N(1)-Ln(1)-N(12)	69.64(10)	69.60(7)	69.6(2)	69.97(15)
N(1)-Ln(1)-O(1)	69.47(10)	69.47(7)	70.0(2)	72.11(14)
N(1)-Ln(1)-O(2)	116.70(9)	116.55(7)	116.3(2)	115.77(16)
N(1)-Ln(1)-O(3)	133.08(9)	133.60(7)	133.0(2)	130.16(14)
N(2)-Ln(1)-N(6)	128.27(10)	127.93(7)	126.6(2)	124.30(17)
N(2)-Ln(1)-N(7)	133.60(10)	133.35(7)	133.6(2)	134.33(14)
N(2)-Ln(1)-N(8)	145.97(10)	146.36(7)	146.6(3)	145.63(15)
N(2)-Ln(1)-N(12)	76.36(10)	76.13(7)	76.6(3)	77.99(15)
N(2)-Ln(1)-O(1)	96.48(10)	96.38(7)	96.2(2)	96.43(15)
N(2)-Ln(1)-O(2)	72.37(10)	72.73(7)	73.1(2)	72.83(14)
N(2)-Ln(1)-O(3)	77.87(10)	78.27(7)	78.3(2)	77.41(14)
N(6)-Ln(1)-N(7)	68.52(10)	68.72(7)	68.8(2)	70.68(17)
N(6)-Ln(1)-N(8)	83.72(11)	83.71(7)	85.0(2)	88.56(16)
N(6)-Ln(1)-N(12)	79.06(10)	79.12(7)	77.8(3)	76.78(16)
N(6)-Ln(1)-O(1)	72.83(10)	72.86(7)	73.6(3)	73.69(16)
N(6)-Ln(1)-O(2)	141.53(10)	141.12(7)	141.5(2)	141.99(15)
N(6)-Ln(1)-O(3)	137.39(10)	137.67(7)	137.6(2)	138.97(17)
N(7)-Ln(1)-N(8)	63.06(10)	63.08(7)	62.5(3)	61.05(15)
N(7)-Ln(1)-N(12)	64.38(10)	64.25(7)	63.9(2)	63.17(15)
N(7)-Ln(1)-O(1)	129.01(10)	129.30(7)	129.2(2)	128.56(15)
N(7)-Ln(1)-O(2)	124.45(9)	124.72(7)	125.0(2)	124.60(14)
N(7)-Ln(1)-O(3)	69.68(10)	69.64(7)	69.8(2)	70.28(15)
N(8)-Ln(1)-N(12)	127.41(10)	127.31(7)	126.4(3)	124.09(16)
N(8)-Ln(1)-O(1)	81.08(10)	81.22(7)	81.6(2)	82.45(15)
N(8)-Ln(1)-O(2)	74.56(10)	74.65(7)	74.8(2)	74.49(15)
N(8)-Ln(1)-O(3)	84.79(10)	84.33(7)	84.2(2)	83.47(14)
N(12)-Ln(1)-O(1)	137.22(9)	137.25(7)	137.6(2)	139.44(14)
N(12)-Ln(1)-O(2)	139.17(10)	139.48(7)	140.3(2)	140.73(14)
N(12)-Ln(1)-O(3)	75.92(9)	76.43(7)	76.2(2)	74.85(14)
O(1)-Ln(1)-O(2)	72.70(9)	72.19(7)	71.4(2)	70.56(14)
O(1)-Ln(1)-O(3)	144.70(9)	144.17(6)	144.1(2)	143.82(14)
O(2)-Ln(1)-O(3)	72.41(9)	72.41(6)	73.1(2)	73.60(13)

Tabla A.5.- Datos cristalográficos para los complejos 10-13.

Complejo	10	11	12	13
Fórmula	C ₃₆ H ₃₆ F ₃ N ₂ O ₅ S ₂ Yb	C ₃₆ H ₂₆ ErF ₃ N ₂ O ₅ S	C ₃₆ H ₂₆ DyF ₃ N ₂ O ₅ S	C ₃₆ H ₂₆ F ₃ GdN ₂ O ₄ S
Peso Molecular (g·mol⁻¹)	952.79	947.01	942.25	937.00
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P-1	P-1	P-1	P-1
a (Å)	10.3783(7)	10.3782(8)	10.3619(5)	10.3793(6)
b (Å)	10.4663(7)	10.4933(9)	10.4985(5)	10.5547(6)
c (Å)	17.1127(11)	17.0990(14)	17.0668(9)	17.0692(10)
α (°)	103.912(2)	104.023(3)	104.324(2)	104.676(2)
β (°)	98.243(2)	98.192(3)	97.978(2)	97.852(2)
γ (°)	97.766(2)	97.630(3)	97.511(2)	97.345(2)
Z	2	2	2	2
D_c (g·cm⁻³)	1.800	1.786	1.783	1.762
M (MoKα) (nm ⁻¹)	2.797	2.519	2.266	2.014
T (K)	110.0	110	100.0	110.0
Reflexiones totales/únicas	41393/6194	15820/5078	65257/10789	22280/7249
R_{int}	0.0228	0.0291	0.0366	0.0321
Parámetros	520	520	520	520
GOF en F²	1.091	1.085	1.092	1.067
R₁^{ab}	0.0184(0.0179)	0.0279(0.0230)	0.0332(0.0272)	0.0301(0.0238)
wR₂^c	0.0447(0.0443)	0.0512(0.0494)	0.0641(0.0614)	0.0543(0.0522)

^a $R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$

^b Valores entre paréntesis para reflexiones con $I > 2\sigma(I)$

^c $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum [w(F_o^2)]^2}}$

Tabla A.6.- Ángulos de enlace más significativos (°) para los complejos **10-13**.

	10	11	12	13
N(1)-Ln(1)-N(2)	63.26(6)	63.07(9)	62.73(6)	62.33(6)
N(1)-Ln(1)-N(6)	65.05(6)	64.94(9)	64.47(6)	64.22(7)
N(1)-Ln(1)-N(7)	123.86(6)	123.66(9)	123.65(6)	123.72(7)
N(1)-Ln(1)-N(8)	137.24(6)	137.34(9)	137.49(6)	137.58(6)
N(1)-Ln(1)-N(12)	74.02(6)	74.06(9)	74.18(6)	74.62(6)
N(1)-Ln(1)-O(1)	113.20(6)	113.56(8)	113.77(6)	113.84(6)
N(1)-Ln(1)-O(2)	137.10(6)	137.27(9)	137.32(6)	137.38(6)
N(1)-Ln(1)-O(3)	69.50(6)	69.70(8)	69.88(6)	70.07(6)
N(2)-Ln(1)-N(6)	127.77(7)	127.49(9)	126.69(6)	126.06(7)
N(2)-Ln(1)-N(7)	138.23(6)	138.42(9)	139.03(6)	139.50(7)
N(2)-Ln(1)-N(8)	143.32(7)	143.61(10)	143.86(6)	144.21(7)
N(2)-Ln(1)-N(12)	79.69(7)	79.76(9)	80.53(6)	81.17(7)
N(2)-Ln(1)-O(1)	70.18(6)	70.41(9)	70.52(6)	70.50(6)
N(2)-Ln(1)-O(2)	81.14(6)	81.46(9)	81.84(6)	82.17(6)
N(2)-Ln(1)-O(3)	95.21(6)	95.01(8)	94.88(6)	94.59(6)
N(6)-Ln(1)-N(7)	70.17(6)	70.09(9)	70.18(6)	70.30(6)
N(6)-Ln(1)-N(8)	83.56(7)	83.54(9)	84.01(6)	84.17(7)
N(6)-Ln(1)-N(12)	79.69(7)	79.69(9)	78.86(6)	78.54(7)
N(6)-Ln(1)-O(1)	140.69(6)	140.84(9)	141.25(6)	141.64(7)
N(6)-Ln(1)-O(2)	138.11(6)	138.22(8)	138.49(6)	138.91(6)
N(6)-Ln(1)-O(3)	73.32(6)	73.47(9)	73.49(6)	73.61(6)
N(7)-Ln(1)-N(8)	64.01(7)	63.82(9)	63.33(6)	62.92(7)
N(7)-Ln(1)-N(12)	66.08(7)	65.95(9)	65.65(6)	65.21(7)
N(7)-Ln(1)-O(1)	122.87(6)	122.71(9)	122.50(6)	122.37(6)
N(7)-Ln(1)-O(2)	68.72(6)	68.87(9)	69.15(6)	69.47(6)
N(7)-Ln(1)-O(3)	126.44(6)	126.42(8)	125.93(5)	125.75(6)
N(8)-Ln(1)-N(12)	130.09(7)	129.77(9)	128.98(6)	128.14(7)
N(8)-Ln(1)-O(1)	73.22(6)	73.26(9)	73.38(6)	73.73(7)
N(8)-Ln(1)-O(2)	85.64(6)	85.39(9)	85.18(6)	85.03(6)
N(8)-Ln(1)-O(3)	74.26(6)	74.36(8)	74.40(6)	74.46(6)
N(12)-Ln(1)-O(1)	139.31(6)	139.19(9)	139.64(6)	139.60(6)
N(12)-Ln(1)-O(2)	76.85(6)	76.98(9)	77.33(6)	77.46(6)
N(12)-Ln(1)-O(3)	141.16(6)	141.43(9)	141.44(6)	141.88(6)
O(1)-Ln(1)-O(2)	72.12(6)	71.70(8)	71.36(5)	70.78(6)
O(1)-Ln(1)-O(3)	70.11(6)	70.15(8)	70.36(5)	70.48(6)
O(2)-Ln(1)-O(3)	140.90(6)	140.52(9)	140.34(6)	139.84(6)

Capítulo 2

Tabla A.7.- Datos cristalográficos para los complejos 14-16.

Complejo	14	15	16
Fórmula	C ₇₆ H ₁₂₆ Dy ₂ N ₄ O ₁₄	C ₃₃ H ₂₀ DyF ₉ N ₄ O ₇ S ₃	C ₄₅ H ₆₅ DyN ₂ O ₇
Peso Molecular (g·mol⁻¹)	1644.80	1014.21	908.49
Sistema Cristalino	Monoclínico	Ortorrómico	Triclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	Pbcn	P-1
a (Å)	18.2571(10)	33.6841(17)	10.8623(10)
b (Å)	20.3667(11)	10.9567(5)	11.9496(11)
c (Å)	24.3918(12)	20.5328(11)	18.5725(18)
α (°)	90	90	77.7980(10)
β (°)	110.5976(16)	90	86.5970(10)
γ (°)	90	90	70.3040(10)
Z	4	8	2
D_c (g·cm⁻³)	1.287	1.778	1.360
M (MoKα) (mm⁻¹)	1.804	2.234	1.733
T (K)	100	100	100
Reflexiones totales/únicas	276462 / 26008	51934 / 6670	16867 / 9318
R_{int}	0.0268	0.0343	0.0156
Parámetros	937	525	580
GOF on F²	1.106	1.225	1.138
R₁^{a,b}	0.0334 (0.0276)	0.0421 (0.0399)	0.0427 (0.0391)
wR₂^c	0.0632 (0.0595)	0.0930 (0.0921)	0.0973 (0.0951)

^a R₁ = Σ||F_o| - |F_c||/Σ|F_o|^b Valores entre paréntesis para reflexiones con I > 2σ(I)^c wR₂ = {Σ[w(F_o² - F_c²)²] / Σ[w(F_o²)²]}^{1/2}

Tabla A.8.- Ángulos de enlace y de torsión más significativos (°) para los complejos **14-16**.

		Ángulos de enlace (°)							
		14-Dy2		15		16			
14-Dy1		01-Dy1-N4	65.75(5)	08-Dy2-N2	70.64(5)	01-Dy1-O3	81.75(12)	01-Dy1-O3	68.10(14)
		02-Dy1-O1	80.44(5)	08-Dy2-N3	69.29(5)	01-Dy1-O4	139.71(13)	01-Dy1-O4	143.43(12)
		02-Dy1-O3	75.72(5)	09-Dy2-O8	71.41(5)	01-Dy1-O6	72.54(13)	01-Dy1-O6	137.59(13)
		02-Dy1-O5	76.76(5)	09-Dy2-O10	117.97(5)	01-Dy1-N4	67.60(13)	01-Dy1-N2	65.06(12)
		02-Dy1-O6	141.12(5)	09-Dy2-O13	77.15(5)	02-Dy1-O1	141.77(13)	02-Dy1-O1	108.55(12)
		02-Dy1-O7	146.08(5)	09-Dy2-N2	81.56(5)	02-Dy1-O3	73.11(13)	02-Dy1-O3	71.67(10)
		02-Dy1-N4	72.73(5)	09-Dy2-N3	132.09(5)	02-Dy1-O4	77.95(13)	02-Dy1-O4	77.84(10)
		03-Dy1-O1	69.73(5)	010-Dy2-O8	77.36(5)	02-Dy1-O5	117.72(14)	02-Dy1-O5	143.47(10)
		03-Dy1-O5	75.25(5)	010-Dy2-O13	147.73(5)	02-Dy1-O6	139.70(13)	02-Dy1-O6	80.51(10)
		03-Dy1-O6	120.75(5)	010-Dy2-N2	134.39(5)	02-Dy1-O7	76.95(13)	02-Dy1-O7	139.50(10)
		03-Dy1-N4	128.53(5)	010-Dy2-N3	78.51(5)	02-Dy1-N4	77.50(14)	02-Dy1-N2	72.92(10)
		04-Dy1-O1	140.91(5)	011-Dy2-O8	124.24(6)	03-Dy1-N4	72.54(13)	03-Dy1-N2	105.76(12)
		04-Dy1-O2	97.49(6)	011-Dy2-O9	81.81(6)	04-Dy1-O3	114.53(13)	04-Dy1-O3	80.89(11)
		04-Dy1-O3	148.02(5)	011-Dy2-O10	73.64(5)	04-Dy1-N4	150.85(13)	04-Dy1-N2	145.80(10)
		04-Dy1-O5	72.78(5)	011-Dy2-O13	83.92(6)	N1-O1-Dy1	122.0(3)	N1-O1-Dy1	130.6(4)
		04-Dy1-O6	84.30(6)	011-Dy2-O13	81.32(5)	05-Dy1-O1	78.88(13)	05-Dy1-O1	83.36(11)
		04-Dy1-O7	91.32(6)	011-Dy2-N2	151.91(5)	05-Dy1-O3	71.14(13)	05-Dy1-O3	81.99(11)
		04-Dy1-N4	76.30(5)	011-Dy2-N3	144.10(5)	05-Dy1-O4	73.04(13)	05-Dy1-O4	73.27(9)
		05-Dy1-O1	141.88(5)	012-Dy2-O8	138.58(5)	05-Dy1-O6	82.62(13)	05-Dy1-O6	114.34(10)
		05-Dy1-O6	138.95(5)	012-Dy2-O9	148.71(5)	05-Dy1-N4	133.23(13)	05-Dy1-N2	148.34(10)
		05-Dy1-N4	132.67(5)	012-Dy2-O10	84.00(5)	06-Dy1-O3	146.31(13)	06-Dy1-O3	148.27(10)
		06-Dy1-O1	74.57(5)	012-Dy2-O13	73.24(5)	06-Dy1-O4	75.65(13)	06-Dy1-O4	78.55(10)
		06-Dy1-N4	70.01(5)	012-Dy2-N2	99.04(5)	06-Dy1-N4	115.08(13)	06-Dy1-N2	79.49(11)
		07-Dy1-O1	112.15(6)	012-Dy2-N3	70.91(5)	07-Dy1-O1	104.92(13)	07-Dy1-O1	75.38(13)
		07-Dy1-O3	79.53(5)	013-Dy2-O8	134.54(5)	07-Dy1-O3	137.01(12)	07-Dy1-O3	139.28(10)
		07-Dy1-O5	74.74(6)	013-Dy2-N2	72.99(5)	07-Dy1-O4	87.95(13)	07-Dy1-O4	123.68(10)
		07-Dy1-O6	72.19(5)	013-Dy2-N3	113.70(5)	07-Dy1-O5	151.65(13)	07-Dy1-O5	76.42(10)
		07-Dy1-N4	141.11(5)	N3-Dy2-N2	60.35(5)	07-Dy1-O6	72.22(12)	07-Dy1-O6	72.43(10)
		N1-O1-Dy1	127.23(3)			07-Dy1-N4	71.37(13)	07-Dy1-N2	72.94(10)
				Ángulos de torsión (°)					
14-Dy1		Dy1-O1-N1-C5	60.7(2)	Dy2-N2-C5-C6	27.1(2)	Dy1-N4-C6-C5	-27.8(6)	Dy1-O1-N1-C12	65.9(7)
		Dy1-N4-C6-C5	-8.1(3)	Dy2-N3-C6-C5	-2.9(2)	Dy1-O1-N1-C5	-68.8(5)	Dy1-N2-C11-C12	-10.1(6)
		N1-C5-C6-N4	-19.6(3)	N2-C5-C6-N3	-15.7(2)	N1-C5-C6-N4	50.2(7)	N1-C12-C11-N2	-10.2(8)

Capítulo 3**Tabla A.9.-** Datos cristalográficos para los complejos **17-18**.

Complex	17	18
Formula	$C_{109}H_{202}Dy_2N_6O_{25}P_6$	$C_{109}H_{202}Nd_2N_6O_{25}P_6$
Mw (g·mol⁻¹)	2507.57	2471.06
Crystal System	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 ₁	P2 ₁
a (Å)	11.6699(8)	11.6966(10)
b (Å)	18.6028(12)	18.6753(15)
c (Å)	28.0023(19)	28.486(2)
α (°)	90	90
β (°)	99.262(2)	99.9790(10)
γ (°)	90	90
Z	2	4
D_c (g·cm⁻³)	1.388	1.339
M (M₀Kα) (mm⁻¹)	1.386	0.985
T (K)	100	100
Reflec. Collected / unique	114330 / 36240	73334 / 28112
R_{int}	0.0268	0.0273
Parameters	1336	1336
GOF on F²	1.109	1.035
R₁^{a,b}	0.0265 (0.0289)	0.0258 (0.0269)
wR₂^c	0.0627 (0.0634)	0.0569 (0.0577)
Max. diff. peak/hole (e Å⁻³)	1.39/-1.34	1.08/-0.37

^a $R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|$.

^b Values in parentheses for reflections with $I > 2\sigma(I)$.

^c $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$

Tabla A.10.- Ángulos de enlace más significativos (°) para los complejos **17-18**.

	17		18
O11-Dy1-O21	89.01(9)	O21-Nd1-O101	123.43(8)
O11-Dy1-O31	155.77(8)	O21-Nd1-O121	73.63(8)
O11-Dy1-O41	127.28(9)	O21-Nd1-O71	142.87(8)
O11-Dy1-O61	75.72(9)	O21-Nd1-O11	88.03(8)
O11-Dy1-O71	115.99(9)	O21-Nd1-O31	90.31(8)
O11-Dy1-O91	72.70(9)	O21-Nd1-O41	75.33(8)
O11-Dy1-O101	76.54(9)	O21-Nd1-O91	155.09(8)
O11-Dy1-O121	79.01(8)	O21-Nd1-O61	83.64(8)
O21-Dy1-O31	87.62(8)	O101-Nd1-O121	50.11(8)
O21-Dy1-O41	83.76(8)	O101-Nd1-O71	84.52(8)
O21-Dy1-O61	75.61(8)	O101-Nd1-O11	85.26(8)
O21-Dy1-O71	154.13(8)	O101-Nd1-O31	76.07(8)
O21-Dy1-O91	143.12(8)	O101-Nd1-O41	147.03(8)
O21-Dy1-O101	125.56(8)	O101-Nd1-O91	71.81(8)
O21-Dy1-O121	74.24(8)	O101-Nd1-O61	146.91(8)
O31-Dy1-O41	76.14(8)	O121-Nd1-O71	131.35(8)
O31-Dy1-O61	126.30(8)	O121-Nd1-O11	77.16(7)
O31-Dy1-O71	72.26(8)	O121-Nd1-O31	79.78(8)
O31-Dy1-O91	121.73(8)	O121-Nd1-O41	140.84(8)
O31-Dy1-O101	86.01(8)	O121-Nd1-O91	115.81(8)
O31-Dy1-O121	76.99(7)	O121-Nd1-O61	145.42(8)
O41-Dy1-O61	51.87(8)	O71-Nd1-O11	121.01(8)
O41-Dy1-O71	75.88(8)	O71-Nd1-O31	71.95(8)

Tabla A.10.- Continuación.

	17		18
O41-Dy1-O91	82.67(8)	O71-Nd1-O41	69.12(8)
O41-Dy1-O101	145.25(8)	O71-Nd1-O91	48.82(8)
O41-Dy1-O121	145.73(8)	O71-Nd1-O61	81.88(8)
O61-Dy1-O71	103.00(8)	O11-Nd1-O31	156.39(8)
O61-Dy1-O91	69.02(8)	O11-Nd1-O41	124.94(8)
O61-Dy1-O101	144.46(8)	O11-Nd1-O91	72.84(8)
O61-Dy1-O121	140.63(8)	O11-Nd1-O61	76.34(8)
O71-Dy1-O91	49.95(8)	O31-Nd1-O41	77.11(8)
O71-Dy1-O101	70.32(8)	O31-Nd1-O91	113.62(8)
O71-Dy1-O121	115.14(8)	O31-Nd1-O61	126.86(8)
O91-Dy1-O101	81.82(8)	O41-Nd1-O91	102.34(8)
O91-Dy1-O121	130.08(8)	O41-Nd1-O61	50.24(8)
O101-Dy1-O121	51.65(8)	O91-Nd1-O61	76.55(8)
O12-Dy2-O22	89.63(9)	O22-Nd2-O32	87.17(8)
O12-Dy2-O32	157.58(9)	O22-Nd2-O62	76.33(8)
O12-Dy2-O42	83.10(8)	O22-Nd2-O12	85.35(8)
O12-Dy2-O62	81.24(8)	O22-Nd2-O92	81.11(8)
O12-Dy2-O72	78.19(8)	O22-Nd2-O42	126.57(8)
O12-Dy2-O92	129.93(8)	O22-Nd2-O72	83.02(9)
O12-Dy2-O102	89.7(1)	O22-Nd2-O122	153.85(8)
O22-Dy2-O32	95.77(9)	O22-Nd2-O102	149.09(8)
O22-Dy2-O42	128.97(9)	O32-Nd2-O62	76.42(8)
O22-Dy2-O62	76.62(8)	O32-Nd2-O12	155.21(8)
O22-Dy2-O72	83.07(8)	O32-Nd2-O92	75.40(8)
O22-Dy2-O92	84.23(8)	O32-Nd2-O42	78.96(8)
O22-Dy2-O102	156.9(1)	O32-Nd2-O72	125.13(9)
O32-Dy2-O42	76.59(9)	O32-Nd2-O122	117.99(8)

Tabla A.10.- Continuación.

	17		18
O41-Dy1-O91	82.67(8)	O32-Nd2-O102	70.97(8)
O41-Dy1-O101	145.25(8)	O62-Nd2-O12	78.85(8)
O41-Dy1-O121	145.73(8)	O62-Nd2-O92	144.48(8)
O61-Dy1-O71	103.00(8)	O62-Nd2-O42	50.30(8)
O61-Dy1-O91	69.02(8)	O62-Nd2-O72	149.50(9)
O61-Dy1-O101	144.46(8)	O62-Nd2-O122	114.58(8)
O32-Dy2-O62	78.89(9)	O62-Nd2-O102	117.28(8)
O32-Dy2-O72	124.02(9)	O12-Nd2-O92	126.42(8)
O32-Dy2-O92	72.38(9)	O12-Nd2-O42	86.65(8)
O32-Dy2-O102	93.6(1)	O12-Nd2-O72	77.31(9)
O42-Dy2-O62	52.36(8)	O12-Nd2-O122	74.36(8)
O42-Dy2-O72	142.77(8)	O12-Nd2-O102	123.32(8)
O42-Dy2-O92	136.56(8)	O92-Nd2-O42	140.99(8)
O42-Dy2-O102	73.8(1)	O92-Nd2-O72	49.77(9)
O62-Dy2-O72	151.06(8)	O92-Nd2-O122	97.63(8)
O62-Dy2-O92	143.48(8)	O92-Nd2-O102	72.55(8)
O62-Dy2-O102	126.0(1)	O42-Nd2-O72	145.28(9)
O72-Dy2-O92	51.74(8)	O42-Nd2-O122	69.40(8)
O72-Dy2-O102	74.3(1)	O42-Nd2-O102	71.53(8)
O92-Dy2-O102	78.6(1)	O72-Nd2-O122	76.63(9)
		O72-Nd2-O102	91.81(9)
		O122-Nd2-O102	49.13(8)

Capítulo 4**Tabla A.11.-** Datos cristalográficos para los complejos **19-21**.

	19	20	21
Fórmula	C ₁₁₁ H ₁₇₇ N ₆ O ₁₈ Yb ₃	C ₁₁₁ H ₁₇₇ Er ₃ N ₆ O ₁₈	C ₁₁₁ H ₁₇₇ Dy ₃ N ₆ O ₁₈
Peso Molecular (g·mol⁻¹)	2402.70	2384.75	2371.23
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P-1	P-1	P-1
a (Å)	17.0444(12)	17.0802(10)	17.1340(9)
b (Å)	17.3362(12)	17.3463(10)	17.3362(9)
c (Å)	22.8237(16)	22.9219(14)	22.9427(12)
α (°)	90.3822(19)	90.349(2)	90.6375(17)
β (°)	99.1656(18)	99.087(2)	99.0057(17)
γ (°)	114.0878(18)	114.044(2)	113.9803(15)
Z	2	2	2
D_c (g·cm⁻³)	1.317	1.297	1.285
M (MoKα) (mm⁻¹)	2.357	2.103	1.870
T (K)	100.0	100.0	100.0
Reflexiones totales/únicas	121794 / 21342	160284 / 21512	112356 / 21591
R_{int}	0.0213	0.0341	0.0214
Parámetros	1430	1289	1452
GOF en F²	1.110	1.181	1.135
R₁^{a,b}	0.0243 (0.0272)	0.0291 (0.0343)	0.0369 (0.0324)
wR₂^c	0.0612 (0.0632)	0.0630 (0.0682)	0.0777 (0.0736)

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$
^b Valores entre paréntesis para 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 A.12.- Ángulos de enlace más significativos (°) para los complejos **19-21**.

	19	20	21
N1L-Ln1-N2L	63.51 (7)	63.12 (7)	62.58 (9)
N1L-Ln1-O1	67.91 (8)	67.64 (8)	67.56 (9)
N1L-Ln1-O2	77.26 (7)	77.32 (6)	77.25 (9)
N1L-Ln1-O3	133.05 (7)	133.03 (5)	133.35 (9)
N1L-Ln1-O4	148.98 (7)	149.61 (6)	149.72 (9)
N1L-Ln1-O5	111.35 (8)	110.79 (8)	110.31 (10)
N1L-Ln1-O6	70.03 (8)	69.98 (7)	69.99 (9)
N2L-Ln1-O1	72.63 (7)	72.27 (7)	72.36 (9)
N2L-Ln1-O2	135.59 (7)	135.03 (7)	134.19 (9)
N2L-Ln1-O3	77.82 (7)	77.87 (6)	78.54 (9)
N2L-Ln1-O4	146.38 (8)	146.31 (8)	146.83 (9)
N2L-Ln1-O5	72.68 (8)	72.68 (6)	73.04 (10)
N2L-Ln1-O6	105.04 (7)	104.74 (6)	104.45 (9)
O1-Ln1-O2	73.98 (7)	73.57 (6)	72.59 (9)
O1-Ln1-O3	76.17 (8)	76.64 (8)	77.19(9)
O1-Ln1-O4	119.80 (8)	119.63 (7)	119.24(10)
O1-Ln1-O5	140.57 (8)	140.51 (5)	141.17(9)
O1-Ln1-O6	133.52 (8)	133.35 (9)	133.16(9)
O2-Ln1-O3	120.89 (8)	120.93 (8)	120.53(9)
O2-Ln1-O4	76.78 (7)	77.18 (7)	77.38(9)
O2-Ln1-O5	145.45 (8)	145.90 (6)	146.20(10)
O2-Ln1-O6	78.39 (8)	79.03 (8)	79.67(10)
O3-Ln1-O4	75.79 (7)	75.20 (6)	74.72(9)
O3-Ln1-O5	78.73 (8)	78.76 (9)	79.19(10)
O3-Ln1-O6	150.08 (8)	149.71 (9)	149.39(10)
O4-Ln1-O5	82.00 (8)	82.49 (7)	82.89(10)
O4-Ln1-O6	88.32 (8)	89.12 (7)	89.40(9)
O5-Ln1-O6	74.00 (8)	73.54 (9)	72.89(10)

Tabla A.12.- Continuación.

	19	20	21
N3L-Ln2-N4L	63.64 (7)	63.29 (6)	62.65 (9)
N3L-Ln2-O7	76.84 (7)	76.77 (6)	77.00 (9)
N3L-Ln2-O8	148.35 (7)	148.12 (7)	147.97 (9)
N3L-Ln2-O9	73.77 (7)	73.75 (6)	73.98 (9)
N3L-Ln2-O10	120.72 (8)	120.86 (7)	120.88 (9)
N3L-Ln2-O11	65.56 (7)	65.60 (6)	65.87 (9)
N3L-Ln2-O12	125.04 (7)	124.66 (7)	124.42 (9)
N4L-Ln2-O7	67.55 (7)	67.76 (8)	68.40 (9)
N4L-Ln2-O8	115.00 (7)	114.89 (7)	115.52 (9)
N4L-Ln2-O9	131.12 (7)	130.93 (5)	130.72 (9)
N4L-Ln2-O10	148.09 (8)	148.39 (8)	148.02 (9)
N4L-Ln2-O11	78.13 (7)	77.69 (8)	77.32 (9)
N4L-Ln2-O12	71.42 (7)	71.43 (6)	71.41 (9)
O7-Ln2-O8	74.21 (7)	73.86 (6)	73.41 (9)
O7-Ln2-O9	80.80 (8)	80.75 (9)	80.50 (10)
O7-Ln2-O10	143.25 (8)	142.83 (8)	142.66 (10)
O7-Ln2-O11	137.49 (7)	137.41 (5)	138.02 (9)
O7-Ln2-O12	113.63 (8)	113.96 (8)	113.74 (10)
O8-Ln2-O9	89.14 (8)	89.44 (7)	89.18 (10)
O8-Ln2-O10	78.19 (8)	78.40 (7)	78.63 (10)
O8-Ln2-O11	145.97 (7)	146.22 (5)	146.10 (9)
O8-Ln2-O12	79.04 (8)	79.38 (7)	79.54 (10)
O9-Ln2-O10	74.95 (8)	74.67 (8)	74.78 (10)
O9-Ln2-O11	105.71 (8)	105.83 (8)	106.07 (10)
O9-Ln2-O12	157.46 (8)	157.62 (6)	157.85 (10)
O10-Ln2-O11	76.53 (8)	77.00 (8)	76.61 (10)
O10-Ln2-O12	83.81 (8)	84.06 (8)	84.28 (10)
O11-Ln2-O12	75.94 (7)	75.38 (6)	75.30 (9)

Tabla A.12.- Continuación.

	1	2	3
N5L-Ln3-N6L	63.56 (7)	63.11 (5)	62.63 (9)
N5L-Ln3-O13	69.73 (7)	69.42 (8)	69.46 (9)
N5L-Ln3-O14	111.36 (8)	111.32 (8)	111.17 (9)
N5L-Ln3-O15	75.82 (7)	75.92 (6)	75.93 (9)
N5L-Ln3-O16	145.54 (8)	145.58 (4)	145.63 (9)
N5L-Ln3-O17	70.95 (8)	70.64 (8)	71.12 (9)
N5L-Ln3-O18	135.12 (7)	134.30 (8)	133.34 (9)
N6L-Ln3-O13	103.12 (8)	101.82 (8)	101.05 (10)
N6L-Ln3-O14	71.03 (8)	71.14 (8)	71.43 (9)
N6L-Ln3-O15	134.26 (8)	134.31 (7)	134.39 (9)
N6L-Ln3-O16	149.37 (8)	150.02 (4)	150.72 (9)
N6L-Ln3-O17	71.02 (8)	70.81 (8)	71.06 (9)
N6L-Ln3-O18	79.28 (8)	79.10 (7)	78.67 (9)
O13-Ln3-O14	74.10 (7)	73.46 (5)	72.67 (9)
O13-Ln3-O15	80.24 (8)	80.51 (7)	80.10 (9)
O13-Ln3-O16	86.77 (8)	88.00 (9)	88.94 (10)
O13-Ln3-O17	138.11 (7)	137.92 (7)	138.57 (9)
O13-Ln3-O18	147.43 (7)	147.69 (7)	147.76 (9)
O14-Ln3-O15	148.20 (8)	147.58 (8)	146.37 (9)
O14-Ln3-O16	84.41 (8)	85.03 (8)	85.79 (10)
O14-Ln3-O17	135.05 (7)	134.92 (5)	135.12 (9)
O14-Ln3-O18	76.21 (8)	76.48 (7)	76.89 (9)
O15-Ln3-O16	75.60 (8)	74.94 (6)	74.18 (9)
O15-Ln3-O17	76.75 (8)	77.49 (6)	78.51 (9)
O15-Ln3-O18	121.64 (8)	122.18 (7)	123.30 (9)
O16-Ln3-O17	119.90 (8)	119.54 (9)	118.20 (10)
O16-Ln3-O18	77.26 (8)	77.79 (7)	78.42 (10)
O17-Ln3-O18	73.88 (8)	73.42 (7)	72.40 (9)

Capítulo 5**Tabla A.13.-** Datos cristalográficos para los complejos **d-24/l-24**.

	d-24	l-24
Fórmula	$C_{80}H_{90}N_4Dy_2F_{18}O_{12}$	$C_{80}H_{90}N_4Dy_2F_{18}O_{12}$
Peso Molecular (g·mol⁻¹)	1966.56	1966.56
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P1	P1
a (Å)	10.0697(7)	10.0837(6)
b (Å)	13.0130(10)	13.0136(7)
c (Å)	17.3895(13)	17.3873(9)
α (°)	101.678(2)	101.758(2)
β (°)	103.197(3)	103.256(2)
γ (°)	106.674(2)	106.578(2)
Z	1	1
D_c (g·cm⁻³)	1.531	1.529
M (MoKα) (mm⁻¹)	1.922	1.919
T (K)	100.0	100.0
Reflexiones totales/únicas	53025 / 18205	32469 / 32469
R_{int}	0.0211	0.0201
Parámetros	1063	1064
GOF en F²	0.560	1.087
R₁^{a,b}	0.0210 (0.0191)	0.0345 (0.0285)
wR₂^c	0.0638 (0.0602)	0.0611 (0.0588)

$$^a R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

^b Valores entre paréntesis para reflexiones con $I > 2\sigma(I)$

$$^c wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

Tabla A.14.- Ángulos de enlace más significativos (°) para los complejos *d-24/l-24*.

<i>d-24</i>		<i>l-24</i>	
O10-Dy1-O8	85.84(12)	O3-Dy1-O6	85.7(3)
O10-Dy1-N3	147.07(13)	O3-Dy1-O1	82.7(3)
O10-Dy1-O7	122.78(13)	O3-Dy1-O2	81.4(3)
O10-Dy1-O11	82.61(12)	O3-Dy1-O5	122.9(3)
O10-Dy1-O12	81.29(13)	O3-Dy1-O4	76.1(3)
O10-Dy1-N4	147.38(14)	O3-Dy1-N4	147.1(3)
O10-Dy1-O9	75.74(13)	O3-Dy1-N3	147.1(3)
O8-Dy1-N3	125.65(12)	O6-Dy1-O2	80.7(3)
O8-Dy1-O7	74.05(13)	O6-Dy1-O5	73.8(3)
O8-Dy1-O12	80.41(13)	O6-Dy1-O4	120.0(3)
O8-Dy1-N4	75.18(13)	O6-Dy1-N4	125.7(3)
O8-Dy1-O9	120.27(12)	O6-Dy1-N3	74.9(3)
N3-Dy1-N4	61.53(13)	O1-Dy1-O6	154.6(3)
O7-Dy1-N3	66.16(12)	O1-Dy1-O2	75.2(3)
O7-Dy1-N4	77.49(13)	O1-Dy1-O5	131.2(3)
O11-Dy1-O8	154.31(13)	O1-Dy1-O4	79.0(3)
O11-Dy1-N3	71.77(12)	O1-Dy1-N4	71.6(3)
O11-Dy1-O7	131.23(13)	O1-Dy1-N3	103.6(3)
O11-Dy1-O12	75.21(13)	O2-Dy1-N4	110.3(3)
O11-Dy1-N4	103.28(13)	O2-Dy1-N3	69.5(3)
O11-Dy1-O9	78.86(13)	O5-Dy1-O2	142.3(3)
O12-Dy1-N3	110.62(12)	O5-Dy1-N4	66.2(3)
O12-Dy1-O7	142.54(12)	O5-Dy1-N3	77.3(3)
O12-Dy1-N4	69.69(13)	O4-Dy1-O2	147.6(3)
O9-Dy1-N3	79.23(12)	O4-Dy1-O5	70.1(3)
O9-Dy1-O7	70.26(12)	O4-Dy1-N4	79.0(3)
O9-Dy1-O12	147.20(12)	O4-Dy1-N3	136.7(3)
O9-Dy1-N4	136.80(13)	N3-Dy1-N4	61.9(4)

Tabla A.14.- Continuación.

<i>d-24</i>		<i>l-24</i>	
O1-Dy2-O3	86.41(12)	O10-Dy2-O12	85.7(3)
O1-Dy2-O5	85.89(13)	O10-Dy2-O8	86.7(3)
O1-Dy2-N1	147.47(13)	O10-Dy2-O11	115.6(3)
O1-Dy2-O6	115.70(13)	O10-Dy2-O7	77.4(3)
O1-Dy2-N2	148.32(14)	O10-Dy2-O9	75.7(3)
O1-Dy2-O2	75.70(12)	O10-Dy2-N2	148.0(4)
O1-Dy2-O4	77.39(13)	O10-Dy2-N1	148.3(3)
O3-Dy2-O5	151.26(13)	O12-Dy2-O11	74.1(3)
O3-Dy2-N1	72.50(12)	O12-Dy2-O7	75.5(3)
O3-Dy2-O6	133.98(12)	O12-Dy2-O9	128.2(3)
O3-Dy2-N2	100.16(12)	O12-Dy2-N2	123.8(3)
O3-Dy2-O2	76.20(12)	O12-Dy2-N1	73.8(3)
O3-Dy2-O4	75.78(12)	O8-Dy2-O12	150.8(3)
O5-Dy2-N1	124.11(12)	O8-Dy2-O11	134.0(3)
O5-Dy2-O6	73.79(13)	O8-Dy2-O7	75.4(3)
O5-Dy2-N2	73.45(13)	O8-Dy2-O9	76.5(3)
O5-Dy2-O2	128.10(12)	O8-Dy2-N2	72.8(3)
O5-Dy2-O4	75.52(12)	O8-Dy2-N1	99.5(3)
N1-Dy2-N2	62.15(13)	O11-Dy2-N2	67.9(3)
O6-Dy2-N1	68.09(12)	O11-Dy2-N1	82.2(3)
O6-Dy2-N2	81.77(13)	O7-Dy2-O11	145.6(3)
O2-Dy2-N1	75.38(12)	O7-Dy2-N2	118.8(3)
O2-Dy2-O6	71.76(12)	O7-Dy2-N1	74.3(3)
O2-Dy2-N2	135.99(13)	O9-Dy2-O11	71.7(3)
O2-Dy2-O4	141.98(12)	O9-Dy2-O7	141.8(3)
O4-Dy2-N1	119.02(12)	O9-Dy2-N2	75.9(3)
O4-Dy2-O6	145.35(12)	O9-Dy2-N1	136.1(3)
O4-Dy2-N2	74.37(13)	N2-Dy2-N1	61.6(4)

Capítulo 6**Tabla A.15.-** Datos cristalográficos para los complejos **25-28**.

	25	26	27	28
Fórmula	$C_{26.5}H_{38.5}Cl_3YbN_{11.5}O_{5.5}$	$C_{26.5}H_{38.5}Cl_3ErN_{11.5}O_{5.5}$	$C_{26.5}H_{38.5}Cl_3DyN_{11.5}O_{5.5}$	$C_{26.5}H_{38.5}Cl_3GdN_{11.5}O_{5.5}$
Peso Molecular (g·mol⁻¹)	885.58	879.80	875.04	869.79
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P-1	P-1	P-1	P-1
a (Å)	10.4985(6)	10.5124(10)	10.5203(4)	10.5470(7)
b (Å)	10.8750(6)	10.8863(10)	10.8874(4)	10.8942(7)
c (Å)	17.0505(9)	17.0710(16)	17.0673(7)	17.1263(12)
α (°)	92.3069(16)	92.435(3)	92.2885(12)	92.2360(10)
β (°)	104.1952(14)	104.354(3)	104.6180(12)	105.0010(10)
γ (°)	110.5120(14)	110.487(3)	110.2182(12)	109.9570(10)
Z	2	2	2	2
D_c (g·cm⁻³)	1.680	1.665	1.653	1.633
M (MoKα) (mm⁻¹)	2.955	2.675	13.939	2.156
T (K)	100	100.0	100	100.0
Reflexiones totales/únicas	49766 / 10446	58847 / 7162	25302 / 5042	20639 (8019)
R_{int}	0.0404	0.0414	0.0501	0.0194
Parámetros	449	449	449	479
GOF en F²	1.084	1.093	1.047	1.057
R₁^{ab}	0.0218 (0.0216)	0.0197 (0.0191)	0.0325 (0.0318)	0.0286 (0.0270)
wR₂^c	0.0534 (0.0532)	0.0481 (0.0478)	0.0813 (0.0805)	0.0697 (0.0685)

^a $R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$

^b Valores entre paréntesis para reflexiones con $I > 2\sigma(I)$

^c $wR_2 = \frac{\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}}$

Tabla A.16.- Datos cristalográficos para los complejos 29-32.

	29	30	31	32
Fórmula	C ₅₀ H ₄₇ ClYbN ₈ O ₁₀	C ₅₀ H ₄₈ ClErN ₈ O ₁₀	C ₅₀ H ₄₅ ClDyN ₈ O ₁₀	C ₄₉ H ₄₉ ClGdN ₈ O _{11.5}
Peso Molecular (g·mol⁻¹)	1128.44	1123.67	1115.89	1126.66
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	Cc	Cc	Cc	Cc
a (Å)	18.3872(7)	18.439(4)	18.3856(11)	18.3873(9)
b (Å)	26.4704(10)	26.484(5)	26.3996(16)	26.1665(11)
c (Å)	13.0434(5)	13.068(5)	13.0842(8)	13.1228(11)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	130.02	129.958(2)	129.8030(10)	129.4490(13)
γ (°)	90	90	90	90
Z	4	4	4	4
D_c (g·cm⁻³)	1.542	1.526	1.519	1.535
M (MoKα) (mm⁻¹)	2.046	1.837	1.653	1.485
T (K)	273.15	273.15	100.0	100.0
Reflexiones totales/únicas	15335 / 8774	15345 / 7132	28297 / 11151	30750 / 8548
R_{int}	0.0131	0.0242	0.0276	0.0202
Parámetros	640	641	639	659
GOF en F²	1.099	1.101	1.075	1.106
R₁^{ab}	0.0346 (0.0339)	0.0392 (0.0378)	0.0417 (0.0390)	0.0206 (0.0200)
wR₂^c	0.0952 (0.0943)	0.1064 (0.1047)	0.1082 (0.1060)	0.0534 (0.0529)

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$
^b Valores entre paréntesis para 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 A.17.- Ángulos de enlace más significativos (°) para los complejos **25-28**.

	25	26	27	28
C12-Ln1-C11	144.181(15)	144.239(16)	144.22(3)	144.27(2)
C12-Ln1-N3	83.69(4)	84.06(4)	84.47(7)	84.97(5)
C12-Ln1-N5	76.42(3)	76.67(4)	76.47(7)	76.65(5)
O1-Ln1-C11	136.84(3)	136.70(4)	136.52(6)	136.35(4)
O1-Ln1-C12	74.78(4)	74.84(4)	75.10(6)	75.20(4)
O1-Ln1-N3	60.72(5)	60.72(5)	60.57(9)	60.56(6)
O1-Ln1-N4	120.34(5)	120.24(5)	119.79(9)	119.30(6)
O1-Ln1-N5	151.11(5)	151.43(5)	151.53(9)	151.83(6)
O1-Ln1-N6	109.86(5)	110.47(5)	111.28(9)	112.26(6)
O2-Ln1-C11	82.55(4)	82.74(4)	82.87(7)	83.30(5)
O2-Ln1-C12	104.78(4)	104.09(4)	103.45(7)	102.22(5)
O2-Ln1-O1	64.99(5)	65.13(5)	65.52(8)	65.76(6)
O2-Ln1-N3	120.24(5)	120.58(5)	121.10(9)	121.72(6)
O2-Ln1-N4	165.27(5)	165.78(5)	166.58(10)	168.04(7)
O2-Ln1-N5	121.31(5)	121.03(5)	120.72(9)	120.38(6)
O2-Ln1-N6	62.76(5)	62.57(5)	62.26(9)	61.84(6)
O3-Ln1-C11	74.34(4)	74.23(4)	74.11(7)	74.08(5)
O3-Ln1-C12	141.26(4)	141.36(4)	141.53(7)	141.56(5)
O3-Ln1-O1	72.08(5)	71.88(5)	71.47(9)	71.02(7)
O3-Ln1-O2	78.71(5)	79.09(5)	79.50(10)	80.20(7)
O3-Ln1-N3	62.85(5)	62.80(5)	62.81(10)	62.77(7)
O3-Ln1-N4	89.81(5)	90.01(6)	90.46(10)	91.15(7)
O3-Ln1-N5	135.41(5)	135.28(5)	135.48(10)	135.51(7)
O3-Ln1-N6	133.53(5)	133.36(5)	133.18(10)	132.87(7)
N3-Ln1-C11	123.41(4)	123.12(4)	122.80(7)	122.42(5)
N3-Ln1-N5	118.20(5)	118.15(5)	117.90(10)	117.56(7)
N4-Ln1-C11	85.51(4)	85.54(4)	85.85(7)	86.40(5)
N4-Ln1-C12	89.95(4)	90.13(4)	89.95(7)	89.69(5)
N4-Ln1-N3	60.45(5)	60.37(5)	60.12(10)	59.75(7)
N4-Ln1-N5	61.67(5)	61.52(5)	61.36(10)	61.03(7)
N5-Ln1-C11	70.17(3)	70.10(4)	70.37(7)	70.44(5)
N6-Ln1-C11	75.77(4)	75.46(4)	75.21(7)	74.68(5)
N6-Ln1-C12	76.88(4)	76.95(4)	76.95(7)	77.12(5)
N6-Ln1-N3	160.25(5)	160.78(5)	161.26(10)	162.02(7)
N6-Ln1-N4	122.29(5)	121.90(5)	121.52(10)	120.98(7)
N6-Ln1-N5	60.62(5)	60.38(5)	60.16(9)	59.95(7)

Tabla A.18.- Ángulos de enlace más significativos (°) para los complejos **25-28.**

	29	30	31	32
O1-Ln1-N3	61.1(2)	60.7(2)	60.4(2)	60.25(13)
O1-Ln1-N4	121.0(2)	120.6(3)	120.0(3)	119.35(15)
O1-Ln1-N5	153.6(2)	154.5(3)	155.2(2)	155.17(14)
O1-Ln1-N6	110.5(3)	111.4(3)	112.5(3)	113.64(15)
O2-Ln1-O1	64.00(16)	64.09(19)	64.65(18)	65.37(11)
O2-Ln1-N3	113.9(2)	114.1(2)	115.1(2)	115.71(13)
O2-Ln1-N4	159.2(2)	159.7(2)	160.5(2)	161.00(14)
O2-Ln1-N5	122.2(2)	122.1(3)	121.7(2)	121.39(14)
O2-Ln1-N6	62.5(2)	62.5(3)	61.8(3)	61.49(15)
O3-Ln1-O1	88.1(2)	87.8(2)	87.5(2)	87.66(13)
O3-Ln1-O2	76.79(19)	77.4(2)	78.0(2)	78.71(12)
O3-Ln1-N3	67.6(2)	67.7(3)	68.0(3)	67.76(16)
O3-Ln1-N4	83.1(2)	83.0(2)	83.1(2)	83.04(13)
O3-Ln1-N5	118.1(2)	117.5(2)	116.9(2)	116.71(13)
O3-Ln1-N6	118.1(2)	117.9(3)	117.1(2)	116.45(15)
O4-Ln1-O1	133.4(2)	132.8(2)	132.5(2)	133.38(13)
O4-Ln1-O2	79.3(2)	79.6(2)	79.8(2)	81.01(13)
O4-Ln1-O3	54.77(18)	54.1(2)	53.68(19)	53.39(12)
O4-Ln1-N3	116.0(2)	115.6(3)	115.3(2)	114.22(15)
O4-Ln1-N4	84.8(2)	84.8(2)	84.9(2)	83.92(13)
O4-Ln1-N5	70.8(2)	70.9(2)	70.7(2)	70.32(13)
O4-Ln1-N6	72.6(2)	72.7(3)	72.2(2)	72.10(15)
O5-Ln1-O1	75.1(2)	75.7(2)	76.3(2)	75.47(14)
O5-Ln1-O2	106.1(2)	105.5(2)	104.5(2)	101.65(13)
O5-Ln1-O3	158.9(2)	159.4(2)	160.1(2)	160.90(11)
O5-Ln1-O4	146.2(2)	146.3(2)	146.1(2)	145.71(14)
O5-Ln1-N3	92.7(3)	93.1(3)	93.6(3)	95.62(19)
O5-Ln1-N4	94.6(2)	94.7(3)	95.0(2)	97.32(14)
O5-Ln1-N5	78.7(2)	78.8(3)	79.0(2)	79.71(14)
O5-Ln1-N6	80.4(3)	80.3(3)	80.3(3)	79.23(18)
N4-Ln1-N3	61.6(2)	61.6(2)	61.2(2)	60.82(14)
N4-Ln1-N5	63.61(19)	63.4(2)	63.1(2)	63.07(13)
N5-Ln1-N3	123.5(2)	123.3(2)	122.8(2)	122.49(13)
N6-Ln1-N3	170.5(2)	171.0(3)	171.8(3)	173.11(19)
N6-Ln1-N4	125.1(3)	124.7(3)	124.5(3)	124.07(16)
N6-Ln1-N5	61.8(3)	61.6(3)	61.7(3)	61.41(15)

ANEXO II: RESULTADOS DE MEDIDAS DE SHAPE.

Capítulo 1

Tabla A.19.- Medidas de SHAPE para los entornos de coordinación de los distintos iones Ln(III) en los compuestos 1-13.

Complejo	MFE-9	HH-9	JTDC-9	TCIPR-9	JTCIPR-9	CSAPR-9	JCSAPR-9	CCU-9	JCCU-9	JTC-9	HBPY-9	OPY-9	EP-9
1	1.445	11.193	11.992	1.316	2.290	0.932	2.169	8.407	9.471	13.988	18.688	22.645	33.303
2	1.502	11.192	11.893	1.378	2.363	0.979	2.229	8.332	9.408	13.925	18.573	22.659	33.216
3	1.574	11.120	11.739	1.481	2.405	1.062	2.308	8.232	9.318	13.705	18.592	22.764	32.929
4	1.652	11.049	11.571	1.557	2.490	1.136	2.377	8.144	9.236	13.611	18.338	22.754	32.916
5	1.691	11.019	11.493	1.652	2.499	1.194	2.423	8.071	9.140	13.500	18.225	22.789	32.762
6	1.236	11.196	12.963	1.057	2.171	0.723	1.630	9.310	10.889	14.891	19.318	23.338	34.921
7	1.193	11.304	12.910	1.053	2.182	0.697	1.629	9.307	10.856	14.828	19.298	23.344	34.880
8	1.215	11.011	12.930	1.192	2.260	0.759	1.685	9.112	10.840	14.496	19.124	23.666	34.581
9	1.355	10.258	12.193	1.683	2.599	1.063	2.034	8.249	9.978	14.327	18.430	23.708	34.130
10	1.132	10.937	12.938	1.138	2.355	0.730	1.622	8.880	9.928	15.098	18.890	23.494	34.705
11	1.151	1.635	12.879	1.141	2.320	0.745	1.635	8.805	9.856	14.970	18.732	23.515	34.565
12	1.171	10.657	12.893	1.236	2.361	0.801	1.691	8.788	9.840	14.787	18.515	23.746	34.296
13	1.176	10.431	13.041	1.315	2.333	0.834	1.687	8.592	9.598	14.721	18.285	23.486	34.039

MFE-9	13 C _s	Muffin
HH-9	12 C _{2v}	Hula-hoop
JTDC-9	11 C _{3v}	Tridiminished icosahedron J63
TCIPR-9	10 D _{3h}	Spherical truncated trigonal prism
JTCIPR-9	9 D _{3h}	Tricapped trigonal prism J51
CSAPR-9	8 C _{3v}	Spherical capped square antiprism
JCSAPR-9	7 C _{3v}	Capped square antiprism J10
CCU-9	6 C _{2v}	Spherical-relaxed capped cube
JCCU-9	5 C _{2v}	Capped cube J8
JTC-9	4 C _{3v}	Johnson triangular cupola J3
HBPY-9	3 D _{3h}	Heptagonal bipyramid
OPY-9	2 C _{3v}	Octagonal pyramid
EP-9	1 D _{3h}	Emergeon

Capítulo 3

Tabla A.21.- Medidas de SHAPE para los entornos de coordinación de los distintos iones Ln(III) en los compuestos **17-18**.

Complex														
	MFE-9	HH-9	JTDC-9	TCTPR-9	JTCTPI-9	CSAPR-9	JCSAPR-9	CCU-9	JCCU-9	JTC-9	HHPY-9	OPY-9	EP-9	
17	Dy1	2.500	9.393	1.2013	2.925	3.390	2.630	3.406	7.443	8.608	14.474	15.394	22.699	33.263
	ETBPY-8	TT-8	JSD-8	BTPR-8	JBTPR-8	JETBPY-8	JGBF-8	TDD-8	SAPR-8	CU-8	HHPY-8	HPY-8	OP-8	
	Dy2	21.188	12.956	2.794	3.892	4.162	23.931	8.834	3.454	5.818	12.149	12.443	23.794	29.982
18	Nd1	MFE-9	HH-9	JTDC-9	TCTPR-9	JTCTPI-9	CSAPR-9	CCU-9	JCCU-9	JTC-9	HHPY-9	OPY-9	EP-9	
	Nd1	2.858	8.861	11.810	3.363	3.871	3.054	7.207	8.420	14.658	14.711	22.533	33.164	
	Nd2	MFE-9	HH-9	JTDC-9	TCTPR-9	JTCTPI-9	CSAPR-9	CCU-9	JCCU-9	JTC-9	HHPY-9	OPY-9	EP-9	
		2.443	10.103	11.637	3.243	4.415	2.389	3.333	9.518	11.112	15.562	17.591	22.787	35.275
MFE-9	HH-9	JTDC-9	TCTPR-9	JTCTPI-9	CSAPR-9	JCSAPR-9	CCU-9	JCCU-9	JTC-9	HHPY-9	OPY-9	EP-9		
13 C _{2v}	12 C _{2v}	11 C _{3v}	10 D _{3h}	9 D _{3h}	8 C _{3v}	7 C _{3v}	6 C _{3v}	5 C _{3v}	4 C _{3v}	3 D _{3h}	2 C _{3v}	1 D _{3h}		
Mutim	Hula-hoop	Tridiminished icosahedron J63	Spherical tricapped trigonal prism	Tricapped trigonal prism J51	Spherical capped square antiprism	Capped square antiprism J10	Spherical-relaxed capped cube	Capped cube J8	Johnson triangular cupola J3	Heptagonal bipyramid	Octagonal pyramid	Eneagon		
13 D _{3h}	12 T _d	11 D _{2d}	10 C _{2v}	9 C _{2v}	8 D _{3h}	7 D _{3d}	6 D _{3d}	5 D _{3d}	4 O _h	3 D _{6h}	2 C _{2v}	1 D _{3h}		
Elongated trigonal bipyramid	Triakis tetrahedron	Snub diphrenoid J84	Biaugmented trigonal prism	Biaugmented trigonal prism	Johnson elongated triangular bipyramid	Johnson gyrobifastigium J26	Triangular dodecahedron	Square antiprism	Cube	Hexagonal bipyramid	Heptagonal pyramid	Octagon		

Capítulo 4

Tabla A.22.- Medidas de SHAPE para los entornos de coordinación de los distintos iones Ln(III) en los compuestos **19-21**.

Complejo	ETBPY-8		TT		JSD		BTPR		JBTPR		JETBPY		JGBF		TDD		SAPR		CU		HBPY		HPY		OP	
	Yb1	24.166	10.397	5.159	2.149	2.646	28.320	1.6635	2.263	0.499	9.563	16.558	22.343	29.484												
19	Yb2	23.681	8.725	4.214	2.059	2.135	26.950	13.811	1.808	1.009	7.882	14.034	23.138	29.915												
	Yb 3	24.653	10.912	4.996	1.975	2.398	28.479	15.877	2.488	0.543	10.121	16.320	22.456	29.732												
	Er1	23.969	10.413	5.178	2.169	2.684	28.430	16.708	2.284	0.522	9.580	16.533	22.175	29.670												
20	Er-2	23.558	8.662	4.314	2.069	2.170	26.874	13.977	1.768	1.008	7.827	14.041	23.149	29.833												
	Er-3	24.507	11.020	4.864	1.908	2.361	28.710	15.662	2.414	0.604	10.221	16.292	22.269	29.983												
	Dy1	23.982	10.454	5.287	2.225	2.760	28.341	16.724	2.332	0.569	9.597	16.547	21.926	29.897												
21	Dy2	23.606	8.624	4.239	2.082	2.168	26.930	13.877	1.844	1.021	7.803	13.963	23.106	29.704												
	Dy3	24.446	11.128	4.699	1.932	2.393	28.709	15.373	2.261	0.694	10.349	16.250	21.974	30.257												

ETBPY-8 13 D_{3h}
 TT-8 12 T_d
 JSD-8 11 D_{3d}
 BTPR-8 10 C_{2v}
 JBTPR-8 9 C_{2v}
 JETBPY-8 8 D_{3h}
 JGBF-8 7 D_{2d}
 TDD-8 6 D_{2d}
 SAPR-8 5 D_{4d}
 CU-8 4 O_h
 HBPY-8 3 D_{6h}
 HPY-8 2 C_{7v}
 OP-8 1 D_{8h}

Elongated trigonal bipyramid
 Trakis tetrahedron
 Stab diphenoid J84
 Biaugmented trigonal prism
 Biaugmented trigonal prism
 Johnson elongated triangular bipyramid
 Johnson gyrobifastigium J26
 Triangular dodecahedron
 Square antiprism
 Cube
 Hexagonal bipyramid
 Heptagonal pyramid
 Octagon

Capítulo 5

Tabla A.23.- Medidas de SHAPE para los entornos de coordinación de los distintos iones Ln(III) en los compuestos *d-24/l-24*.

Complejo	ETBPY	TT	JSD	BTPR	JBTPR	JETBPY	JGBF	TDD	SAPR	CU	HBPY	HPY	OP
	<i>d-24</i>	Dy1 23.333	9.614	5.317	2.020	2.593	27.454	14.668	2.315	0.686	8.865	14.104	21.879
	Dy2 22.650	9.850	3.736	1.711	2.246	27.264	15.062	1.085	1.083	9.074	14.796	23.414	28.776
<i>l-24</i>	Dy1 23.466	9.581	5.304	2.059	2.583	27.623	14.749	2.357	0.666	8.860	14.187	21.953	29.512
	Dy2 22.659	9.784	3.744	1.697	2.269	27.313	15.041	1.063	1.136	9.006	14.632	23.212	28.982

ETBPY-8	13 D _{nh}	Elongated trigonal bipyramid
TT-8	12 T _d	Triakis tetrahedron
JSD-8	11 D _{2d}	Snub dipheneoid 184
BTPR-8	10 C _{2v}	Biaugmented trigonal prism
JBTPR-8	9 C _{2v}	Biaugmented trigonal prism
JETBPY-8	8 D _{3h}	Johnson elongated triangular bipyramid
JGBF-8	7 D _{3d}	Johnson gyrobifastigium J26
TDD-8	6 D _{2d}	Triangular dodecahedron
SAPR-8	5 D _{3d}	Square antiprism
CU-8	4 O _h	Cube
HBPY-8	3 D _{3h}	Hexagonal bipyramid
HPY-8	2 C _{3v}	Heptagonal pyramid
OP-8	1 D _{5h}	Octagon

ANEXO III: MÉTODOS INSTRUMENTALES.

A lo largo del periodo de investigación transcurrido en la realización de esta Tesis Doctoral se han utilizado una serie de Técnicas Instrumentales de diversa índole con el objetivo de llevar a cabo una caracterización completa de los materiales sintetizados. Todos los instrumentos y equipos utilizados, a excepción de aquellos utilizados en algunas de las medidas de las propiedades magnéticas, pertenecen al propio Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada o al Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada (CIC-UGR). A continuación se procederá a explicar de manera pormenorizada dichas Técnicas.

A.1.- Difracción de Rayos X.

La estructura cristalina de todos los complejos presentados en esta memoria de Tesis Doctoral ha sido determinada a través de medidas de difracción de RX en monocristal utilizando un difractómetro automático con radiación dual (microfuentes de Cu y Mo) y detector de área PHOTON 100 (CMOS), modelo “BRUKER D8 VENTURE”, con dispositivo para medidas a baja temperatura. Las estructuras se han resuelto y refinado empleando el paquete cristalográfico SHELXTL64.

A.2.- Espectrometría de masas de alta resolución (HRMS).

Los espectros de masas se registraron en un espectrómetro de masas con analizador de tiempo de vuelo (TOF) WATERS modelo “LCT Premier XE”, con jeringa de infusión para muestras líquidas. Este equipo está localizado en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

A.3.- Resonancia Magnética Nuclear (^1H -RMN).

Los espectros de ^1H -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.4.- Análisis Elemental (AE).

Mediante el uso de esta técnica se ha conseguido determinar el porcentaje de carbono, hidrógeno y nitrógeno existente en las muestras. El instrumento utilizado ha sido un analizador elemental “THERMO SCIENTIFIC Modelo Flash 2000”, utilizándose para la pesada del compuesto una microbalanza de precisión “METTLER M-3”, ambos equipos localizados en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

A.5.- Susceptibilidad Magnética.

La determinación de las propiedades magnéticas de las muestras se ha determinado mediante el empleo de un Magnetómetro *SQUID QUANTUM DESIGN MPMS XL-5*, empleando Helio-4 como líquido refrigerante. De esta manera se han obtenido los valores de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, así como los valores de la magnetización en función del campo aplicado utilizando un campo oscilante ac de 3 Oe. Este equipo está localizado en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

Por otra parte, las medidas llevadas a cabo en el rango 1 – 10000 Hz se realizaron en la Universidad del País Vasco utilizando un magnetómetro PPMS (Physical Property Measurement System) - Quantum Design Model 6000.

A.7.- Espectroscopía de Absorción de UV-VIS-NIR

Para la determinación de los espectros electrónicos de UV-VIS-NIR en fase sólida (Reflectancia Difusa) se ha utilizado un espectrofotómetro de absorción *VARIAN CARY-5E*, provisto de un dispositivo *mantis religiosa* para pequeñas cantidades de muestra, localizado en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

Con respecto a los espectros de UV-Visible en disolución se registraron en un espectrofotómetro *SHIMADZU UV-1800*, sito en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada.

A.8.- Espectroscopía 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 Fluorolog-3 *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.

ANEXO IV: CASIMIR-DU PRÉ AND DEBYE EQUATIONS.

Con objeto de relacionar la susceptibilidad magnética medida con los procesos de relajación observados en un sistema magnético, Casimir y Du Pré propusieron en 1938 un modelo termodinámico para la relajación spin-red.ⁱ En ella, si el sistema magnético experimenta un proceso de relajación simple caracterizado por un tiempo de relajación, $\tau = \omega^{-1} = 1/(2\pi\nu)$, el diagrama de Argand (χ'' vs. χ') mostrará un semicírculo con un centro en el eje x (figura A.1, izquierda) y la expresión para la susceptibilidad ac del complejo puede ser derivada en una relación matemática análoga a los dieléctricos mediante el modelo de Debye:

$$\chi_{ac}(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + i\omega\tau} \quad (\text{Ecuación A.1})$$

donde χ_T y χ_S son la susceptibilidad isotérmica y adiabática, respectivamente. Si la frecuencia ω del campo ac es baja, $\omega\tau \ll 1$, la susceptibilidad medida corresponde a la susceptibilidad isotérmica, χ_T en el límite dado por las frecuencias más bajas del campo aplicado. Por el otro lado, si las oscilaciones del campo ac son muy rápidas comparadas con la constante del tiempo τ , $\omega\tau \gg 1$, el sistema magnético permanece aislado de su entorno y entonces la susceptibilidad adiabática χ_S , menor que χ_T , es observada.ⁱⁱ Las componentes reales (χ') e imaginaria (χ'') pueden dividirse en:

$$\chi'(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (\text{Ecuación A.2})$$

$$\chi''(\omega) = (\chi_T - \chi_S) \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (\text{Ecuación A.3})$$

El pico de la frecuencia ω , en el cual la absorción alcanza su máximo, $\chi_{\max} = 1/2(\chi_T - \chi_S)$, determina el valor del tiempo de relajación, $\tau = \omega^{-1} = 1/(2\pi\nu)$. Sin embargo, para la mayoría de muestras magnéticas, el proceso de relajación no se caracteriza por un simple valor de τ sino por una distribución de tiempos de relajación. En este caso la representación de Argand se achata (Figura A.1, derecha), y el valor de $\chi_{ac}(\omega)$ puede ser modificado por el de la expresión de Cole–Cole.ⁱⁱⁱ

$$\chi_{ac}(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (\text{Ecuación A.4})$$

donde α es introducida para describir la distribución de los tiempos de relajación en un Sistema magnético, oscilando sus valores en el rango que va de 0 a 1. Conforme más ancha es la distribución de tiempos de relajación mayor es el valor de α . Aquí, la componente real (χ') e imaginaria (χ'') puede dividirse en:

$$\chi'(\omega) = \chi_S + (\chi_T - \chi_S) \frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{\pi}{2}\alpha)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{\pi}{2}\alpha) + (\omega\tau)^{2-2\alpha}} \quad (\text{Ecuación A.5})$$

$$\chi''(\omega) = (\chi_T - \chi_S) \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\frac{\pi}{2}\alpha)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{\pi}{2}\alpha) + (\omega\tau)^{2-2\alpha}} \quad (\text{Ecuación A.6})$$

Por consiguiente, las componentes real (χ') e imaginaria (χ'') dadas por una serie de datos magnéticos *ac* pueden ajustarse fácilmente a las ecuaciones A.5 y A.6, respectivamente.

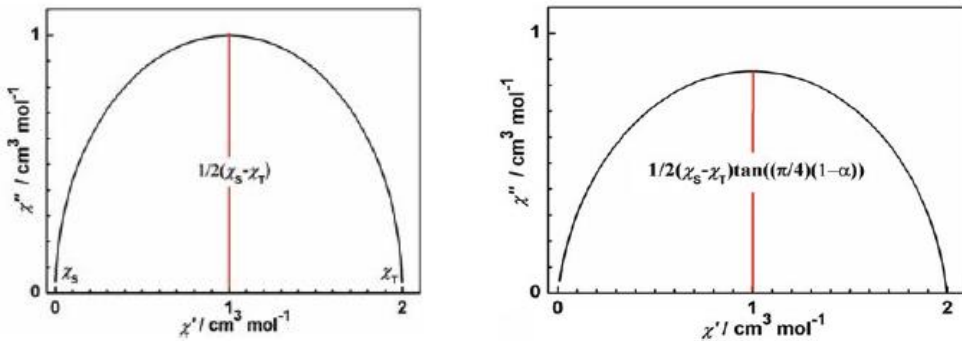


Figure A.1.- The so-called Argand diagram with a single-relaxation process characterized by a single-relaxation time (left) and with a distribution of relaxation times characterized by a parameter (right).

ANEXO V: BIBLIOGRAFÍA.

ⁱ H. B. G. Casimir, F. K. du Pré, *Physica*, **1938**, 5, 507.

ⁱⁱ **a)** D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, UK, **2006**; **b)** Y.-N. Guo, G.-F. Xu, Y. Guo Y, J. Tang, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 9953.

ⁱⁱⁱ K. S. Cole, H. R. Cole, *J. Chem. Phys*, **1941**, 9, 341.