



Moléculas funcionales y nanotubos funcionalizados

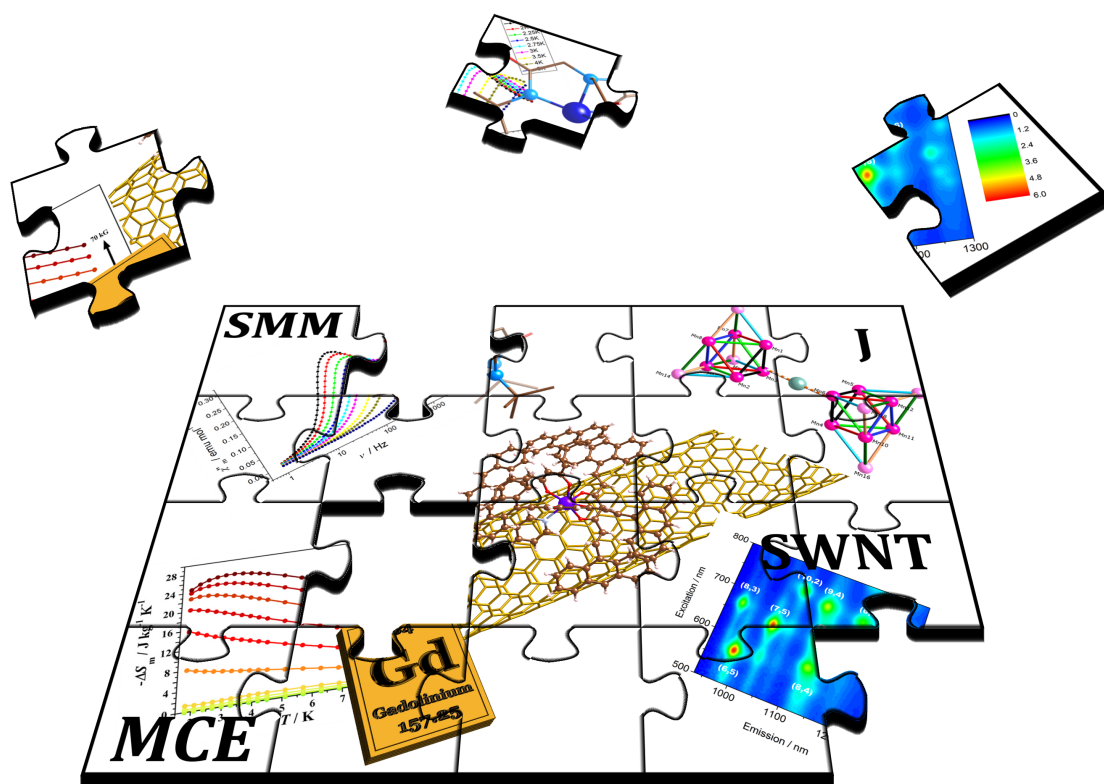
Silvia Gómez Coca

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Moléculas funcionales y nanotubos funcionalizados



Silvia Gómez Coca



B Universitat de Barcelona

UNIVERSITAT DE BARCELONA

FACULTAT DE QUÍMICA

DEPARTAMENT DE QUÍMICA INORGÀNICA

PROGRAMA DE DOCTORADO: **QUÍMICA INORGÀNICA MOLECULAR**

MOLÉCULAS FUNCIONALES Y NANOTUBOS FUNCIONALIZADOS

Memoria presentada por **Silvia Gómez Coca** para optar al título de Doctor por la Universitat de Barcelona.

Barcelona, 30 de octubre de 2013

Tesis doctoral dirigida y tutorizada por **Eliseo Ruiz Sabín**, Catedrático del Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona.

ELISEO RUIZ SABÍN, Catedrático del Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona

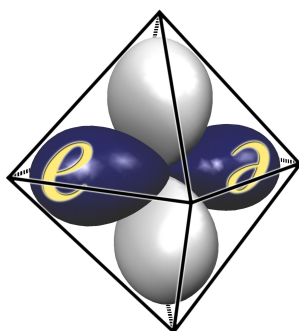
CERTIFICA que el trabajo titulado “Moléculas funcionales y nanotubos funcionalizados” que presenta Silvia Gómez Coca para aspirar al grado de Doctor se ha realizado bajo su dirección en el Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona.

Barcelona, 30 de octubre de 2013

Dr. Eliseo Ruiz Sabín

La realización de esta tesis doctoral ha sido posible gracias a la concesión de una beca de Formación de Profesorado Universitario del Ministerio de Educación, Cultura y Deporte (AP2008-1005). El trabajo ha sido financiado mediante los proyectos de investigación CTQ2011-23862-C02-01 y 2009SGR-1459 del Ministerio de Economía y Competitividad y la Generalitat de Catalunya, respectivamente.

Tesis doctoral realizada en el grupo de Estructura Electrónica del Departament de Química Inorgànica y del Institut de Química Teòrica y Computacional.



Life is not easy for any of us. But what of that? We must have perseverance and above all confidence in ourselves. We must believe that we are gifted for something and that this thing must be attained.

Marie Skłodowska-Curie

Computers in the future may weigh no more than 1.5 tons.

Popular Mechanics, 1949

El resultado de su investigación, sea el que sea, no es trivial.

Antonio Ruiz. Editor en jefe del J. Inc. Phenom.

A finales del 2007 llegué al Departamento para embarcarme en la realización de una tesis doctoral. Años que he compartido con mucha gente y que han dado lugar a una gran cantidad de historias. Con estas palabras me gustaría agradecer a todos los implicados, ya sea en mayor o menor medida, el hecho de que hayan formado parte de mi vida durante esta etapa haciéndola así mucho más interesante.

En primer lugar quiero darle las gracias a Eliseo por transmitirme parte de su conocimiento (todo sería imposible), las ganas de investigar, el rigor y la curiosidad científica. Me ha ayudado en incontables ocasiones durante estos años. Muchas gracias.

Al grupo de Estructura Electrónica, que han sido mi familia científica desde que llegué aquí, viéndome crecer y ayudándome durante el proceso. A los veteranos, Santiago, Gabriel, Ramón (siempre serás uno más) y Javi por ayudarme siempre que lo he necesitado, por enseñarme otros puntos de vista científicos y por las excursiones y cenas vividas.

A Nuna, cada visita suya era una alegría, gracias por sus charlas, consejos, excursiones al IKEA y ganas de aprovechar la vida. Siempre te recordaré.

A la generación anterior de doctorandos que yo considero del grupo. Jesús, con quien compartí despacho cuando llegué, por traer siempre consigo risas y buen humor, ¡Por fin es viernes!. Thomas, David y Jordi, que aunque no he coincidido mucho con vosotros tengo la sensación de que he vivido algunas de vuestras historias.

A mis compañeros de batalla, Tuan, Jorge, Edus y Benji, que me acogieron como uno más desde el día en que llegue, incluso olvidándose en ocasiones de que soy una chica y haciendo estos años tremendamente divertidos con su increíble sentido del humor. Aunque sea ley de vida y me alegre por su evolución cada una de sus marchas me ha entristecido enormemente.

A las nuevas adquisiciones del grupo. Daniel, que quitó soledad al despacho. Andrés, que de alguna manera ha heredado un poquito de cada uno de los que han pasado por aquí pero sin dejar de ser él, una gran combinación. A Lindley, a Roser y a las adquisiciones temporales, por los ratos vividos en el despacho, en especial a Héctor por sus conocimientos de química orgánica y de cosas frikis y a Coral por nuestro universo paralelo, la bienvenida alemana, etc., de dos semanas nació una gran amistad hermanita.

A Nuria y Ana, porque de cierto modo también habéis formado parte del grupo siendo mi punto de apoyo entre tantos chicos. Nuria, gracias por saber qué decir en momentos difíciles.

A Cucho, Alberto y Sonia por las risas y tonterías de cada día, por las birras casuales y por hacer de canguro.

En general a toda la gente del departamento por el día a día y los pequeños detalles o tradiciones que han ido ocurriendo, podría comenzar a enumerar recuerdos, pero me he prometido no extenderme en exceso.

A Núria Aliaga, porque durante estos años ha sido la persona a la que recurrir con mis dudas experimentales y que siempre ha estado ahí.

A Marco y Fernando, por todas las dudas que me han resuelto los últimos años.

To Sergei Lebedkin and all the people who helped me during my research stay in Karlsruhe.

A Núria Clos por recibirme siempre con una sonrisa cada vez que bajo alguna de mis muestras especiales y por enseñarme el SQUID y a los informáticos, en especial a Jordi por las tonterías frikis y acudir en mi ayuda siempre que tengo problemas. Esto se merece un aumento de cuota, ¿no?. Y a César y Ana porque me encanta que la parada técnica al entrar en el departamento ya sea una tradición.

A la gente de Barcelona que me acogió cuando llegue, Toni, Ezequiel, Paco, Ricard, Mireia y Sonia. A Rubén, José y algunos de los anteriores por las noches de juegos y diversión. ¡A ver cuando dominamos el mundo! Al clan nanotubos, Aida, Carmina, Figs y Pérez.

A las paivons, Cris, Sara y Sonia, por las birras, las charlas y esas noches imprevisibles, habéis conseguido que me sintiese menos lejos de casa.

A las chicas de tahitiano, Marivi, Carme y Sara por que no hay nada mejor que bailar para despejar cuerpo y mente, y mejor en buena compañía.

A mis compañeros de piso durante estos años, especialmente a Silvia, por estos seis años de un ambiente genial en el piso, por el día a día en un hogar, y sobretodo por ser real (o no...).

A los profesores de la Universidad de Alicante, porque allí empezaron mis ganas de descubrir, en especial a Dori, gracias por aconsejarme siempre de una manera tan noble y por facilitarme mi primer contacto con la investigación y los nanotubos.

A las Pocimeras, Sabina, por su tranquilidad pese a estar siempre ocupada, Dori por sus ganas de hacer y María por sus anécdotas y despistes, gracias por acompañarme durante estos años. Y a los consortes, siempre un placer chicos.

A la gente de Benidorm, Cris, Mamen, Romina, Antonio, Adrián, Javi, Picó..., por los grandes momentos vividos.

A Izaskun y Nekane, dos grandes pilares de mi vida, porque sois increíbles y da igual donde vivamos siempre estaremos ahí para todo.

A los personajes ficticios (o no tanto) que me han acompañado durante estos años Miles, Tyrion, Arya, Rincewind, Blancanieves...

A mi familia, en especial a mis padres, M^a Antonia y Juan, a mis hermanos, Cris, Toni y Pedro, y a Raquel y Wioletta que también forman parte de la familia, por acompañarme y apoyarme durante toda mi vida, por intentar comprender lo que hago aunque en ocasiones les dé la sensación de que hablo en otro idioma y porque sin vosotros no sería tal como soy. A mis sobris, Andrea, Lía, Tirso, Martín y Alex, porque gracias a vosotros vuelvo a ver la vida con la ilusión de un niño.

Tabla de contenidos

Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Magnetismo molecular	3
1.1.1. Imanes unimoleculares	3
1.1.1.1. Desarrollo histórico	14
1.1.1.2. Imanes unimoleculares mononucleares	17
1.1.1.3. Interacciones intermoleculares en imanes unimoleculares	21
1.1.2. Refrigerantes magnéticos moleculares	24
1.1.1.2. Desarrollo histórico	27
1.2. Nanotubos de carbono	31
1.2.1. Plegamiento y quiralidad	32
1.2.2. Estructura electrónica	34
1.2.3. Propiedades	35
1.2.4. Funcionalización de nanotubos de carbono	40
1.2.5. Aplicaciones	40
Referencias	44
Capítulo 2. Justificación y objetivos	53
2.1. Estudio teórico de interacciones magnéticas intra e intermoleculares	55
2.1.1. Artículo 1. <i>Self-assembly of pentanuclear mesocate versus octanuclear helicate: size effect of the $[M^{ii}_3(\mu_3-O/X)]^{n+}$ triangle core</i>	56
2.1.2. Artículo 2. <i>A density functional theory approach to the magnetic properties of a coupled single-molecule magnet $(Mn_7)_2$ complex - An entangled qubit pair candidate</i>	56
2.1.3. Artículo 3. <i>Magnetic interactions mediated by diamagnetic cations in $[Mn_{18}M]$ ($M = Sr^{2+}, Y^{3+}, Cd^{2+}$ and Lu^{3+}) coordination clusters</i>	57
2.1.4. Artículo 4. <i>Exchange coupling mediated by N-H...Cl hydrogen bonds: Experimental and theoretical study of the frustrated magnetic system in bis(o-phenylenediamine)nickel(II) chloride</i>	58

2.1.5. Artículo 5. <i>Exchange coupling and magnetic anisotropy of exchanged-biased quantum tunnelling single-molecule magnet Ni₃Mn₂ complexes using theoretical methods based on Density Functional Theory</i>	58
2.2. Síntesis y estudio de las propiedades magnéticas de complejos unimoleculares	60
2.2.1. Artículo 6. <i>Mononuclear Single-Molecule Magnets: Tailoring the magnetic anisotropy of first-row transition metal complexes</i>	60
2.2.2. Artículo 7. <i>Huge magnetic anisotropy in trigonal pyramidal nickel(II) complex</i>	61
2.3. Estudio teórico de refrigerantes magnéticos moleculares.....	62
2.3.1. Artículo 8. <i>Theoretical study of exchange coupling in 3d-Gd complexes: Large magnetocaloric effect systems</i>	62
2.3.2. Artículo 9. <i>Two 3d-4f nanomagnets formed via a two-step in situ reaction of picolinaldehyde</i>	62
2.3.3. Artículo 10. <i>Cu^{II}-Gd^{III} cryogenic magnetic refrigerants and Cu₈Dy₉ Single-Molecule Magnet generated via in-situ reactions of picolinaldehyde and acetylpyridine: Experimental and theoretical study</i>	63
2.4. Nanotubos de carbono funcionalizados	64
2.4.1. Artículo 11. <i>Magnetic communication through functionalized chiral nanotubes and peapods: A theoretical study</i>	64
2.4.2. Artículo 12. <i>Charge transfer and tunable ambipolar effect induced by assembly of Cu(II) binuclear complexes on carbon nanotube Field Effect Transistor devices</i>	64
2.4.3. Artículo 13. <i>Non-covalent functionalization of SWNTs with Yb(9Accm)₃(py)</i>	65
Referencias	66
Capítulo 3. Publicaciones	69
3.1. Estudio teórico de interacciones magnéticas intra e intermoleculares	71
3.1.1. Artículo 1. <i>Self-assembly of pentanuclear mesocate versus octanuclear helicate: size effect of the [Mⁱⁱ₃(μ₃-O/X)]ⁿ⁺ triangle core</i>	73
3.1.2. Artículo 2. <i>A density functional theory approach to the magnetic properties of a coupled single-molecule magnet (Mn₇)₂ complex - An entangled qubit pair candidate</i>	85

3.1.3. Artículo 3. <i>Magnetic interactions mediated by diamagnetic cations in $[Mn_{18}M]$ ($M = Sr^{2+}, Y^{3+}, Cd^{2+}$ and Lu^{3+}) coordination clusters.</i>	93
3.1.4. Artículo 4. <i>Exchange coupling mediated by N-H...Cl hydrogen bonds: Experimental and theoretical study of the frustrated magnetic system in bis(o-phenylenediamine)nickel(II) chloride.</i>	107
3.1.5. Artículo 5. <i>Exchange coupling and magnetic anisotropy of exchanged-biased quantum tunnelling single-molecule magnet Ni_3Mn_2 complexes using theoretical methods based on Density Functional Theory</i>	117
3.2. Síntesis y estudio de las propiedades magnéticas de complejos unimoleculares	127
3.2.1. Artículo 6. <i>Mononuclear Single-Molecule Magnets: Tailoring the magnetic anisotropy of first-row transition metal complexes.</i>	129
3.2.2. Artículo 7. <i>Huge magnetic anisotropy in trigonal pyramidal nickel(II) complex</i>	141
3.3. Estudio teórico de refrigerantes magnéticos moleculares.....	147
3.3.1. Artículo 8. <i>Theoretical study of exchange coupling in 3d-Gd complexes: Large magnetocaloric effect systems.</i>	149
3.3.2. Artículo 9. <i>Two 3d-4f nanomagnets formed via a two-step in situ reaction of picolinaldehyde</i>	163
3.3.3. Artículo 10. <i>Cu^{II}-Gd^{III} cryogenic magnetic refrigerants and Cu_8Dy_9 Single-Molecule Magnet generated via in-situ reactions of picolinaldehyde and acetylpyridine: Experimental and theoretical study.</i>	169
3.4. Nanotubos de carbono funcionalizados	181
3.4.1. Artículo 11. <i>Magnetic communication through functionalized chiral nanotubes and peapods: A theoretical study</i>	183
3.4.2. Artículo 12. <i>Charge transfer and tunable ambipolar effect induced by assembly of Cu(II) binuclear complexes on carbon nanotube Field Effect Transistor devices</i>	189
3.4.3. Artículo 13. <i>Non-covalent functionalization of SWNTs with $Yb(9Accm)_3(py)$</i>	197
Capítulo 4. Resumen	207
4.1. Estudio teórico de interacciones magnéticas intra e intermoleculares	209

4.1.1. Artículo 1. <i>Self-assembly of pentanuclear mesocate versus octanuclear helicate: size effect of the $[M^{ii}_3(\mu_3\text{-O/X})]^{n+}$ triangle core.....</i>	209
4.1.2. Artículo 2. <i>A density functional theory approach to the magnetic properties of a coupled single-molecule magnet $(Mn_7)_2$ complex - An entangled qubit pair candidate.....</i>	212
4.1.3. Artículo 3. <i>Magnetic interactions mediated by diamagnetic cations in $[Mn_{18}M]$ ($M = Sr^{2+}$, Y^{3+}, Cd^{2+} and Lu^{3+}) coordination clusters</i>	215
4.1.4. Artículo 4. <i>Exchange coupling mediated by N-H...Cl hydrogen bonds: Experimental and theoretical study of the frustrated magnetic system in bis(o-phenylenediamine)nickel(II) chloride.</i>	218
4.1.5. Artículo 5. <i>Exchange coupling and magnetic anisotropy of exchanged-biased quantum tunnelling single-molecule magnet Ni_3Mn_2 complexes using theoretical methods based on Density Functional Theory</i>	220
4.2. Síntesis y estudio de las propiedades magnéticas de complejos unimoleculares	222
4.2.1. Artículo 6. <i>Mononuclear Single-Molecule Magnets: Tailoring the magnetic anisotropy of first-row transition metal complexes.</i>	222
4.2.2. Artículo 7. <i>Huge magnetic anisotropy in trigonal pyramidal nickel(II) complex.....</i>	225
4.3. Estudio teórico de refrigerantes magnéticos moleculares.....	227
4.3.1. Artículo 8. <i>Theoretical study of exchange coupling in 3d-Gd complexes: Large magnetocaloric effect systems.</i>	227
4.3.2. Artículo 9. <i>Two 3d-4f nanomagnets formed via a two-step in situ reaction of picolinaldehyde.....</i>	229
4.3.3. Artículo 10. <i>Cu^{II}-Gd^{III} cryogenic magnetic refrigerants and Cu_8Dy_9 Single-Molecule Magnet generated via in-situ reactions of picolinaldehyde and acetylpyridine: Experimental and theoretical study</i>	231
4.4. Nanotubos de carbono funcionalizados	235
4.4.1. Artículo 11. <i>Magnetic communication through functionalized chiral nanotubes and peapods: A theoretical study....</i>	235
4.4.2. Artículo 12. <i>Charge transfer and tunable ambipolar effect induced by assembly of Cu(II) binuclear complexes on carbon nanotube Field Effect Transistor devices... ..</i>	238

4.4.3. Artículo 13. <i>Non-covalent functionalization of SWNTs with Yb(9Accm)₃(py)</i>	240
4.5. Conclusiones.....	243
Anexos	247
Anexo 1. Metodología.....	249
Anexo 2. Coautoría	257

La información suplementaria de los artículos se encuentra en el CD-ROM adjunto.

Capítulo 1. Introducción

1.1. Magnetismo molecular	3
1.1.1. Imanes unimoleculares	3
1.1.1.1. Desarrollo histórico	14
1.1.1.2. Imanes unimoleculares mononucleares	17
1.1.1.3. Interacciones intermoleculares en imanes unimoleculares	21
1.1.2. Refrigerantes magnéticos moleculares	24
1.1.2.1. Desarrollo histórico	27
1.2. Nanotubos de carbono	31
1.2.1. Plegamiento y quiralidad	32
1.2.2. Estructura electrónica	34
1.2.3. Propiedades	35
1.2.4. Funcionalización de nanotubos de carbono	40
1.2.5. Aplicaciones	40
Referencias.....	44

1.1. Magnetismo molecular

El origen del campo de investigación del magnetismo molecular¹ se remonta a 1951, año en el que el Dr. Bhagawati C. Guha² publicó el estudio de las propiedades magnéticas del compuesto $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Dicho compuesto presentaba un comportamiento magnético inusual para la época ya que su susceptibilidad magnética disminuía muy rápidamente al bajar la temperatura. Este hecho se debe a la presencia de interacciones de intercambio intramoleculares, lo que fue explicado posteriormente por los Drs. Brebis Bleaney y Klaus D. Bowers.³ El magnetismo molecular se ha dedicado a estudiar las propiedades magnéticas de moléculas aisladas, así como de materiales de base molecular. El interés que ha ido adquiriendo este campo se ha debido en gran medida a la búsqueda de materiales moleculares, ligeros y solubles, que fuesen imanes para sustituir metales y aleaciones en la fabricación de nuevos dispositivos electrónicos.

El magnetismo molecular engloba un amplio abanico de sistemas en función de su comportamiento magnético y de la funcionalidad que dicho comportamiento conlleva, lo que será de gran interés desde el punto de vista tecnológico. Entre estos sistemas cabe destacar los imanes moleculares a temperatura ambiente como el compuesto de transferencia de carga $\text{V}(\text{TCNE})_x \cdot \text{yCH}_2\text{Cl}_2$ (donde TCNE es tetracianoetileno) sintetizado en el grupo del Dr. Joel S. Miller,⁴ los compuestos del tipo azul de Prusia como $[\text{V}^{II}_{0.42}\text{V}^{III}_{0.58}(\text{Cr}(\text{CN})_6)_{0.86}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ estudiados en el grupo del Dr. Michel Verdaguer,⁵ los sistemas de Fe^{II} , como por ejemplo $[\text{Fe}(\text{bipiridina})_2(\text{SCN})_2]$, que presentan transición de espín,⁶ los imanes unimoleculares como el $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ estudiado por Sessoli *et alii*⁷, los complejos capaces de variar su temperatura al variar el campo magnético aplicado como el $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ estudiado por los Drs. William F. Giauque y D. P. McDougall⁸ y los complejos que presentan las características adecuadas para ser usados como qubits en computación cuántica como el $[\text{Tb}_2\text{Cl}(\text{HL}^4)_2(\text{H}_2\text{L}^4)(\text{py})_2]$ (donde H_3L^4 es el ácido 6-(3-(2-hidroxifenilo)-3-oxopropanoilo)picolínico) estudiado por Aromí *et alii*.⁹

Dentro de esta tesis doctoral se han estudiado sistemas magnéticos que presentan diferentes comportamientos, centrándonos en los que se comportan como imanes unimoleculares y los que presentan un efecto magnetocalórico remarkable. En la siguiente sección se explica con más profundidad a qué son debidos dichos comportamientos magnéticos.

1.1.1. Imanes unimoleculares

Desde el descubrimiento realizado en el grupo del Dr. Dante Gatteschi⁷ en 1993 de la existencia de ciertas moléculas que presentan una relajación lenta de la magnetización con el tiempo y que se denominaron imanes unimoleculares (*single molecule magnets*) se ha prestado mucha atención a este tipo de compuestos debido a sus posibles aplicaciones tecnológicas. Se trata de sistemas en los cuales cada molécula se comporta como un imán. Este comportamiento abre grandes expectativas ya que podría sustituir a las aleaciones

para el almacenamiento de información con una substancial reducción del tamaño al sustituir un dominio magnético de una aleación (~ 300 nm) por una única molécula (~ 1 nm). El primer imán unimolecular fue el $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, comúnmente denominado Mn_{12} (Figura 1.1), que consta de cuatro cationes de Mn^{IV} , formando un cubano central, y de ocho cationes de Mn^{III} , que forman una corona externa y que se unen entre ellos a través de ligandos puente oxo y carboxilato. Hay un acoplamiento antiferromagnético relativamente fuerte entre estas dos unidades de modo que el espín $S = 16$ ($S = 2$ cada Mn^{III}) de la corona externa se compensa con el espín $S = 6$ ($S = 3/2$ cada Mn^{IV}) del cubano central para dar un estado fundamental de espín $S = 10$.

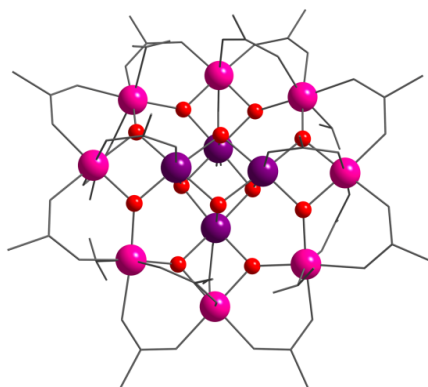


Figura 1.1. Estructura del $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$. En violeta, rosa y rojo se han representado respectivamente los Mn^{IV} , Mn^{III} y oxígenos que actúan como ligandos puente. Por claridad los carbonos y oxígenos que no actúan como ligandos puente se han representado con cilindros grises y los hidrógenos se han omitido.

Los imanes unimoleculares presentan relajación lenta de la magnetización. En la Figura 1.2 se muestra la variación de la magnetización en función del tiempo a diferentes temperaturas para el Mn_{12} . En esta representación podemos observar que a 1.8 K el Mn_{12} tiene una relajación muy lenta de la magnetización (propiedad ideal para el almacenamiento de información), pero que con un pequeño incremento de temperatura dicha relajación se acelera. Para la aplicación de los imanes unimoleculares como sistemas de almacenamiento hay que evitar que la relajación sea rápida ya que se perdería la información almacenada.

La relajación lenta de la magnetización de un imán unimolecular con el tiempo se debe a la presencia de dos pozos en la superficie de energía potencial del estado fundamental con espín total S que se desdobra en los estados M_S (Figura 1.3.a). Al enfriar el sistema en ausencia de campo magnético externo se poblarán ambos estados fundamentales de espín $M_S = \pm S$ (Figura 1.3.a). Si se enfría aplicando un campo magnético externo el espín de las moléculas se alinea en función del campo poblando uno de los estados fundamentales de espín debido a que, por efecto Zeeman, energéticamente se hace más favorable, tal y como se muestra en la Figura 1.3.b donde se puebla el estado $M_S = -S$ ya que corresponde a los espines alineados con el campo magnético.

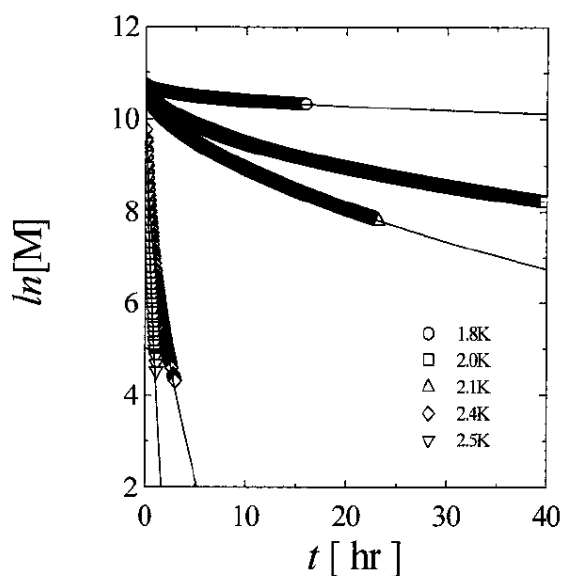


Figura 1.2. Variación del logaritmo neperiano de la magnetización en función del tiempo a distintas temperaturas para el Mn_{12} . Reimpreso con el permiso de *Inorganic Chemistry*.¹⁰ Copyright 1999 American Chemical Society.

Cuando se elimina el campo magnético externo ese estado fundamental de espín queda poblado mientras que el otro queda vacío. Tras esto se produce la relajación de la magnetización, que tiene lugar a través de dos mecanismos.¹¹ En el primer mecanismo, mostrado en la Figura 1.4.a, la barrera energética se supera debido a la energía térmica. Actualmente las barreras de los sistemas conocidos son relativamente pequeñas y estas propiedades sólo pueden observarse a baja temperatura, ya que a temperaturas mayores la energía térmica es suficiente para que se pueblen todos los estados M_s y la relajación de la magnetización sea muy rápida, tal y como se observa en la Figura 1.2.

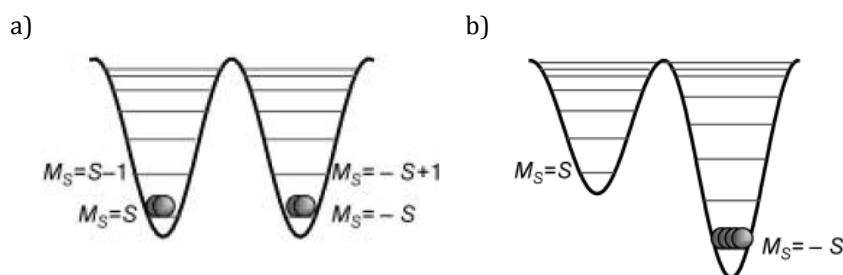


Figura 1.3. Superficie de potencial del estado fundamental de un imán unimolecular mostrando el desdoblamiento debido a los diferentes valores de M_s (a) en ausencia de un campo magnético externo y (b) al aplicar un campo magnético externo. Reimpreso con el permiso de *Angewante Chemie International Edition*.¹¹ Copyright 2003 John Wiley and Sons.

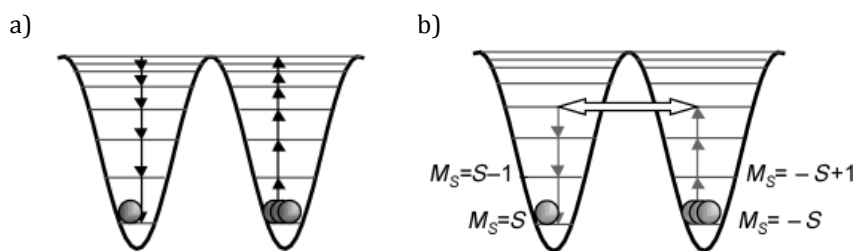


Figura 1.4. Mecanismos de relajación de la magnetización (a) superando la barrera energética y (b) mediante efecto túnel. Reimpreso con el permiso de *Angewante Chemie International Edition*.¹¹ Copyright 2003 John Wiley and Sons.

El segundo mecanismo de relajación, mostrado en la Figura 1.4.b, tiene lugar mediante efecto túnel asistido térmicamente cuando los estados M_s de signo opuesto coinciden en energía. Cuando no se aplica ningún campo magnético las energías de los estados M_s de signo contrario coinciden. Al aplicar un campo magnético se rompe la degeneración de los dos pozos y en función del valor del campo aplicado podemos tener estados a los dos lados de la barrera que coincidan en energía. Cuando esto ocurra se producirá una “avalancha” ya que un gran número de estados cambiará de espín al atravesar la barrera por efecto túnel (Figura 1.5.a), mientras que cuando las energías no coincidan no habrá relajación por efecto túnel (Figura 1.5.b).

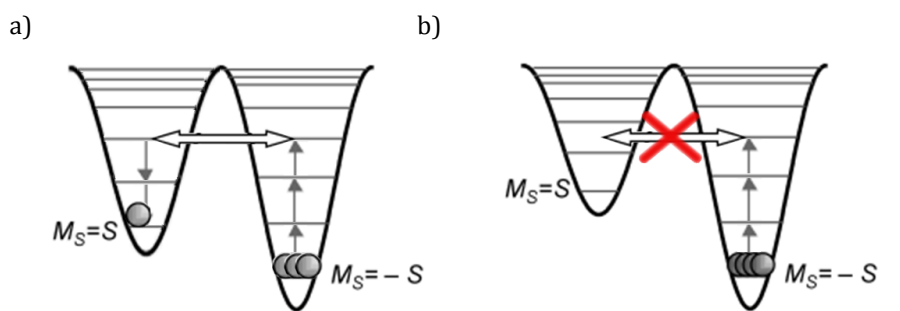


Figura 1.5. Superficie de potencial del estado fundamental al variar el campo magnético externo obteniéndose (a) estados degenerados que provocan efecto túnel y (b) sin degenerar evitando el efecto túnel. Reimpreso (modificado) con el permiso de *Angewante Chemie International Edition*.¹¹ Copyright 2003 John Wiley and Sons.

La curva de magnetización del Mn_{12} (Figura 1.6) es un ejemplo típico de la variación de la magnetización con el campo magnético aplicado de imanes unimoleculares. En esta curva se observa la presencia de dos tipos de zonas bien diferenciadas. La primera cuando la magnetización varía bruscamente con el campo magnético aplicado, debido a la “avalancha” producida por efecto túnel. La segunda cuando la magnetización se mantiene prácticamente constante con el campo magnético aplicado, indicando que no hay paso de un pozo a otro por efecto túnel y la única relajación de la magnetización que se está produciendo es por el mecanismo térmico. Esta dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado es una de las “huellas dactilares” características de los imanes unimoleculares.

Para caracterizar moléculas magnéticas también se mide su susceptibilidad magnética (χ), que se define como la respuesta de la magnetización (M) con el campo magnético aplicado (H) (Ecuación 1.1 y Figura 1.7).

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (1.1)$$

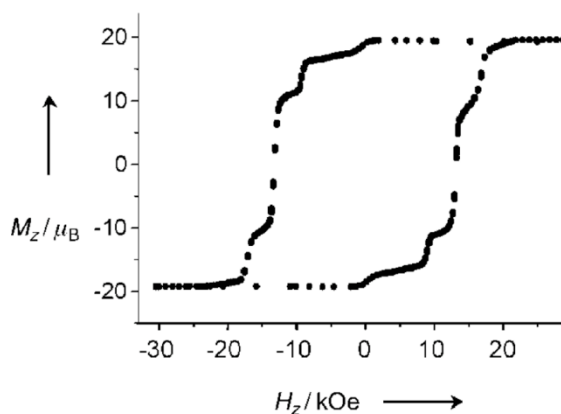


Figura 1.6. Variación de la magnetización respecto al campo magnético aplicado para el caso particular del Mn_{12} . Reimpreso con el permiso de *Angewante Chemie International Edition*.¹¹ Copyright 2003 John Wiley and Sons.

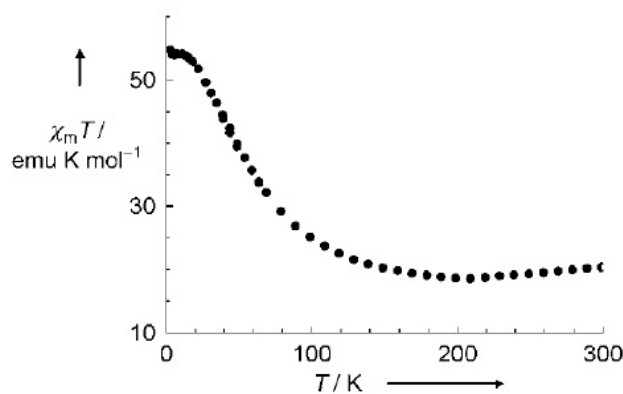


Figura 1.7. Variación del producto $\chi_M T$ frente a la temperatura para el complejo Mn_{12} . Reimpreso con el permiso de *Angewante Chemie International Edition*.¹¹ Copyright 2003 John Wiley and Sons.

Experimentalmente se determina mediante una balanza magnética o un SQUID¹² (*Superconducting Quantum Interference Device*) y de la representación y el ajuste de la susceptibilidad molar frente a la temperatura puede extraerse información sobre el valor de S total del sistema. Debido a que el valor del producto $\chi_M T$ en la ordenada en el origen corresponde a un valor de $S(S+1)/2$, y sobre el tipo de interacciones presentes en la molécula usando el Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-van Vleck (Ecuación 1.2). En este caso, se muestra el Hamiltoniano cuyo prefactor es $-J$, pero también puede usarse J , y de

hecho es muy habitual, los prefactores $+J$ o $-2J$ en este Hamiltoniano. Dicho ajuste es relativamente sencillo en el caso de sistemas con pocos metales o de elevada simetría, utilizando dos o tres constantes de acoplamiento (J) distintas, pero en el caso de que sean necesarios más valores de J el ajuste deja de ser significativo por la existencia de muchas combinaciones de valores que se ajusten a los datos experimentales. Este problema es muy importante ya que no permite tener una descripción adecuada de las interacciones de la molécula para un sistema polinuclear. Por este motivo, como analizaremos posteriormente, el uso de métodos teóricos es fundamental ya que permite obtener toda esta información de un modo preciso.

$$\hat{H} = - \sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (1.2)$$

Si se utiliza corriente alterna para realizar las medidas la susceptibilidad, esta se puede descomponer en su parte real (χ') e imaginaria (χ'') tal y como se muestra en la Ecuación 1.3. Cuando se aplica un campo magnético oscilante la magnetización de las moléculas que presentan relajación lenta de la magnetización con el tiempo no puede seguir los cambios de dirección del campo magnético si su frecuencia es muy rápida, por este motivo aparece una dependencia de χ' y de χ'' con la frecuencia del campo.¹³ Esta dependencia de χ'' con la frecuencia es la otra "huella dactilar" característica de los imanes unimoleculares (Figura 1.8). Generalmente para determinar si un sistema es un imán unimolecular se usa esta dependencia en lugar de la magnetización ya que no siempre es posible observar la histéresis en las curvas de magnetización debido a una importante contribución del efecto túnel a la relajación.

$$\chi = \chi' + i\chi'' \quad (1.3)$$

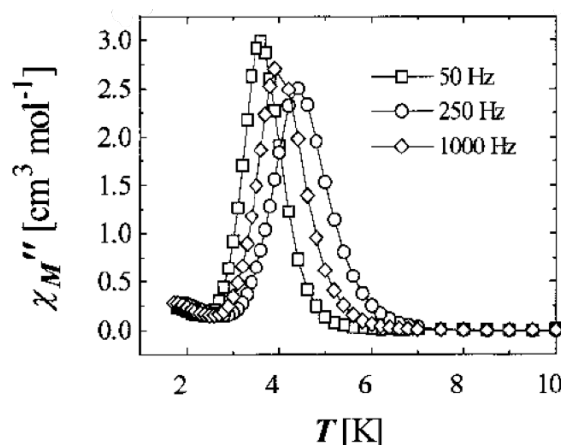


Figura 1.8. Variación de la parte imaginaria de la susceptibilidad (χ'') con la temperatura a distintas frecuencias del campo magnético aplicado para el complejo Mn_{12} . Reimpreso con el permiso de *Inorganic Chemistry*.¹⁰ Copyright 1999 *American Chemical Society*.

La diferencia energética entre los estados correspondientes a $M_s = S$ y $M_s = 0$ vendrá dada por el valor del producto $|D| \cdot S^2$ ó $|D| \cdot (S^2 - 1/4)$, respectivamente, para sistemas con espín par o impar en el estado fundamental. S es el espín total y D es el parámetro de desdoblamiento a campo nulo, que es un efecto de acoplamiento espín-órbita y está relacionado con la anisotropía magnética. Cabe destacar que D debe ser negativo para un imán unimolecular con un espín entero, puesto que si fuese positivo el estado fundamental sería $M_s=0$ y el sistema no sería activo magnéticamente. Sin embargo, puede ser posible tener un imán unimolecular con valor de D positivo si el valor de S es semientero.

La anisotropía magnética se relaciona con la diferente respuesta de un sistema en la dirección de un campo magnético aplicado. Generalmente se cuantifica con el tensor D_{ij} (o en ocasiones con g_{ij}). Para simplificar se emplean los parámetros D y E que se relacionan con las componentes D_{ii} del tensor diagonalizado según las Ecuaciones 1.4 y 1.5.

$$D = D_{zz} - \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy}) \quad (1.4)$$

$$E = -\frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy}) \quad (1.5)$$

El parámetro D puede determinarse experimentalmente con precisión mediante medidas de resonancia paramagnética electrónica de campo fuerte, pero es una técnica poco accesible. También puede determinarse a partir de la variación de la magnetización con la temperatura y el campo usando el Hamiltoniano mostrado en la Ecuación 1.6 para hacer el ajuste, que considera tanto el Hamiltoniano de desdoblamiento a campo cero (válido cuando no hay acoplamiento espín-orbita de primer orden) incluyendo sus componentes axial (D) y rómbica (E) así como la perturbación de Zeeman. El uso de la variación de la magnetización con la temperatura para obtener los valores de D y E no da lugar a la obtención de unos valores tan precisos como los que se obtienen usando la resonancia paramagnética electrónica de campo fuerte pero es una técnica más accesible con lo que se usa habitualmente. Asimismo, como se ha indicado anteriormente el valor de S puede extraerse de la curva de susceptibilidad magnética o de la magnetización y de este modo la barrera energética, sin tener en cuenta el efecto túnel, puede determinarse mediante el producto de los valores de D y S .

$$\hat{H} = gS\beta H + D(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}\hat{S}^2) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (1.6)$$

Para determinar la barrera efectiva (U_{eff}), que incluye el efecto túnel, se mide como varía el tiempo de relajación de la magnetización (τ) en función de la temperatura. Ya que cuando el paso de un pozo de energía a otro ocurre mediante el mecanismo de relajación térmica la variación de τ con la temperatura cumple la ley de Arrhenius (Ecuación 1.7 y Figura 1.9). Sin embargo, también puede ocurrir que no tengamos una dependencia logarítmica de τ con la temperatura debido a la presencia de otros mecanismos de relajación de la magnetización. Por ejemplo, cuando la relajación se produce por efecto túnel el valor de τ

permanece constante con la temperatura. Además el valor de la barrera efectiva será como máximo igual al valor de la barrera energética teórica pero puede ser menor debido a la presencia de otros mecanismos de relajación de la magnetización como el de efecto túnel asistido térmicamente.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \exp(-U_{eff}/kT) \quad (1.7)$$

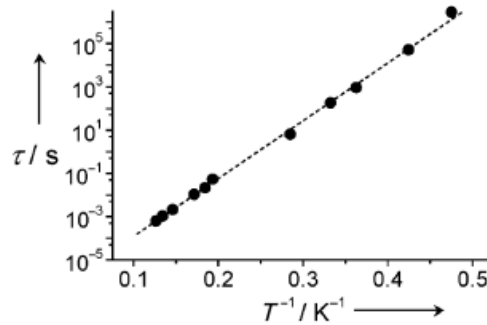


Figura 1.9. Variación del tiempo de relajación, en escala logarítmica, con la inversa de la temperatura del Mn_{12} . El valor de la pendiente es $U_{eff} = D_{eff}S^2$. Reimpreso con el permiso de *Angewante Chemie International Edition*.¹¹ Copyright 2003 John Wiley and Sons.

El valor de τ puede obtenerse a partir de la medida de la relajación de la magnetización en función del tiempo (Figura 1.3) o a las medidas dinámicas de la susceptibilidad magnética, es decir de la dependencia de las partes imaginaria y real de la susceptibilidad magnética con la frecuencia, que suele ser el método más habitual.

La relajación de la magnetización en función del tiempo (Figura 1.3) sigue una ecuación exponencial para cada temperatura a partir de la cual se puede extraer τ a cada temperatura (Ecuación 1.8).

$$M_z(t) = M_z(t=0)\exp(-t/\tau) \quad (1.8)$$

En el caso de las medidas dinámicas de la susceptibilidad magnética, el valor de τ a cada temperatura puede obtenerse aplicando el modelo de Debye¹⁴ a la dependencia de χ' y χ'' con la frecuencia (Ecuaciones 1.9 y 1.10) donde χ_s es la susceptibilidad adiabática, χ_T es la susceptibilidad isotérmica y ω es la frecuencia angular ($\omega=2\pi\nu$). En la Figura 1.10 se muestran las curvas de χ' y χ'' con sus respectivos ajustes.

$$\chi'(\omega) = \chi_s + \frac{(\chi_T - \chi_s)}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.9)$$

$$\left[\chi' \left(\frac{\chi_T + \chi_s}{2}\right)\right]^2 + [\chi'']^2 = \left[\frac{\chi_T - \chi_s}{2}\right]^2 \quad (1.10)$$

Además, al representar χ'' frente a χ' a cada temperatura (y conjunto de frecuencias) se obtiene un semicírculo, que puede ajustarse usando la Ecuación 1.11 obtenida al combinar las Ecuaciones 1.9 y 1.10 y que se corresponde con la ecuación algebraica de un círculo. A esta última representación se le denomina habitualmente Cole-Cole para dieléctricos en honor a los hermanos Kenneth S. Cole y Robert H. Cole que en 1941 describieron la dispersión y absorción de dieléctricos en corriente alterna¹⁵ o Argand en magnetismo¹⁶ (Figura 1.11).

$$\chi''(\omega) = \frac{(\chi_T - \chi_S)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.11)$$

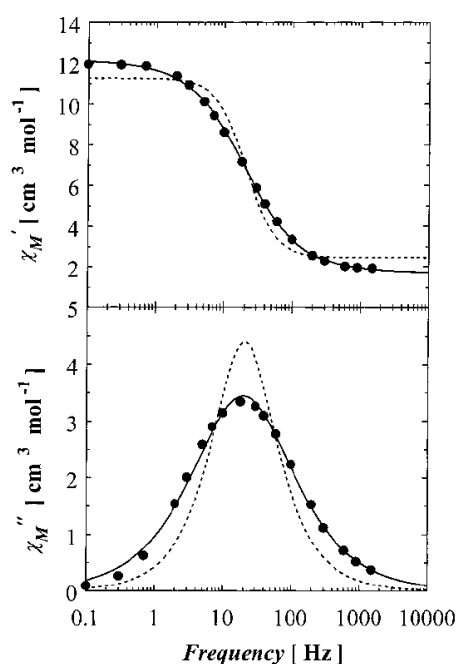


Figura 1.10. Variación de χ' (arriba) y χ'' (abajo) con la frecuencia a 4.2 K para el complejo $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CEt})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{PPh}_4)$. Los valores experimentales están representados con círculos, mientras que la línea discontinua muestra el ajuste por mínimos cuadrados asumiendo un único tiempo de relajación (Ecuaciones 1.9 y 1.10) y la línea punteada teniendo en cuenta una distribución de tiempos de relajación (Ecuaciones 1.12 y 1.13). Reimpreso con el permiso de *Inorganic Chemistry*.¹⁰ Copyright 1999 American Chemical Society.

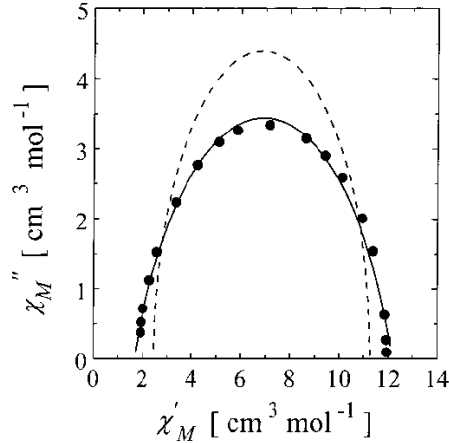


Figura 1.11. Dependencia de χ'' con χ' , también denominada curva Cole-Cole o Argand, a 4.2 K para el complejo $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CET})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{PPh}_4)$. Los valores experimentales están representados con círculos, mientras que la línea discontinua muestra el ajuste por mínimos cuadrados asumiendo un único tiempo de relajación (Ecuación 1.11) y la línea continua teniendo en cuenta una distribución de tiempos de relajación (Ecuación 1.14). Reimpreso con el permiso de *Inorganic Chemistry*.¹⁰ Copyright 1999 *American Chemical Society*.

Este modelo puede aplicarse siempre y cuando sólo exista un único tiempo de relajación. Sin embargo, si existe una distribución de tiempos de relajación el modelo de Debye usado anteriormente es demasiado simple para hacer el ajuste, tal y como se aprecia en las Figuras 1.10 y 1.11 (líneas discontinuas). En este caso sería necesario incluir un parámetro nuevo denominado α que nos da un valor de la amplitud de la distribución de los tiempos de relajación. Ajustando las curvas (Figuras 1.10 y 1.11) con las nuevas ecuaciones (Ecuaciones 1.12, 1.13 y 1.14) obtenemos un valor más adecuado de τ y, por consiguiente, de la barrera efectiva.

$$\chi'(\omega) = \chi_s + \frac{(\chi_T - \chi_s)[1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(1/2 \alpha\pi)]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(1/2 \alpha\pi) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (1.12)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{(\chi_T - \chi_s)(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(1/2 \alpha\pi)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(1/2 \alpha\pi) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (1.13)$$

$$\chi''(\chi') = \frac{(\chi_T - \chi_s)}{2 \tan[(1 + \alpha)\pi/2]} \left[(\chi' - \chi_s)(\chi_T - \chi') + \frac{(\chi_T - \chi_s)^2}{4 \tan^2[(1 + \alpha)\pi/2]} \right]^{1/2} \quad (1.14)$$

Siempre hay que tener en cuenta el valor de α puesto que cuanto mayor es α mayor es la distribución de tiempos de relajación, aunque generalmente en imanes unimoleculares suele ser menor de 0.3. Otro de los parámetros que hay que considerar es τ_0 , cuyo valor suele variar entre 10^{-10} y 10^{-12} s. En algunos casos, como cuando existen interacciones

entre las partículas magnéticas, τ_0 puede tener un valor muy pequeño y que no tiene sentido físico mientras que en otras ocasiones, debido a la relajación por efecto túnel, el valor de τ_0 puede ser mayor, comportamiento que a menudo se observa en los imanes unimoleculares.¹⁷

En el caso del Mn_{12} , con valores de S y D de 10 y 0.46 cm^{-1} respectivamente, se obtiene una barrera energética de 46 cm^{-1} , mientras que la barrera efectiva obtenida a partir del ajuste de las susceptibilidades magnética en fase y fuera de fase es de 43 cm^{-1} .¹¹ Casualmente el primer compuesto donde se detectó este comportamiento fue, durante 15 años, el que tenía la barrera más alta.

Una de las aplicaciones más importantes de los imanes unimoleculares, como se ha mencionado anteriormente, es el almacenamiento de información en el campo de la informática puesto que al tener dos estados metaestables M_s posibles se puede escribir información en código binario con ayuda de un campo magnético externo. Con esta finalidad se están realizando estudios de la adsorción en superficies de imanes unimoleculares. El objetivo es buscar técnicas y soportes que permitan depositar una monocapa sin variar las propiedades del imán unimolecular. Se han realizado diferentes intentos y sin duda uno de los más prometedores fue la deposición del complejo $[Fe_4(L)_2(dpm)_6]$ (donde H_3L es 11-(acetiltio)-2,2-bis(hidroxi)undecan-1-ol y $Hdmp$ es dipivaloilmetano), comúnmente denominado Fe_4 , funcionalizado con grupos tiol sobre una superficie de oro realizada por Mannini *et alii*.¹⁸ En dicho estudio, que fue llevado a cabo mediante dicroísmo circular magnético de rayos X utilizando radiación de sincrotrón se observó que el Fe_4 conserva sus propiedades de imán unimolecular a muy baja temperatura tal y como se muestra en la Figura 1.12.

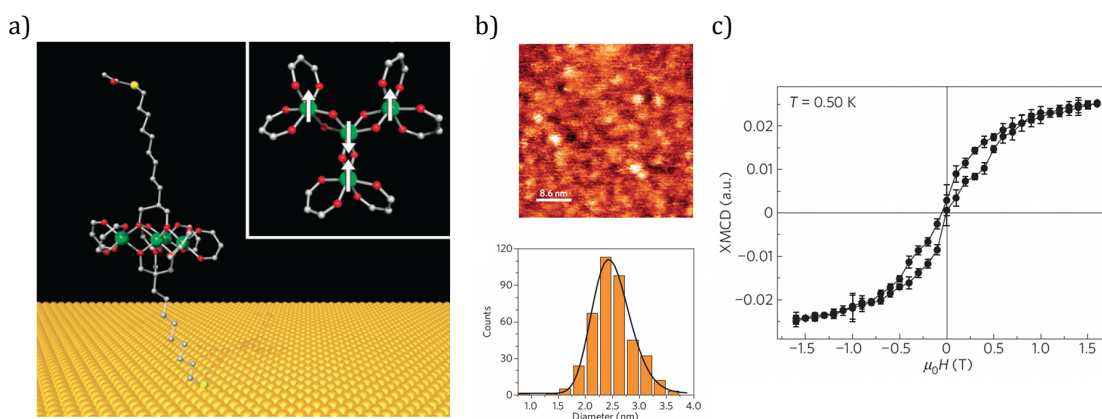


Figura 1.12. (a) Esquema del sistema Fe_4 depositado sobre una superficie de oro, coordinado mediante grupos tiol. (b) Imagen obtenida mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) e histograma del diámetro de partícula obtenido al analizar la muestra. (c) Respuesta magnética del Fe_4 en superficie al variar el campo magnético aplicado. Reimpreso con el permiso de Macmillan Publishers Ltd: *Nature Materials*,¹⁸ copyright 2009.

Los mayores inconvenientes a los que nos enfrentamos en la aplicabilidad de los imanes unimoleculares son:

- (i) El tamaño de las barreras energéticas implicadas, que hace que sólo sea viable el uso de estas moléculas a temperaturas excesivamente bajas.
- (ii) La presencia de relajación de la magnetización por efecto túnel a campo cero, que generaría la pérdida de datos sin tener aplicado un campo magnético.

1.1.1.1. Desarrollo histórico

Para paliar el primero de estos inconvenientes muchos grupos de investigación se han centrado en el diseño y síntesis de nuevos imanes unimoleculares¹⁹ buscando acoplamientos ferromagnéticos entre los cationes o, en todo caso, comportamientos ferrimagnéticos para conseguir un valor de S elevado, que incluyan metales con elevada anisotropía para aumentar el valor de D del sistema y obtener una barrera energética mayor.

La primera estrategia llevada a cabo fue aumentar el valor de S . El primer complejo que superó al Mn_{12} ($S = 10$) fue el complejo, denominado habitualmente Fe_{19} , con fórmula $[Fe_{19}(\mu_3-O)_6(\mu_3-OH)_6(\mu_2-OH)_8(heidi)_{10}(H_2O)_{12}]^+$ (donde H_3heidi es el ácido N -(hidroxietil)iminodiacético) sintetizado en 1995 en el grupo de la Dra. Annie K. Powell con un espín $S = 33/2$.^{20,21} Pero pese a superar el espín del Mn_{12} no superó el valor de la barrera energética (10.9 cm^{-1}) debido a su pequeña anisotropía magnética, hecho que ha ocurrido habitualmente en diferentes complejos polinucleares. En el año 2000 los grupos de los Drs. Silvio Decurtins y Kazuhito Hashimoto sintetizaron los complejos $[Mn_9(Mo(CN)_8)_6(MeOH)_{24}]$ y $[Mn_9(W(CN)_8)_6(EtOH)_{24}]$, con un espín $S = 39/2$ y denominados habitualmente Mn_9Mo_6 y Mn_9W_6 , respectivamente.^{22,23} En el año 2003 fue sintetizado el complejo $[Fe_{14}(bta)_6O_6(OMe)_{18}Cl_6]$ (donde $Hbta$ es benzotriazol), denominado comúnmente como Fe_{14} ,²⁴ en una colaboración entre los grupos de los Drs. Euan K. Brechin y Talal Mallah. Sin embargo, un año después el complejo $[Mn_{25}O_{18}(OH)_2(N_3)_{12}(pdm)_6(Hpdm)_6]Cl_2$ (donde H_2pdm es 2,6-dimetanolpiridina), denominado Mn_{25} ,²⁵ con un $S = 51/2$ desbancaría al complejo anterior. Además pequeñas variaciones en la síntesis dieron lugar poco después al complejo $[Mn_{25}O_{18}(OH)(OMe)(hmp)_6(pdm)_6(Hpdm)_6](N_3)_2$, que mantenía la misma topología que el complejo anterior pero con un $S = 61/2$.²⁶ Y en el año 2006 el grupo de la Dra. Annie K. Powell sintetizó el compuesto $[Mn^{II}_{12}Mn^{IV}_7(\mu_4-O)_8(\mu_3,\eta^1-N_3)_8(HL)_{12}(MeCN)_6]Cl_2$ (donde H_3L es 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol), denominado Mn_{19} , que es el que actualmente ostenta el record al mayor espín fundamental con un valor de $83/2$,²⁷ pero que debido a que presenta una anisotropía extremadamente pequeña, siendo el valor de D positivo, no presenta comportamiento de imán unimolecular.

Tabla 1. Valores de D, espín y barrera efectiva obtenidos experimentalmente para complejos polinucleares.

Complejo	D / cm ⁻¹	Espín	U _{eff} / cm ⁻¹	Ref. (Año)
Mn ₁₂	-0.46 ^a	10	43 ^{c, d}	11(1993)
Fe ₁₉	0.035 ^b	33/2	10.9 ^c	21 (2000)
Mn ₉ Mo ₆	-	39/2	-	22 (2000)
Mn ₉ W ₆	-	39/2	-	23 (2000)
Fe ₁₄	0.08 ^b	~23	-	24 (2003)
Mn ₂₅	-0.022 ^b	51/2	8.3 ^c	25 (2004)
Mn ₂₅	-0.012 ^b	61/2	6.43 ^c	26(2007)
Mn ₁₉	0.004 ^a	83/2	-	28 (2006)
Mn ₆	-0.43 ^b	12	60.5 ^d	29,30 (2007-9)

Valores obtenidos a partir de: a) Medidas de resonancia paramagnética electrónica de frecuencia alta. b) Medidas de magnetización. c) Ajuste de las medidas dinámicas de la magnetización. d) Ajuste de las medidas dinámicas de la susceptibilidad.

Sin embargo, el primer compuesto formado por metales de la primera serie de transición que consiguió superar la barrera energética del Mn₁₂ fue el compuesto [Mn^{III}₆O₂(Et-sao)₆(O₂CPh)₂(EtOH)₄(H₂O)₂], (donde H₂Et.sao es etilsalicilaldoxima) denominado Mn₆. Este compuesto presenta el mismo valor de D que el Mn₁₂ pero un espín mayor S = 12, con lo que da lugar a una barrera más alta.^{29,30} Además, la familia de complejos con la topología Mn₆ ha seguido creciendo gracias a la contribución de los grupos de los Drs. Euan K. Brechin y Michel Verdaguer entre otros hasta conseguir más de cincuenta compuestos con barreras efectivas que varían entre 16.7 y 60.5 cm⁻¹.^{31,32}

Debido que a pesar del incremento del espín no se conseguía aumentar el valor de la barrera de relajación de la magnetización se probaron otras estrategias para intentar que el valor de la anisotropía magnética fuera mayor, ya que es el otro parámetro que afecta a la barrera. Aún así el control de dicho parámetro es mucho más complicado, ya que cuando se plantea la síntesis de un compuesto sería necesario poder predecir cómo se coordinarán los metales con los ligandos, la topología del complejo polinuclear y sobre todo cómo se alinearan los distintos ejes anisotrópicos de cada metal, lo que lo hace prácticamente imposible. Además si nos fijamos en los complejos sintetizados hasta la fecha se observa la tendencia general de que valores de S elevados suelen venir acompañados de valores de D pequeños y viceversa, de hecho se pueden considerar como factores antagonistas.³³

Otra de las estrategias llevadas a cabo para aumentar la barrera energética ha sido el uso de metales del bloque f, solos o combinados con metales 3d, puesto que pueden alcanzar un espín de hasta 7/2 y pueden presentar una elevada anisotropía. En 2003 se sintetizó en el grupo del Dr. Naoto Ishikawa un complejo de Tb^{III}, TBA[TbPc₂] (donde H₂Pc es ftalocianina y TBA es tetrabutilamonio), con una barrera efectiva de 230 cm⁻¹, la más grande encontrada hasta aquel momento y que mantuvo el record durante varios años.³⁴ Tras este descubrimiento, distintos complejos tanto mononucleares como polinucleares con tierras raras han sido sintetizados; recientemente Woodruff *et alii*³⁵ han publicado un extenso artículo de revisión al respecto. A continuación se comentarán los complejos polinucleares más relevantes, mientras que los mononucleares se discutirán en el siguiente apartado.

El primer compuesto polinuclear de tierras raras sintetizado y cuyo magnetismo había sido analizado fue un complejo trinuclear de Dy^{III}, [Dy₃(μ₃-OH)₂L₃Cl(H₂O)₅]Cl₃ (donde L₃ es *o*-valinina), sintetizado en el grupo de la Dra. Annie K. Powell en el año 2006.³⁶ En 2008 y 2009, en el grupo del Dr. Muralee Murugesu se sintetizaron varios complejos de Dy^{III}, donde cabe destacar un dinuclear con estructura bidimensional, [Dy₂(hmi)₂(NO₃)₂(MeOH)₂]_∞ (donde H₂hmi es (2-hidroxi-3-metoxifenil)metileno (isonicotino)hidracina), cuya barrera efectiva es de 49 cm⁻¹ y un tetranuclear, [Dy₄(μ₃-OH)₂(bmh)₂(msh)₄Cl₂] (donde H₂bmh y Hmsh son 1,2-bis(2-hidroxi-3-metoxibencilideno)hidrazona y 3-metoxisalicilaldehidohidrazona, respectivamente), con una barrera de 118 cm⁻¹.^{37,38} Desde el 2009 un gran número de compuestos han sido sintetizados por diferentes grupos, de todos ellos cabe destacar el compuesto [Dy₆(μ₃-OH)₄L₄L'₂(H₂O)₉Cl]Cl₅ (donde HL y H₂L' son *o*-vanilina y 2-hidroximetil-6-metoxifenol respectivamente),³⁹ con una barrera efectiva de 139 cm⁻¹, el complejo pentanuclear de Dy^{III}, [Dy₅O(OⁱPr)₁₃],⁴⁰ que presenta una barrera de 367 cm⁻¹ y el complejo dinuclear de Tb^{III}, [[Tb[(Me₃Si)₂N]₂(THF)]₂(μ-η²:η²-N₂)], que pese a no superar el record actual de barrera efectiva presenta curva de histéresis hasta una temperatura de 14 K.⁴¹ Por último mencionar un complejo tetranuclear de Dy^{III} publicado muy recientemente, [Dy₄K₂O(O^tBu)₁₂], que con una barrera efectiva de 481 cm⁻¹ ostenta actualmente el récord para complejos polinucleares.⁴² Pero los elementos del bloque f también presentan ciertos inconvenientes, ya que debido al acoplamiento espín-orbita, muy importante en muchos de los metales del bloque f, es muy complicada la extracción de las constantes de acoplamiento y pueden presentar un efecto túnel muy importante.

Tabla 2. Valores de barrera efectiva obtenidos experimentalmente para complejos polinucleares con metales del bloque f.

Complejo	$U_{\text{eff}} / \text{cm}^{-1}$	Ref. (Año)
TBA[TbPc ₂]	230	³⁴ (2003)
[Dy ₃ (μ_3 -OH) ₂ L ₃ Cl(H ₂ O) ₅]Cl ₃	25	³⁶ (2006)
[Dy ₂ (hmi) ₂ (NO ₃) ₂ (MeOH) ₂] ∞	49	³⁷ (2008)
Dy ₄ (μ_3 -OH) ₂ (bmh) ₂ (msh) ₄ Cl ₂	118	³⁸ (2009)
[Dy ₆ (μ_3 -OH) ₄ L ₄ L' ₂ (H ₂ O) ₉ Cl]Cl ₅	139	³⁹ (2010)
[[Tb[(Me ₃ Si) ₂ N] ₂ (THF)] ₂ (μ - η_2 : η_2 -N ₂)] ⁻	227	⁴¹ (2011)
[Dy ₅ O(OiPr) ₁₃]	367	⁴⁰ (2011)
[Dy ₄ K ₂ O(O ^t Bu) ₁₂]	481	⁴² (2013)

1.1.1.2. Imanes unimoleculares mononucleares

Una de las más recientes estrategias llevadas a cabo en la búsqueda de barreras elevadas ha sido las síntesis de complejos con un único centro metálico paramagnético, buscando también valores de S y D relativamente grandes, con las limitaciones obvias en los valores de S pero con la ventaja de que al tener un único metal no existe la posibilidad de que los ejes anisotrópicos de los distintos metales se cancelen dando lugar a una anisotropía global muy pequeña.

En 2003 se sintetizó en el grupo del Dr. Naoto Ishikawa un complejo de Tb^{III}, TBA[TbPc₂], que diluido magnéticamente da una barrera efectiva de 230 cm⁻¹, la más grande encontrada hasta aquel momento.³⁴ Basándose en este complejo se han sintetizado otros compuestos en los que variaban los sustituyentes de la ftalocianina, dando lugar a diversos imanes unimoleculares muchos de los cuales superan la barrera energética de su predecesor. En 2007 el complejo TBA[Tb(Pc(OEt)₈)₂] llegó a un valor de 509 cm⁻¹ al sustituir las ftalocianinas con grupos etoxi.⁴³ En 2008 otros compuestos con diferentes tierras raras fueron sintetizados, como un compuesto de Er^{III} sintetizado en el grupo del Dr. Eugenio Coronado,⁴⁴ Na₉[ErW₁₀O₃₆], y cuya barrera efectiva tenía un valor de 38 cm⁻¹ y un compuesto de Dy^{III}, [(Pc(OEt)₈)₂Dy](SbCl₆), con una barrera algo mayor (55 cm⁻¹)⁴⁵ pero que no alcanzaba al complejo de Tb^{III}. En 2009 se midió mediante resonancia magnética nuclear en estado sólido el complejo TBA[TbPc₂] sin diluir y magnéticamente diluido dando lugar a barreras mayores que las alcanzadas hasta la fecha.⁴⁶ En 2010, el grupo del Dr. Jaume Veciana sintetizó un cristal líquido, [Tb(Pc(OR)₈)₂], cuyo comportamiento magnético variaba en función del orden supramolecular y que daba lugar a una barrera de hasta 480 cm⁻¹.⁴⁷ Recientemente, la dilución magnética del complejo

polinuclear $[\text{Dy}_4\text{K}_2\text{O}(\text{O}^t\text{Bu})_{12}]$ ha dado lugar al compuesto mononuclear $[\text{DyY}_3\text{K}_2\text{O}(\text{O}^t\text{Bu})_{12}]$ que se encuentra en una matriz de $[\text{Y}_4\text{K}_2\text{O}(\text{O}^t\text{Bu})_{12}]$ y cuya barrera es de 641 cm^{-1} .

Actualmente se conocen un gran número de imanes unimoleculares mononucleares con metales del bloque f, donde cabe destacar aquellos con barreras efectivas mayores (ver Tabla 3). Sin embargo, la presencia de un gran número de estados excitados a energías muy cercanas al estado fundamental hace que el efecto túnel sea muy elevado impidiendo su uso en almacenamiento de información.

Tabla 3. Valores de barrera efectiva obtenidos experimentalmente para complejos mononucleares con metales del bloque f.

Complejo	$U_{\text{eff}} / \text{cm}^{-1}$	Ref. (Año)
TBA $[\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Pc}_2]$	230	³⁴ (2003)
TBA $[\text{Tb}(\text{Pc}(\text{OEt})_8)_2]$	509	⁴³ (2007)
$\text{Na}_9[\text{ErW}_{10}\text{O}_{36}]$	38	⁴⁴ (2008)
$[(\text{Pc}(\text{OEt})_8)_2\text{Dy}](\text{SbCl}_6)$	55	⁴⁵ (2008)
$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{TbPc}_2]$	584	⁴⁶ (2009)
$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{TbPc}_2]/[\text{Br}]$ (1:143)	641	⁴⁶ (2009)
$[\text{Tb}(\text{Pc}(\text{OR})_8)_2]$	480	⁴⁷ (2010)
$[\text{Er}(\text{Cp}^*)(\text{COT})]$	225	⁴⁸ (2011)
$[\text{DyZn}(\text{L})(\text{sal})(\text{MeO})(\text{NO}_3)\text{Br}]$	234	⁴⁹ (2011)
$[\text{DyY}_3\text{K}_2\text{O}(\text{O}^t\text{Bu})_{12}]$	641	⁴² (2013)

En este apartado del magnetismo molecular, el de los complejos mononucleares, los metales 3d no habían sido considerados debido a la presencia de un menor acoplamiento espín-órbita. Sin embargo, hasta que en el año 2010 en el grupo del Dr. Jeffrey R. Long sintetizaron un complejo mononuclear de Fe^{II} tetracoordinado con geometría de pirámide de base trigonal, $\text{K}[\text{tpa}^{\text{Mes}}\text{Fe}]$ (donde tpa^{Mes} es tris(mesitilpirrolil- α -metil)amina), que presentaba dependencia de la parte imaginaria de la susceptibilidad magnética con la frecuencia (una de las “huellas dactilares” de los imanes unimoleculares) cuando se midió aplicando un débil campo magnético estático.⁵⁰ La barrera efectiva obtenida al aplicar un campo de 1500 Oe fue de 42 cm^{-1} ; de este modo, y pese a que el valor no es muy elevado, se inició el estudio de los imanes unimoleculares mononucleares de metales 3d.

Inicialmente en el grupo del Dr. Jeffrey R. Long sintetizaron una familia de complejos de Fe^{II} con geometría de pirámide de base trigonal usando un ligando similar al ejemplo anterior en el que variaron los sustituyentes.⁵¹ Durante el 2011 se publicaron dos complejos más de Fe^{II} , uno hexacoordinado, $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6})]$ con geometría 5+1,

que aumentaba el valor de la barrera pero sólo cuando el campo dc aplicado era de 2500 Oe,⁵² y otro con coordinación plano trigonal, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}(\text{TMS})_2)_2(\text{PCy}_3)]$ (donde TMS es bis(trimetilsilil)amina y PCy_3 es triciclohexilfosfina).⁵³ Aunque durante el mismo año también se publicaron varios complejos de Co^{II} que presentaban el mismo comportamiento, dos pentacoordinados, $[[(\text{ArN}=\text{CMe})_2(\text{NPh})]\text{Co}(\text{NCS})_2]$ con geometría de pirámide de base cuadrada,⁵⁴ y otro tetracoordinado, $[\text{PPh}_4]_2[\text{Co}(\text{SPh})_4]$, con geometría tetraédrica, siendo este último el primer complejo mononuclear de metales 3d que presentó una dependencia de la parte imaginaria de la susceptibilidad magnética con la frecuencia sin aplicar un campo magnético externo de corriente continua.⁵⁵ De hecho, de este sistema se han sintetizado compuestos análogos variando el heteroátomo del ligando que está coordinado al Co^{II} .⁵⁶

Durante los dos últimos años se han publicado más complejos que se comportan como imanes unimoleculares (Tabla 4). Entre ellos cabe destacar una familia de compuestos de Fe^{II} lineales,⁵⁷ siendo el complejo $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{Dipp}))_2]$ (donde Dipp es 2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃) presenta una barrera efectiva de 181 cm⁻¹ y el complejo lineal de Fe^{I} , $[\text{K}(\text{criptando-2.2.2})][\text{Fe}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]$, que presenta una barrera efectiva de 226 cm⁻¹, la más alta obtenida hasta la fecha para imanes unimoleculares de metales de la primera serie de transición y sin necesidad de un campo magnético externo.⁵⁸

Habitualmente se han utilizado hierro y cobalto para la síntesis de imanes unimoleculares mononucleares. Sin embargo, recientemente han sido sintetizados un complejo de Ni^{I} , $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{6-Mes})_2]\text{Br}$ (donde 6-Mes es 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)), y otro de Mn^{III} , $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (donde L es (R)-N,N'-(1-metiletileno)bis(5-trimetilamonio metilsalicilidenoiminato)), siendo los primeros complejos mononucleares (con un único centro metálico paramagnético) de dichos cationes metálicos que presentan una dependencia de la parte imaginaria de la susceptibilidad magnética con la frecuencia y temperatura.^{59,60}

Además, en el año 2012 en el grupo del Dr. Jeffrey R. Long se sintetizó un complejo de Co^{II} tetracoordinado con geometría tetraédrica, $[\text{CoCl}(\text{3G})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (donde 3G es 1,1,1-tris-[2N-(1,1,3,3-tetrametilguanidina)metil]etano), que presentaba relajación de la magnetización con un valor de D positivo,⁶¹ viéndose por primera vez que en el caso de espines semienteros los compuestos con valores de D positivos también pueden presentar relajación de la magnetización. Tras este, otros complejos de Co^{II} con valores de D positivos fueron sintetizados (Tabla 5).

Tabla 4. Complejos mononucleares con metales de la primera serie de transición que presentan comportamiento de imán unimolecular con valores de D negativos. La tabla incluye la geometría de coordinación, el número de coordinación entre paréntesis (NC), el espín (S) y los valores de D (|E|) y barrera efectiva (U_{eff}) obtenidos experimentalmente; con el campo magnético estático aplicado (H) para obtener dicha barrera entre paréntesis.

Complejo	S	Coordinación (NC)	D (E) / cm^{-1}	U_{eff} (H) / cm^{-1} (Oe)	Ref. (Año)
*K[tpa ^{Mes} Fe ^{II}]	2	Pirámide trigonal (4)	-48 (0.4) ^a	65 (1500)	51 (2010)
[⁴ CpFe ^{II} (2,4,6-Me ₃ -C ₆ H ₂)]	2	5+1 (6)	-51.4 (0.32) ^a	28 (750) 100 (2500)	52 (2011)
[Fe ^{II} (N(TMS) ₂) ₂ (PCy ₃)]	2	Plano trigonal (3)	-	29 (600)	53 (2011)
[(PNP)Fe ^{III} Cl ₂]	3/2	Bipirámide trigonal (5)	-11 (<0.11) ^a -10±5 (~1) ^c	36 (0)	62 (2012)
*[Fe ^{II} (N(SiMe ₃)(Dipp)) ₂]	2	Lineal (2)	-	181 (500)	57 (2013)
[K(crip-2.2.2)] [Fe ^I (C(SiMe ₃) ₃) ₂]	3/2	Lineal (2)	-	226 (0)	58 (2013)
*[[Co ^{II} (ArN=CMe) ₂ (NPh)](NCS) ₂]	3/2	Pirámide de base cuadrada (5)	-28.0 ^b	17 (2000)	54 (2011)
*[PPh ₄] ₂ [Co ^{II} (SPh) ₄]	3/2	Tetraédrica (4)	-74 (≤0.01) ^a -70 ^c	21 (0 y 1000)	55 (2011)
*[Co ^{II} (L ¹) ₂]	3/2	Tetraédrica (4)	17 ^b -41 ^a	62 (1000)	63 (2012)
*[Co ^{II} (terpy)Cl ₂]	3/2	Pirámide de base cuadrada (5)	-	19 (600)	64 (2013)
*[Co ^{II} (PPh ₃) ₂ Cl ₂]	3/2	Tetraédrica (4)	-	26 (1000)	65 (2013)
[(Co ^{II} Co ^{III} ₃ L ₆)(HNEt ₃)]	3/2	Prisma trigonal (6)	-115 (2.8) ^a	76 (0)	66 (2013)
[Ni ^I (6-Mes) ₂]Br	1/2	Lineal (2)	-	12 (600)	59 (2013)
[Mn ^{III} (L)(H ₂ O)Co ^{III} (CN) ₆]	5/2	Octaédrica (6)	-3.3 ^a	11.5 (4500)	60 (2013)

a) Valores obtenidos del ajuste de la magnetización. b) Valores obtenidos del ajuste de la susceptibilidad. c) Valores obtenidos del ajuste de EPR. * De las familias de complejos con la misma geometría y publicados en el mismo artículo se ha tomado el que tiene el valor más alto de barrera efectiva.

Tabla 5. Complejos mononucleares con metales de la primera serie de transición que presentan comportamiento de imán unimolecular con valores de D positivos. La tabla incluye la geometría de coordinación, el número de coordinación entre paréntesis (NC), el espín y los valores de D ($|E|$) y barrera efectiva (U_{eff}) obtenidos experimentalmente; con el campo magnético estático aplicado (H) para obtener dicha barrera entre paréntesis.

Complejo	Espín	Coordinación (NC)	D ($ E $) / cm^{-1}	U_{eff} (H) / cm^{-1} (Oe)	Ref. (Año)
$[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{3G})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$	3/2	Tetraédrica (4)	+12.7 ^c	24 (1500)	⁶¹ (2012)
<i>cis</i> - $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmphen})_2(\text{NCS})_2]$	3/2	Octaédrica (6)	+98 (8.4) ^a	18.1 (2500)	⁶⁷ (2012)
$[\text{Co}^{\text{II}}(\mu\text{-L})(\mu\text{-OAc})\text{Y}(\text{NO}_3)_2]$	3/2	Octaédrica (6)	+41.7 (1.3) ^{a,b}	15.7 (1000)	⁶⁸ (2013)
* $[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_2\text{Cl}_2]$	3/2	Tetraédrica (4)	de -8 a +11 ^{a,c}	-	⁶⁹ (2013)
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmphen})\text{Br}_2]$	3/2	Tetraédrica (4)	+10.6 (0.01) ^a +11.7 (2.6) ^c	22.9 (1000)	⁷⁰ (2013)

a) Valores obtenidos del ajuste de la magnetización. b) Valores obtenidos del ajuste de la susceptibilidad. c) Valores obtenidos del ajuste de EPR. * De las familias de complejos con la misma geometría y publicados en el mismo artículo se ha tomado el que tiene el valor más alto de barrera efectiva.

1.1.1.3. Interacción intermolecular en imanes unimoleculares

Un segundo inconveniente en la aplicabilidad de los imanes unimoleculares es la pérdida de datos al dejar de aplicar un campo magnético debido al paso de un pozo de energía al otro por efecto túnel. En el año 2002 Wernsdorfer *et alii*^{71,72} sintetizaron un complejo de valencia mixta, con $S = 9/2$, $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{O}_2\text{CET})_3(\text{piridina})_3]$, denominado habitualmente como Mn_4 , cuya curva de magnetización no presentaba un escalón a campo cero evitando así dicho efecto (Figura 1.13).

La existencia de estos escalones en la curva de magnetización de un imán unimolecular se debe, como ya se ha mencionado anteriormente, al paso por efecto túnel de un estado M_s a otro cuando estos tienen la misma energía. Si representamos la variación de energía por efecto Zeeman de los distintos estados M_s de la molécula en función del campo magnético aplicado podemos ver esquemáticamente en los puntos de cruce cuando dos estados tienen la misma energía. Para el Mn_{12} (Figura 1.14) se observan muchos cruces entre los estados $M_s = +S$ y $M_s = -S$ a campo cero, siendo estos los responsables del pequeño escalón de la curva de histéresis de la magnetización a campo cero. Este es el comportamiento habitual en un imán unimolecular.

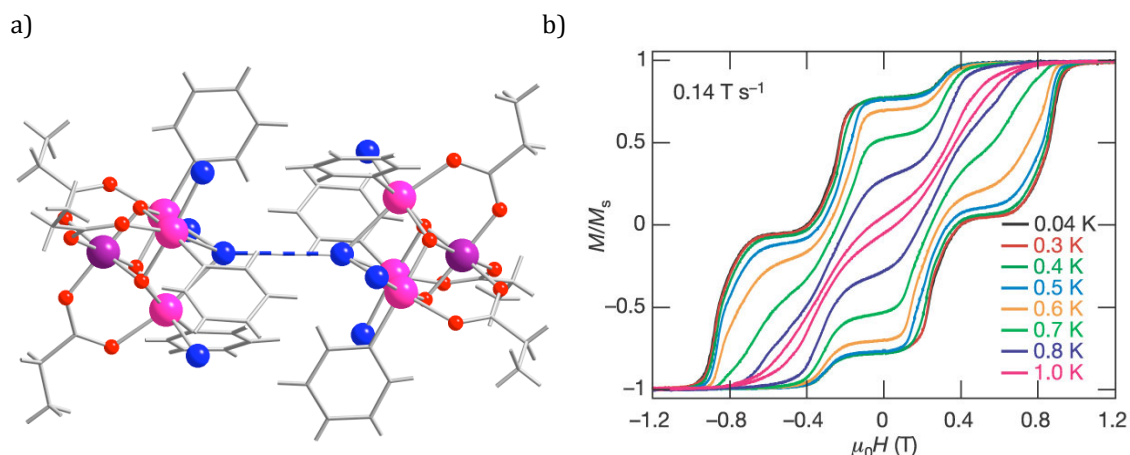


Figura 1.13. (a) Estructura molecular del dímero de Mn_4 , el sistema $[Mn_4O_3Cl_4(O_2CEt)_3(piridina)_3]_2$, en color violeta, rosa, rojo y azul se muestran los cationes de Mn^{IV} , Mn^{III} y los átomos de oxígeno y cloro, respectivamente. El enlace discontinuo azul representa la interacción intermolecular. (b) Magnetización del compuesto frente a la variación del campo magnético aplicado a distintas temperaturas. Figura (b) reimpressa con el permiso de Macmillan Publishers Ltd: *Nature*,⁷¹ copyright 2011.

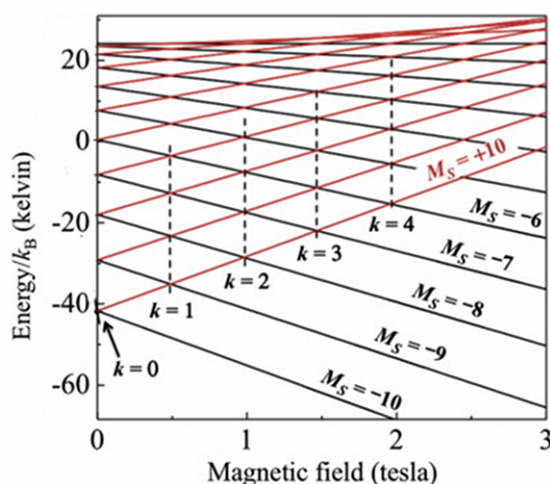


Figura 1.14. Variación de la energía de los diferentes estados magnéticos en función del campo magnético aplicado para el sistema Mn_{12} . Reimpreso con el permiso de *Polyhedron*.⁷³ Copyright 2013 Elsevier.

Sin embargo, en el sistema $(Mn_4)_2$ para explicar su comportamiento magnético no habitual, se propuso la existencia de una interacción de intercambio intermolecular débil, con un valor de J de -0.069 cm^{-1} , asignada al contacto intermolecular indicado en la Figura 1.13 con un enlace discontinuo azul. Debido a la interacción entre ambas moléculas se produce una variación de la energía de los estados más compleja puesto que ahora se introduce una interacción entre los espines de dos moléculas vecinas. Cuando se representan los estados de menor energía⁷¹ y que serán más importantes en los procesos de relajación por efecto túnel se obtiene la representación mostrada en la Figura 1.15.a.

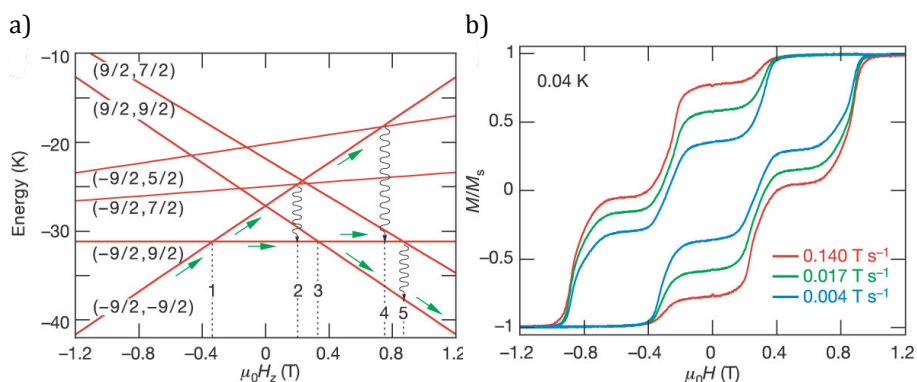


Figura 1.15. (a) Variación de la energía de los diferentes estados magnéticos en función del campo magnético aplicado y (b) curva de magnetización del sistema $(Mn_4)_2$. Reimpreso con el permiso de Macmillan Publishers Ltd: *Nature*,⁷¹ copyright 2011.

El análisis de la variación de la energía de los estados muestra la presencia de cruces (líneas onduladas) para valores del campo magnético diferentes de cero que coinciden con los saltos en la curva de histéresis mostrada en la Figura 1.15.b. También existe un cruce a campo cero, pero corresponde con la variación de dos estados M_s simultáneamente, lo que hace que la probabilidad de dicha transición sea prácticamente nula.

Para valorar las interacciones intermoleculares también hay que tener en cuenta las interacciones dipolares magnéticas entre dos compuestos con un momento magnético distinto de cero, ya que también pueden ser la causa del diferente comportamiento magnético en el material. Para evaluar este efecto habitualmente se calcula la energía dipolar (E_{dip}) utilizando la fórmula simplificada de la interacción dipolar magnética mostrada en la Ecuación 1.15,⁷⁴ en la que se asume que los dos momentos magnéticos que están interaccionando tienen orientaciones paralelas entre si, y donde θ es el ángulo entre la orientación de los momentos magnéticos y el vector que los conecta.

$$E_{dip} = -\left\{\frac{\mu_0}{4\pi}\right\} \frac{\mu_i \mu_j}{r^3} [3\cos^2(\theta) - 1] \quad (1.15)$$

En el caso de moléculas y debido a la imposibilidad de determinar la posición y dirección del momento magnético total de la molécula se asume un ángulo de 90° de modo que obtengamos el valor máximo posible de la energía dipolar y el centro de masas de los metales de la molécula como posición del momento magnético. De este modo, se calcula si dicha interacción es mayor o menor que la energía de la interacción de intercambio intermolecular y podrá valorarse cuál es el mecanismo predominante, dipolar o de intercambio. Tras este descubrimiento se ha mostrado un mayor interés por el estudio de las interacciones intermoleculares en los imanes unimoleculares, ya que pueden resultar de ayuda en la aplicabilidad de estos sistemas.

1.1.2. Refrigerantes magnéticos moleculares

Dentro del campo del magnetismo molecular otra de las propiedades que ha llamado la atención de una gran cantidad de investigadores ha sido la capacidad que muestran algunos sistemas de actuar como refrigerantes moleculares. En 1881 el Dr. Emil G. Warburg observó que al aplicar un campo magnético a una muestra de hierro esta se calentaba unos pocos milikelvin y cuando se retiraba el campo magnético la muestra se enfriaba.⁷⁵ En 1918 los Drs. P. Weiss y A. Piccard explicaron dicho fenómeno como efecto magnetocalórico,⁷⁶ y durante la década de los años 1920 tanto el Dr. Peter Debye como el Dr. William F. Giaque propusieron teóricamente la demagnetización adiabática como método para alcanzar temperaturas inferiores a 1 K.^{77,78} Sin embargo, no sería si no unos cuantos años después, en 1933, cuando los Drs. William F. Giaque y D. P. MacDougall consiguieron alcanzar una temperatura de 0.25 K aprovechando dicho efecto en una muestra de $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$.⁸ Los estudios termodinámicos realizados en este campo por el Dr. William F. Giaque le llevaron a ser galardonado con el premio Nobel en Química en 1949.

El efecto magnetocalórico puede describirse como un cambio de la entropía magnética (ΔS_m) en un proceso isotérmico o como un cambio adiabático de temperatura (ΔT_{ad}) al cambiar el campo magnético aplicado (ΔH) y puede explicarse usando los principios básicos de la termodinámica al estudio de la variación de la entropía en condiciones adiabáticas e isotérmicas. La entropía total de un sistema magnético se puede expresar como la suma de sus componentes magnético (S_m), de vibración de la red (S_{red}) y electrónico (S_{elec}), tal y como se muestra en la Ecuación 1.16. En los casos estudiados la componente electrónica será despreciable, la componente de red estará relacionada con la temperatura del sistema debido a las vibraciones y la magnética dependerá de la alineación de los espines del material.

$$S_{tot} = S_m + S_{red} + S_{elec} \quad (1.16)$$

Según la mecánica estadística la entropía máxima de un sistema es directamente proporcional al logaritmo neperiano del número total de estados posibles de dicho sistema, este valor se alcanzará cuando la probabilidad para cada estado sea la misma, es decir cuando estén degenerados. En el caso de un sistema magnético con un momento magnético de espín S y $2S+1$ niveles magnéticos degenerados en ausencia de un campo magnético externo, la entropía máxima vendrá dada por la Ecuación 1.17.

$$S_m = R \ln(2S + 1) \quad (1.17)$$

Sin embargo, en el caso de que existan estados excitados con espín distinto de cero muy próximos en energía al estado fundamental, como es el caso de muchos complejos moleculares o poliméricos, dichos estados pueden contribuir a la variación entrópica, ya que a la temperatura de trabajo pueden estar poblados, obteniéndose un valor mayor

puesto que hacen que el número de estados posibles de dicho sistema aumente. El valor máximo que puede llegar a alcanzar un compuesto polinuclear será el equivalente a la suma de la variación entrópica de cada metal, asumiendo que no interaccionan entre sí (Ecuación 1.18).

$$S_m = R \sum_i \ln(2S_i + 1) \quad (1.18)$$

En condiciones adiabáticas la energía total del sistema permanecerá constante ya que no hay intercambio de calor con el medio. Al aplicar un campo magnético los espines del material se alinearán en función del campo haciendo que la entropía magnética disminuya, dicha disminución de entropía debe ser compensada, ya que son condiciones adiabáticas, por un aumento de S_{red} , lo que da lugar a un aumento de la temperatura del material, denominado ΔT_{ad} . Cuando siendo el proceso isotérmico se aplica un campo magnético la entropía magnética también disminuirá dando lugar a un cambio de temperatura que se compensará con el baño térmico usado para que el proceso sea isotérmico, obteniéndose en este caso el valor de ΔS_m . En ambos casos cuando se retire el campo magnético ocurrirá exactamente lo contrario, aumento de S_m y disminución de temperatura. Estos dos valores ΔT_{ad} y ΔS_m son los parámetros característicos que definen el efecto magnetocalórico.

Dicho esto, el funcionamiento de un refrigerador magnético será el siguiente (ver Figura 1.16):

- a) Inicialmente el material se encuentra a la temperatura del baño térmico utilizado y estarán poblados los $2S+1$ estados debido a que no se le está aplicando un campo magnético.
- b) Tras esto se aísla el material, con lo que su energía debe permanecer constante, y se aplica un campo magnético haciendo que sólo se pueble el estado $M_s = -S$ y produciendo una disminución de la entropía magnética del sistema. Como la energía se mantendrá constante la temperatura del material aumentará para compensar la disminución de la entropía.
- c) El material se vuelve a poner en contacto con el baño térmico, manteniendo el campo magnético aplicado, para que recupere la temperatura inicial.
- d) Ahora se vuelve a aislar el material y se retira el campo magnético originando que se pueblen los $2S+1$ estados, lo que provoca un aumento de la entropía magnética y una disminución de la temperatura del sistema para que la energía siga siendo constante.
- e) El material se pondrá en contacto con el sistema que se requiera enfriar permitiendo con dicha disminución de temperatura enfriar el sistema por debajo de la temperatura del baño térmico. A mayor variación entrópica mayor será la disminución de la temperatura.
- f) Por último el material se pondrá en contacto con el baño térmico de modo que se consigue volver al punto inicial (a).

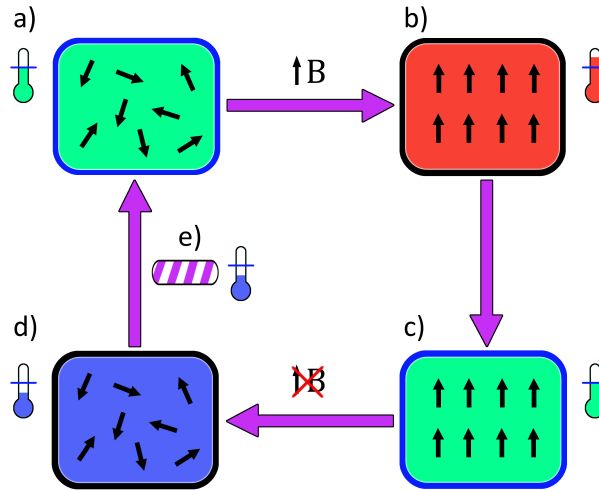


Figura 1.16. Esquema del funcionamiento de un refrigerador magnético adiabático.

Para evaluar experimentalmente el efecto magnetocalórico de un material (obteniendo ΔT_{ad} y ΔS_m) pueden usarse diferentes métodos que se pueden clasificar en métodos indirectos a partir de las medidas de magnetización y capacidad calorífica, o métodos directos en los que se mide directamente la variación de temperatura que provoca el campo magnético aplicado.

La ley de Maxwell describe la relación entre la entropía magnética de un material y su magnetización. Integrando la Ecuación 1.19 para un proceso isotérmico se obtiene el valor de ΔS_m en función de la magnetización (Ecuación 1.20).

$$\left(\frac{\partial S_m(T, H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H \quad (1.19)$$

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \int \left[\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right]_H dH \quad (1.20)$$

A partir de medidas de magnetización se obtiene ΔS_m , de hecho es el método más usado ya que se trata de un tipo de medidas rápidas y simples y es un método ampliamente aceptado en la comunidad científica. Aún así este método tiene sus inconvenientes ya que la precisión al realizar las medidas del momento magnético puede afectar de manera importante al valor de ΔS_m obtenido y el hecho de sustituir diferenciales (dM , dT , dH) por incrementos (ΔM , ΔT , ΔH) puede dar lugar a errores muy importantes.⁷⁹

Una ventaja de emplear medidas de capacidad calorífica y magnetización es que puede determinarse tanto ΔT_{ad} como ΔS_m . Usando la expresión del calor específico a un campo constante (Ecuación 1.21) junto con la ecuación de Maxwell para un proceso adiabático se puede obtener la relación de ΔT_{ad} con el calor específico y la magnetización (Ecuación 1.22). Integrando la expresión del calor específico magnético, es decir sin la contribución

de la red, respecto a la temperatura se puede obtener la entropía magnética (Ecuación 1.23).

$$C = T \left(\frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_H \quad (1.21)$$

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = \int \left[\frac{T}{C(T, H)} \right]_H \left[\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right]_H dH \quad (1.22)$$

$$S_m(T) = \int \frac{C_m(T)}{T} dT \quad (1.23)$$

En este caso también puede ocurrir que la precisión de la medida y el tratamiento de datos dé lugar a importantes diferencias en los valores de ΔT_{ad} y ΔS_m . Además en el caso de ΔT_{ad} la necesidad de extrapolar los valores experimentales a $T = 0$ y a $T = \infty$ genera mayor incertidumbre, especialmente en el caso de complejos que puedan presentar transiciones de fase por debajo de las temperaturas medidas (los calorímetros comerciales pueden llegar hasta 2 K).

Por último, el método directo que se determina con equipos no comerciales y está limitado a unos pocos laboratorios muy especializados. Esto se debe a que se basa en aislar el sistema de manera que se tengan condiciones adiabáticas (con las limitaciones experimentales que ello conlleva ya que no se puede eliminar completamente la disipación de calor) y medir simultáneamente el campo magnético aplicado y la variación de temperatura que provoca. De este modo se puede llegar a medir de manera muy precisa ΔT_{ad} .

1.1.2.1. Desarrollo histórico

Teniendo en cuenta qué parámetros afectan a la variación entrópica, los sistemas ideales como refrigerantes magnéticos moleculares deben presentar las siguientes características:

- (i) Un valor de espín total elevado ya que la entropía magnética máxima es $R \ln(2S+1)$.
- (ii) Interacciones magnéticas muy débiles ya que favorecerá la existencia de un gran número de estados bajos en energía que se puedan poblar y así la variación de entropía será mayor.
- (iii) Una anisotropía magnética muy pequeña para tener una gran cantidad de niveles energéticos de baja energía y que además facilita la polarización de los espines moleculares usando campos magnéticos débiles.

A raíz de estas características uno de los cationes más utilizado para la síntesis de compuestos con esta finalidad ha sido el Gd^{III} . De hecho, el primer sistema molecular en el

que se vio dicho efecto fue el compuesto $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ que midieron los Drs. William F. Giauque y D. P. MacDougall en 1933 y con el que consiguieron bajar de 1.5 K a 0.25 K usando 61 g y un $\Delta H = 0.8$ T.⁸ Tras dicho descubrimiento la investigación en este campo se centró en el estudio de aleaciones, materiales metálicos y óxidos, obteniéndose un prototipo de refrigerante a temperatura ambiente de Gd metálico⁷⁹⁻⁸¹ y el famoso *gadolinium gallium garnet*, $[Gd_3Ga_5O_{12}]$ (GGG), que es el refrigerante comercial para muy bajas temperaturas empleado habitualmente.⁸²

Con el descubrimiento del comportamiento de imán unimolecular y la consecuente revolución que provocó en el campo de la magnetoquímica molecular también evolucionó el campo de los refrigerantes magnéticos moleculares. De hecho, los primeros sistemas moleculares tras el complejo de Gd estudiado por el Dr. William F. Giauque en los que se midió el efecto magnetocalórico fueron los conocidos Mn_{12} y Fe_8 .⁸³ Estos compuestos dieron valores de ΔS_m nada despreciables, aunque la anisotropía que presentan (muy útil para imanes unimoleculares) hace que los valores de ΔS_m obtenidos se alejen del valor máximo debido a que la anisotropía provoca que los distintos estados M_S se alejen de la degeneración deseable en refrigerantes magnéticos tal y como demostraron los Drs. Marco Evangelisti y Euan K. Brechin en el año 2010.⁸⁴ Además será necesario un campo magnético mayor para saturar el sistema. Aquí cabe destacar que el efecto antagonista de D y S puede llegar a ser muy útil siempre que los acoplamientos magnéticos sean muy débiles. Previamente a dicha demostración y a raíz de estos compuestos se ha investigado el efecto magnetocalórico en diversos complejos con metales de transición 3d como el Fe_{14} ,⁸⁵⁻⁸⁷ unos compuestos análogos al azul de Prusia^{88,89} y diversos clústeres de $Mn^{III}_xMn^{II}_y$,⁹⁰⁻⁹² llegándose a obtener, para el complejo $[Mn^{III}_6Mn^{II}_8(OH)_2(Hpeol)_4(H_2peol)_6I_4(EtOH)_6]I_4$ (donde H_4peol es 2,2-bis(hidroximetil) propano-1,3-diol), también denominado $Mn^{III}_6Mn^{II}_8$, un valor de $-\Delta S_m$ de 25 J $Kg^{-1} K^{-1}$ y para el complejo polimérico $[Cs_4Ni_4(Cr(CN)_6)_4]$ análogo al azul de Prusia un valor de 6.6 J $Kg^{-1} K^{-1}$ pero a una temperatura de 95 K.

Viendo que dos de las condiciones para obtener un refrigerante magnético molecular son baja anisotropía y un espín elevado, y que el catión Gd^{III} proporcionaba ambas propiedades se han seguido principalmente dos estrategias claramente diferenciadas para la obtención de mayores ΔS_m en complejos moleculares. La primera, basada en la síntesis de compuestos usando únicamente el catión Gd^{III} , y la segunda la síntesis de complejos usando metales de la primera serie de transición y el catión Gd^{III} (3d-Gd).

Siguiendo la primera estrategia en 2009 se publicó el comportamiento del complejo $[Gd_2(fum)_3(H_2O)_4]$ (donde H_2fum es el ácido fumárico) dando un valor de $-\Delta S_m$ de 20.7 J $Kg^{-1} K^{-1}$,⁹³ valor que se vería superado en 2011 por los complejos $[Gd_7(OH)_6(Hthme)(tpa)_6(MeCN)_2](NO_3)_2$ (donde H_3thme es tris(hidroximetil)etano y $Htpa$ es el ácido trifenilacético), denominado Gd_7 , y $[Gd_2(OAc)_6(H_2O)_4]$, con valores de 23 y 41.6 J $Kg^{-1} K^{-1}$ respectivamente.^{94,95} Otros intentos posteriores han dado lugar a diversos complejos de Gd^{III} , de los que se ha querido destacar: (i) Un polioxometalato con un único

átomo de Gd, $[K_{12}GdPW_{30}O_{110}]$,⁹⁶ para el que se llega a obtener el cambio entrópico máximo teórico para un espín 7/2 al normalizarse con la constante R de los gases y el peso molecular ($-\Delta S_m = R \ln(2S+1) = 2.08 R$), pero que debido al elevado contenido no magnético del que está formado y que no contribuye al cambio entrópico pero sí a la masa y al volumen da lugar a un valor de $-\Delta S_m$ de sólo $1.9 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. (ii) Una red metalorgánica, $[Gd_2(N\text{-BDC})_3(\text{DMF})_4]$ (donde (H₂N-BDC) es el ácido 2-amino-1,4-bencenodicarboxílico).⁹⁷ (iii) Un complejo de elevada nuclearidad, el $[Gd_{24}(\text{DMC})_{36}(\mu_4\text{-CO}_3)_{18}(\mu_3\text{-H}_2\text{O})_2]$ (donde HDMC es el ácido N,N'-dimetilcarbámico) denominado Gd₂₄.⁹⁸ (iv) Y una cadena de Gd, $[Gd(\text{OOCCH}_3)_3]_n$, publicada muy recientemente⁹⁹ y que es la que actualmente ostenta el record de $-\Delta S_m$ e $-\Delta T_{ad}$ con valores de $55 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y 25 K llegando a superar al $[Gd_3Ga_5O_{12}]$ comercial incluso en la variación entrópica por unidad de volumen. Aunque también es necesario tener en cuenta la conductividad térmica del material, ya que puede hacer que la efectividad del material disminuya.

Empleando la segunda estrategia, en 2009 se publicó el comportamiento del complejo $[Mn^{III}_4Gd^{III}_4(\text{OH})_4(\text{C}^5)_4(\text{NO}_3)_2(\text{DMF})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OH})_2$ (donde C⁵ es tetrahidrocalix[4] areno), denominado $Mn^{III}_4Gd_4$,^{100,101} con una $-\Delta S_m$ de $21.9 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ que fue superada en 2011 por complejos de Gd^{III} con Ni^{II} y Cu^{II}, $[Ni_{12}Gd_{36}(\text{CH}_3\text{COO})_{18}(\mu_3\text{-OH})_{84}(\mu_4\text{-O})_6(\text{H}_2\text{O})_{54}(\text{NO}_3)_6\text{Cl}_2]$ $(\text{NO}_3)_6\text{Cl}_9$ y $[Cu_5Gd_4O_2(\text{OMe})_4(\text{Htea})_4(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_2(\text{NO}_3)_4]$ (donde H₃tea es trietanolamina), denominados comúnmente $Ni_{12}Gd_{36}$ y Cu_5Gd_4 ,^{102,103} y con valores de $-\Delta S_m$ de 36.3 y $31 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ respectivamente. En 2012 fueron publicados otros compuestos de Co^{II} y Cr^{III} con barreras similares, $[Co_6Gd_8(\mu_3\text{-OH})_8(\text{O}_3\text{P}^t\text{Bu})_6(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_{16}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{MeCN})_2$ y $[(\text{CrF}_3(\text{Me}_3\text{tame}))_2\text{Gd}_3(\text{hfac})_6(\mu\text{-F})_3]$ (donde Me₃tame y Hhfac son respectivamente 1,1-tris-(metilamino)metiletano y 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetilacetona), denominados Co_6Gd_8 y Cr_2Gd_3 .^{104,105} Todos estos compuestos fueron superados por el complejo polimérico $[Mn(\text{H}_2\text{O})_6][MnGd(\text{oda})_3]_2$ (donde H₂oda es el ácido 2,2'-oxidiacético), denominado $Mn \cdot MnGd$,¹⁰⁶ que alcanzó valores de $-\Delta S_m$ y $-\Delta T_{ad}$ de $50.1 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y 10.1 K , teniendo la ventaja además de que dicho complejo presenta un valor de $-\Delta S_m$ nada despreciable a campos menores. De este modo, diversos complejos de Gd^{III} con Cr^{III}, Mn^{II}, Mn^{III}, Ni^{II}, Co^{II} y Cu^{II} han sido estudiados, algunos de ellos isoestructurales entre sí, dando así la posibilidad de estudiar el efecto del metal 3d, incluyendo sus ventajas e inconvenientes.¹⁰⁷ Por otro lado, pensando a priori que uno de los metales 3d ideales para estos sistemas sería el Fe^{III} debido a su mínima anisotropía y elevado espín echamos en falta complejos polinucleares $Fe^{III}_xGd^{III}_y$ para los que se haya determinado $-\Delta S_m$.

Como puede observarse en la Tabla 6, que no recoge todos los complejos de los que se ha medido el efecto magnetocalórico, sino aquellos que han presentado resultados más remarcables, el campo de la refrigeración magnética molecular está en pleno auge y en los últimos años se han conseguido resultados muy prometedores superando a los sistemas utilizados comercialmente. Recientemente los Drs. Joseph W. Sharples y David Collison han publicado un artículo de revisión incluyendo la mayoría de los complejos estudiados en este campo.¹⁰⁸

Tabla 6. Valores de variación entrópica máxima experimentales con el incremento de campo magnético utilizado y la temperatura a la que se encuentra el máximo de entropía (T_{\max}), la variación de temperatura en condiciones adiabáticas (ΔT_{ad}) con la variación del campo al que ha sido medido y la densidad del material.

Complejo	$\Delta S_m (\Delta H, T_{\max}) /$ $\text{J Kg}^{-1} \text{K}^{-1} (\text{T}, \text{K})$	$\Delta T_{\text{ad}} (\Delta H) / \text{K (T)}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	Ref. (Año)
[Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂]	20.2 (2, 1.1) ^{a, b}		7.1	109 (2003)
Mn ₁₂	~27 (3, 3) ^a	-	-	83 (2000)
Fe ₁₄	17.2 (7, 6) ^a	5.8 (7)	2.1	85,86 (2005)
	17.6 (7, 6) ^b			
(NiCr) _n	6.6 (7, 95) ^a	-	-	89 (2007)
Mn ^{III} ₆ Mn ^{II} ₈	25 (7, 3.8) ^a	-	1.7	91 (2008)
[Gd ₂ (fum) ₃ (H ₂ O) ₄]	20.7 (5, 1.3) ^a	~7.5 (5)	2.5	93 (2009)
Mn ^{III} ₄ Gd ₄	19.0 (7, 4) ^a	9.0 (9, 4.4)	1.6	101 (2010)
	21.3 (9, 4) ^b			
Gd ₇	23 (7, 3) ^a	-	1.8	94 (2011)
[Gd ₂ (OAc) ₆ (H ₂ O) ₄]	41.6 (7, 1.8) ^b	12.7 (7, 1.8)	2.0	95 (2011)
Ni ₁₂ Gd ₃₆	36.3 (7, 3) ^a	-	2.3	102 (2011)
Cu ₅ Gd ₄	31 (9, 3) ^b	>10 (9, ~1.8)	2.0	103 (2011)
Gd-POM	1.9 (7, 1.3) ^b	-	3.4	96 (2012)
[Gd ₂ (OAc) ₃ (H ₂ O) _{0.5}] _n	47.7 (7, 1.8) ^a	-	2.2	110 (2012)
[Gd ₂ (N-BDC) ₃ (dmf) ₄]	29.0 (7, 1.8) ^b	-	2.4	97 (2012)
Co ₆ Gd ₈	28.6 (7, 3) ^b	-	1.7	104 (2012)
Cr ₂ Gd ₃	28.7 (9, 2.2) ^b	-	1.8	105 (2012)
Mn·MnGd	50.1(7, 1.8) ^a	10.1 (3, ~3)	2.2	106 (2012)
	42.6 (3, 1.6) ^b			
Gd ₂₄	46.1 (7, 2.5) ^a	-	2.0	98 (2013)
[Gd(OOCCH ₃) ₃] _n	55 (7, 2) ^b	25 (7, 2)	~3.9	99 (2013)

a) Valores obtenidos de la magnetización. b) Valores obtenidos de la capacidad calorífica.

1.2. Nanotubos de Carbono

Desde la antigüedad los materiales a base de carbono han sido empleados por el hombre, ya fuese en la escritura o como combustible. En lo que respecta a la ciencia, ilustres investigadores han dedicado parte de su tiempo a estudiar las diferentes formas del carbono, desde los años 1770s cuando Antoine Lavoisier y Carl W. Scheele llevaron a cabo diferentes experimentos para demostrar que el diamante y el grafito, respectivamente, eran una forma de carbono a 1985 cuando el Dr. Harold Kroto descubrió la primera molécula compuesta exclusivamente de carbono y que denominaría fullereno.¹¹¹ Previamente se había descrito la producción de diferentes filamentos de carbono, siendo en 1952 cuando los Drs. L. V. Radushkevich y V. M. Lukyanovich publicaron la primera micrografía electrónica de un filamento de carbono.¹¹² A partir de 1970 se investigó con más profundidad la formación catalítica de filamentos de carbono debido a los problemas que podía suponer su formación en la operatividad de reactores nucleares y en ciertos procesos químicos.¹¹³ Aunque en 1988 algunos investigadores ya apuntaban que dichos filamentos podrían ser una alternativa a las fibras de carbono,¹¹⁴ no sería hasta 1991 cuando el Dr. Sumio Iijima sintetizase unos nanotubos de carbono de una calidad extraordinaria (cerrados por ambos extremos y sin contaminar con partículas de catalizador) y publicase su micrografía electrónica en *Nature* (Figura 1.17).¹¹⁵ Además en fechas similares aparecieron diversos trabajos teóricos en los que se empezaban a vislumbrar las prometedoras propiedades electrónicas y mecánicas de los nanotubos de carbono.¹¹⁶⁻¹¹⁸ A raíz de estas publicaciones, se desató un gran interés por esta forma alotrópica del carbono. Finalmente, en el año 2004 Novoselov *et alii*¹¹⁹ consiguieron aislar por primera vez una lámina de grafito, es decir, una lámina hexagonal de átomos de carbono con hibridación sp^2 con un grosor de un único átomo denominada grafeno y cuya peculiar estructura electrónica puede dar lugar a prometedoras propiedades en el campo de la electrónica.

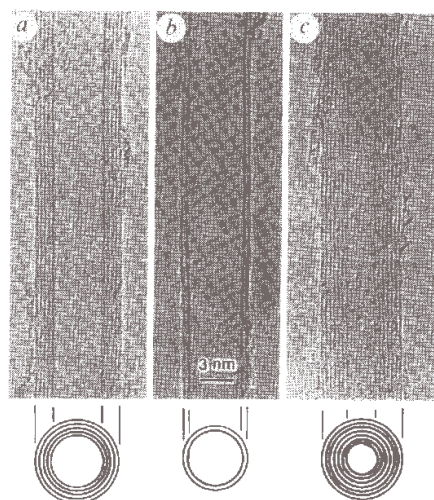


Figura 1.17. Micrografía electrónica de nanotubos de carbono de cinco (a), dos (b) y siete (c) paredes realizada por el Dr. Sumio Iijima. Reimpreso con el permiso de Macmillan Publishers Ltd: *Nature*,¹¹⁵ copyright 1991.

1.2.1. Plegamiento y quiralidad

La estructura de un nanotubo de carbono de pared sencilla (*Single-Wall Carbon Nanotubes*, SWNT) puede describirse como una lámina de grafeno enrollada formando un tubo, con los extremos del tubo cerrados por medio fullereno del diámetro adecuado. Estos nanotubos tienen un diámetro que abarca desde ~ 0.5 nm hasta 5 nm y una longitud que puede ir de unos pocos nanómetros a varios centímetros.¹²⁰

Como el grafeno se puede enrollar de diferentes formas dando lugar muchos tipos de nanotubos diferentes es necesaria una manera de distinguir de manera inequívoca los diferentes nanotubos que se pueden formar. Para ello Hamada *et alii*¹²¹ propusieron unos índices para la parte tubular del nanotubo considerando que un átomo de carbono determinado del grafeno, tras enrollarse, tiene que solaparse de manera exacta con otro átomo de carbono del grafeno para que la estructura sea posible, tal y como se muestra en la Figura 1.18 con los átomos O y A. Así pues, la estructura del nanotubo viene determinada por su vector de helicidad (C_h), que es el vector que une los puntos O y A y que se corresponde con la sección del nanotubo perpendicular a su eje y el vector traslacional (T) cuya dirección es el eje del nanotubo. T es perpendicular al vector C_h , y su longitud se corresponde con la longitud de la estructura mínima del nanotubo que se repite periódicamente. Por otra parte, C_h puede descomponerse en dos vectores paralelos a los vectores de la red del grafeno (a_1 y a_2) y los índices de Hamada nos dan el número de hexágonos que cruza cada vector. En el caso mostrado en la Figura 1.18 $n = 5$ y $m = 3$, con lo que se trata del nanotubo de pared sencilla (5,3).

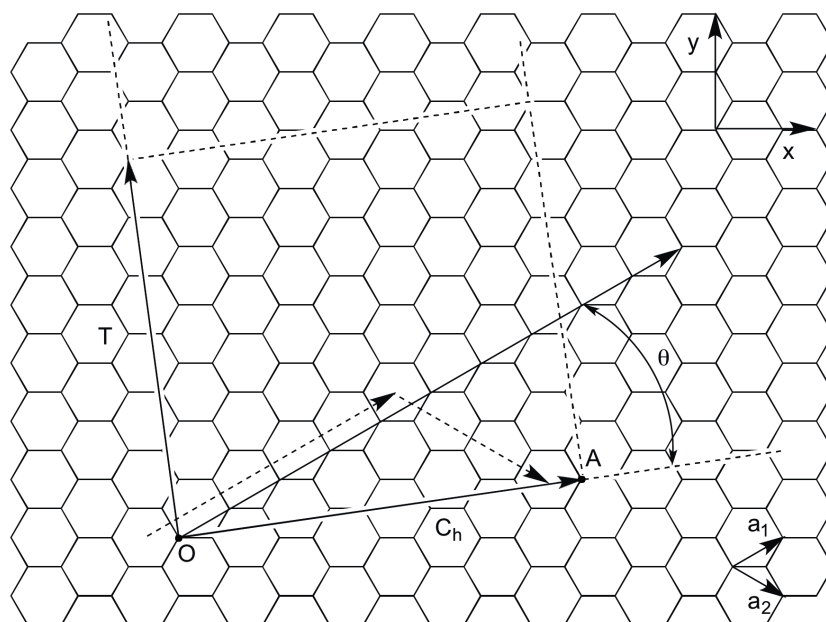


Figura 1.18. Esquema del plegamiento del grafeno mostrando los diferentes índices y vectores que determinaran el tipo de nanotubo formado.

Usando la geometría se pueden relacionar los índices n y m con el ángulo de helicidad (θ) y el diámetro del nanotubo (Ecuaciones 1.22 y 1.23), considerando que la distancia de

enlace C=C (a_{CC}) es 0.142 nm, algo mayor que la del grafito (0.141 nm) debido a su pérdida de planaridad pero menor que la del fullereno (0.144 nm).

$$\cos\theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (1.24)$$

$$d = \frac{a_{CC}\sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)}}{\pi} \quad (1.25)$$

Debido a la simetría de la lámina de grafeno, θ tendrá valores comprendidos entre 0 y 30°, si dicho ángulo es 0°, lo que ocurre cuando $m = 0$, se denominará de tipo zig-zag y si $\theta = 30^\circ$, lo que ocurre cuando $n = m$, se denominará de tipo silla. En ambos casos el nombre se debe a la forma que adquiere el extremo del nanotubo (Figura 1.19). Estos dos tipos de nanotubos no son quirales ya que son idénticos a su imagen especular. Si el ángulo θ está comprendido entre 0° y 30° el nanotubo será quiral, en este caso habrá que tener en cuenta los valores de m y n en el plegamiento, ya que en función del valor de estos índices los nanotubos serán metálicos o semiconductores puesto que el plegamiento variará su estructura electrónica, tal y como se explica en el siguiente apartado.

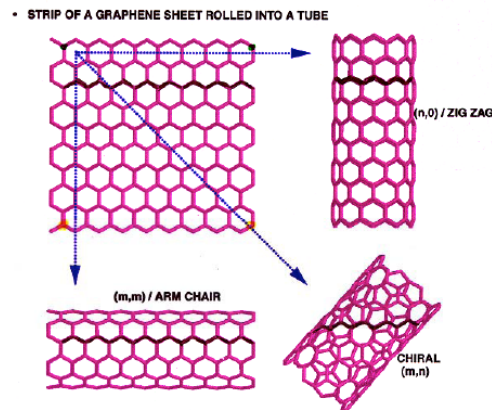


Figura 1.19. Esquema de los distintos tipos de nanotubos de carbono de pared sencilla que se pueden formar.

Además de nanotubos de carbono de pared sencilla también existen nanotubos de carbono de pared doble (*Double-Wall Carbon Nanotubes*, DWNT) y de varias paredes (*Multi-Wall Carbon Nanotubes*, MWNT). El tamaño y las propiedades de los nanotubos variará en función del número de tubos concéntricos que tengan, tal y como se observa en la Figura 1.17 del Dr. Sumio Iijima. En esta tesis nos hemos centrado únicamente en el estudio de nanotubos de carbono de pared sencilla. Por otro lado, y debido a su naturaleza gráfica, los nanotubos tienden a apilarse entre sí para compartir su nube π electrónica mediante fuerzas de van der Waals, por lo que su síntesis da lugar a manojos de nanotubos muy estables.

1.2.2. Estructura electrónica

Debido a las similitudes entre los nanotubos y el grafeno, la estructura electrónica de un nanotubo vendrá derivada de la de una lámina de grafeno restringiendo su comportamiento a considerar que se trata de una estructura tubular. Como cabe esperar, las propiedades electrónicas del grafeno son altamente anisotrópicas, con una elevada movilidad electrónica en el plano debido al solapamiento de los orbitales π de los átomos de carbono y una movilidad muy baja en la dirección perpendicular. En el caso de los nanotubos, la estructura macroscópica que presentan a lo largo del eje, con una circunferencia de dimensiones atómicas en el plano perpendicular, hace que el número de estados electrónicos permitidos en el eje del nanotubo sea muy elevado mientras que en el plano tenga un número muy limitado, que variará en función de cada nanotubo.

En 1992 la densidad de estados electrónica de los nanotubos (9,0) y (10,0), que sería el equivalente de un sistema periódico a los orbitales de un sistema molecular, fue calculada por Dresselhaus *et alii*¹²² mostrando que el nanotubo (9,0) presenta un número finito de estados en el nivel de Fermi, siendo así un nanotubo metálico. En contraste, el nanotubo (10,0) no tiene estados en el nivel de Fermi, lo que le confiere carácter semiconductor. En ambos existen un elevado número de estados a unas energías determinadas, tal y como se ve en los picos de la Figura 1.20, lo que se conoce como singularidades de van Hove y que son debidos a una discontinuidad en la densidad de estados.¹²³

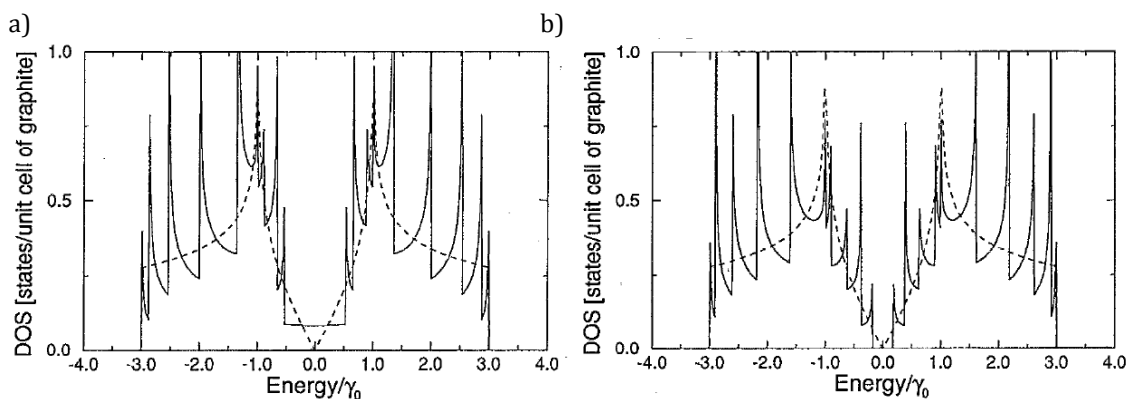


Figura 1.20. Densidad de estados de dos nanotubos de tipo zigzag, (a) el (9,0) metálico y (b) el (10,0) semiconductor. La densidad de estados de una lámina de grafito se muestra con líneas discontinuas. Reimpreso con el permiso de *Applied Physics Letters*.¹²² Copyright 1992, AIP Publishing LLC.

En dicho artículo también demostraron que al aumentar el diámetro del nanotubo la banda prohibida disminuye y que la condición necesaria para que un nanotubo sea metálico es que la diferencia de n y m ($n - m$) sea un múltiplo de 3. Así, todos los nanotubos de tipo silla serán metálicos, puesto que n es igual a m , y aproximadamente un tercio de los nanotubos quirales y zig-zag serán metálicos, tal y como se ejemplifica en la Figura 1.21. Para los manojos de nanotubos mencionados anteriormente la determinación del carácter metálico o no del conjunto se hace mucho más compleja, ya que aunque el

hipotético manojo estuviese formado únicamente por un tipo de nanotubo, y este fuese metálico, la distancia entre los nanotubos en el manojo es tan pequeña que cada nanotubo es afectado por el potencial de los vecinos, llegando a obtenerse la banda prohibida típica de un material semiconductor.¹²⁴

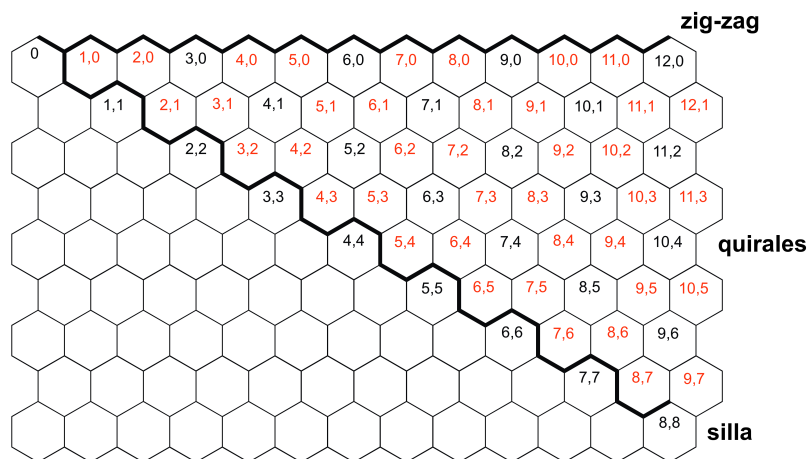


Figura 1.21. Índices de Hamada definiendo la helicidad de los nanotubos. En negro y rojo se muestran los nanotubos metálicos y semiconductores, respectivamente.

1.2.3. Propiedades

La combinación de estructura del nanotubo, tubular y anisotrópica, junto con la existencia de electrones deslocalizados y la distancia C-C, confiere a este material unas propiedades excepcionales tal y como se muestra en la Tabla 7. Las propiedades mecánicas de los nanotubos han sido estudiadas de manera teórica por diferentes grupos de investigación desde 1997, llegándose a predecir valores del módulo de Young de entre 0.5 y 5.5 TPa¹²⁵ al variar el diámetro y estructura del nanotubo. Desde el punto de vista experimental dicho módulo ha sido medido en diferentes muestras de nanotubos de carbono de varias paredes y de pared sencilla usando distintas técnicas como microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM), microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) o microscopía de fuerzas atómicas (*Atomic Force Microscopy*, AFM) llegándose a obtener un valor de ~ 1.2 TPa para los nanotubos de pared sencilla.^{126,127}

Las propiedades térmicas de los nanotubos también han sido investigadas teórica¹²⁸ y experimentalmente,¹²⁹ obteniéndose valores que duplican la conductividad térmica del diamante. De hecho en el grupo del Dr. Alex Zettl se han usado nanotubos para fabricar un rectificador térmico, un dispositivo capaz de dirigir el flujo de calor.¹³⁰

Tabla 7. Algunas de las interesantes propiedades de los nanotubos de carbono de pared sencilla.

Propiedad	Valor	Comentarios
Tamaño	A partir de 0.5 nm	El cable de Si 50 nm
Superficie específica	$\sim 2780 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	
Tensión de rotura	$> 45 \text{ GPa}$	El acero son 2 GPa
Constante elástica	1 – 1.3 TPa	
Tensor de deformación	$> 40 \%$	Más elástico que cualquier metal
Modulo de flexión	1.2 TPa	
Estabilidad térmica	$> 3000 \text{ }^\circ\text{C}$	En atmosfera libre de O_2
Conductividad eléctrica	$10^4 - 10^7 \text{ S cm}^{-1}$	Mejor que el Cu
Régimen de transporte	Balístico	
Conductividad Térmica	$\sim 6000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$2500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ el diamante
Densidad de corriente	$10^6 - 10^9 \text{ A cm}^{-2}$	10^6 A cm^{-2} un cable de Cu

Debido a su estructura, las propiedades ópticas de los nanotubos de pared sencilla están a medio camino entre la transparencia del diamante (debido a la hibridación sp^3 de los átomos de carbono) y el color negro observado en el grafito (debido a la hibridación sp^2 de los átomos de carbono y a los enlaces π que forman, ya que los electrones π son capaces de absorber luz visible) aunque debido a su carácter metálico tiene ciertas propiedades reflectivas. Generalmente, las muestras de nanotubos son negras pero una capa muy fina puede ser transparente y también se ha visto que las disoluciones o suspensiones de un único tipo de nanotubo de pared sencilla son coloreadas, y que dicho color varía en función del nanotubo que tengamos en la disolución. En 1999 Kataura *et alii*¹³¹ publicaron un estudio sobre las diferentes absorciones que tienen lugar en los nanotubos de carbono de pared sencilla, viendo que las bandas de absorción son debidas a las transiciones entre las singularidades de van Hove de la densidad de estados lo que dependerá de la estructura y el diámetro de cada nanotubo. Además determinaron las energías de transición entre las diferentes singularidades de la densidad de estados de un gran número de nanotubos de pared sencilla (ver Figura 1.22).¹³¹ Tal y como se observa en el gráfico de Kataura, el uso del espectro de absorción para identificar el tipo de nanotubos en una muestra es muy limitado ya que diversos nanotubos absorberán a longitudes de onda muy similares.

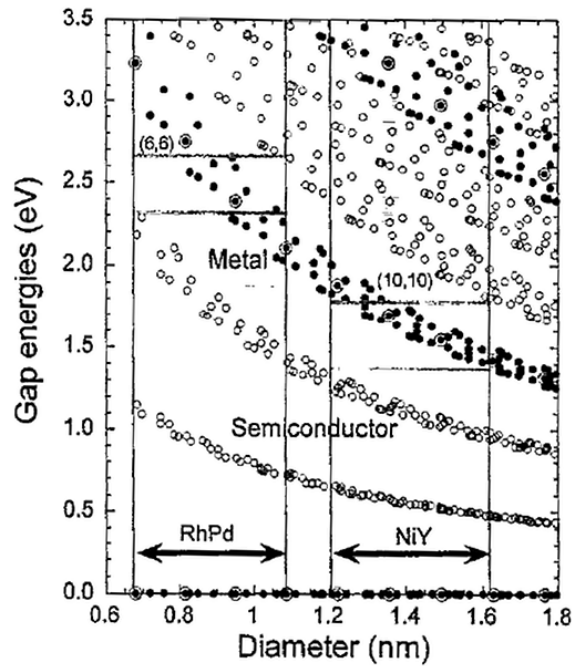


Figura 1.22. Gráfico de Kataura mostrando las energías de transición calculadas para diferentes nanotubos. Los círculos negros corresponden a nanotubos metálicos mientras que los vacíos son semiconductores. Los círculos dobles son nanotubos de tipo silla. Reimpreso con el permiso de *Synthetic Metals*.¹³¹ Copyright 1999 Elsevier.

Sin embargo en 2002 descubrieron que los nanotubos semiconductores emitían fluorescencia en el infrarrojo cercano¹³² y que era posible asignar cada pico observado a un nanotubo, puesto que estaban implicadas dos transiciones electrónicas características. En la Figura 1.23 se muestran la absorción de la luz con una energía igual a E_{22} y la emisión de fluorescencia cerca de E_{11} ,¹³³ donde E_{ij} es la energía de la transición entre las singularidades de van Hove ocupadas (i) y vacías (j) en la densidad de estados del nanotubo. Aún así, tal y como mostraba el gráfico de Kataura, es posible tener varios nanotubos diferentes con valores de E_{11} muy similares, al tener en cuenta ambas transiciones sí que es posible realizar una asignación del tipo de nanotubo.

De este modo, se comenzaron a usar los mapas bidimensionales de excitación frente a emisión para caracterizar y asignar suspensiones de nanotubos (Figura 1.24), donde cada pico corresponde únicamente a un nanotubo de pared sencilla. Además es posible realizar un ajuste de los mapas de contorno de fluorescencia para obtener la quiralidad y el porcentaje en la muestra de cada nanotubo de carbono semiconductor de pared sencilla. A partir de estos valores, simulando la zona correspondiente a los nanotubos semiconductores del espectro de absorción, se puede encontrar el porcentaje y el tipo de nanotubos semiconductores de pared sencilla presentes en la muestra.¹³⁴

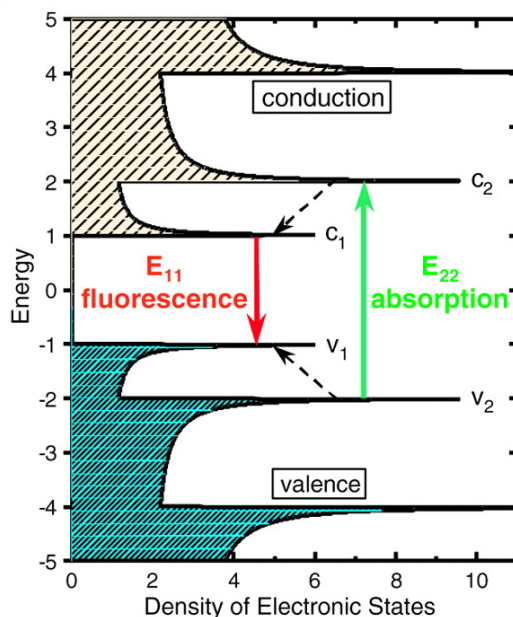


Figura 1.23. Esquema de la densidad de estados de un nanotubo. Las flechas de colores muestran las transiciones de absorción (verde) y fluorescencia (rojo) y las flechas discontinuas los mecanismos de relajación no radiativos del electrón (en la banda de conducción) y del hueco (en la banda de valencia). Reimpreso con el permiso de *American Association for the Advancement of Science: Science*.¹³³

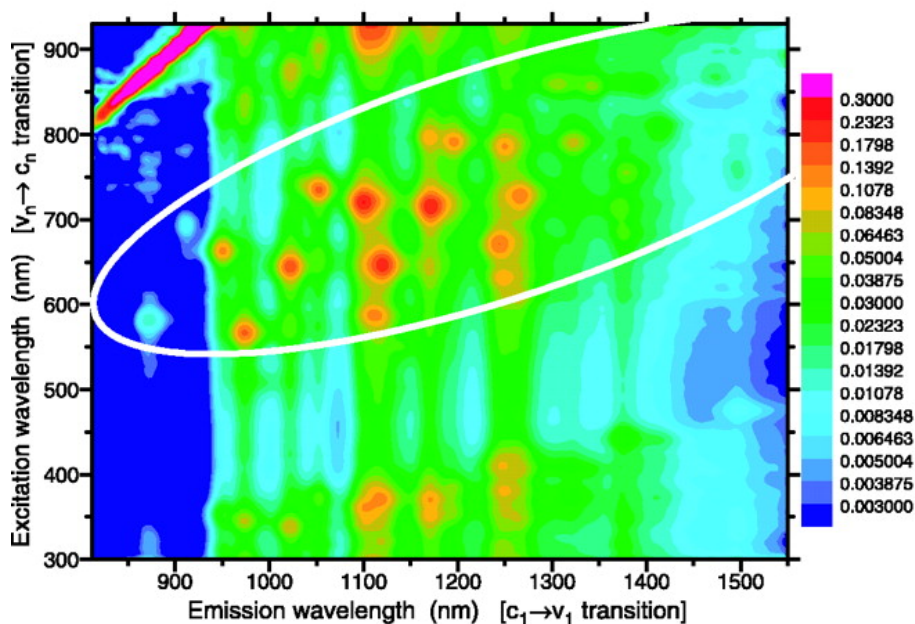


Figura 1.24. Diagrama de contorno de la intensidad de fluorescencia frente a las longitudes de onda de excitación y emisión. Reimpreso con el permiso de *American Association for the Advancement of Science: Science*.¹³³

Por otro lado, en 1997 se publicó el primer estudio detallado de los procesos Raman correspondientes a los modos normales de vibración de los nanotubos de pared sencilla.¹³⁵ A partir de entonces la espectroscopía Raman se ha usado ampliamente en la

caracterización de muestras de nanotubos, especialmente para el caso de muestras sólidas. En el espectro Raman de una muestra de nanotubos se pueden diferenciar 4 zonas (Figura 1.25).

- 1) La zona RBM (*Radial Breathing Mode*), a frecuencias bajas ($150\text{--}300\text{ cm}^{-1}$), correspondiente a los modos de respiración radial (Figura 1.26) y cuya frecuencia depende del diámetro del nanotubo y de la frecuencia de excitación del láser, pero que puede usarse para la asignación de los nanotubos.¹³⁶
- 2) La banda D, sobre 1350 cm^{-1} , debida a material grafitico no ordenado y que suele atribuirse a defectos en los nanotubos.
- 3) La banda G, entre $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, que corresponde a los modos de vibración tangenciales (Figura 1.26) y que debido a la curvatura del nanotubo se divide en 2 bandas, G^- y G^+ , aunque en ocasiones están muy solapadas.
- 4) La banda G' en torno a 2600 cm^{-1} , debida al armónico de segundo orden del modo D.

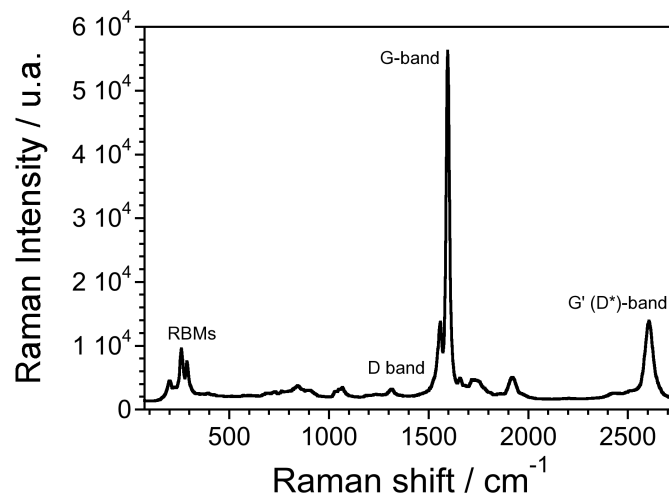


Figura 1.25. Espectro Raman de una muestra de nanotubos de carbono de pared sencilla.

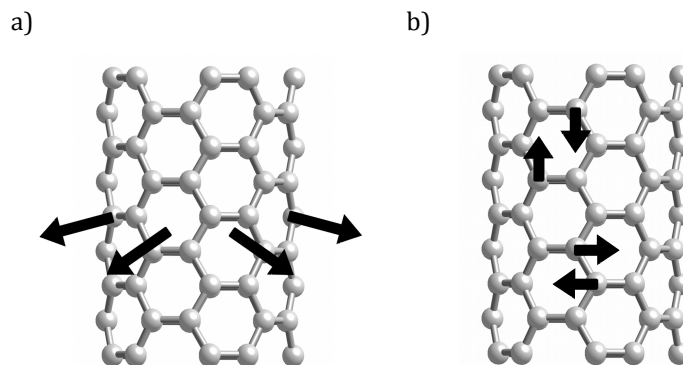


Figura 1.26. Desplazamientos atómicos asociados con los modos normales de vibración de las bandas (a) RBM y (b) G.

Por último, el número de estados electrónicos permitidos en un nanotubo hace que su comportamiento electrónico sea el de un cable cuántico, tal y como demostraron en 1997,¹³⁷ con un transporte electrónico de tipo balístico.¹³⁸ Es decir, la conducción de electrones tendrá lugar a través de estados electrónicos discretos con lo que la resistencia no aumentará con la longitud del cable ni habrá procesos de disipación de energía. Así, este material puede conducir una elevada corriente sin calentarse, hecho que será muy útil en un gran número de aplicaciones en el campo de la electrónica molecular, como por ejemplo en la construcción de circuitos de tamaño nanométrico.

1.2.4. Funcionalización de nanotubos de carbono

Por otro lado, las propiedades de los nanotubos se pueden modificar o incluso llegar a controlar mediante su funcionalización. Por este motivo muchos grupos de investigación se han dedicado al estudio de diferentes tipos de funcionalización y cómo afecta cada una de ellas a las propiedades de los nanotubos. En la actualidad existen diferentes protocolos para funcionalizar nanotubos, los cuales se pueden clasificar en dos categorías. La primera es la funcionalización covalente,¹³⁹ en la que los carbonos afectados de los nanotubos cambiarán su hibridación de sp^2 a sp^3 por su enlace con otras moléculas, esto puede variar considerablemente las propiedades del nanotubo ya que se rompe la conjugación. La segunda categoría es la funcionalización no covalente,¹⁴⁰ en la cual la interacción del nanotubo con otras moléculas es mediante fuerzas de van der Waals a través del sistema π ; de esta manera la variación de las propiedades del nanotubo será menor.

1.2.5. Aplicaciones

Debido a las variadas e interesantes propiedades de los nanotubos se ha estudiado su uso en multitud de aplicaciones. Por su elevada resistencia los nanotubos se han empleado frecuentemente en la síntesis de materiales compuestos junto con otros plásticos y polímeros haciéndolos más resistentes y ligeros, de hecho, podemos encontrar bicicletas, raquetas de tenis o esquís que contienen nanotubos. También se usan en aeronáutica o en las pinturas protectoras de los barcos.¹⁴¹

Desde el punto de vista de sus propiedades electrónicas ya se había demostrado que los nanotubos se comportaban como cables cuánticos con un grosor de unos pocos nanómetros. Más adelante se vio que se podían comportar como diodos haciendo que los electrones sólo pudiesen fluir en un sentido del nanotubo. Esto se consiguió de varias maneras, ya fuese uniendo dos nanotubos de distinto tipo (uno metálico y el otro semiconductor, con lo que los electrones sólo podían fluir del nanotubo semiconductor al metálico y no en el sentido opuesto)¹⁴² o dopando la mitad de un nanotubo semiconductor con átomos de potasio para que esa mitad se comporte como un semiconductor tipo-n (mientras que la no dopada es tipo-p).¹⁴³ Esto permitió desarrollar una nueva aplicación en electrónica molecular, el uso de nanotubos como transistores de efecto campo (*Field-*

Effect Transistor, FET), ya sea de tipo-p,^{144,145} de tipo-n o ambos,¹⁴⁶ dando lugar a la fabricación de un elevado número de circuitos que exhibían diferentes operaciones lógicas como puede observarse en la Figura 1.27.^{147,148} Otra de las aplicaciones de electrónica molecular más estudiadas es el uso de nanotubos en la emisión de electrones inducida por campos electromagnéticos¹⁴⁹ para la fabricación de pantallas flexibles en dispositivos móviles.

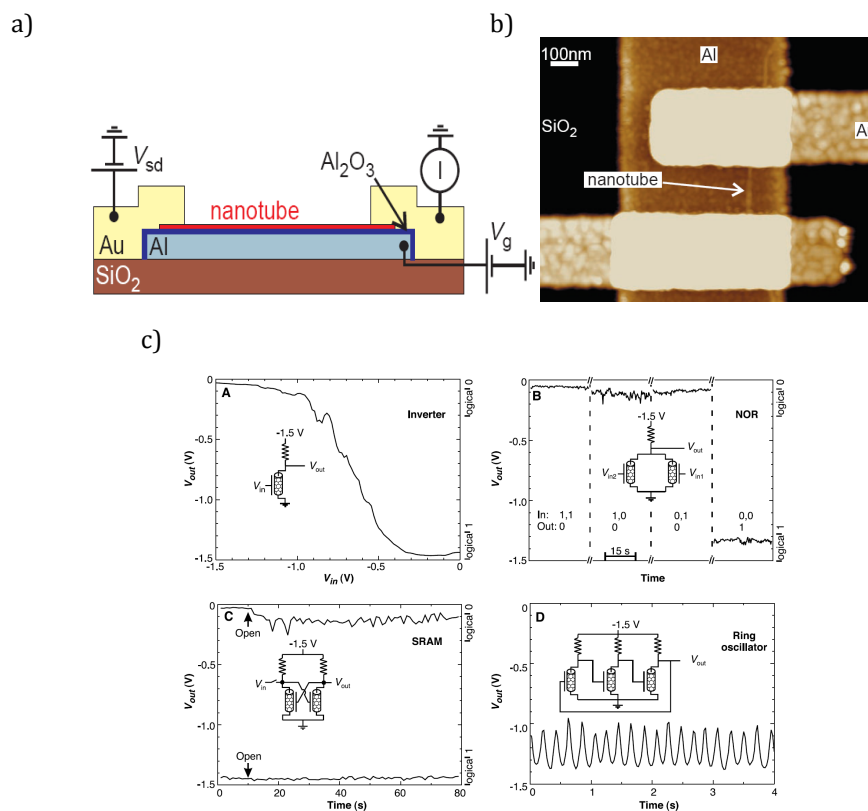


Figura 1.27. (a) Esquema y (b) micrografía de fuerza atómica de un transistor creado usando un nanotubo. (c) Medidas del voltaje de salida del dispositivo en función del potencial de entrada o del tiempo, demostrando la creación de diferentes tipos de puertas lógicas con transistores de efecto campo realizados con nanotubos. Reimpreso con el permiso de *American Association for the Advancement of Science: Science*.¹⁴⁸

Como hemos visto, los diferentes tipos de dopajes o funcionalizaciones dan lugar a variaciones en las propiedades de los nanotubos, lo que se puede aprovechar en aplicaciones fotovoltaicas. Para el diseño de dispositivos de conversión energética son necesarios sistemas con una parte que actúe como aceptor electrónico y otra como dador, y que ambas se encuentren lo suficientemente próximas como para que puedan interactuar. Se ha demostrado que los nanotubos son capaces de aceptar carga y transportarla a lo largo del su eje.¹⁵⁰ Así pues, para aplicaciones fotovoltaicas el nanotubo, que actúa como aceptor electrónico, ha sido funcionalizado con diferentes dadores electrónicos por medios tanto covalentes como no covalentes. Diversos grupos han llevado a cabo funcionalizaciones covalentes con porfirinas¹⁵¹ y tetratiofulvalenos,¹⁵² entre otros, dando lugar a transferencias electrónicas fotoinducidas. La funcionalización no covalente

de nanotubos con polímeros o derivados del pireno que contienen grupos dadores ha dado lugar a materiales híbridos con propiedades adecuadas para su uso en células fotovoltaicas.^{153,154}

Por otro lado, se ha visto que los transistores de efecto campo basados en nanotubos pueden actuar como sensores de gases, como el O_2 ,¹⁵⁵ donde la funcionalización de los nanotubos aumenta el número de sustancias que son capaces de detectar. Así es posible detectar gases como H_2 , CO , CH_4 y H_2S usando distintos metales depositados sobre los nanotubos (Figura 1.28)¹⁵⁶ o sustancias biológicas en disolución acuosa.^{156,157} Estos transistores se pueden emplear también como sensores de presión.^{158,159}

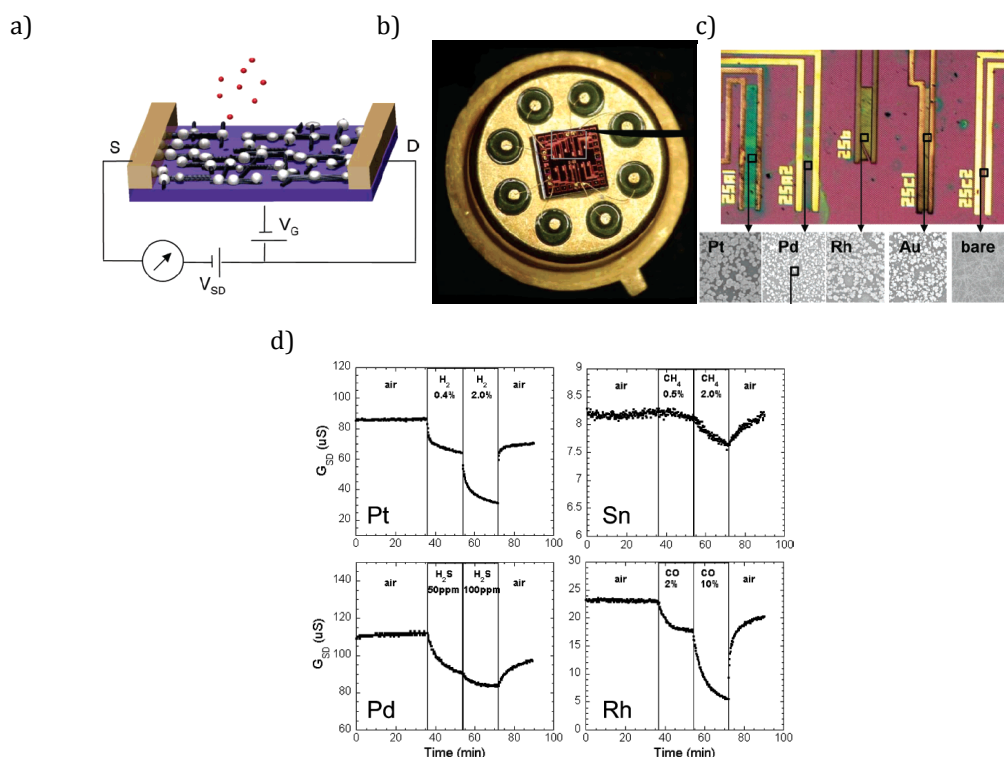


Figura 1.28. (a) Esquema del dispositivo sensor de gases que consiste en partículas metálicas depositadas sobre los nanotubos. (b) Chip de silicio (2 mm x 2 mm) que contiene múltiples dispositivos de nanotubos de carbono con diversos metales. (c) Fotografía (200 aumentos) de cinco pares de electrodos conectando las redes de nanotubos. Respuesta eléctrica de los dispositivos en función del gas estudiado y el metal depositado sobre los nanotubos. Reimpreso con el permiso de *The Journal of Physical Chemistry B*.¹⁵⁶ Copyright 2006 American Chemical Society.

Por último, la combinación de nanotubos con complejos metálicos ha dado lugar a diferentes sistemas híbridos con distintas propiedades, donde cabe destacar la construcción de un dispositivo electrónico híbrido de tres electrodos que consta de un nanotubo funcionalizado de manera no covalente con un imán unimolecular de Tb^{III} . En este caso se observa que 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, tal y como se muestra en la Figura 1.29. Aunque en este caso el dispositivo sólo funcione a temperaturas muy bajas, este tipo de dispositivos podrían ser de gran utilidad en el campo de la espintrónica.¹⁶⁰

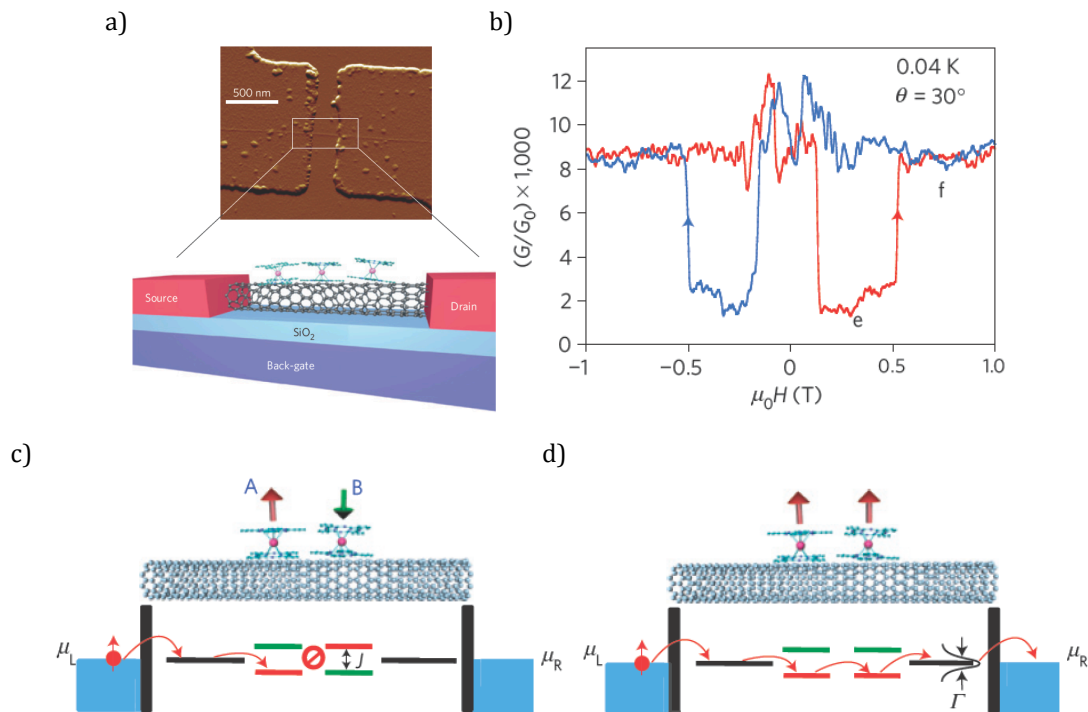


Figura 1.29. (a) Micrografía de fuerza atómica y esquema del dispositivo de válvula de espín. (b) Conductancia a corriente cero medida en función del campo magnético externo aplicado, la curva roja corresponde a variar el campo de -1 T a 1 T y la curva azul de 1 T a -1 T. Representación esquemática del mecanismo de conducción en función del campo magnético aplicado, (c) cuando el campo es pequeño y sólo una de las moléculas está alineada y la conducción es mínima y (d) cuando el campo es mayor y sólo hay conducción a través de uno de los canales de espín. Reimpreso con el permiso de Macmillan Publishers Ltd: *Nature*,¹⁶⁰ copyright 2011.

Referencias

- (1) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH Publishers: New York, 1993.
- (2) Guha, B. C. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1951**, 206, 21.
- (3) Bleaney, B.; Bowers, K. D. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1952**, 214, 15.
- (4) Manriquez, J. M.; Yee, G. T.; McLean, R. S.; Epstein, A. J.; Miller, J. S. *Science* **1991**, 252, 1415.
- (5) Ferlay, S.; Mallah, T.; Ouahes, R.; Veillet, P.; Verdaguer, M. *Nature* **1995**, 378, 701.
- (6) Gütlich, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 581.
- (7) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. *Nature* **1993**, 365, 141.
- (8) Giauque, W. F.; MacDougall, D. P. *Phys. Rev.* **1933**, 43, 0768.
- (9) Aromí, G.; Aguilà, D.; Gamez, P.; Luis, F.; Roubeau, O. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 537.
- (10) Aubin, S. M. J.; Sun, Z.; Pardi, L.; Krzystek, J.; Folting, K.; Brunel, L.-C.; Rheingold, A. L.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5329.
- (11) Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 268.
- (12) Ketchen, M. B.; Jaycox, J. M. *Appl. Phys. Lett.* **1982**, 40, 736.
- (13) Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Villain, J. *Molecular Nanomagnets*; Oxford Univ. Press: New York, 2006.
- (14) Debye, P. *Polar Molecules*; Chemical Catalog Company: New York, 1929.
- (15) Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 341.
- (16) Dekker, C.; Arts, A. F. M.; Dewijn, H. W.; Vanduyneveldt, A. J.; Mydosh, J. A. *Phys. Rev. B* **1989**, 40, 11243.
- (17) Novak, M. A.; Folly, W. S. D.; Sinnecker, J. P.; Soriano, S. *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, 294, 133.
- (18) Mannini, M.; Pineider, F.; Sainctavit, P.; Danieli, C.; Otero, E.; Sciancalepore, C.; Talarico, A. M.; Arrio, M.-A.; Cornia, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Nature Mater.* **2009**, 8, 194.
- (19) Aromí, G.; Brechin, E. K. In *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena*; Winpenny, R., Ed. 2006; Vol. 122, p 1.
- (20) Powell, A. K.; Heath, S. L.; Gatteschi, D.; Pardi, L.; Sessoli, R.; Spina, G.; Delgiallo, F.; Pieralli, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2491.
- (21) Goodwin, J. C.; Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Wernsdorfer, W.; Powell, A. K.; Heath, S. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1835.
- (22) Larionova, J.; Gross, M.; Pilkington, M.; Andres, H.; Stoeckli-Evans, H.; Gudel, H. U.; Decurtins, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1605.
- (23) Zhong, Z. J.; Seino, H.; Mizobe, Y.; Hidai, M.; Fujishima, A.; Ohkoshi, S.; Hashimoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2952.
- (24) Low, D. M.; Jones, L. F.; Bell, A.; Brechin, E. K.; Mallah, T.; Riviere, E.; Teat, S. J.; McInnes, E. J. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3781.
- (25) Murugesu, M.; Habrych, M.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4766.
- (26) Stamatatos, T. C.; Abboud, K. A.; Wernsdorfer, W.; Christou, G. *Polyhedron* **2007**, 26, 2095.
- (27) Ako, A. M.; Hewitt, I. J.; Mereacre, V.; Clerac, R.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4926.

- (28) Waldmann, O.; Ako, A. M.; Güdel, H. U.; Powell, A. K. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3486.
- (29) Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wood, P. A.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Perlepes, S. P.; Brechin, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8.
- (30) Inglis, R.; Jones, L. F.; Milios, C. J.; Datta, S.; Collins, A.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Hill, S.; Perlepes, S. P.; Piligkos, S.; Brechin, E. K. *Dalton Trans.* **2009**, 3403.
- (31) Tomsa, A.-R.; Martínez-Lillo, J.; Li, Y.; Chamoreau, L.-M.; Boubekur, K.; Farias, F.; Novak, M. A.; Cremades, E.; Ruiz, E.; Proust, A.; Verdaguer, M.; Gouzerh, P. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5106.
- (32) Inglis, R.; Milios, C. J.; Jones, L. F.; Piligkos, S.; Brechin, E. K. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 181.
- (33) Ruiz, E.; Cirera, J.; Cano, J.; Alvarez, S.; Loose, C.; Kortus, J. *Chem. Commun.* **2008**, 52.
- (34) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694.
- (35) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. A. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110.
- (36) Tang, J.; Hewitt, I.; Madhu, N. T.; Chastanet, G.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Benelli, C.; Sessoli, R.; Powell, A. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1729.
- (37) Lin, P.-H.; Burchell, T. J.; Clérac, R.; Murugesu, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8848.
- (38) Lin, P.-H.; Burchell, T. J.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Wernsdorfer, W.; Murugesu, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9489.
- (39) Hewitt, I. J.; Tang, J.; Madhu, N. T.; Anson, C. E.; Lan, Y.; Luzon, J.; Etienne, M.; Sessoli, R.; Powell, A. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6352.
- (40) Blagg, R. J.; Muryn, C. A.; McInnes, E. J. L.; Tuna, F.; Winpenny, R. E. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6530.
- (41) Rinehart, J. D.; Fang, M.; Evans, W. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14236.
- (42) Blagg, R. J.; Ungur, L.; Tuna, F.; Speak, J.; Comar, P.; Collison, D.; Wernsdorfer, W.; McInnes, E. J. L.; Chibotaru, L. F.; Winpenny, R. E. P. *Nat Chem* **2013**, *5*, 673.
- (43) Takamatsu, S.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.-y.; Ishikawa, N. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7250.
- (44) AlDamen, M. A.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Marti-Gastaldo, C.; Gaita-Arino, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8874.
- (45) Ishikawa, N.; Mizuno, Y.; Takamatsu, S.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.-y. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10217.
- (46) Branzoli, F.; Carretta, P.; Filibian, M.; Zoppellaro, G.; Graf, M. J.; Galan-Mascaros, J. R.; Fuhr, O.; Brink, S.; Ruben, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4387.
- (47) Gonidec, M.; Luis, F.; Vilchez, A.; Esquena, J.; Amabilino, D. B.; Veciana, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1623.
- (48) Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Sun, H.-L.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4730.
- (49) Watanabe, A.; Yamashita, A.; Nakano, M.; Yamamura, T.; Kajiwara, T. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7428.
- (50) Freedman, D. E.; Harman, W. H.; Harris, T. D.; Long, G. J.; Chang, C. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1224.
- (51) Harman, W. H.; Harris, T. D.; Freedman, D. E.; Fong, H.; Chang, A.; Rinehart, J. D.; Ozarowski, A.; Sougrati, M. T.; Grandjean, F.; Long, G. J.; Long, J. R.; Chang, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18115.

- (52) Weismann, D.; Sun, Y.; Lan, Y.; Wolmershaeuser, G.; Powell, A. K.; Sitzmann, H. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4700.
- (53) Lin, P.-H.; Smythe, N. C.; Gorelsky, S. I.; Maguire, S.; Henson, N. J.; Korobkov, I.; Scott, B. L.; Gordon, J. C.; Baker, R. T.; Murugesu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15806.
- (54) Jurca, T.; Farghal, A.; Lin, P.-H.; Korobkov, I.; Murugesu, M.; Richeson, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15814.
- (55) Zadrozny, J. M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20732.
- (56) Zadrozny, J. M.; Telser, J.; Long, J. R. *Polyhedron* **2013**, *64*, 209.
- (57) Zadrozny, J. M.; Atanasov, M.; Bryan, A. M.; Lin, C.-Y.; Rekken, B. D.; Power, P. P.; Neese, F.; Long, J. R. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 125.
- (58) Zadrozny, J. M.; Xiao, D. J.; Atanasov, M.; Long, G. J.; Grandjean, F.; Neese, F.; Long, J. R. *Nat Chem* **2013**, *5*, 577.
- (59) Poulten, R. C.; Page, M. J.; Algarra, A. G.; Le Roy, J. J.; López, I.; Carter, E.; Llobet, A.; Macgregor, S. A.; Mahon, M. F.; Murphy, D. M.; Murugesu, M.; Whittlesey, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13640.
- (60) Ishikawa, R.; Miyamoto, R.; Nojiri, H.; Breedlove, B. K.; Yamashita, M. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8300.
- (61) Zadrozny, J. M.; Liu, J.; Piro, N. A.; Chang, C. J.; Hill, S.; Long, J. R. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3927.
- (62) Mossin, S.; Tran, B. L.; Adhikari, D.; Pink, M.; Heinemann, F. W.; Sutter, J.; Szilagy, R. K.; Meyer, K.; Mindiola, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13651.
- (63) Buchholz, A.; Eseola, A. O.; Plass, W. *C. R. Chim.* **2012**, *15*, 929.
- (64) Habib, F.; Luca, O. R.; Vieru, V.; Shiddiq, M.; Korobkov, I.; Gorelsky, S. I.; Takase, M. K.; Chibotaru, L. F.; Hill, S.; Crabtree, R. H.; Murugesu, M. *Angew. Chem.* **2013**, *52*, 11290.
- (65) Yang, F.; Zhou, Q.; Zhang, Y.; Zeng, G.; Li, G.; Shi, Z.; Wang, B.; Feng, S. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5289.
- (66) Zhu, Y.-Y.; Cui, C.; Zhang, Y.-Q.; Jia, J.-H.; Guo, X.; Gao, C.; Qian, K.; Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1802.
- (67) Vallejo, J.; Castro, I.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; De Munno, G.; Wernsdorfer, W.; Pardo, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15704.
- (68) Colacio, E.; Ruiz, J.; Ruiz, E.; Cremades, E.; Krzystek, J.; Carretta, S.; Cano, J.; Guidi, T.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9130.
- (69) Idesicová, M.; Titis, J.; Krzystek, J.; Boca, R. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9409.
- (70) Huang, W.; Liu, T.; Wu, D.; Cheng, J.; Ouyang, Z. W.; Duan, C. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15326.
- (71) Wernsdorfer, W.; Aliaga-Alcalde, N.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Nature* **2002**, *416*, 406.
- (72) Hill, S.; Edwards, R. S.; Aliaga-Alcalde, N.; Christou, G. *Science* **2003**, *302*, 4.
- (73) Hill, S. *Polyhedron* **2013**, *64*, 128.
- (74) Panissod, P.; Drillon, M. In *Magnetism: Molecules to Materials IV*; Miller, J. S., Drillon, M., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim, 2002, p 235.
- (75) Warburg, E. *Ann. Phys.* **1881**, *249*, 141.
- (76) Weiss, P.; Piccard, A. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1918**, *166*, 352.
- (77) Debye, P. *Ann. Phys.* **1926**, *81*, 1154.
- (78) Giauque, W. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 1864.

- (79) Pecharsky, V. K.; Gschneidner, K. A. *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 565.
- (80) Gschneidner, K. A.; Pecharsky, V. K.; Tsokol, A. O. *Rep. Prog. Phys.* **2005**, *68*, 1479.
- (81) Yu, B. F.; Gao, Q.; Zhang, B.; Meng, X. Z.; Chen, Z. *Int. J. Refrig.* **2003**, *26*, 622.
- (82) Fisher, R. A.; Brodale, G. E.; Hornung, E. W.; Giaouque, W. F. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 4652.
- (83) Torres, F.; Hernandez, J. M.; Bohigas, X.; Tejada, J. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 3248.
- (84) Evangelisti, M.; Brechin, E. K. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4672.
- (85) Evangelisti, M.; Candini, A.; Ghirri, A.; Affronte, M.; Brechin, E. K.; McInnes, E. J. L. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*.
- (86) Evangelisti, M.; Candini, A.; Ghirri, A.; Affronte, M.; Piligkos, S.; Brechin, E. K.; McInnes, E. J. L. *Polyhedron* **2005**, *24*, 2573.
- (87) Shaw, R.; Laye, R. H.; Jones, L. F.; Low, D. M.; Talbot-Eeckelaers, C.; Wei, Q.; Milios, C. J.; Teat, S.; Helliwell, M.; Raftery, J.; Evangelisti, M.; Affronte, M.; Collison, D.; Brechin, E. K.; McInnes, E. J. L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4968.
- (88) Manuel, E.; Evangelisti, M.; Affronte, M.; Okubo, M.; Train, C.; Verdaguer, M. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 172406.
- (89) Evangelisti, M.; Manuel, E.; Affronte, M.; Okubo, M.; Train, C.; Verdaguer, M. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *316*, E569.
- (90) Manoli, M.; Johnstone, R. D. L.; Parsons, S.; Murrie, M.; Affronte, M.; Evangelisti, M.; Brechin, E. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4456.
- (91) Manoli, M.; Collins, A.; Parsons, S.; Candini, A.; Evangelisti, M.; Brechin, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11129.
- (92) Nayak, S.; Evangelisti, M.; Powell, A. K.; Reedijk, J. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12865.
- (93) Sedlakova, L.; Hanko, J.; Orendacova, A.; Orendac, M.; Zhou, C. L.; Zhu, W. H.; Wang, B. W.; Wang, Z. M.; Gao, S. *J. Alloys Compd.* **2009**, *487*, 425.
- (94) Sharples, J. W.; Zheng, Y.-Z.; Tuna, F.; McInnes, E. J. L.; Collison, D. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7650.
- (95) Evangelisti, M.; Roubeau, O.; Palacios, E.; Camon, A.; Hooper, T. N.; Brechin, E. K.; Alonso, J. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6606.
- (96) Martínez-Perez, M.-J.; Montero, O.; Evangelisti, M.; Luis, F.; Sese, J.; Cardona-Serra, S.; Coronado, E. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4301.
- (97) Lorusso, G.; Palacios, M. A.; Nichol, G. S.; Brechin, E. K.; Roubeau, O.; Evangelisti, M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7592.
- (98) Chang, L.-X.; Xiong, G.; Wang, L.; Cheng, P.; Zhao, B. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1055.
- (99) Lorusso, G.; Sharples, J. W.; Palacios, E.; Roubeau, O.; Brechin, E. K.; Sessoli, R.; Rossin, A.; Tuna, F.; McInnes, E. J. L.; Collison, D.; Evangelisti, M. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4653.
- (100) Karotsis, G.; Evangelisti, M.; Dalgarno, S. J.; Brechin, E. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9928.
- (101) Karotsis, G.; Kennedy, S.; Teat, S. J.; Beavers, C. M.; Fowler, D. A.; Morales, J. J.; Evangelisti, M.; Dalgarno, S. J.; Brechin, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12983.
- (102) Peng, J.-B.; Zhang, Q.-C.; Kong, X.-J.; Ren, Y.-P.; Long, L.-S.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S.; Zheng, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10649.
- (103) Langley, S. K.; Chilton, N. F.; Moubaraki, B.; Hooper, T.; Brechin, E. K.; Evangelisti, M.; Murray, K. S. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1166.

- (104) Zheng, Y.-Z.; Evangelisti, M.; Tuna, F.; Winpenny, R. E. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1057.
- (105) Birk, T.; Pedersen, K. S.; Thuesen, C. A.; Weyhermueller, T.; Schau-Magnussen, M.; Piligkos, S.; Weihe, H.; Mossin, S.; Evangelisti, M.; Bendix, J. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5435.
- (106) Guo, F.-S.; Chen, Y.-C.; Liu, J.-L.; Leng, J.-D.; Meng, Z.-S.; Vrabel, P.; Orendac, M.; Tong, M.-L. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 12219.
- (107) Hooper, T. N.; Schnack, J.; Piligkos, S.; Evangelisti, M.; Brechin, E. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4633.
- (108) Sharples, J. W.; Collison, D. *Polyhedron* **2013**, *54*, 91.
- (109) Numazawa, T.; Kamiya, K.; Okano, T.; Matsumoto, K. *Physica B* **2003**, *329*, 1656.
- (110) Guo, F.-S.; Leng, J.-D.; Liu, J.-L.; Meng, Z.-S.; Tong, M.-L. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 405.
- (111) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C. *Nature* **1985**, *318*.
- (112) Radushkevich, L. V.; Lukyanovich, V. M. *Zh. Fiz. Khim.* **1952**, *26*.
- (113) Baker, R. T. K.; Harris, P. S. *Chem. Phys. Carbon* **1978**, *14*.
- (114) Endo, M. *Chem. Tech.* **1988**, *18*.
- (115) Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*.
- (116) Fowler, P. W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, *86*.
- (117) Mintmire, J. W.; Dunlap, B. I.; White, C. T. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 631.
- (118) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*.
- (119) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666.
- (120) Wang, X.; Li, Q.; Xie, J.; Jin, Z.; Wang, J.; Li, Y.; Jiang, K.; Fan, S. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3137.
- (121) Hamada, N.; Sawada, S.; Oshiyama, A. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1579.
- (122) Saito, R.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 3.
- (123) van Hove, L. *Phys. Rev.* **1953**, *89*, 5.
- (124) Delaney, P.; Choi, H. J.; Ihm, J.; Louie, S. G.; Cohen, M. L. *Nature* **1998**, *391*, 466.
- (125) Sears, A.; Batra, R. C. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 10.
- (126) Krishnan, A.; Dujardin, E.; Ebbesen, T. W.; Yianilos, P. N.; Treacy, M. M. J. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 14013.
- (127) Salvétat, J. P.; Briggs, G. A. D.; Bonard, J. M.; Bacsá, R. R.; Kulik, A. J.; Stockli, T.; Burnham, N. A.; Forro, L. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 944.
- (128) Berber, S.; Kwon, Y. K.; Tomanek, D. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 4613.
- (129) Hone, J.; Whitney, M.; Piskoti, C.; Zettl, A. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, R2514.
- (130) Chang, C. W.; Okawa, D.; Majumdar, A.; Zettl, A. *Science* **2006**, *314*, 1121.
- (131) Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umezú, I.; Suzuki, S. *Synth. Met.* **1999**, *103*, 4.
- (132) O'Connell, M. J.; Bachilo, S. M.; Huffman, C. B.; Moore, V. C.; Strano, M. S.; Haroz, E. H.; Rialon, K. L.; Boul, P. J.; Noon, W. H.; Kittrell, C.; Ma, J.; Hauge, R. H.; Weisman, R. B.; Smalley, R. E. *Science* **2002**, *297*, 593.
- (133) Bachilo, S. M.; Strano, M. S.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E.; Weisman, R. B. *Science* **2002**, *298*, 2361.
- (134) Luo, Z.; Pfefferle, L. D.; Haller, G. L.; Papadimitrakopoulos, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15511.

- (135) Rao, A. M.; Richter, E.; Bandow, S.; Chase, B.; Eklund, P. C.; Williams, K. A.; Fang, S.; Subbaswamy, K. R.; Menon, M.; Thess, A.; Smalley, R. E.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Science* **1997**, *275*, 187.
- (136) Jorio, A.; Saito, R.; Hafner, J. H.; Lieber, C. M.; Hunter, M.; McClure, T.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 1118.
- (137) Tans, S. J.; Devoret, M. H.; Dai, H. J.; Thess, A.; Smalley, R. E.; Geerligs, L. J.; Dekker, C. *Nature* **1997**, *386*, 474.
- (138) Datta, S. *Electronic Transport Properties in Mesoscopic Systems*; Cambridge University Press: Cambridge, 1995.
- (139) Peng, X.; Wong, S. S. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 625.
- (140) Zhao, Y.-L.; Stoddart, J. F. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1161.
- (141) De Volder, M. F. L.; Tawfick, S. H.; Baughman, R. H.; Hart, A. J. *Science* **2013**, *339*, 535.
- (142) Yao, Z.; Postma, H. W. C.; Balents, L.; Dekker, C. *Nature* **1999**, *402*, 273.
- (143) Zhou, C. W.; Kong, J.; Yenilmez, E.; Dai, H. J. *Science* **2000**, *290*, 1552.
- (144) Tans, S. J.; Verschueren, A. R. M.; Dekker, C. *Nature* **1998**, *393*, 49.
- (145) Collins, P. C.; Arnold, M. S.; Avouris, P. *Science* **2001**, *292*, 706.
- (146) Bockrath, M.; Hone, J.; Zettl, A.; McEuen, P. L.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 10606.
- (147) Avouris, P. *Phys. World* **2007**, *20*, 40.
- (148) Bachtold, A.; Hadley, P.; Nakanishi, T.; Dekker, C. *Science* **2001**, *294*, 1317.
- (149) Milne, W. I.; Teo, K. B. K.; Amaratunga, G. A. J.; Legagneux, P.; Gangloff, L.; Schnell, J. P.; Semet, V.; Binh, V. T.; Groening, O. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 933.
- (150) Javey, A.; Guo, J.; Wang, Q.; Lundstrom, M.; Dai, H. J. *Nature* **2003**, *424*, 654.
- (151) Li, H.; Martin, R. B.; Harruff, B. A.; Carino, R. A.; Allard, L. F.; Sun, Y. P. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 896.
- (152) Herranz, M. A.; Martin, N.; Campidelli, S.; Prato, M.; Brehm, G.; Guldi, D. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4478.
- (153) Rahman, G. M. A.; Guldi, D. M.; Cagnoli, R.; Mucci, A.; Schenetti, L.; Vaccari, L.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10051.
- (154) Ehli, C.; Guldi, D. M.; Herranz, M. A.; Martin, N.; Campidelli, S.; Prato, M. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1498.
- (155) Collins, P. G.; Bradley, K.; Ishigami, M.; Zettl, A. *Science* **2000**, *287*, 1801.
- (156) Star, A.; Joshi, V.; Skarupo, S.; Thomas, D.; Gabriel, J.-C. P. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21014.
- (157) Balasubramanian, K.; Burghard, M. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *385*, 452.
- (158) Poncharal, P.; Wang, Z. L.; Ugarte, D.; de Heer, W. A. *Science* **1999**, *283*, 1513.
- (159) Wood, J. R.; Wagner, H. D. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2883.
- (160) Urdampilleta, M.; Klyatskaya, S.; Cleuziou, J. P.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W. *Nature Mater.* **2011**, *10*, 502.

Capítulo 2. Justificación y objetivos

2.1. Estudio teórico de interacciones magnéticas intra e intermoleculares.....	55
2.1.1. Artículo 1. <i>Self-assembly of pentanuclear mesocate versus octanuclear helicate: size effect of the $[M^{i_3}(\mu_3-O/X)]^{n+}$ triangle core.....</i>	56
2.1.2. Artículo 2. <i>A density functional theory approach to the magnetic properties of a coupled single-molecule magnet $(Mn_7)_2$ complex - An entangled qubit pair candidate.</i>	56
2.1.3. Artículo 3. <i>Magnetic interactions mediated by diamagnetic cations in $[Mn_{18}M]$ ($M = Sr^{2+}, Y^{3+}, Cd^{2+}$ and Lu^{3+}) coordination clusters.....</i>	57
2.1.4. Artículo 4. <i>Exchange coupling mediated by $N-H\cdots Cl$ hydrogen bonds: Experimental and theoretical study of the frustrated magnetic system in bis(o-phenylenediamine)nickel(II) chloride.....</i>	58
2.1.5. Artículo 5. <i>Exchange coupling and magnetic anisotropy of exchanged-biased quantum tunnelling single-molecule magnet Ni_3Mn_2 complexes using theoretical methods based on Density Functional Theory.....</i>	58
2.2. Síntesis y estudio de las propiedades magnéticas de complejos unimoleculares.....	60
2.2.1. Artículo 6. <i>Mononuclear Single-Molecule Magnets: Tailoring the magnetic anisotropy of first-row transition metal complexes.....</i>	60
2.2.2. Artículo 7. <i>Huge magnetic anisotropy in trigonal pyramidal nickel(II) complex</i>	61
2.3. Estudio teórico de refrigerantes magnéticos moleculares.....	62
2.3.1. Artículo 8. <i>Theoretical study of exchange coupling in 3d-Gd complexes: Large magnetocaloric effect systems.</i>	62
2.3.2. Artículo 9. <i>Two 3d-4f nanomagnets formed via a two-step in situ reaction of picolinaldehyde</i>	62
2.3.3. Artículo 10. <i>Cu^{II}-Gd^{III} cryogenic magnetic refrigerants and Cu_8Dy_9 Single-Molecule Magnet generated via in-situ reactions of picolinaldehyde and acetylpyridine: Experimental and theoretical study.....</i>	63
2.4. Nanotubos de carbono funcionalizados.....	64
2.4.1. Artículo 11. <i>Magnetic communication through functionalized chiral nanotubes and peapods: A theoretical study.....</i>	64

2.4.2. Artículo 12. <i>Charge transfer and tunable ambipolar effect induced by assembly of Cu(II) binuclear complexes on carbon nanotube Field Effect Transistor devices</i>	64
2.4.3. Artículo 13. <i>Non-covalent functionalization of SWNTs with Yb(9Accm)₃(py)</i>	65
Referencias.....	66

2.1. Estudio teórico de interacciones magnéticas intra e intermoleculares

Una gran cantidad de compuestos han sido sintetizados y caracterizados en la carrera por encontrar complejos con metales de la primera serie de transición que presenten las propiedades magnéticas adecuadas para las diferentes aplicaciones. No obstante, la síntesis de nuevos complejos con propiedades mejores requiere entender las propiedades de los sistemas ya existentes y de qué dependen, aunque desde el punto de vista experimental en ciertas ocasiones es complicado extraer información relevante de las medidas magnéticas.

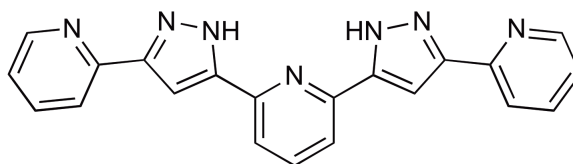
A partir de las curvas de susceptibilidad magnética se puede obtener información acerca de las interacciones magnéticas existentes entre los distintos centros metálicos del complejo y que tienen lugar a través de los diferentes ligandos puentes que los unen. Aún así dicha información sólo puede obtenerse del ajuste de la curva de susceptibilidad magnética para sistemas relativamente pequeños y con pocas constantes de acoplamiento. Esto se debe a que según aumente el tamaño y complejidad del sistema a estudiar el ajuste de los datos será poco realista debido a que diferentes conjuntos de parámetros ajustarán correctamente los datos. El uso de una metodología basada en el empleo de la teoría del funcional de la densidad (DFT) para el cálculo de las constantes de acoplamiento magnético (J) permite la racionalización de las propiedades magnéticas en estos clústeres. Dicha metodología nos permite obtener el signo y la magnitud de todos los valores de J existentes en el clúster. Para la obtención de n valores de J es necesario el cálculo de cómo mínimo $n + 1$ distribuciones de espín, la aplicación del Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-van Vleck y la resolución del sistema de ecuaciones obtenido. Se puede encontrar más información al respecto en los artículos adjuntos y en el Anexo 1. La información obtenida sobre las constantes de acoplamiento nos permitirá racionalizar las interacciones magnéticas entre los distintos centros metálicos en función del ligando puente que los conecta y de los diferentes parámetros estructurales. De este modo, se supera el límite marcado por las medidas experimentales en el estudio de sistemas magnéticos. Esto permitirá utilizar los conocimientos adquiridos para el diseño y la síntesis de nuevos sistemas. Por ejemplo, si se desea obtener un compuesto con el máximo espín posible se usarán ligandos puente que den lugar a acoplamientos ferromagnéticos.

Por otro lado, y como ya se ha comentado en la Introducción, las interacciones magnéticas intermoleculares pueden llegar a tener una gran importancia en la aplicabilidad tecnológica de los imanes unimoleculares, con lo que su estudio y cualquier información que se pueda extraer sobre ellas será de gran relevancia en el campo del magnetismo molecular.

2.1.1. Artículo 1. *Self-assembly of pentanuclear mesocate versus octanuclear helicate: size effect of the $[M^{II}_3(\mu_3-O/X)]^{n+}$ triangle core.*

Inorg. Chem. **2013**, 52, 1099-1107.

En este trabajo, llevado a cabo en colaboración con el grupo del Dr. Ming-Liang Tong de la Universidad de Sun Yat-Sen de Guangzhou, donde han sintetizado un ligando, bis(piridilpirazol)piridina (Esquema 2.1). Este ligando tiene varios nitrógenos dadores y es capaz de dar lugar a diferentes modos de coordinación, siendo adecuado en la síntesis de complejos polinucleares de metales de transición mediante autoensamblaje. En este caso, la formación de un triángulo interior $[M^{II}_3(\mu_3-O/X)]^{n+}$, de diferente tamaño en función del metal, da lugar a la síntesis selectiva de distintas estructuras. Con hierro han obtenido un clúster de cinco cationes Fe^{II} , denominado Fe_5 , y con manganeso han obtenido una estructura octanuclear de Mn^{II} , denominada Mn_8 .



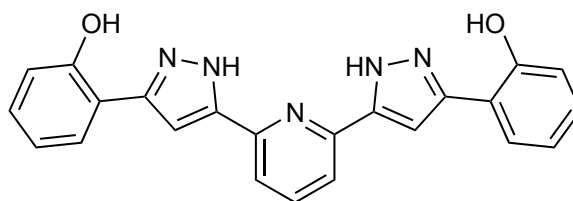
Esquema 2.1. Estructura del ligando bis(piridilpirazol)piridina.

Mediante cálculos basados en DFT se ha llevado a cabo un estudio de las propiedades magnéticas de estos dos complejos así como de otro Fe_5 que ya estaba publicado. Los valores obtenidos permiten analizar el acoplamiento entre los metales en los diferentes clústeres y proporcionan valores de partida para el ajuste de las curvas de susceptibilidad magnéticas de ambos compuestos.

2.1.2. Artículo 2. *A density functional theory approach to the magnetic properties of a coupled single-molecule magnet $(Mn_7)_2$ complex - An entangled qubit pair candidate.*

Can. J. Chem. **2013**, 91, 866-871 (número dedicado al Prof. Dennis Salahub).

En el año 2012, Sánchez Costa *et alii*¹ sintetizaron, usando el ligando bis(fenilpirazol)piridina con varios átomos dadores (Esquema 2.2), un complejo tetradecanuclear de manganeso que consiste en dos subunidades de Mn_7 que interaccionan débilmente entre ellas. De las medidas magnéticas extraen que dicho compuesto presenta interacciones tanto ferromagnéticas como antiferromagnéticas, que el sistema está formado por dos subunidades cuasi-independientes de $S = 11/2$ o una total de $S = 15/2$, que se comporta como imán unimolecular a baja temperatura y que cumple algunos de los requisitos necesarios de un qubit.



Esquema 2.2. Estructura del ligando bis(fenilpirazol)piridina.

Debido al interés de dicho compuesto se decidió hacer un estudio teórico de las interacciones magnéticas presentes en el compuesto y así estudiar los distintos estados del compuesto. Además debido al tamaño del complejo Mn_{14} se han empleado diferentes metodologías para obtener las curvas de susceptibilidad magnética.

2.1.3. Artículo 3. *Magnetic interactions mediated by diamagnetic cations in $[Mn_{18}M]$ ($M = Sr^{2+}, Y^{3+}, Cd^{2+}$ and Lu^{3+}) coordination clusters.*

Inorg. Chem. **2013**, 52, 5764-5774.

Previamente en nuestro grupo se ha realizado el estudio teórico de varios compuestos sintetizados en el grupo de la Dra. Annie K. Powell de la Universidad de Karlsruhe. Dichos compuestos, comúnmente denominados Mn_{10} , Mn_{19} y Mn_{17} , tienen un elevado estado fundamental de espín (de hecho el Mn_{19} es el complejo que actualmente ostenta el record de valor de espín tal y como se ha comentado en la Introducción), una estructura basada en unidades supertetraédricas compuestas por cuatro Mn^{II} y seis Mn^{III} (Mn_{10}) y algunos de ellos son imanes unimoleculares.

En esta ocasión se ha llevado a cabo una colaboración con el grupo de la Dra. Annie K. Powell, donde han sintetizado y caracterizado compuestos similares al Mn_{19} en el que han sustituido el Mn^{II} central que une los dos supertetraedros ($Mn^{II}_4Mn^{III}_6$) que forman el Mn_{19} por distintos cationes diamagnéticos, Sr^{II} , Y^{III} , Cd^{II} y Lu^{III} . Las medidas magnéticas muestran una interacción magnética entre las dos subunidades ($Mn^{II}_3Mn^{III}_6$) a través del catión diamagnético, y que dicha interacción varía en función del catión empleado.

Desde el punto de vista teórico se ha llevado a cabo un análisis de las interacciones magnéticas presentes en estos sistemas haciendo énfasis en la interacción entre las subunidades. Con el fin de entender la interacción a través del catión diamagnético, además de los cálculos realizados de las estructuras sintetizadas, también se ha realizado un modelo basado en una de las estructuras en la que se ha variado el catión diamagnético, sin que la geometría se vea afectada, por otros cationes incluyendo muchos que no han sido sintetizados para poder estudiar su efecto.

2.1.4. Artículo 4. *Exchange coupling mediated by N–H···Cl hydrogen bonds: Experimental and theoretical study of the frustrated magnetic system in bis(o-phenylenediamine)nickel(II) chloride.*

Inorg. Chem. **2012**, 51, 5487-5493.

En este caso, mediante la colaboración con los Drs. Roger D. Willet (Washington State University), Carlos J. Gómez-García (Universidad de Valencia) y Brendan Twamley (University of Idaho), se ha realizado el estudio de un complejo mononuclear de Ni^{II} que presenta interacciones magnéticas a través de enlaces de hidrógeno intermoleculares. Han realizado el ajuste de la susceptibilidad magnética de este compuesto empleando diferentes modelos y, aunque predomina una interacción antiferromagnética, quedan ciertas incógnitas por resolver.

La contribución a este trabajo ha sido la elucidación mediante el uso de cálculos teóricos de las distintas interacciones intermoleculares presentes y el efecto de parámetros geométricos en ellas. Para ello se han calculado empleando un método DFT dos modelos, uno para cada uno de los posibles caminos de intercambio a través de enlaces de hidrógeno, construidos a partir de los datos cristalográficos y conteniendo dos moléculas. También se han modificado dichos modelos para analizar el efecto de la variación de la distancia y el ángulo en la interacción magnética.

2.1.5. Artículo 5. *Exchange coupling and magnetic anisotropy of exchanged-biased quantum tunnelling single-molecule magnet Ni₃Mn₂ complexes using theoretical methods based on Density Functional Theory.*

Dalton Trans. **2012**, 41, 2659-2666.

En el año 2011, Das *et alii*² sintetizaron dos complejos pentanucleares, [Mn₂Ni₃X₂L₄(LH)₂(H₂O)₂] (H₂L = 2-[3-(2-hidroxifenil)-1H-pirazol-1-il]etanol, X = Cl: 1; X = Br: 2), denominados Ni₃Mn₂, con cationes Ni^{II} y Mn^{III}. Dichos compuestos presentan interacciones ferromagnéticas entre los centros metálicos, dando lugar a un estado fundamental de espín S=7, y un desplazamiento de los escalones (provocados por el paso de electrones de un lado a otro de la barrera por efecto túnel) de la curva de magnetización a campos distintos de cero. Además, dicho desplazamiento en la curva de magnetización es diferente para ambos compuestos, en uno de ellos el escalón se desplaza a campos positivos mientras que en el otro se desplaza a campos negativos, lo que podría estar relacionado con interacciones intermoleculares y su diferente naturaleza, ferromagnetismo y antiferromagnetismo. Este comportamiento genera un gran interés tecnológico debido a la posibilidad de que los datos almacenados magnéticamente no se pierdan por efecto túnel cuando no se está aplicando ningún campo magnético, como se ha comentado en la Introducción.

Debido a las propiedades magnéticas de los sistemas se ha realizado un estudio de las mismas. En primer lugar se han estudiado las interacciones magnéticas intermoleculares. Tras esto y el análisis del empaquetamiento cristalográfico de las moléculas se han realizado diferentes modelos de los posibles caminos de intercambio intermoleculares usando para ello dos moléculas Ni_3Mn_2 . Por último, se ha llevado a cabo un estudio de la anisotropía en estos compuestos para así conseguir un estudio teórico completo de sus propiedades magnéticas teniendo en cuenta los diferentes factores posibles.

2.2. Síntesis y estudio de las propiedades magnéticas de complejos unimoleculares

Recientemente se está prestando una gran atención a los compuestos mononucleares de la primera serie de transición ya que pueden presentar comportamiento de imanes unimoleculares y valores de D muy elevados. Esto representa una alternativa a los complejos polinucleares en la búsqueda de sistemas para las diferentes aplicaciones tecnológicas. Además, se ha observado que dicho comportamiento puede darse con un valor de D negativo o también con un valor de D positivo para espines semienteros.

El primer sistema en el que se observó dicho comportamiento fue en un compuesto de Fe^{II} con geometría de pirámide de base trigonal sintetizado en el grupo del Dr. Jeffrey R. Long.³ A raíz de esto en nuestro grupo se comenzó un estudio teórico de imanes unimoleculares mononucleares, comenzando por los sistemas de Fe^{II} y el efecto de las distorsiones geométricas en los valores de D . Estos cálculos los realizó el Dr. Eduard Cremades durante su tesis doctoral.⁴ A partir de aquí se decidió extender dicho estudio a sistemas con otros metales y geometrías de coordinación incluyendo la síntesis y caracterización de los complejos estudiados.

2.2.1. Artículo 6. *Mononuclear Single-Molecule Magnets: Tailoring the magnetic anisotropy of first-row transition metal complexes.*

J. Am. Chem. Soc. **2013**, 135, 7010-7018.

Para comprender de qué depende que un compuesto mononuclear se comporte o no como imán unimolecular se ha llevado a cabo un estudio sistemático de la anisotropía magnética en metales de la primera serie de transición. Para ello se ha analizado como varía el valor de D en función de la energía de los orbitales d del metal. El Dr. Eduard Cremades realizó cálculos CASSCF para obtener los parámetros de desdoblamiento a campo cero de un conjunto de imanes unimoleculares ya descritos y encontró una dependencia entre los valores de D y la primera energía de excitación. Tras esto realizó otra serie de cálculos, usando la metodología *Extended Hückel*, de todas aquellas geometrías de coordinación (con número de coordinación de 2 hasta 8) que aparecen en el programa SHAPE para poder predecir su comportamiento magnético. Tras el análisis de dichos cálculos hemos creado un modelo que permite predecir de manera cualitativa los valores de D . A partir de estos resultados, y para corroborar las predicciones del modelo, se han seleccionado dos geometrías distintas de Co^{II} para las que la tabla predice un valor de D grande pero de signo contrario en cada una de ellas y cuyo comportamiento magnético no había sido descrito previamente. Dichos complejos presentan una coordinación diferente a los descritos en las tablas 1.4 y 1.5 de la Introducción. Se ha realizado una búsqueda en la base de datos de Cambridge⁵ y, utilizando el programa SHAPE,⁶ se han seleccionado aquellas

con la menor distorsión de la geometría perfecta. Por último se ha llevado a cabo su síntesis y el estudio de sus propiedades magnéticas.

2.2.2. Artículo 7. *Huge magnetic anisotropy in trigonal pyramidal nickel(II) complex.*

Enviado.

En esta ocasión se ha elegido el Ni^{II} como objeto de estudio ya que es el metal que ha presentado los mayores valores de D observados, aunque no presente comportamiento de imán unimolecular puesto que sus dos estados $M_S = \pm 1$ están fuertemente acoplados. Así pues, ayudándonos de la metodología empleada anteriormente se ha seleccionado una geometría para la que se esperaría un valor de D muy grande, la pirámide de base trigonal. Empleando la base de datos de Cambridge y el programa SHAPE se ha seleccionado un sistema similar al previamente sintetizado en el grupo del Dr. A. S. Borovik⁷ pero cuyo magnetismo no había sido estudiado en profundidad y se ha realizado la síntesis de nuevo cambiando el contracatión utilizado y estudiado sus propiedades magnéticas.

2.3. Estudio teórico de refrigerantes magnéticos moleculares

Tal y como se ha explicado en la Introducción los compuestos polinucleares que contengan Gd^{III} serán unos candidatos ideales para presentar el efecto magnetocalórico. Hay muchos factores que afectan a dicho comportamiento, uno de los más relevantes son las interacciones intramoleculares entre los diferentes metales. Éstas determinan el espín total del compuesto y contribuyen a la existencia de estados excitados de energía muy próxima al estado fundamental que participan en la entropía magnética. En este sentido, tal y como se ha visto en el apartado 2.1, los cálculos teóricos nos pueden dar mucha información de las interacciones magnéticas, lo que puede ser muy útil en el estudio de sistemas que presentan efecto magnetocalórico. Además, los métodos empleados en el grupo permiten el estudio de sistemas de gran tamaño, lo que hasta ahora no había sido posible para sistemas que contenían átomos de gadolinio.

2.3.1. Artículo 8. *Theoretical study of exchange coupling in 3d-Gd complexes: Large magnetocaloric effect systems.*

J. Am. Chem. Soc. **2012**, 134, 10532-10542.

Debido a la cantidad emergente de compuestos polinucleares de metales de transición y gadolinio sintetizados por sus diversas propiedades magnéticas se ha decidido estudiar dichos sistemas empleado cálculos teóricos. Este estudio ha sido realizado por tres doctorandos del grupo y bajo la supervisión del Dr. Eliseo Ruiz. El Dr. Eduard Cremades y yo nos centramos en el estudio del mecanismo de interacción existente entre un átomo de gadolinio y un metal de transición 3d mediante análisis de distintos compuestos dinucleares. Tras esto, se realizó un estudio de compuestos polinucleares que contienen metales de transición 3d y cationes de Gd^{III} . A partir de las J obtenidas, el Sr. Daniel Aravena ha calculado la variación entrópica mediante dos metodologías diferentes, diagonalización exacta y Monte Carlo cuántico, estudiando el efecto de pequeños cambios en las interacciones en la variación entrópica de los sistemas.

2.3.2. Artículo 9. *Two 3d-4f nanomagnets formed via a two-step in situ reaction of picolinaldehyde.*

Chem. Commun. **2013**, 49, 6549-6551.

En esta colaboración con el grupo del Dr. Ming-Liang Tong de la Universidad de Sun Yat-Sen de Guangzhou, se han estudiado dos compuestos polinucleares, Gd_6Cu_{12} y Dy_2Cu_7 , observándose que el primero de ellos presenta un efecto magnetocalórico considerable. Para estudiar este sistema desde el punto de vista teórico se ha empleado la metodología explicada en el apartado 2.1 para el cálculo de las constantes de acoplamiento magnético. A partir de estos valores se pueden obtener las curvas de susceptibilidad magnética y de magnetización utilizando diagonalización exacta o Monte Carlo cuántico, pero debido al

gran tamaño del sistema sólo será viable el uso del segundo método. A partir de las curvas de magnetización es posible obtener la variación entrópica del sistema.

2.3.2. Artículo 10. *Cu^{II}-Gd^{III} cryogenic magnetic refrigerants and Cu₈Dy₉ Single-Molecule Magnet generated via in-situ reactions of picolinaldehyde and acetylpyridine: Experimental and theoretical study.*

Aceptado en *Chem. Eur. J.*

Siguiendo la colaboración con el grupo del Dr. Ming-Liang Tong de la Universidad de Sun Yat-Sen de Guangzhou, se han estudiado nuevos sistemas polinucleares de Cu^{II} y Gd^{III} que presentan efecto magnetocalórico. Se ha comenzado con el estudio de las interacciones magnéticas de los sistemas Cu^{II}_xLn^{III}_y, haciendo especial hincapié en el efecto de los ligandos puentes y de los parámetros estructurales en las J. A partir de los conjuntos de J obtenidas se ha realizado el cálculo de la variación entrópica usando la metodología empleada en el Artículo 10. Además, se ha querido analizar el efecto que tienen pequeñas variaciones en las J en la variación entrópica del sistema. De este modo, mediante el estudio de la dependencia de las interacciones con los ligandos puentes y parámetros estructurales, y su relación con la variación entrópica, queremos observar si existe algún parámetro predominante que nos ayude en el diseño de nuevos sistemas que presenten efecto magnetocalórico.

2.4. Nanotubos de carbono funcionalizados

En la Introducción se ha indicado que los nanotubos de carbono de pared sencilla presentan unas propiedades muy interesantes en diferentes ámbitos debido a su estructura electrónica, y que dichas propiedades pueden variarse e incluso controlarse por medio de diferentes funcionalizaciones. Por este motivo se han llevado a cabo varios estudios de diferentes tipos de funcionalización, ya sea para estudiar interacciones magnéticas a través de los diferentes nanotubos o para analizar cómo afecta la funcionalización a las propiedades de los nanotubos y de la molécula con la que se funcionaliza.

2.4.1. Artículo 11. *Magnetic communication through functionalized chiral nanotubes and peapods: A theoretical study.*

Manuscrito sin publicar.

Previamente en el grupo se habían estudiado interacciones magnéticas a través de nanotubos funcionalizados con grupos carboxilatos en los extremos a los que se coordinaban metales de transición. En aquel momento estudiaron nanotubos no quirales y varios metales viendo que existía una interacción antiferromagnética fuerte a través del nanotubo y que dicha interacción dependía de la distancia del nanotubo y del metal coordinado.⁸ En esta ocasión se ha querido extender dicho estudio a nanotubos quirales de diferente grosor, tanto metálicos como semiconductores. También se ha estudiado el efecto de la inclusión de fullerenos en el interior de algunos de estos nanotubos (*peapods*). Este estudio teórico se ha llevado a cabo mediante cálculos DFT para obtener las constantes de acoplamiento magnético y se ha hecho un análisis de las densidades de espín, densidades de estados y funciones de onda de los diferentes sistemas.

2.4.2. Artículo 12. *Charge transfer and tunable ambipolar effect induced by assembly of Cu(II) binuclear complexes on carbon nanotube Field Effect Transistor devices.*

J. Am. Chem. Soc. **2012**, 134, 7896-7901.

En este artículo se ha llevado a cabo una colaboración con el grupo del Dr. Talal Mallah de la Universidad de Paris Sud. En su grupo han funcionalizado nanotubos con un complejo dinuclear de Cu^{II} y han estudiado el efecto de dicha funcionalización en las propiedades electrónicas de los nanotubos. Por un lado han confirmado y estudiado la funcionalización selectiva mediante absorción, EPR y fluorescencia y por otro lado construido y medido dispositivos FET formados por este sistema.

Desde el punto de vista teórico, hemos realizado un estudio de la interacción entre el complejo y el nanotubo, optimizando el sistema completo a partir de diferentes geometrías iniciales. También se ha estudiado el efecto de la coordinación en las

propiedades ópticas de la molécula para confirmar la funcionalización y analizar a qué son debidos los cambios en el espectro de absorción del complejo de Cu, para ello se ha utilizado la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT).

2.4.3. Artículo 13. *Non-covalent functionalization of SWNTs with Yb(9Accm)₃(py).*

Manuscrito sin publicar.

Se ha llevado a cabo un estudio de la funcionalización de nanotubos con una molécula que presenta interesantes propiedades fluorescentes. Dicho estudio se llevó a cabo durante una estancia doctoral realizada en el grupo del Dr. Manfred Kappes del Instituto de Tecnología de Karlsruhe (KIT). La molécula elegida para ello ha sido el complejo Yb(9Accm)₃(piridina), donde 9Accm es 1,7-di-9-antraceno-1,6-heptadieno-3,5-diona, sintetizada en nuestro departamento por la Dra. Nuria Aliaga-Alcalde. Es de esperar que se establezca una interacción no covalente entre los antracenos de los grupos curcuminoides y los nanotubos. Inicialmente se ha realizado la purificación de nanotubos mediante diversas técnicas, como cromatografía de exclusión y ultracentrifugación con gradiente de densidad, para posteriormente proceder a su funcionalización con un complejo mononuclear Yb(9Accm)₃(piridina) usando para ello un procedimiento de funcionalización asistido mediante micelas que había sido descrito previamente.⁹ Tras la funcionalización se ha estudiado el sistema híbrido molécula-nanotubo con diferentes técnicas espectroscópicas: absorción, fluorescencia y Raman, para analizar si el procedimiento de funcionalización había tenido éxito así como el efecto y selectividad de dicha funcionalización.

Referencias

- (1) Sanchez Costa, J.; Barrios, L. A.; Craig, G. A.; Teat, S. J.; Luis, F.; Roubeau, O.; Evangelisti, M.; Camon, A.; Aromi, G. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1413.
- (2) Das, A.; Gieb, K.; Krupskaya, Y.; Demeshko, S.; Dechert, S.; Klingeler, R.; Kataev, V.; Buechner, B.; Mueller, P.; Meyer, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3433.
- (3) Freedman, D. E.; Harman, W. H.; Harris, T. D.; Long, G. J.; Chang, C. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1224.
- (4) Cremades, E.; Ruiz, E. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4016.
- (5) Allen, F. H. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, *58*, 380.
- (6) Alvarez, S.; Alemany, P.; Casanova, D.; Cirera, J.; Llunell, M.; Avnir, D. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1693.
- (7) Ray, M.; Yap, G. P. A.; Rheingold, A. L.; Borovik, A. S. *Chem. Commun.* **1995**, 1777.
- (8) Ruiz, E.; Nunzi, F.; Alvarez, S. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 380.
- (9) Roquelet, C.; Lauret, J.-S.; Alain-Rizzo, V.; Voisin, C.; Fleurier, R.; Delarue, M.; Garrot, D.; Loiseau, A.; Roussignol, P.; Delaire, J. A.; Deleporte, E. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1667.

Capítulo 3. Publicaciones

3.1. Estudio teórico de interacciones magnéticas intra e intermoleculares.....	71
3.1.1. Artículo 1. <i>Self-assembly of pentanuclear mesocate versus octanuclear helicate: size effect of the $[M^{i_3}(\mu_3-O/X)]^{n+}$ triangle core.....</i>	73
3.1.2. Artículo 2. <i>A density functional theory approach to the magnetic properties of a coupled single-molecule magnet $(Mn_7)_2$ complex - An entangled qubit pair candidate.....</i>	85
3.1.3. Artículo 3. <i>Magnetic interactions mediated by diamagnetic cations in $[Mn_{18}M]$ ($M = Sr^{2+}, Y^{3+}, Cd^{2+}$ and Lu^{3+}) coordination clusters.....</i>	93
3.1.4. Artículo 4. <i>Exchange coupling mediated by N-H...Cl hydrogen bonds: Experimental and theoretical study of the frustrated magnetic system in bis(o-phenylenediamine)nickel(II) chloride.....</i>	107
3.1.5. Artículo 5. <i>Exchange coupling and magnetic anisotropy of exchanged-biased quantum tunnelling single-molecule magnet Ni_3Mn_2 complexes using theoretical methods based on Density Functional Theory.....</i>	117
3.2. Síntesis y estudio de las propiedades magnéticas de complejos unimoleculares.....	127
3.2.1. Artículo 6. <i>Mononuclear Single-Molecule Magnets: Tailoring the magnetic anisotropy of first-row transition metal complexes.....</i>	129
3.2.2. Artículo 7. <i>Huge magnetic anisotropy in trigonal pyramidal nickel(II) complex.....</i>	141
3.3. Estudio teórico de refrigerantes magnéticos moleculares.....	147
3.3.1. Artículo 8. <i>Theoretical study of exchange coupling in 3d-Gd complexes: Large magnetocaloric effect systems.....</i>	149
3.3.2. Artículo 9. <i>Two 3d-4f nanomagnets formed via a two-step in situ reaction of picolinaldehyde</i>	163
3.3.3. Artículo 10. <i>Cu^{II}-Gd^{III} cryogenic magnetic refrigerants and Cu_8Dy_9 Single-Molecule Magnet generated via in-situ reactions of picolinaldehyde and acetylpyridine: Experimental and theoretical study.....</i>	169
3.4. Nanotubos de carbono funcionalizados.....	181
3.4.1. Artículo 11. <i>Magnetic communication through functionalized chiral nanotubes and peapods: A theoretical study.....</i>	183

3.4.2. Artículo 12. <i>Charge transfer and tunable ambipolar effect induced by assembly of Cu(II) binuclear complexes on carbon nanotube Field Effect Transistor devices.....</i>	189
3.4.3. Artículo 13. <i>Non-covalent functionalization of SWNTs with Yb(9Accm)₃(py).....</i>	197

3.1. Estudio teórico de interacciones magnéticas intra e intermoleculares

3.1.1. Artículo 1. *Self-Assembly of Pentanuclear Mesocate versus Octanuclear Helicate: Size Effect of the $[M^{\text{II}}_3(\mu_3\text{-O/X})]^{n+}$ Triangle Core.*

Xin Bao, Wei Liu, Jun-Liang Liu, **Silvia Gómez-Coca**, Eliseo Ruiz and Ming-Liang Tong. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 1099–1107.

<http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ic3024056>

Reimpreso con el permiso de *Inorganic Chemistry*. Copyright 2013 *American Chemical Society*.

3.1.2. Artículo 2. *A Density Functional Theory Approach to the Magnetic Properties of a Coupled Single-Molecule Magnet (Mn₇)₂ complex: An entangled qubit pair candidate.*

Silvia Gómez-Coca and Eliseo Ruiz. *Can. J. Chem.* **2013**, 91, 866-871.

<http://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.1139/cjc-2012-0548#.UkhIUbw4j2c>

Reimpreso con el permiso de *Canadian Journal of Chemistry*. Copyright 2013 NRC Research Press.

3.1.3. Artículo 3. *Magnetic Interactions Mediated by Diamagnetic Cations in [Mn₁₈M] (M = Sr²⁺, Y³⁺, Cd²⁺ and Lu³⁺) Coordination Clusters.*

Ayuk M. Ako, Boris Burger, Yanhua Lan, Valeriu Mereacre, Rodolphe Clérac, Gernot Buth, **Silvia Gómez-Coca**, Eliseo Ruiz, Christopher E. Anson and Annie K. Powell. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 5764–5774.

<http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ic3025588>

Reimpreso con el permiso de *Inorganic Chemistry*. Copyright 2013 American Chemical Society.

3.1.4. Artículo 4. *Exchange Coupling Mediated by N-H...Cl Hydrogen Bonds: Experimental and Theoretical Study of the Frustrated Magnetic System in Bis(o-phenylenediamine) nickel(II) Chloride.*

Roger D. Willett, Carlos J. Gómez-García, Brendan Twamley, **Silvia Gómez-Coca** and Eliseo Ruiz. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 5487–5493.

<http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ic3007124>

Reimpreso con el permiso de *Inorganic Chemistry*. Copyright 2012 *American Chemical Society*.

3.1.5. Artículo 5. *Exchange coupling and magnetic anisotropy of exchanged-biased quantum tunnelling single-molecule magnet Ni₃Mn₂ complexes using theoretical methods based on Density Functional Theory.*

Silvia Gómez-Coca and Eliseo Ruiz. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 2659–2666.

<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2012/DT/c2dt11426g#!divAbstract>

Reimpreso con el permiso de *The Royal Society of Chemistry (RSC)*.

3.2. Síntesis y estudio de las propiedades magnéticas de complejos unimoleculares.

3.2.1. Artículo 6. *Mononuclear Single-Molecule Magnets: Tailoring the Magnetic Anisotropy of First-Row Transition Metal Complexes.*

Silvia Gómez-Coca, Eduard Cremades, Núria Aliaga-Alcalde and Eliseo Ruiz. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 7010–7018.

<http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ja4015138>

Reimpreso con el permiso de *Journal of the American Chemical Society*.
Copyright 2013 *American Chemical Society*.

3.2.2. Artículo 7. Huge Magnetic Anisotropy in Trigonal Pyramidal Nickel(II) Complex.

Silvia Gómez-Coca, Eduard Cremades, Núria Aliaga-Alcalde and Eliseo Ruiz. *Enviado.*

3.3. Estudio teórico de refrigerantes magnéticos moleculares

3.3.1. Artículo 8. *Theoretical Study of Exchange Coupling in 3d-Gd Complexes: Large Magnetocaloric Effect Systems.*

Eduard Cremades, **Silvia Gómez-Coca**, Daniel Aravena, Santiago Alvarez and Eliseo Ruiz. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 10532–10542.

<http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ja302851n>

Reimpreso con el permiso de *Journal of the American Chemical Society*.
Copyright 2012 *American Chemical Society*.

3.3.2. Artículo 9. *Two 3d-4f nanomagnets via two steps in situ reaction of picolonaldehyde*

Jun-Liang Liu, Yan-Cong Chen, **Silvia Gómez-Coca**, Daniel Aravena, Eliseo Ruiz, Quan-Wen Li, Ji-Dong Leng,[†] Ming-Liang Tong. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6549–6551.

<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2013/CC/c3cc43200a#!divAbstract>

Reimpreso con el permiso de *The Royal Society of Chemistry (RSC)*.

3.3.3. Artículo 10. *Cu^{II}-Gd^{III} Cryogenic Magnetic Refrigerants and Cu₈Dy₉ Single-Molecule Magnet generated via in situ Reactions of Picolinaldehyde and Acetylpyridine: Experimental and Theoretical Study*

Jun-Liang Liu, Yan-Cong Chen, Quan-Wen Li, **Silvia Gómez-Coca**, Daniel Aravena, Eliseo Ruiz, Ji-Dong Leng,[†] Ming-Liang Tong. *Acceptado en Chem. Eur. J.*

3.4. Nanotubos de carbono funcionalizados

3.4.1. Artículo 11. *Magnetic Communication through Functionalized Chiral Nanotubes and Peapods: A Theoretical Study*

Silvia Gómez-Coca and Eliseo Ruiz. *Manuscrito sin publicar*

3.4.2. Artículo 12. *Charge Transfer and Tunable Ambipolar Effect Induced by Assembly of Cu(II) Binuclear Complexes on Carbon Nanotube Field Effect Transistor Devices.*

Gurvan Magadur, Jean-Sébastien Lauret, Gaëlle Charron, Fatima Bouanis, Evgeny Norman, Vincent Huc, Costel-Sorin Cojocaru, **Silvia Gómez-Coca**, Eliseo Ruiz and Talal Mallah. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7896–7901.

<http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ja301362r>

Reimpreso con el permiso de *Journal of the American Chemical Society*.
Copyright 2012 *American Chemical Society*.

3.4.3. Artículo 13. *Non-covalent Functionalization of SWNTs with Yb(9Accm)₃(py).*

Silvia Gómez-Coca, Núria Aliaga-Alcalde, Melita Menelaou, Sergei Lebedkin, Manfred Kappes, Eliseo Ruiz. *Manuscrito sin publicar.*

Capítulo 4. Resumen

4.1. Estudio teórico de interacciones magnéticas intra e intermoleculares.....	209
4.1.1. Artículo 1. <i>Self-assembly of pentanuclear mesocate versus octanuclear helicate: size effect of the $[M^{i_3}(\mu_3-O/X)]^{n+}$ triangle core.....</i>	209
4.1.2. Artículo 2. <i>A density functional theory approach to the magnetic properties of a coupled single-molecule magnet $(Mn_7)_2$ complex - An entangled qubit pair candidate.....</i>	212
4.1.3. Artículo 3. <i>Magnetic interactions mediated by diamagnetic cations in $[Mn_{18}M]$ ($M = Sr^{2+}, Y^{3+}, Cd^{2+}$ and Lu^{3+}) coordination clusters.....</i>	215
4.1.4. Artículo 4. <i>Exchange coupling mediated by N-H...Cl hydrogen bonds: Experimental and theoretical study of the frustrated magnetic system in bis(o-phenylenediamine)nickel(II) chloride.....</i>	218
4.1.5. Artículo 5. <i>Exchange coupling and magnetic anisotropy of exchanged-biased quantum tunnelling single-molecule magnet Ni_3Mn_2 complexes using theoretical methods based on Density Functional Theory.....</i>	220
4.2. Síntesis y estudio de las propiedades magnéticas de complejos unimoleculares.....	222
4.2.1. Artículo 6. <i>Mononuclear Single-Molecule Magnets: Tailoring the magnetic anisotropy of first-row transition metal complexes.....</i>	222
4.2.2. Artículo 7. <i>Huge magnetic anisotropy in trigonal pyramidal nickel(II) complex.....</i>	225
4.3. Estudio teórico de refrigerantes magnéticos moleculares.....	227
4.3.1. Artículo 8. <i>Theoretical study of exchange coupling in 3d-Gd complexes: Large magnetocaloric effect systems.....</i>	227
4.3.2. Artículo 9. <i>Two 3d-4f nanomagnets formed via a two-step in situ reaction of picolinaldehyde.....</i>	229
4.3.3. Artículo 10. <i>Cu^{II}-Gd^{III} cryogenic magnetic refrigerants and Cu_8Dy_9 Single-Molecule Magnet generated via in-situ reactions of picolinaldehyde and acetylpyridine: Experimental and theoretical study.....</i>	231
4.4. Nanotubos de carbono funcionalizados.....	235
4.4.1. Artículo 11. <i>Magnetic communication through functionalized chiral nanotubes and peapods: A theoretical study.....</i>	235

4.4.2. Artículo 12. <i>Charge transfer and tunable ambipolar effect induced by assembly of Cu(II) binuclear complexes on carbon nanotube Field Effect Transistor devices</i>	238
4.4.3. Artículo 13. <i>Non-covalent functionalization of SWNTs with Yb(9Accm)₃(py)</i>	240
4.5. Conclusiones	243

4.1. Estudio teórico de interacciones magnéticas intra e intermoleculares

4.1.1. Artículo 1. *Self-assembly of pentanuclear mesocate versus octanuclear helicate: size effect of the $[M^i_3(\mu_3-O/X)]^{n+}$ triangle core.*

Inorg. Chem. **2013**, 52, 1099-1107.

El autoensamblaje del ligando bis(piridilpirazol)piridina (L) con diferentes metales da lugar a distintas estructuras con geometría lineal o helicoidal de los ligandos, todas ellas con elevada simetría. En el estudio teórico nos hemos centrado en los dos complejos formados con cationes paramagnéticos, el $(H_3O)[\{Fe_2(\mu-L)_3\}\{Fe_3(\mu_3-O)(\mu-Cl)_3\}]$ con geometría lineal, denominado Fe_5 , y el $[\{Mn(\mu-L)_3\}_2\{Mn_3(\mu_3-Cl)\}_2](ClO_4)_2$ con geometría helicoidal, denominado Mn_8 (Figura 4.1).

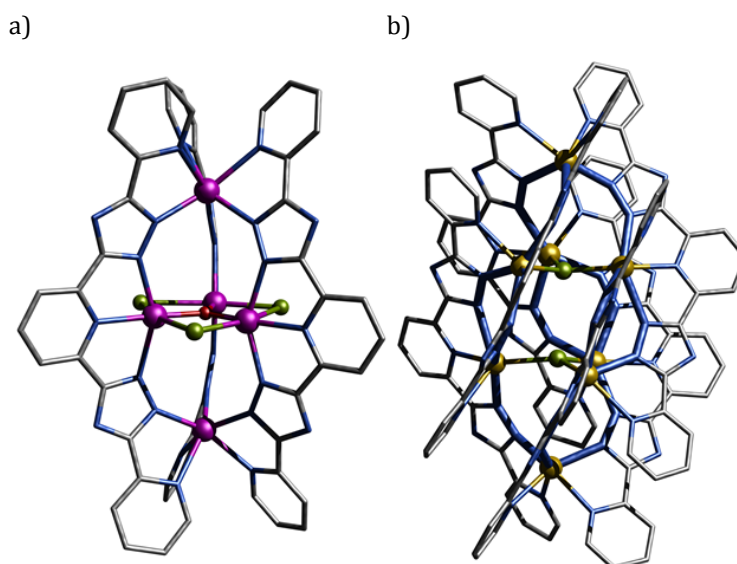


Figura 4.1. Estructura de los complejos (a) Fe_5 y (b) Mn_8 , donde el violeta, amarillo, verde, rojo, azul y gris representan al hierro(II), manganeso(II), cloro, oxígeno, nitrógeno y carbono respectivamente. Los hidrógenos se han omitido por claridad.

Para este estudio se ha empleado el programa Gaussian 09 con el funcional híbrido B3LYP y el Hamiltoniano con el prefactor -J (para más detalles y referencias ver Anexo 1).

En el caso de Fe_5 existen dos interacciones diferentes, una correspondiente a la interacción entre los hierros del triángulo central, que tiene lugar a través de dos ligandos puente, un μ_3-O y un $\mu-Cl$, y otra entre cada uno de los hierros centrales y cada uno de los hierros axiales a través del grupo pirazol del ligando L. La primera de estas interacciones es antiferromagnética mientras que la segunda es débilmente ferromagnética. Esto, sumado a la frustración de espín existente, da lugar a un estado fundamental de espín $S = 5/2$.

Previamente en el grupo del Dr. Ming-Liang Tong habían sintetizado un compuesto pentanuclear de hierro con una estructura similar (tres hierros centrales unidos por un

oxígeno formando un triángulo y dos hierros axiales) pero menos simétrico que éste, con geometría helicoidal en lugar de lineal y sin la presencia de ligandos cloruros uniendo de dos en dos los hierros centrales. El análisis teórico de las interacciones presentes muestra que la interacción central es antiferromagnética, con un valor absoluto menor que en el caso anterior, y la interacción entre los hierros centrales y los axiales es débilmente ferromagnética, cuando en el caso anterior era débilmente antiferromagnética (Tabla 4.1). El análisis de los caminos de intercambio presentes en estos sistemas (pese a su similitud hay algunas diferencias remarcables) y las diferentes J obtenidas para estos dos compuestos nos indican que la presencia del puente μ -Cl hace más débil la interacción en el triángulo central y que la variación de los parámetros estructurales (menor distancia de enlace y ángulo de torsión) de la interacción a través del ligando pirazol hace que dicho intercambio pase a ser antiferromagnético. Pese a dichas diferencias, el estado fundamental es el mismo en ambos sistemas.

En el caso del Mn_8 existen tres interacciones distintas, una entre los manganesos que forman los triángulos (a través de un puente μ_3 -Cl), otra entre los manganesos de diferentes triángulos (a través de dos ligandos pirazol) y una tercera entre un manganeso de los triángulos y otro manganeso axial (a través de un puente pirazol), tal y como se puede ver en la Figura 4.1. Las tres interacciones son antiferromagnéticas, lo que da lugar a un estado fundamental de espín $S=0$. Si analizamos estas J vemos que la mayor, en valor absoluto, es la que tiene lugar a través del puente μ_3 -Cl, y que las que ocurren a través de pirazoles son muy débiles, siendo mayor si el intercambio involucra a dos ligandos pirazol.

Tabla 4.1. Interacciones intramoleculares calculadas y obtenidas mediante el ajuste de las curvas de susceptibilidad (en cm^{-1}) para los complejos Fe_5 y Mn_8 . Entre paréntesis se muestran los valores del complejo de Fe_5 estudiado previamente.

Complejo	Ligandos puente	J_{calc}	J_{ajuste}
Fe_5			
	J_1 (μ_3 -O)(μ -Cl)	-52.3 (-64.7)	-41.2 (-62.14)
	J_2 (μ -N ₂ :triazol)	+4.0 (-0.85)	+7.6 (-1.36)
Mn_8			
	J_1 (μ_3 -Cl)	-9.1	-2.5
	J_2 (μ -N ₂ :triazol)	-0.4	-0.2
	J_3 2(μ -N ₂ :triazol)	-1.1	-0.7

Al comparar las interacciones calculadas de los tres compuestos se observa que:

- i) La interacción central varía (en valor absoluto) al cambiar el ligando puente de este modo: $J(\mu_3-O) > J(\mu_3-O, \mu-Cl) > J(\mu_3-Cl)$.
- ii) La interacción entre un metal central y uno axial a través del grupo pirazol varía en función de la distancia entre metales y el ángulo de torsión, al disminuir ambos la J se hace más ferromagnética.

El ajuste de las curvas de susceptibilidad magnética usando los valores de J calculados como valores de partida da lugar a un excelente acuerdo entre valores experimentales y calculados, siendo estos últimos siempre un poco más antiferromagnéticos (Tabla 4.1).

4.1.2. Artículo 2. *A density functional theory approach to the magnetic properties of a coupled single-molecule magnet (Mn_7)₂ complex - An entangled qubit pair candidate.*

Can. J. Chem. **2013**, 91, 866-871 (número dedicado al Prof. Dennis Salahub).

El complejo $Mn_{14}O_2(OH)_4(OMe)_4(OAc)_2(L)_2(HL)_4(H_2L)_2(MeOH)_2(H_2O)_6]^{2+}$, denominado $(Mn_7)_2$, es un complejo tetradecanuclear que puede ser descrito como dos complejos heptanucleares de manganeso que interactúan débilmente entre ellos (Figura 4.2). La caracterización magnética de dicho compuesto revela que se comporta como un imán unimolecular pero que además cumple algunas de las propiedades necesarias para ser usado como qubit, por lo que se decidió realizar su estudio teórico.

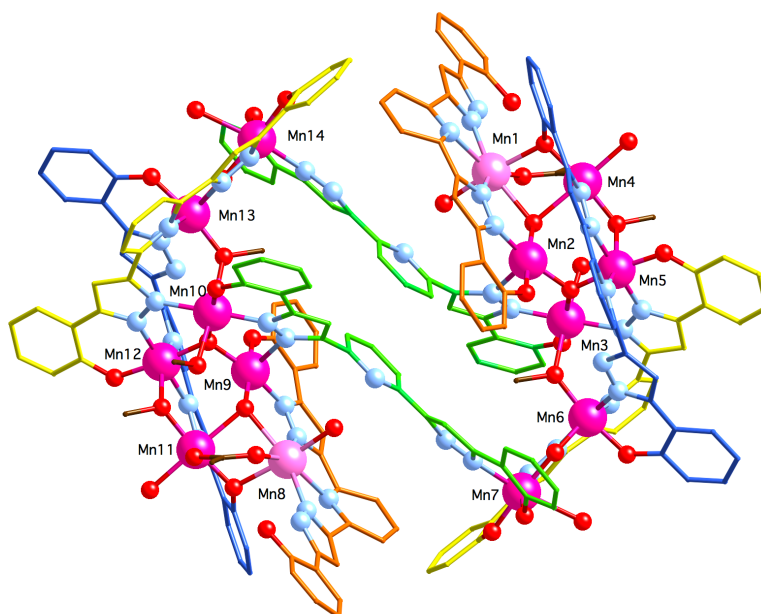


Figura 4.2. Estructura del complejo $(Mn_7)_2$, donde el rosa, rosa claro, rojo y azul representan al manganeso(III), manganeso(II), oxígeno y nitrógeno respectivamente. Los carbonos de cada ligando se han representado en diferentes colores y los hidrógenos se han omitido por claridad.

Para este estudio se han empleado dos metodologías, usando el programa SIESTA 2.0 con el funcional PBE y usando el programa NWChem 5.1 con el funcional híbrido B3LYP (para más detalles y referencias ver Anexo 1). Los resultados obtenidos con PBE son consistentes con los obtenidos con B3LYP aunque sobreestiman la contribución antiferromagnética (Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Valores de J calculados (en cm^{-1}), ligandos puente y parámetros estructurales, distancia Mn-Mn (en Å) y ángulo Mn-O-Mn (en °), del Mn_{14} . En negrita se muestran los ligandos puente que están conectados con un metal a través de una distancia larga debido al efecto Jahn-Teller.

	Ligando puente	$d(\text{Mn}\cdots\text{Mn})$	$\alpha(\text{Mn-O-Mn})$	J (cm^{-1}) PBE	J (cm^{-1}) B3LYP
$J_{12} = J_{89}$	$\mu_3\text{-O}$, $\mu_2\text{-N,N-pirazolato}$	3.819	123.9	-9.4	-2.0
$J_{14} = J_{811}$	$\mu_3\text{-O}$, $\mu_2\text{-OPhR}$, $\mu_2\text{-OOCMe}$	3.278	89.7	-4.4	+2.0
$J_{23} = J_{910}$	$\mu_3\text{-O}$, $\mu_2\text{-N,N-pirazolato}$	3.332	120.5	+5.0	+2.6
$J_{24} = J_{911}$	$\mu_3\text{-O}$, $\mu_3\text{-N,N-pirazolato}$	3.645	118.7	-47.0	-21.1
$J_{25} = J_{912}$	$\mu_3\text{-O}$, $\mu_2\text{-N-pirazolato}$	3.130	109.8	-24.7	-10.8
$J_{35} = J_{1012}$	$\mu_3\text{-O}$, $\mu_2\text{-N,N-pirazolato}$	3.382	125.3	-22.1	-12.7
$J_{36} = J_{1013}$	$\mu_2\text{-OMe}$, NCCN	3.710	123.7	+18.7	+6.8
$J_{45} = J_{1112}$	$\mu_2\text{-OMe}$, $\mu_2\text{-N,N-pirazolato}$	3.589	118.4	+9.5	+3.9
$J_{56} = J_{1213}$	NCCN(H)N	5.448	-	-2.3	-0.5
$J_{67} = J_{1314}$	$\mu_2\text{-OH}$, $\mu_2\text{-N,N-pirazolato}$	3.617	125.1	+17.8	+7.4
$J_{79} = J_{214}$	NCCNCCN	10.551	-	-1.2	-0.7

El análisis de las J calculadas nos muestra que, efectivamente, el complejo $(\text{Mn}_7)_2$ se comporta como dos subunidades Mn_7 que interactúan débilmente entre ellas y que las interacciones intramoleculares son ferro y antiferromagnéticas, tal y como se describía experimentalmente. Un análisis en detalle nos indica que:

- i) Las interacciones más fuertes son antiferromagnéticas.
- ii) Las interacciones que involucran cationes Mn^{II} son más débiles, lo que se debe principalmente a la distancia larga Mn-L involucrada en el camino de intercambio disminuyendo la eficiencia del mismo.
- iii) El hecho de que las dos interacciones que ocurren a través de un puente doble formado por un $\mu_3\text{-O}$ y un $\mu_3\text{-N,N-pirazolato}$ sean de signo contrario (J_{23} y J_{35}) probablemente sea debido a que sólo en una de las interacciones no tenemos una distancia Mn-L larga (debido al efecto Jahn-Teller) y a que en la otra interacción además el ángulo Mn-O-Mn es menor, lo que favorece la contribución ferromagnética.
- iv) La interacción más antiferromagnética (J_{24}) ocurre a través de un puente doble formado por un $\mu_3\text{-O}$ y un $\mu_3\text{-N,N-pirazolato}$, pero la distancia Mn-N es tan larga que el camino de intercambio efectivo es a través del puente $\mu_3\text{-O}$.
- v) En el caso de J_{25} ocurre algo similar que en J_{24} ya que están involucrados los mismos Mn y N que presentan la distancia larga, pero probablemente debido al menor ángulo Mn-O-Mn la interacción en este caso no es tan fuerte.

- vi) Las interacciones J_{45} y J_{67} son muy similares, indicando además que el ligando puente hidroxilo favorece el ferromagnetismo.
- vii) La interacción entre las dos subunidades Mn_7 es muy débil, tal y como cabría esperar debido a la gran distancia que hay entre los metales.

Estas interacciones dan lugar a un estado fundamental de espín $S=3/2$ para cada subunidad Mn_7 , correspondiente a la inversión de dos Mn^{III} y un Mn^{II} . Y debido a la naturaleza antiferromagnética de la interacción entre las dos subunidades el estado fundamental de espín obtenido para el complejo $(Mn_7)_2$ es $S=0$ (Figura 4.3). Del ajuste de los datos experimentales obtienen un $S=11/2$, lo que correspondería a la inversión de un Mn^{III} y un Mn^{II} .

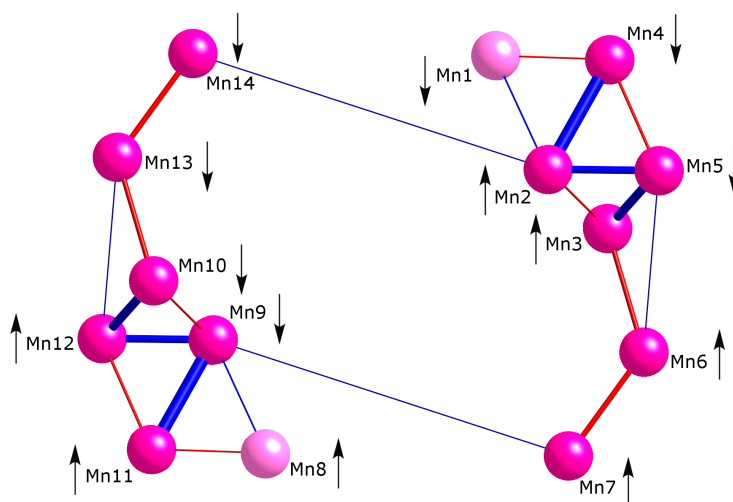


Figura 4.3. Topología de intercambio del complejo $(Mn_7)_2$, donde se muestra la naturaleza (antiferromagnético y ferromagnético en azul y rojo, respectivamente) y fuerza (la anchura del “enlace” es proporcional al valor de J) de las constantes de acoplamiento magnético calculadas usando el funcional híbrido B3LYP. Las esferas rosa y rosa claro representan al manganeso(III) y al manganeso(II). Las flechas indican la configuración de espín del estado fundamental.

Con las J obtenidas se ha simulado la curva de susceptibilidad magnética usando dos metodologías diferentes debido al gran tamaño del sistema, diagonalización exacta del Hamiltoniano para el Mn_7 para posteriormente multiplicar por dos y Montecarlo cuántico para el Mn_{14} , viendo que usando Montecarlo cuántico y las J obtenidas con B3LYP es como mejor se reproduce la curva de susceptibilidad.

En general el sistema estudiado tiene un espín relativamente bajo, no tiene frustración de espín que dé lugar a estados fundamentales degenerados y tiene una interacción muy débil entre subunidades, con lo que cumple algunos de los requisitos para ser un buen qubit.

4.1.3. Artículo 3. *Magnetic interactions mediated by diamagnetic cations in $[Mn_{18}M]$ ($M = Sr^{2+}, Y^{3+}, Cd^{2+}$ and Lu^{3+}) coordination clusters.*

Inorg. Chem. **2013**, 52, 5764-5774.

La síntesis de compuestos análogos al Mn_{19} en los que se ha sustituido el Mn^{II} central por cationes diamagnéticos ha dado lugar a una familia de complejos $Mn_{18}M$, de fórmula general $[Mn^{III}_{12}Mn^{II}_6M(\mu_4-O)_8(\mu_3-\eta^1-N_3)_{8-x}(\mu_3-\eta^1-Cl)_x(HL)_{12}(MeCN)_6]X_n$, donde M es el catión diamagnético, X es el contranión (que variará en función de M) y HL es bis(hidroximetil)metilfenol o bis(hidroximetil)fluorofenol. La geometría de estos compuestos puede describirse como dos subunidades $[Mn^{III}_3Mn^{II}_6]$ unidas entre ellas a través del catión diamagnético (Figura 4.4.a). Su caracterización magnética muestra la presencia de un acoplamiento magnético débil entre las dos subunidades. Observándose que no todos los cationes metálicos diamagnéticos se comportan de la misma manera, algunos de ellos, como el Cd^{II} con una configuración $4d^{10}$, son más inocentes que otros, como el Sr^{II} , Y^{III} y Lu^{III} con una configuración ns^2np^6 .

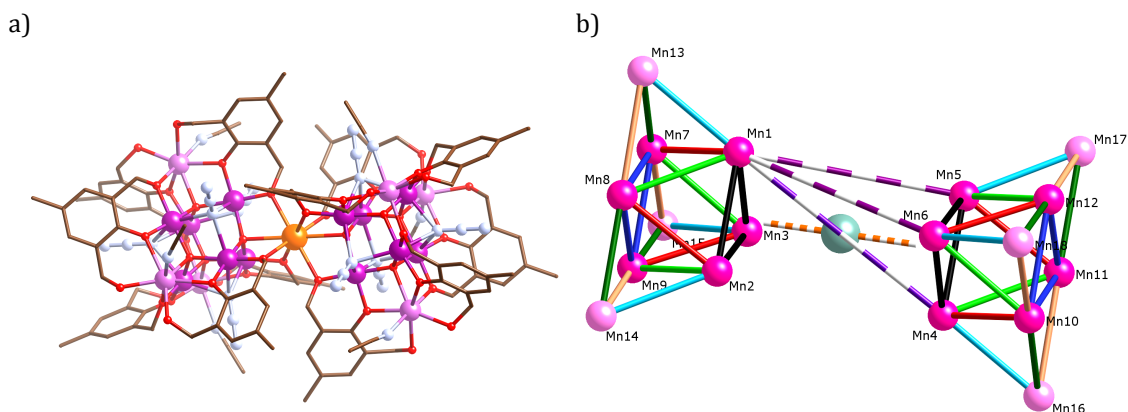


Figura 4.4. (a) Estructura molecular del complejo $[Mn^{III}_{12}Mn^{II}_6Cd^{II}(\mu_4-O)_8(\mu_3-\eta^1-N_3)_8(HL^1)_{12}(MeCN)_6]^{2+}$, naranja, rosa, rosa claro, rojo, azul claro y marrón representan al cadmio, manganeso(III), manganeso(II), oxígeno, nitrógeno, y carbono respectivamente. Los hidrógenos se han omitido por claridad. (b) Topología de las constantes de acoplamiento magnético del complejo $Mn_{18}M$. Las interacciones intramoleculares se muestran con líneas continuas y las interacciones entre subunidades que se han considerado están representadas con líneas discontinuas.

Para el cálculo de las constantes de acoplamiento magnético se ha empleado el programa SIESTA empleando el método denominado habitualmente LDA+U, aunque se emplea un funcional de tipo GGA dando lugar al funcional PBE+U y el Hamiltoniano con el prefactor $-2J$ (para más detalles y referencias ver Anexo 1). En primer lugar se han estudiado los cuatro complejos $Mn_{18}M$ usando las geometrías experimentales. Existen siete interacciones intramoleculares representadas con líneas continuas en la Figura 4.4.b, cuatro $Mn^{III}-Mn^{III}$ (negro, rojo, azul y verde) y tres $Mn^{III}-Mn^{II}$ (azul claro, verde oscuro y naranja claro). La interacción entre subunidades Mn_9 ha sido considerada de dos maneras diferentes, como una interacción Mn_9-Mn_9 (naranja discontinuo) o como 9 interacciones

Mn^{III}-Mn^{III} (de las que se han representado 3 en la Figura 4.4.b con líneas violeta discontinuas).

Del análisis de las constantes de acoplamiento calculadas (Tabla 4.3) puede extraerse que:

- i) Todas las interacciones intramoleculares en la unidad Mn₉ son ferromagnéticas.
- ii) Las interacciones Mn^{III}...Mn^{III} son mayores que en el caso del Mn₁₉ original mientras que las Mn^{III}...Mn^{II} son muy similares.
- iii) Las interacciones calculadas entre las unidades de Mn₉ reproducen extremadamente bien, teniendo en cuenta su pequeña magnitud, los resultados experimentales, confirmando el comportamiento único del catión Cd^{II} ya que el valor de J obtenido es prácticamente nulo.

Tabla 4.3. Valores de J calculados (en K) para los diferentes complejos Mn₁₈M. Los valores de J₈ y J₉ corresponden a la interacción a través del catión diamagnético considerando que la interacción sea Mn^{III}-Mn^{III} o Mn₉-Mn₉, respectivamente.

	Ligando puente	Mn ₁₈ Lu	Mn ₁₈ Y	Mn ₁₈ Sr	Mn ₁₈ Cd	Mn ₁₉
J ₁ (negro)	μ ₄ -O, μ ₃ -N ₃	13.3	12.4	11.3	14.3	12.0
J ₂ (rojo)	μ ₄ -O, μ ₃ -N ₃	13.1	12.7	11.6	11.6	10.1
J ₃ (verde)	μ ₄ -O, μ ₃ -N ₃	10.6	10.4	11.9	10.9	9.0
J ₄ (azul)	μ ₄ -O, μ ₃ -N ₃	14.1	14.6	14.6	14.7	14.1
J ₅ (azul claro)	μ ₄ -O, μ ₂ -OR	7.3	7.0	7.7	7.0	7.4
J ₆ (verde oscuro)	μ ₄ -O, μ ₂ -OR	6.1	6.3	6.1	6.6	6.7
J ₇ (naranja claro)	μ ₄ -O, μ ₂ -OR	6.9	6.6	6.9	6.0	7.0
J ₈ (violeta discontinuo)	O-M-O	-0.11	-0.07	-0.04	0.00	5.3*
J ₉ (naranja discontinuo)	O-M-O	-0.007	-0.005	-0.003	0.000	

*Para el Mn₁₉ se muestra el valor de la interacción magnética entre el Mn^{III} central y los Mn^{II} vecinos, la cual tiene lugar a través de un puente doble μ₄-O, μ₂-OR.

En segundo lugar se ha seleccionado la geometría del compuesto Mn₁₈Y y se ha variado el catión diamagnético con el fin de estudiar si las diferencias encontradas en las J calculadas para los diferentes compuestos son debidas a pequeñas variaciones en la geometría de los compuestos o a la naturaleza del catión diamagnético central. También se ha aprovechado para calcular otros cationes diamagnéticos y analizar el efecto de variar dicho catión. Como era de esperar los valores de las interacciones intramoleculares prácticamente no varían entre los diferentes complejos. En el caso de las J calculadas que tienen lugar a través del catión diamagnético (Tabla 4.4) se puede extraer que:

- iv) El diferente comportamiento magnético se debe a la estructura electrónica del catión central.
- v) Las interacciones antiferromagnéticas mayores tienen lugar a través de cationes trivalentes.

- vi) Cationes isoelectrónicos con el Y^{III} siempre dan lugar a interacciones antiferromagnéticas, aunque no se observa ninguna dependencia con la carga del catión.

Tabla 4.4. Valores calculados de la interacción que tiene lugar a través del catión diamagnético (en K) para diferentes complejos $Mn_{18}M$ usando la geometría del compuesto $Mn_{18}Y$. El valor de J_8 corresponde a la interacción $Mn^{III}-Mn^{III}$ y el valor de J_9 corresponde a la interacción Mn_9-Mn_9 . En negrita aparecen los compuestos que han sido sintetizados.

Complejo	J_8	J_9
$Mn_{18}Rb$	-0.14	-0.009
$Mn_{18}Sr$	-0.06	-0.006
$Mn_{18}Y$	-0.07	-0.009
$Mn_{18}Zr$	-0.16	-0.013
$Mn_{18}Cd$	+0.11	+0.018
$Mn_{18}In$	-0.15	-0.009
$Mn_{18}Ba$	-0.13	-0.008
$Mn_{18}Lu$	-0.14	-0.017
$Mn_{18}Hg$	+0.23	+0.024

Por último se realizaron varios modelos Mn_2M para poder estudiar la interacción de intercambio a través del catión diamagnético con métodos más precisos. Para hacer el modelo se ha cortado la geometría del $Mn_{18}M$ de modo que quedasen dos Mn^{III} y el catión diamagnético y se han completado las esferas de coordinación de los metales con moléculas de agua o hidróxidos. Sin embargo los resultados obtenidos no permiten describir la complejidad del sistema, probablemente debido a la simplicidad del modelo adoptado.

4.1.4. Artículo 4. *Exchange coupling mediated by N–H···Cl hydrogen bonds: Experimental and theoretical study of the frustrated magnetic system in bis(o-phenylenediamine)nickel(II) chloride.*

Inorg. Chem. **2012**, 51, 5487-5493.

Desde el punto de vista experimental han realizado el análisis y ajuste de las medidas de susceptibilidad magnética del complejo $\text{NiCl}_2(\text{fenilendiamina})_2$ empleando diferentes modelos (ya sea incluyendo dos interacciones intermoleculares o el efecto del desdoblamiento a campo cero) varios de los cuales reproducen correctamente la curva. El análisis del empaquetamiento cristalino del compuesto revela la presencia de dos posibles caminos de intercambio a través de enlaces de hidrógeno ($\text{Ni-N-H}\cdots\text{Cl-Ni}$), en el primero de ellos hay dos enlaces de hidrógeno entre ambas moléculas y en el segundo sólo uno. En ambos casos la disposición relativa entre ambos compuestos mononucleares de níquel es diferente (Figura 4.5). A partir de los datos cristalográficos se ha generado y calculado un modelo para cada una de las interacciones.

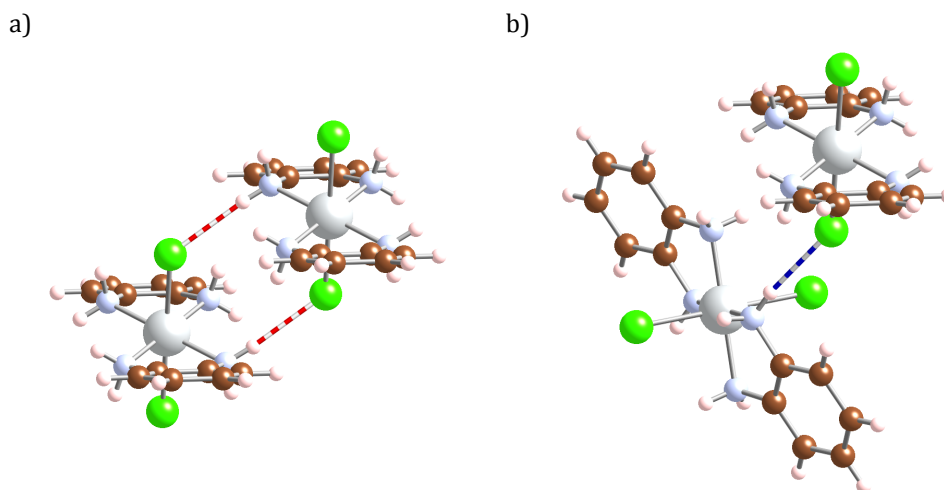


Figura 4.5. Representación de los posibles caminos de intercambio. a) Interacción a través de dos enlaces de hidrógeno con una distancia $\text{H}\cdots\text{Cl}$ de 2.395 Å, representados con líneas discontinuas rojas. b) Interacción a través de un enlace de hidrógeno con una distancia $\text{H}\cdots\text{Cl}$ de 2.417 Å, representado con una línea discontinua azul. En color gris claro, verde, azul claro, marrón y blanco se representan al níquel, cloro, nitrógeno, carbono e hidrógeno respectivamente.

Las interacciones intermoleculares se han calculado con el programa Gaussian 03 usando el funcional B3LYP y el Hamiltoniano con el prefactor -J (para más detalles y referencias ver Anexo 1). Los resultados obtenidos confirman la existencia de dos interacciones antiferromagnéticas débiles, siendo mayor aquella que tiene lugar a través de dos enlaces de hidrógeno.

Con el fin de entender a qué se debe la diferencia entre los dos caminos de interacción se han realizado más cálculos variando los modelos usados. Primero, y para confirmar que la distancia $\text{Cl}\cdots\text{H}$ no es un factor primordial ya que en ambas interacciones es muy similar,

se ha variado la distancia Cl...H de los enlaces de hidrógeno en la geometría mostrada en la Figura 4.5.a viendo que su efecto es muy pequeño (Figura 4.6). Tras esto se ha modificado el ángulo Ni-Cl...N de uno de los modelos al valor del otro modelo mostrando que dicho parámetro tampoco es determinante. Al disminuir el ángulo el valor de la interacción disminuye, esto es debido a que la deslocalización de espín del catión Ni^{III} en el cloruro axial ocurre principalmente en los orbitales p y la disminución del ángulo hace que el camino de intercambio sea menos eficiente. Además, los orbitales moleculares no muestran una contribución significativa de los átomos de hidrógeno que participan en el intercambio, con lo que parece ser que la función de dichos átomos es mantener las moléculas unidas en una disposición determinada más que participar en el intercambio.

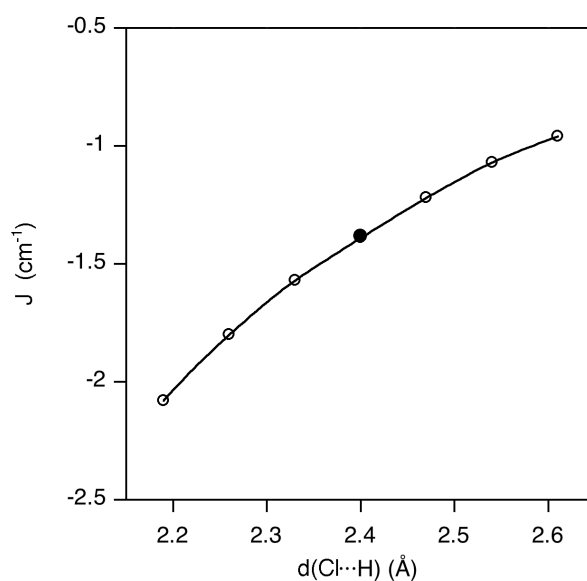


Figura 4.6. Dependencia de la constante de acoplamiento magnético con la distancia intermolecular Cl...H usando la geometría mostrada en la Figura 4.5.a.

Teniendo en cuenta que el valor de la interacción a través de dos enlaces de hidrógeno es más del doble que el valor de la interacción a través de un enlace de hidrógeno, el número de interacciones no tiene que ser el único factor a tener en cuenta, sino que la orientación relativa de las moléculas juega también un papel importante en el intercambio.

4.1.5. Artículo 5. *Exchange coupling and magnetic anisotropy of exchanged-biased quantum tunnelling single-molecule magnet Ni_3Mn_2 complexes using theoretical methods based on Density Functional Theory.*

Dalton Trans. **2012**, 41, 2659-2666.

Los complejos polinucleares de fórmula $[Mn_2Ni_3X_2L_4(LH)_2(H_2O)_2]$, donde H_2L es 2-(hidroxifenilpirazolil)etanol y X es un haluro, presentan un estado fundamental de espín $S = 7$ y un desplazamiento de los escalones de la curva de magnetización a campos distintos de cero. En uno de los casos a campos mayores y en el otro a campos menores, hecho que ha sido atribuido a una interacción intermolecular ferromagnética y antiferromagnética respectivamente. Debido a esto se ha decidido realizar el estudio teórico de las propiedades magnéticas de ambos compuestos evaluando los distintos caminos de intercambio intermoleculares (Figura 4.7).

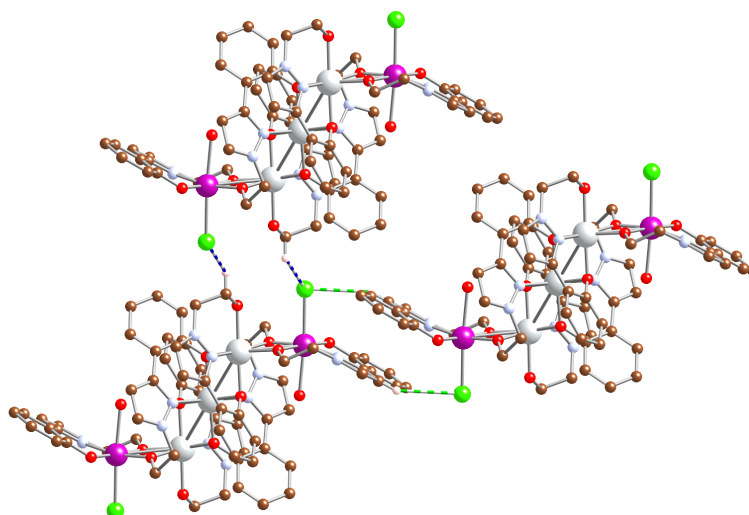


Figura 4.7. Estructura molecular del complejo $Ni_3Mn_2X_2$ mostrando las interacciones intermoleculares calculadas (líneas discontinuas azules y verdes). Los átomos de manganeso, níquel, halógeno, oxígeno, nitrógeno y carbono se muestran como esferas de color violeta, gris, verde, rojo, azul y marrón respectivamente. Para mayor claridad sólo se han representados los átomos de hidrógeno (esferas blancas) a través de los cuales existe una interacción intermolecular.

El cálculo de las interacciones intramoleculares e intermoleculares se ha realizado con el programa Gaussian 03 con el funcional B3LYP y el Hamiltoniano con el prefactor $-J$. Para el cálculo de la anisotropía magnética se han utilizado los programas ORCA 2.8.0 y NRLMOL (para más detalles y referencias ver Anexo 1). Respecto a las interacciones intramoleculares calculadas para los sistemas Ni_3Mn_2 se observa que:

- i) Son ferromagnéticas y en concordancia con los resultados experimentales.
- ii) Las interacciones Mn-Ni son mayores que las Ni-Ni.
- iii) El hecho de que los enlaces Mn-O involucrados en la interacción no sean los afectados por el efecto Jahn-Teller hace que se obtenga una interacción

ferromagnética, de hecho la mayor obtenida hasta la fecha para una interacción Mn-Ni.

Para el estudio de las interacciones intermoleculares se ha realizado un estudio preliminar de dos compuestos de Mn_4 , con y sin interacción intermolecular, para validar la metodología empleada y se ha obtenido que se reproducen correctamente los resultados observados experimentalmente. Tras esto y el análisis del empaquetamiento cristalográfico de las moléculas se han construido los diferentes modelos posibles para describir todos los caminos de intercambio intermoleculares (Figura 4.7) obteniéndose siempre acoplamientos antiferromagnéticos, lo que no explica la interacción intermolecular ferromagnética descrita para uno de los compuestos. También se ha estimado la contribución dipolar en cada uno de los compuestos viéndose que son un orden de magnitud menor que las interacciones intermoleculares obtenidas. Los resultados obtenidos no permiten explicar el comportamiento magnético observado experimentalmente en base a ninguno de los efectos calculados.

En el cálculo de la anisotropía magnética de ambos compuestos se han obtenido valores de D negativos siendo mayor para el compuesto que tiene cloruros, en concordancia con los datos experimentales de dicho compuesto. Del análisis de las diferentes contribuciones puede extraerse que dicha anisotropía es debida a las contribuciones α - α y α - β de los Mn^{III} . Sin embargo, para el complejo que contiene bromuros la contribución del canal β - β es muy significativa, lo que se podría atribuir a excitaciones de los orbitales t_{2g} a los e_g del Ni^{II} .

4.2. Síntesis y estudio de las propiedades magnéticas de complejos unimoleculares

4.2.1. Artículo 6. *Mononuclear Single-Molecule Magnets: Tailoring the magnetic anisotropy of first-row transition metal complexes.*

J. Am. Chem. Soc. **2013**, 135, 7010-7018.

En este caso se decidió hacer un estudio sistemático de la anisotropía magnética en metales de la primera serie de transición en función de su geometría y número de coordinación. Los resultados obtenidos de los cálculos CASSCF de imanes unimoleculares previamente descritos muestran que los valores de D calculados están directamente relacionados con la primera energía de excitación antes de aplicar el operador espín-órbita. Para realizar un análisis cualitativo se ha estimado la energía de los orbitales d mediante cálculos *extended Hückel*, dado que el desdoblamiento de los orbitales d dependerá de la simetría del modo de coordinación se han construido modelos de las diferentes geometrías de coordinación posibles (de número de coordinación 2 a 8) haciendo que dichas geometrías sean poliedros perfectos, el metal y los ligandos empleados para la construcción de los modelos y la obtención del desdoblamiento de los orbitales d han sido el Fe^{II} y amoníacos o cloruros, obteniendo así un modelo cualitativo para sistemas homolépticos con ligandos σ -dadores o π -dadores, respectivamente. Haciendo hincapié en los orbitales d que están involucrados en las diferentes excitaciones se puede concluir que hay tres tipos de comportamiento en función de los orbitales implicados:

- i) Si los orbitales involucrados son no enlazantes la diferencia energética entre los orbitales involucrados es la más pequeña, dando lugar a un valor de D grande, tal y como ocurre en el caso de un sistema d^6 con geometría de coordinación plana trigonal (Figura 4.8.a).
- ii) Si los orbitales involucrados son uno enlazante y otro antienlazante la diferencia energética es muy grande, lo que da lugar a valores de D pequeños, como en el caso de la geometría octaédrica de un d^4 (Figura 4.8.b).
- iii) Si los orbitales involucrados son no enlazantes la diferencia energética será moderada y podrá dar lugar a valores de D mayores o menores dependiendo del tipo de distorsión que sufra la estructura real. Como ejemplo en la Figura 4.8.c se muestra el caso de un d^4 con geometría de prisma trigonal.

El signo de D dependerá de los valores relativos de las componentes del tensor de D (D_{ii}), si $|D_{zz}|$ es mayor que $|(D_{xx}+D_{yy})/2|$ el valor de D será negativo mientras que si ocurre al contrario será positivo. Los valores de D_{ii} dependerán del valor de m_l de los orbitales involucrados y de la diferencia de energía entre ellos, así pues si los orbitales implicados en la primera excitación tienen el mismo $|m_l|$ el valor de D_{zz} será mayor mientras que los términos D_{xx} y D_{yy} serán mayores cuando la excitación involucre orbitales con un

cambio de m_l de ± 1 (de manera equivalente al pentágono mágico empleado habitualmente en EPR).

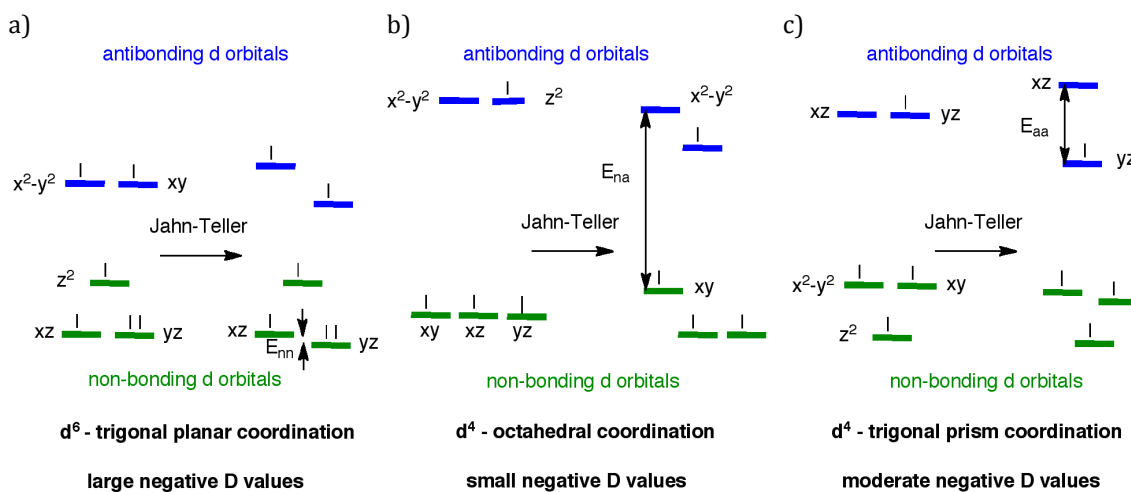


Figura 4.8. Desdoblamiento de los orbitales d debido al efecto Jahn-Teller en tres casos con valores de D negativos, (a) d^6 con geometría plana trigonal, (b) d^4 con geometría octaédrica y (c) d^4 con geometría de prisma trigonal.

A partir de estas consideraciones se ha realizado un análisis exhaustivo de las distintas configuraciones electrónicas (d^n) y geometrías estudiadas, viéndose que la configuración electrónica más adecuada para obtener imanes unimoleculares mononucleares con un valor de D grande y negativo, si se usan ligandos σ -dadores, es la d^6 , mientras que si se usan ligandos π -dadores la configuración ideal es d^7 .

Cabe recordar que, aunque este modelo puede extenderse a sistemas no homolépticos, es necesario tener en cuenta cómo variará el desdoblamiento de los orbitales d del metal en función del ligando y, si la diferencia es muy grande, será necesario hacer una evaluación individual de cada caso.

Basándonos en el modelo descrito se han seleccionado dos geometrías para complejos de Co^{II} que presentarán valores de D grandes, pirámide de base trigonal que tendrá una D positiva y prisma trigonal con un valor de D negativo. Tras esto se ha realizado una búsqueda en la base de datos de Cambridge para encontrar complejos cuya geometría sea muy próxima a la ideal, ya que cuando menor sea la distorsión menor diferencia de energía habrá entre los orbitales d involucrados y mayor será el valor de D obtenido. Los complejos seleccionados fueron $\text{K}[\text{Co}(\text{N}[\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_3)]$ y $[\text{Co}(\text{P}(\text{S})([\text{N}(\text{CH}_3)\text{NCH}_3\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3]_3))](\text{NO}_3)_2$ (Figura 4.9).

La caracterización magnética del complejo $\text{K}[\text{Co}(\text{N}[\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_3)]$, cuya geometría es pirámide de base trigonal, muestra una dependencia de χ'' con la frecuencia y temperatura (huella dactilar de los imanes unimoleculares) pero únicamente al aplicar un campo magnético estático. El ajuste de las curvas Cole-Cole a 1500 Oe da lugar a una dependencia de τ con la inversa de la temperatura muy compleja, lo que probablemente se

deba a la existencia de diferentes mecanismos de relajación y no sólo térmico. Si se asume linealidad a alta temperatura se obtiene una barrera efectiva de 8.7 cm^{-1} . Del ajuste de la dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado se extrae un valor de D de 16 cm^{-1} , algo menor que valor obtenido del cálculo CASSCF (37 cm^{-1}).

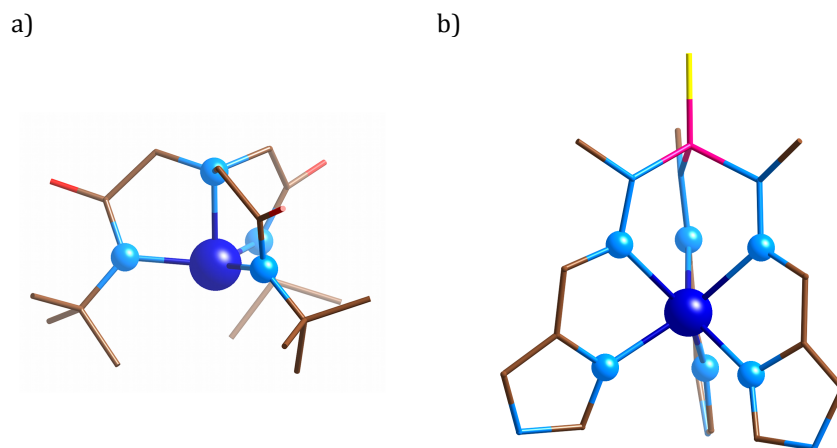


Figura 4.9. Estructura molecular de (a) $[\text{Co}(\text{N}[\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_3)]^-$ y (b) $[\text{Co}(\text{P}(\text{S})([\text{N}(\text{CH}_3)\text{NCHC}_3\text{N}_2\text{H}_3]_3))]^{2+}$, en color azul, amarillo, rojo, rosa, azul claro y marrón se representan al cobalto, azufre, oxígeno, fósforo, nitrógeno y carbono. Los hidrógenos se han omitido por claridad.

El complejo $[\text{Co}(\text{P}(\text{S})([\text{N}(\text{CH}_3)\text{NCHC}_3\text{N}_2\text{H}_3]_3)](\text{NO}_3)_2$, cuya geometría es prisma trigonal también se comporta como un imán unimolecular pero tiene distintos comportamientos en función del campo magnético dc aplicado: i) Sin campo magnético estático hay señal pero no se observa un máximo en la curva. ii) A 375 Oe se observan dos máximos en la curva de χ'' frente a la frecuencia, pero sus dependencias con la temperatura son muy diferentes, uno se desplaza mientras que el otro no varía de frecuencia, lo que probablemente se deba a diferentes mecanismos de relajación (efecto túnel y relajación térmica respectivamente). iii) A 2000 Oe ya sólo se observa un máximo que se desplaza a frecuencias mayores al aumentar la temperatura. El ajuste de las curvas Cole-Cole a 2000 Oe da lugar a una dependencia de τ con la inversa de la temperatura compleja aunque menor que en el complejo anterior. Si se asume linealidad a alta temperatura se obtiene una barrera efectiva de 23 cm^{-1} . Del ajuste de la dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado se extrae un valor de D de -72 cm^{-1} , algo menor en valor absoluto que el obtenido del cálculo CASSCF (-141 cm^{-1}).

La caracterización magnética de estos dos complejos corrobora los resultados teóricos e indica que el modelo propuesto permitiría diseñar complejos mononucleares de elevada anisotropía magnética.

4.2.2. Artículo 7. Huge magnetic anisotropy in trigonal pyramidal nickel(II) complex.

Enviado.

Basándonos en el modelo obtenido en el artículo anterior se han buscado complejos con geometrías y metales distintos a los ya descritos y cuyo valor esperado de D sea elevado para la búsqueda de nuevos imanes unimoleculares. En este caso, se ha seleccionado un complejo mononuclear de Ni^{II} tetracoordinado con estructura de pirámide de base trigonal (Figura 4.10.a) y una desviación muy pequeña respecto a la estructura ideal ya que así los orbitales xy y x^2-y^2 , que son los implicados en la primera excitación, estarán muy próximos en energía dando un valor de D grande (Figura 4.10.b). El Dr. Eduard. Cremades realizó el cálculo CASSCF del complejo previamente sintetizado obteniéndose un valor de D muy grande (-291 cm^{-1}), con lo que se decidió llevar a cabo la síntesis y caracterización magnética de dicho compuesto.

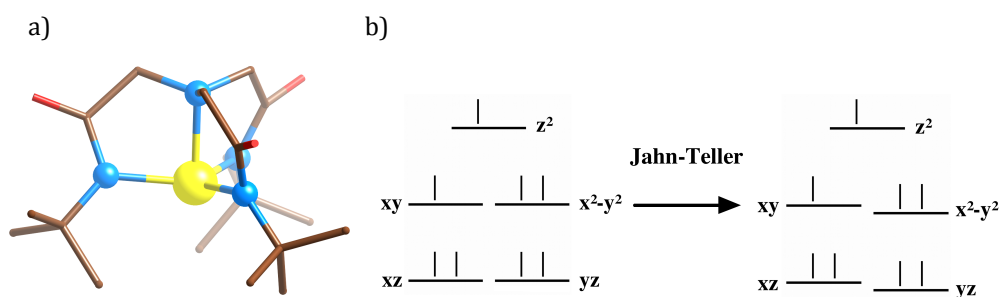


Figura 4.10. (a) Estructura molecular de $[\text{Ni}(\text{N}[\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_3)]^-$, en color amarillo, rojo, azul claro y marrón se representan al níquel, oxígeno, nitrógeno y carbono. Los hidrógenos se han omitido por claridad. (b) Desdoblamiento de los orbitales d para una geometría de pirámide de base trigonal antes y después de la distorsión por efecto Jahn-Teller.

Se ha realizado la síntesis de nuevo, usando como contracación K^+ en lugar de tetrabutylamonio. En la hipotética geometría perfecta el estado fundamental con los orbitales xy y x^2-y^2 degenerados correspondería con el estado 3E doblemente degenerado, pero debido al efecto Jahn-Teller se rompe dicha degeneración. Se han realizado los cálculos teóricos a nivel CASSCF y CASPT2 usando la nueva geometría. En estos cálculos se observa que la diferencia de energía entre los dos estados antes de aplicar el operador espín-órbita es de 942 cm^{-1} (CASPT2). Esta diferencia de energía puede atribuirse a la distorsión provocada por el efecto Jahn-Teller. Si comparamos dicha energía con la constante de acoplamiento espín-órbita del ión libre Ni^{II} , cuyo valor es de 644 cm^{-1} y que será algo mayor que en el compuesto estudiado, observamos que son del mismo orden de magnitud. Este hecho nos indica que nos encontramos en una situación intermedia entre ambos efectos, el Jahn-Teller y el acoplamiento espín-órbita de primer orden. Para mantener un número razonable de parámetros en el análisis teórico y experimental se han considerado los Hamiltonianos mostrados en el Anexo 1.

En las medidas magnéticas no se observa señal de la parte imaginaria de la susceptibilidad magnética (χ'') independientemente del campo magnético estático aplicado, lo que es debido a que sus estados $M_s = +1$ y $M_s = -1$ están fuertemente acoplados. Del ajuste simultáneo de las curvas de susceptibilidad y magnetización usando el programa PHI (para más detalles y referencias ver Anexo 1) se obtiene un valor de D de -200 cm^{-1} , el mayor valor obtenido hasta la fecha y en concordancia con el valor de -244 cm^{-1} obtenido de los cálculos CASPT2 para el nuevo complejo. Igualmente hay que tener en cuenta las limitaciones de la técnica empleada para la determinación de D y el hecho de que el ajuste de los datos nos pueda dar un amplio abanico de valores de D (todos ellos muy grandes) variando muy poco el error del ajuste.

Este tipo de sistemas podrían ser muy útiles en las aplicaciones de almacenamiento de información o computación cuántica, ya sea como moléculas mononucleares o usándose como unidades básicas en la síntesis de sistemas mayores.

4.3. Estudio teórico de refrigerantes magnéticos moleculares

4.3.1. Artículo 8. *Theoretical study of exchange coupling in 3d-Gd complexes: Large magnetocaloric effect systems.*

J. Am. Chem. Soc. **2012**, 134, 10532-10542.

En primer lugar se ha llevado a cabo el estudio del mecanismo de interacción metal 3d-Gd. Para ello se han realizado los cálculos de tres sistemas dinucleares MGd siendo el metal de transición (M) Cu^{II}, Mn^{III} y Fe^{II} (Figura 4.11) usando el programa Gaussian 09 y el funcional B3LYP (para más detalles y referencias ver Anexo 1), y excluyendo o incluyendo los orbitales vacíos 6s y 5d del catión Gd^{III}. Los resultados obtenidos muestran que la inclusión de los orbitales vacíos 5d es crucial para la adecuada descripción del comportamiento magnético del sistema mientras que no tener en cuenta los orbitales 6s del Gd en el cálculo prácticamente no afecta a dicho comportamiento. Se ha descartado que exista una transferencia de espín de los orbitales 3d de los metales de transición a los orbitales 5d del Gd^{III} ya que al no incluir el Cu^{II} en el cálculo la densidad de espín en los orbitales 5s prácticamente no varía. Se ha atribuido la importancia de los orbitales 5d vacíos del Gd a una polarización de espín del enlace metal-ligando hacia dichos orbitales.

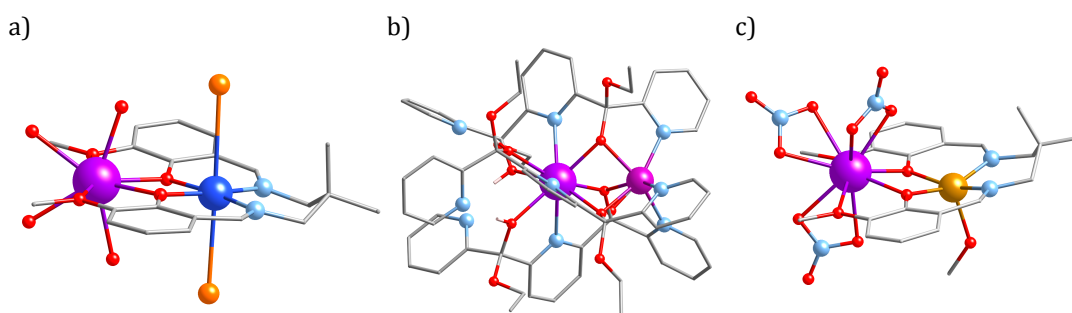


Figura 4.11. Estructura molecular de (a) [Cu^{II}Gd^{III}L¹Cl₂(H₂O)₄]Cl (b) [Mn^{II}Gd^{III}{pyCO(OEt)pyC(OH)(OEt)py}₃](ClO₄)₂ y (c) [Fe^{II}Gd^{III}L(CH₃OH)(NO₃)₃] donde H₂L¹ es 1,3-bis((3-metoxisalicilideno)amino)-2,2'-dimetilpropano y H₂L es N,N'-bis(3-metoxisalicilideno)-1,3-diamino-2,2'-dimetilpropano. En color violeta, azul, rosa, verde, naranja, rojo, azul claro y gris se representan el gadolinio, cobre, manganeso, hierro, cloro, oxígeno, nitrógeno y carbono. Los hidrógenos se han omitido por claridad.

Por otro lado se han calculado los compuestos dinucleares MnGd y FeGd con SIESTA 3.1 y el funcional PBE (para más detalles y referencias ver Anexo 1). Esta metodología nos permite describir correctamente las propiedades magnéticas de estos sistemas. Un análisis de los parámetros estructurales de complejos dinucleares MGd nos muestra que la interacción a través de un doble puente favorece las interacciones ferromagnéticas, especialmente en complejos con ángulos de torsión M-O...O-M pequeños (definido como 180° - ángulo de torsión M-O...O-M). Esto ha sido corroborado mediante la creación de un modelo basado en la estructura FeGd en el que se ha variado dicho ángulo desde 6.2° a 40°, obteniéndose valores de J cada vez menores aunque siempre ferromagnéticos. En el

caso de complejos dinucleares MGD donde los metales están conectados a través de tres ligandos puente se ha analizado el mismo parámetro estructural modificando un modelo basado en la estructura MnGd. Se observa que al aumentar el ángulo M-O...O-M la interacción se hace más antiferromagnética (Figura 4.12). En este caso hay que tener presente que al variar el ángulo de torsión también se está variando el ángulo M-O-M ya que ambos parámetros estructurales no son independientes.

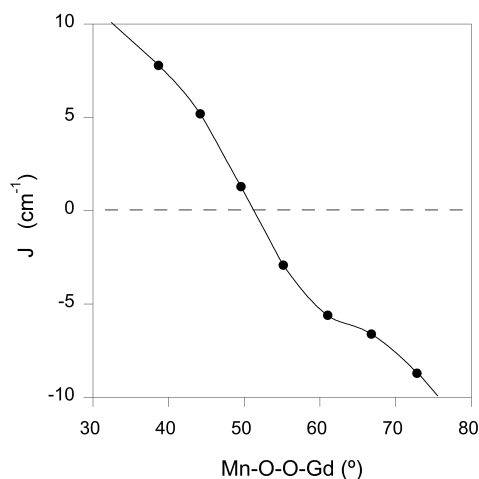


Figura 4.12. Representación de los valores de J calculados para el modelo MnGd frente al ángulo Mn-O...O-Gd.

La ventaja del uso de SIESTA en el cálculo de J es que permite el estudio de complejos polinucleares de gran tamaño. Así, se han calculado varios compuestos polinucleares de Gd con diferentes metales de transición (Gd_xM_y). Los valores de las constantes de acoplamiento magnético obtenidos están en concordancia con los obtenidos experimentalmente y todo ello pese a la complejidad de los sistemas y al hecho de que las interacciones magnéticas son muy débiles.

Se han usado los valores de J de uno de los compuestos para calcular la magnetización a diferentes campos y temperaturas mediante una simulación de Monte Carlo cuántico y mediante diagonalización exacta del Hamiltoniano. A partir de las curvas de magnetización se ha obtenido la variación entrópica (Anexo 1) para dos de los sistemas viendo que los resultados obtenidos con ambos métodos son muy similares y están en concordancia con los resultados experimentales. Esto permite aumentar el tamaño de los sistemas a calculados, hecho que suele ser limitante en el estudio de las propiedades magnéticas de los complejos polinucleares debido al gran coste computacional de la diagonalización del Hamiltoniano magnético.

Los resultados obtenidos en este artículo permiten abrir una nueva vía en la predicción y construcción de nuevos refrigerantes magnéticos basados en el catión Gd^{III} .

4.3.2. Artículo 9. Two 3d-4f nanomagnets formed via a two-step in situ reaction of picolinaldehyde.

Chem. Commun. **2013**, 49, 6549-6551.

La reacción *in situ* de picolinaldehído con Cu^{II} y Gd^{III} o Dy^{III} da lugar a dos compuestos polinucleares, [Gd^{III}₆Cu^{II}₁₂(OH)₁₂(L³)₆(NO₃)₇(OAc)₃(H₂O)₁₂](OH)₈ y [Dy^{III}₂Cu^{II}₇(OH)₂(L²)₂(L₃)²(OAc)₈(NO₃)₂(H₂O)₄](NO₃)₂, respectivamente, donde HL² es piridin-2-ilmetanodiol y HL³ es oxibis(piridin-2-ilmetanol). La síntesis y caracterización magnética del compuesto Gd₆Cu₁₂, muestra que presenta un efecto magnetocalórico importante y que predominan interacciones antiferromagnéticas. La geometría del complejo puede describirse como seis unidades tetraédricas Cu₂Gd₂ que comparten los átomos de Gd^{III} formando una estructura circular (Figura 4.13).

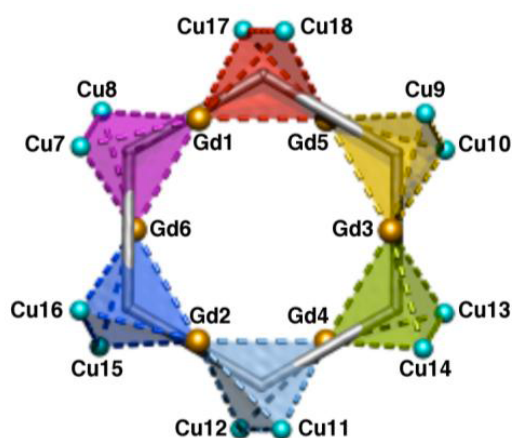


Figura 4.13. Topología de los centros metálicos en del complejo Gd₆Cu₁₂. En dorado y azul claro se muestran los átomos de gadolinio y cobre mientras que cada una de las unidades tetraédricas Cu₂Gd₂ se muestra en un color diferente.

En este estudio se ha empleado el programa SIESTA con el método denominado habitualmente LDA+U aunque empleando un funcional de tipo GGA, dando lugar al funcional PBE+U y el Hamiltoniano usando el prefactor -J (para más detalles y referencias ver Anexo 1). Debido a la complejidad del sistema ha sido necesario llevar a cabo la optimización de su geometría para obtener unos valores de J razonables. Se observa que las interacciones Cu-Cu son débiles, que las interacciones Cu-Gd son débiles y tanto ferromagnéticas como antiferromagnéticas y que las interacciones Gd-Gd son muy débiles como cabe esperar para dos lantánidos (Tabla 4.5). Con este conjunto de valores de J y mediante Monte Carlo cuántico usando el programa ALPS (debido al gran tamaño del sistema no se ha podido realizar la diagonalización exacta del Hamiltoniano) se ha simulado la curva de susceptibilidad magnética viendo que reproduce la curva experimental.

Tabla 4.5. Valores de J calculados (en cm^{-1}) para el complejo $\text{Gd}_6\text{Cu}_{12}$.

	Átomos involucrados	Ligandos puente	J_{calc}
J_1	Cu7Cu8, Cu9Cu10, Cu11Cu12, Cu13Cu14, Cu15Cu16, Cu17Cu18	$2(\mu_3\text{-OR})$	7.7
J_2	Cu7Cu16, Cu8Cu17, Cu9Cu18, Cu10Cu13, Cu12Cu15, Cu11Cu14	$(\mu_3\text{-L}^6)$	-5.6
J_3	Gd1Cu7, Gd2Cu11, Gd3Cu9, Gd4Cu13, Gd5Cu17, Gd6Cu15	$(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-OR})(\mu_2\text{-acetato})$	-5.1
J_4	Gd1Cu17, Gd2Cu15, Gd3Cu13, Gd4Cu11, Gd5Cu9, Gd6Cu7	$(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-OR})$	4.1
J_5	Gd1Cu8, Gd2Cu12, Gd3Cu10, Gd4Cu14, Gd5Cu18, Gd6Cu16	$(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-OR})$	4.5
J_6	Gd1Cu18, Gd2Cu16, Gd3Cu14, Gd4Cu12, Gd5Cu10, Gd6Cu8	$(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-OR})(\text{OH}\cdots\text{O})$	-1.3
J_7	Gd1Gd5, Gd1Gd6, Gd2Gd4, Gd2Gd6, Gd3Gd4, Gd3Gd5	$2(\mu_3\text{-OH}) (\mu_6\text{-ONO}_2)$	-0.08

Se ha intentado la simulación de la magnetización con el mismo procedimiento, pero debido a la complejidad del sistema, y a que presenta frustración de espín, no se han podido obtener las curvas de magnetización y variación entrópica ya que los cálculos no llegaron a converger.

4.3.3. Artículo 10. *Cu^{II}-Gd^{III} cryogenic magnetic refrigerants and Cu₈Dy₉ Single-Molecule Magnet generated via in-situ reactions of picolinaldehyde and acetylpyridine: Experimental and theoretical study.*

Aceptado en *Chem. Eur. J.*

La reacción *in situ* de picolonaldehído y acetilpiridina con Cu^{II} y Gd^{III} o Dy^{III} da lugar a varios compuestos polinucleares, [Gd^{III}₂Cu^{II}₂(OH)₂(NO₃)_{2.5}(OAc)_{3.5}(L¹)₂]_n, [Gd^{III}₄Cu^{II}₈(OH)₈(Me₃CCOO)₈(L¹)₈](NO₃)₂(OH)₂, [Gd^{III}₉Cu^{II}₈(NO₃)₂(OH)₁₀(L³)₄(OAc)₁₈(H₂O)₄](NO₃)₂(OH)₃ y [Dy^{III}₉Cu^{II}₈(NO₃)₂(OH)₁₀(L³)₄(OAc)₁₈(H₂O)₄](NO₃)₂(OH)₃ donde HL¹ Y HL³ son piridin-2-ilmetanol y (Z)-1,3-di(piridin-2-il)but-1-eno-1,3-diol. La caracterización de los complejos Gd₄Cu₈ y Gd₉Cu₈ muestra un efecto magnetocalórico moderado y una predominancia de las interacciones antiferromagnéticas. Sin embargo el compuesto cadena (Gd₂Cu₂)_n presenta un efecto magnetocalórico mayor y una pequeña subida en la curva de susceptibilidad magnética, indicando la presencia de interacciones ferromagnéticas.

Se han analizado las diferentes topologías de los tres sistemas polinucleares [Gd_xCu_y] (Figura 4.14). Para el cálculo de los valores de J se ha usado el programa SIESTA LDA+U con el funcional PBE+U y el prefactor -J en el Hamiltoniano (para más detalles y referencias ver Anexo 1) y ha sido necesario llevar a cabo la optimización de la geometría de los tres compuestos para obtener unos valores de J razonables. En el caso del compuesto Gd₄Cu₈ no se describía correctamente la configuración electrónica de los cationes de Cu^{II}. Los valores obtenidos para los compuestos (Gd₂Cu₂)_n y Gd₉Cu₈ se recogen en las Tablas 4.6 y 4.7.

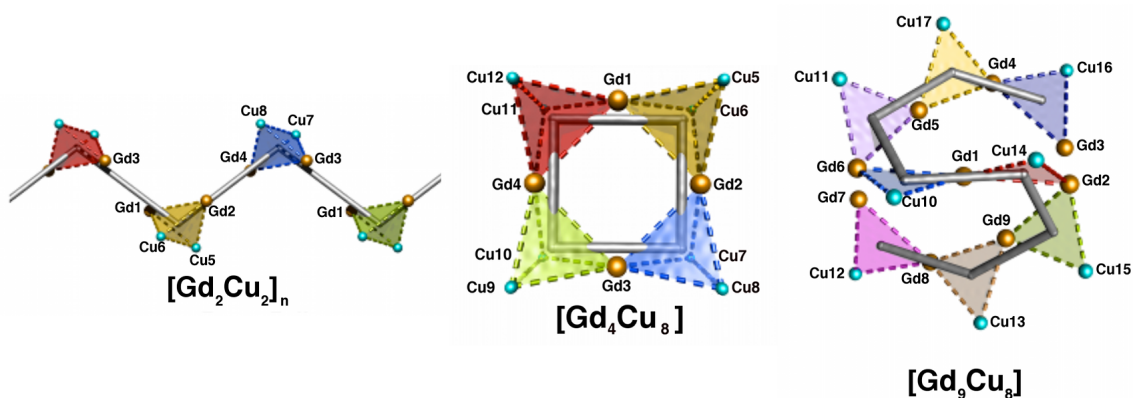


Figura 4.14. Topología de los centros metálicos en los complejos [Gd₂Cu₂]_n y Gd₉Cu₈. Las esferas doradas y azul claro representan los átomos de gadolinio y cobre mientras que cada una de las unidades tetraédricas Gd₂Cu₂ o triangulares Gd₂Cu se muestran en un color diferente.

Tabla 4.6. Valores de J calculados (en cm^{-1}) para el complejo $[\text{Gd}_2\text{Cu}_2]_n$.

	Átomos involucrados	ligandos puente	J_{calc}	J_{ajuste}
J_1	Cu5Cu6, Cu7Cu8	$2(\mu_3\text{-OR})$	6.0	17.1
J_2	Gd1Cu5, Gd3Cu7	$(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-OR})(\mu_2\text{-O}_2\text{CR})$	-3.2	-2.1
J_3	Gd2Cu6, Gd4Cu8	$(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-OR})(\mu_2\text{-O}_2\text{CR})$	-3.7	
J_4	Gd1Cu6, Gd3Cu8	$(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-OR})$	4.2	2.6
J_5	Gd2Cu5, Gd4Cu7	$(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-OR})$	4.1	
J_6	Gd1Gd2, Gd3Gd4	$2(\mu_3\text{-OH})$	0.08	
J_7	Gd1Gd3	$2(\mu_2\text{-O}_2\text{CMe})$	0.12	-
J_8	Gd2Gd4	$2(\mu_2\text{-ONO}_2)$	0.05	

Tabla 4.7. Valores de J calculados (en cm^{-1}) para el complejo Gd_9Cu_8 .

	Átomos involucrados	ligandos puente	J_{calc}
J_1	Cu10Cu11, Cu14Cu15	$(\mu_3\text{-L}^3)$	7.7
J_2	Cu12Cu13, Cu16Cu17	$(\mu_3\text{-L}^3)$	-10.9
J_3	Cu10Cu14	$(\mu_2\text{-acetato})$	-3.1
J_4	Cu13Cu15, Cu11Cu17	$(\mu_2\text{-acetato})$	2.6
J_5	Gd1Cu10, Gd1Cu14	$(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-O}_2\text{CR})$	-4.1
J_6	Gd5Cu11, Gd9Cu15	$(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-O}_2\text{CR})$	-4.1
J_7	Gd5Cu17, Gd9Cu13	$(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-O}_2\text{CR})$	-3.5
J_8	Gd3Cu16, Gd7Cu12	$(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-O}_2\text{CR})$	-5.1
J_9	Gd2Cu14, Gd6Cu10	$(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-OR})$	6.6
J_{10}	Gd2Cu15, Gd6Cu11	$(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-OR})$	2.3
J_{11}	Gd4Cu16, Gd8Cu12	$(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-OR})$	2.8
J_{12}	Gd4Cu17, Gd8Cu13	$(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-OR})$	3.8
	Gd1Gd2, Gd1Gd6	$2(\mu_3\text{-OH})$	
	Gd1Gd5, Gd1Gd9	$(\mu_3\text{-OH})(\mu_6\text{-ONO}_2)$	
	Gd2Gd3, Gd6Gd7	$(\mu_2\text{-OR})(\mu_6\text{-ONO}_2)$	
J_{13}	Gd2Gd9, Gd5Gd6	$2(\mu_3\text{-OH})$	0.01
	Gd3Gd4, Gd7Gd8	$(\mu_3\text{-OH})(\mu_6\text{-ONO}_2)$	
	Gd3Gd9, Gd5Gd7	$(\mu_2\text{-OR})$	
	Gd4Gd5, Gd8Gd9	$(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-OR})$	

El análisis conjunto de las interacciones magnéticas de los complejos $(\text{Gd}_2\text{Cu}_2)_n$, Gd_9Cu_8 y $\text{Gd}_6\text{Cu}_{12}$ (del artículo anterior) muestra que las interacciones Cu-Cu normalmente son las más fuertes (pese a ser muy débiles para tratarse de dos cationes de Cu^{II}) mientras que las interacciones Gd-Gd siempre son extremadamente débiles. Para las interacciones Cu-Gd se

ha realizado un análisis de la dependencia de la interacción con el tipo de ligando puente implicado:

- i) Las interacciones magnéticas mediadas por dos ligandos puente tipo OR siempre son ferromagnéticas.
- ii) Para las mismas interacciones, dos ligandos puente, uno tipo OR y otro tipo carboxilato, dan lugar a un acoplamiento antiferromagnético.
- iii) Las interacciones magnéticas Cu-Gd mediadas por tres ligandos puente, dos tipo OR y uno tipo carboxilato, son antiferromagnéticas. Si comparamos los resultados con los del artículo anterior vemos que el tercer ligando puente al ser un carboxilato genera una menor distorsión de la estructura GdCuO_2 respecto al plano, pero aumenta la contribución antiferromagnética.

A partir de los valores de J obtenidos se han simulado las curvas de susceptibilidad magnética y magnetización de los complejos $(\text{Cu}_2\text{Gd}_2)_n$, con el programa MAGPACK, y Cu_8Gd_9 con el programa ALPS 2.0. A partir de las curvas de magnetización se han obtenido las curvas de variación entrópica (Anexo1). Si comparamos las curvas obtenidas de susceptibilidad y variación entrópica con las experimentales se observa que la variación entrópica es mucho más sensible a los valores de J que la curva de susceptibilidad molar. Para la cadena $(\text{Cu}_2\text{Gd}_2)_n$ se ha ajustado la curva de susceptibilidad a partir de los valores calculados de J , usando el programa MAGPACK y asumiendo un círculo $(\text{Cu}_2\text{Gd}_2)_2$ como unidad estructural para describir el sistema. De este ajuste, se concluye que la mayor diferencia entre los valores de J calculados y los obtenidos del ajuste reside en la fuerza de la interacción Cu-Cu, mayor en el segundo caso (Tabla 4.8). Con este nuevo conjunto de J del ajuste se ha obtenido la variación entrópica y una mejor reproducción de las curvas experimentales.

Como las curvas de variación entrópica obtenidas, usando las J calculadas y las del ajuste, son muy diferentes se ha decidido estudiar la dependencia de la variación entrópica con la temperatura respecto a los valores de J . Para ello se han elegido los valores de las J del ajuste como referencia y se han simulado las curvas variando una, dos o las tres J obteniéndose las curvas de variación entrópica mostradas en la Figura 4.15. De éstas se puede extraer que:

- iv) La diferencia en $-\Delta S_m$ entre los valores calculados y ajustados se debe a que los valores calculados de las interacciones Cu-Gd son más antiferromagnéticas y de la interacción Cu-Cu es más débil.
- v) El aumento en la fuerza de la interacción Cu-Cu sólo es útil si existen otras interacciones antiferromagnéticas en el complejo.
- vi) Si todas las interacciones son ferromagnéticas es preferible que dichas interacciones sean lo más débiles posibles.

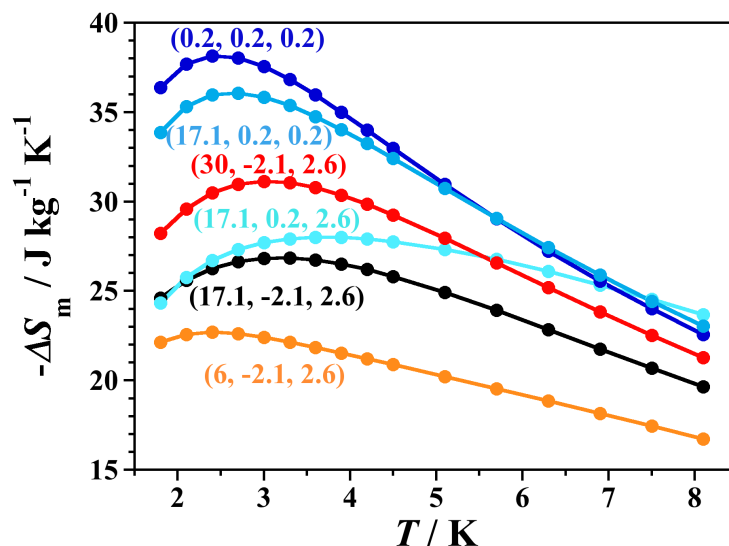


Figura 4.15. Variación entrópica con la temperatura simulada para el complejo $[\text{Gd}_2\text{Cu}_2]_n$ con un cambio del campo magnético de 70 kG para diferentes conjuntos de valores de J (indicados entre paréntesis). La línea negra corresponde a los valores de J obtenidos del ajuste.

Se puede concluir que la mejor manera para obtener la máxima variación entrópica en complejos polinucleares $[\text{Gd}_x\text{Cu}_y]$ es tener los cationes de Cu^{II} aislados entre sí e interaccionando únicamente con cationes de Gd^{III} . Es preferible que dicha interacción sea a través de un triple puente alcoxo, puesto que da lugar a interacciones ferromagnéticas débiles.

4.4. Nanotubos de carbono funcionalizados

4.4.1. Artículo 11. *Magnetic communication through functionalized chiral nanotubes and peapods: A theoretical study.*

Manuscrito sin publicar.

Previamente en el grupo se habían estudiado interacciones de intercambio entre dos centros paramagnéticos a través de nanotubos de carbono de pared sencilla de tipo zigzag y de tipo silla, observando un acoplamiento antiferromagnético a través del nanotubo. En esta ocasión se ha extendido dicho estudio a nanotubos quirales tanto metálicos como semiconductores introduciendo, en algunos de los casos, fullerenos en su interior.

Para este estudio se ha empleado el programa SIESTA 3.1 con el funcional PBE y el Hamiltoniano con el prefactor -J (para más detalles y referencias ver Anexo 1). Los nanotubos han sido creados con el programa Materials Studio, como una estructura finita de una longitud determinada y con hidrógenos en los extremos. En cada nanotubo se ha sustituido un hidrógeno en cada extremo por un grupo carboxilato, que será donde se coordinen los cationes de Fe^{III}. Para completar la esfera de coordinación en cada metal se han añadido cuatro amoniacos. El catión elegido ha sido el Fe^{III} ya que es un ión d⁵, que proporciona el máximo número de electrones posible con metales de transición y porque su carga +3 da una mezcla mayor con los orbitales de los nanotubos. Tal y como se observó previamente en la representación la densidad de estados del sistema, la contribución de los orbitales d de los hierros está a una energía adecuada para interaccionar con los orbitales π ocupados de los nanotubos. En algunos de los nanotubos se han realizado varios modelos variando la posición de uno de los carboxilatos para analizar si la posición relativa de los hierros afecta al acoplamiento.

De los valores de J obtenidos para los diferentes nanotubos (Tabla 4.8) se puede extraer que:

- i) El acoplamiento a través de la mayoría de los nanotubos quirales es ferromagnético, aunque en los casos en los que son antiferromagnéticos su magnitud es mayor.
- ii) No existe una relación clara entre los valores de J obtenidos y la quiralidad, diametro o conductividad de los nanotubos.
- iii) Las posiciones relativas de los centros metálicos no afectan significativamente a las interacciones de intercambio.

Representando las densidades de espín de las soluciones ferromagnéticas de los complejos estudiados se observa que entre el catión metálico y sus átomos vecinos predomina un mecanismo de deslocalización de espín debido a la presencia de dos electrones en los orbitales antienlazantes e_g del Fe^{III}. Esto provoca que se mezclen con los orbitales de los ligandos obteniéndose una densidad de espín del mismo signo en esos átomos. Sin embargo a través del nanotubo el mecanismo dominante debe ser polarización ya que en

muchas de las densidades de espín se observa el patrón típico de signos alternados (una contribución positiva grande en un átomo y una pequeña negativa en el vecino) en átomos de carbono contiguos. El análisis de las densidades de espín de los sistemas ferromagnéticos y antiferromagnéticos no revela diferencias significativas.

Tabla 4.8. Valores de J calculados (en cm^{-1}) a través de diferentes nanotubos indicando su quiralidad, conductividad, diámetro y distancia entre los hierros (en $^\circ$).

Quiralidad	Conductividad	diámetro	$d(\text{Fe}\cdots\text{Fe})$	J_{calc}
(7,6)	semiconductor	8.82	25.4, 25.9	+17.2, +19.3
(8,2)	metálico	7.18	31.1, 32.4	+9.0, +11.0
(8,4)	semiconductor	8.29	25.9, 25.6	-230, -260
(8,5)	metálico	8.89	25.7, 26.2	+21.3, +28.6
(9,8)	semiconductor	11.53	38.8	+6.1
(10,7)	metálico	11.59	40.2, 26.7	+94.8, +13.6
(10,10)	metálico	13.56	40.91	-17.6
(11,6)	semiconductor	11.69	40.2	+11.7
(11,7)	semiconductor	12.30	40.1	-150
(12,6)	metálico	12.43	38.8	-22.0
(12,10)	semiconducto	14.94	47.51	-199

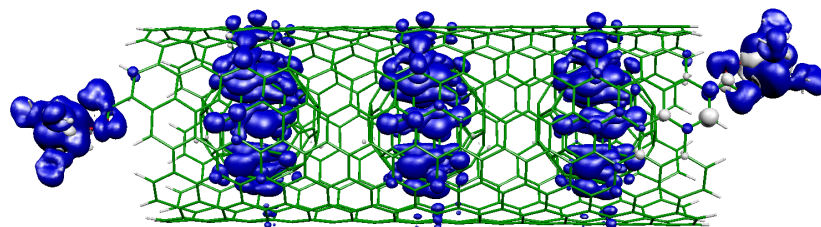
En los nanotubos de mayor tamaño se ha ampliado el estudio realizado introduciendo tres fullerenos en su interior (*peapods*). De los casos estudiados sólo en el nanotubo (10,10) se observa un cambio significativo en el acoplamiento (Tabla 4.9), y en el nanotubo (10,7) una disminución del valor de J . Las energías de interacción calculadas muestran que la interacción de los nanotubos con los fullerenos sólo es favorable para las nanotubos (10,10) y (12,10) con diámetros mayores de 13 \AA , aunque esto no explica el diferente comportamiento del (10,10).

Por ultimo, el análisis de las densidades de espín muestra una gran deslocalización de la densidad de espín del nanotubo a los fullerenos en los nanotubos (9,8) y (10,7). Uno de los posibles causantes de este diferente comportamiento podría ser el menor diámetro. Aún así, el nanotubo (11,6) tiene un diámetro muy similar pero presenta muy poca deslocalización de la densidad de espín en los fullerenos. (Figura 4.16)

Tabla 4.9. Valores de J calculados (en cm^{-1}) a través de diferentes nanotubos con y sin fullerenos en su interior indicando su quiralidad, conductividad, diámetro (en Å) y distancia entre los hierros (en $^\circ$).

Quiralidad	Conductividad	diámetro	$d(\text{Fe}\cdots\text{Fe})$	J_{nt}	$J_{\text{nt+fullereno}}$	$E_{\text{interacción}}$
(9,8)	semiconductor	11.53	38.8	+6.1	+18.2	58.9
(10,7)	semiconductor	11.59	40.2	+94.8	+15.4	52.9
(11,6)	semiconductor	11.69	40.2	+11.7	+7.0	44.0
(11,7)	semiconductor	12.30	40.1	-150	-143	13.8
(12,6)	metálico	12.43	38.8	-22.0	-33.9	10.3
(10,10)	metálico	13.56	40.91	-17.6	+43	-1.9
(12,10)	semiconductor	14.94	47.51	-199	-180	-2.0

a)



b)

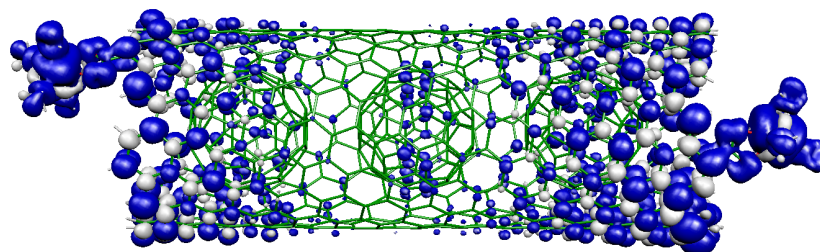


Figura 4.16. Representación de la densidad de espín de la solución ferromagnética del modelo empleado para los nanotubos a) (9,8) y b) (11,6) con fullerenos en su interior.

4.4.2. Artículo 12. *Charge transfer and tunable ambipolar effect induced by assembly of Cu(II) binuclear complexes on carbon nanotube Field Effect Transistor devices.*

J. Am. Chem. Soc. **2012**, 134, 7896-7901.

Experimentalmente han realizado la funcionalización de nanotubos de carbono con el complejo Cu₂bisalophen mediante dos procedimientos distintos. Con el primero de ellos obtienen una muestra sólida que caracterizan mediante EPR, confirmando la integridad del complejo y su presencia en las paredes del nanotubo. El segundo procedimiento permite obtener una suspensión de nanotubos separados entre sí y funcionalizados con el complejo dinuclear de cobre dentro de micelas. Éstas han sido caracterizadas mediante absorción y fluorescencia demostrando también en este caso la interacción mediante fuerzas de van der Waals entre el complejo y el nanotubo.

Desde el punto de vista teórico se han realizado diferentes cálculos para estudiar la interacción entre el complejo y el nanotubo. Inicialmente se ha usado el programa SIESTA con los funcionales PBE+U y DRSSL (para más detalles y referencias ver Anexo 1), y considerando la periodicidad del nanotubo para optimizar la geometría del sistema complejo-nanotubo, en los nanotubos semiconductores (7,6) y (10,2). Además se han realizado dos modelos iniciales en cada nanotubo teniendo en cuenta la orientación de la molécula respecto al nanotubo, en perpendicular, haciendo que el eje del nanotubo y el eje que conecta ambos cobres en el complejo dinuclear estén en perpendicular, y en paralelo haciendo coincidir ambos ejes. De estos cálculos puede extraerse que la energía de interacción es mayor para el nanotubo (7,6) y que la orientación relativa más favorable es aquella en la que el eje de la molécula se encuentra en perpendicular al del nanotubo (Figura 4.17).

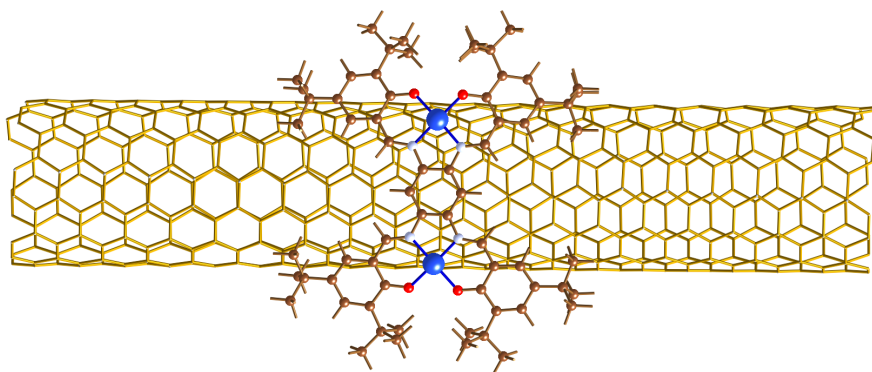


Figura 4.17. Estructura optimizada del nanotubo (7,6) funcionalizado con el complejo dinuclear de cobre en perpendicular. En azul, rojo, azul claro y marrón se han representado el cobre, oxígeno, nitrógeno y carbono respectivamente.

La geometría obtenida en este último caso (perpendicular al nanotubo (7,6)) ha sido estudiada usando la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT) con y sin el efecto del disolvente para calcular las excitaciones del complejo. Para ello se ha

empleado el programa Gaussian 09 y el funcional PBE0 (Anexo 1). Éste mismo procedimiento se ha aplicado a la geometría experimental del complejo para así tener los valores antes y después del proceso de funcionalización y poder comparar con el espectro de absorción. Los resultados obtenidos no reproducen exactamente las posiciones de las bandas observadas en el espectro de absorción pero sí que reproducen el desplazamiento de esas bandas a longitudes de onda mayores tras la funcionalización, confirmando que dicho desplazamiento es debido a la interacción de la molécula con el nanotubo.

La muestra sólida ha sido usada además para la creación de un dispositivo FET. La funcionalización no covalente de SWNT con el complejo Cu_2 en el dispositivo FET da lugar a una transferencia electrónica de las moléculas al nanotubo y genera un efecto ambipolar en condiciones ambientes lo que puede dar lugar a diferentes posibilidades en nuevos dispositivos nanoscópicos.

Este estudio abre varias vías de investigación que habrá que estudiar con más profundidad:

- i) Parece existir una transferencia de carga selectiva en función del diámetro entre el complejo y el nanotubo.
- ii) La presencia de una interacción electrónica entre el SWNT y la molécula podría dar lugar a un cambio en el comportamiento magnético del complejo y, aunque en esta ocasión no llegue a ocurrir, sería interesante estudiar otros sistemas para analizar si se puede llegar a controlar este efecto variando la interacción electrónica con el uso de diferentes ligandos.
- iii) Modificaciones en el complejo pueden variar la interacción con el nanotubo variando así las propiedades finales del sistema híbrido.

4.4.3. Artículo 13. *Non-covalent functionalization of SWNTs with Yb(9Accm)₃(py).*

Manuscrito sin publicar.

Se ha realizado un estudio de la funcionalización de nanotubos de carbono de pared sencilla con el complejo [Yb(9Accm)₃piridina], donde 9Accm es 1,7-di-9-antraceno-1,6-heptadieno-3,5-diona. Este complejo contiene grupos antraceno que pueden interactuar con los nanotubos gracias a su nube π electrónica (figura 4.18).

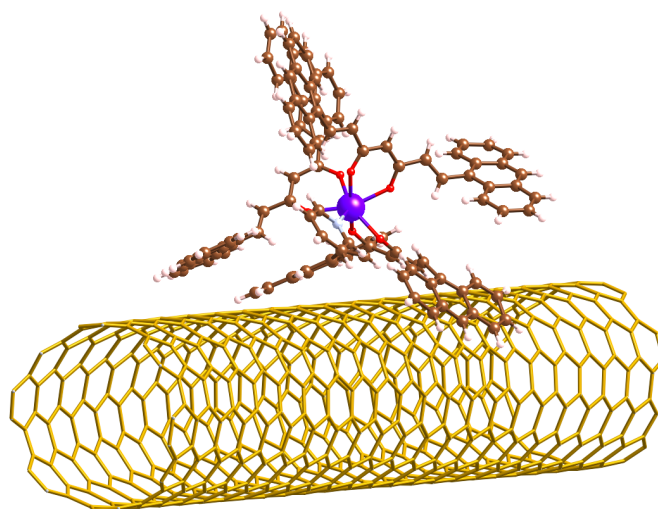


Figura 4.18. Estructura del nanotubo (8,6) funcionalizado con el complejo [Yb(9Accm)₃piridina]. En lila, rojo, marrón y blanco se han representado el yterbio, oxígeno, carbono e hidrógeno, respectivamente.

Para llevar a cabo esta funcionalización se han intentado diferentes procedimientos. Inicialmente se intentó el uso del complejo a modo de surfactante para separar los nanotubos entre sí en varios disolventes (acetona, tetrahidrofurano o tolueno) pero no se consiguieron muestras estables con una concentración elevada de nanotubos de carbono sencillos separados entre sí. Tras esto se probó el uso combinado de algunos polímeros o surfactantes con el complejo pero tampoco se obtuvieron resultados prometedores. Por último se realizó el procedimiento descrito en este artículo que consiste en una primera purificación de los nanotubos de varios pasos usando como surfactante catecolato de sodio y la funcionalización asistida mediante micelas. Así, una vez que tenemos los nanotubos purificados y separados entre sí dentro de micelas formadas por el surfactante se puede introducir una molécula que no sea soluble en agua mediante sonicado de dos fases, la acuosa que contendrá los nanotubos en las micelas y la orgánica que contendrá la molécula con la que se quieren funcionalizar los nanotubos.

Tras llevar a cabo la funcionalización se ha realizado la caracterización mediante técnicas espectroscópicas de las muestras preparadas variando el tiempo de sonicado, tanto en solución como en estado sólido (tras filtrar una de las muestras). El espectro de absorción nos muestra la banda típica de las curcuminas a 440 nm y un desplazamiento de las

bandas correspondientes a las transiciones S_{22} de los nanotubos semiconductores a longitudes de onda mayores. De las medidas de fluorescencia de las diferentes muestras se puede extraer que:

- i) El procedimiento empleado no afecta a la fluorescencia de la molécula.
- ii) La interacción de los nanotubos con el complejo elimina la señal de fluorescencia característica del Yb^{III} . Además, 30 minutos de sonicado no son suficientes para la completa interacción del complejo con los nanotubos puesto que la señal de Yb^{III} nos indica que quedan moléculas dentro de micelas en las que no hay nanotubos.
- iii) Al comparar los mapas de fotoluminiscencia de la muestra de nanotubos de referencia y la que se ha funcionalizado con el complejo sonicando durante dos horas se observa que algunos de los picos se desplazan a longitudes de onda mayores (Figura 4.19).
- iv) Un análisis detallado de los picos más intensos (Tabla 4.10), y de cuánto se desplazan, muestra que al aumentar el tiempo de sonicado el complejo interacciona con un número menor de nanotubos pero las bandas de esos nanotubos se desplazan a longitudes de onda mayores. Esto, probablemente, es debido a que el nanotubo está cubierto por un mayor número de moléculas.

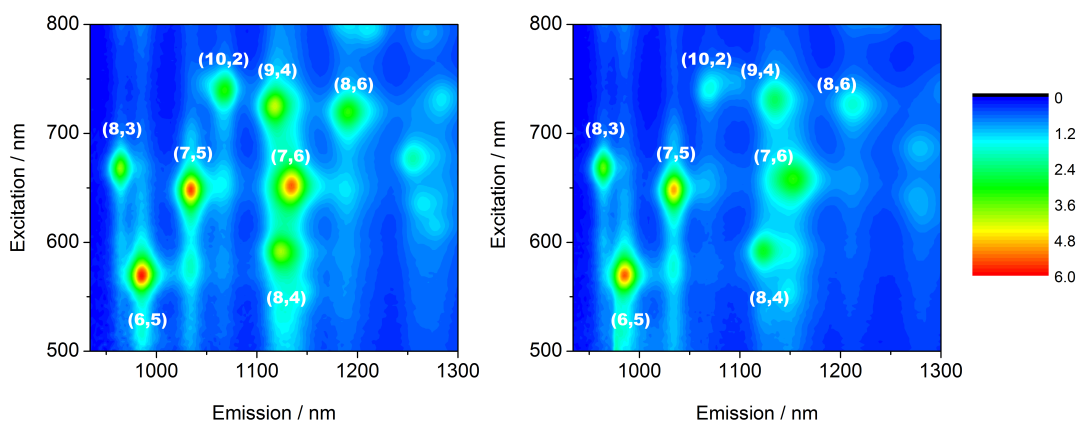


Figura 4.19. Mapas de contorno de fotoluminiscencia de nanotubos de carbono de pared sencilla sin interactuar e interactuando con el complejo $[Yb(9Acem)_3\text{piridina}]$.

Tabla 4.10. Quiralidad, diámetro (en Å), longitud de onda de excitación y longitudes de onda de emisión en el máximo (en nm) de la muestra de nanotubos sin funcionalizar (*SWNTref*), tras la funcionalización sonicando 30 minutos (*1a@SWNT*) y 2 horas (*1b@SWNT*).

Quiralidad	diámetro	λ_{ex}	λ_{em} (<i>SWNTref</i>)	λ_{em} (<i>1a@SWNT</i>)	λ_{em} (<i>1b@SWNT</i>)
(6,5)	7.47	572	985	986	986
(8,3)	7.71	668	964	965	964
(7,5)	8.17	650	1034	1043	1034
(8,4)	8.29	590	1124	1132	1123
(10,2)	8.72	740	1068	1079	1071
(7,6)	8.82	653	1134	1144	1153
(9,4)	9.03	725	1118	1129	1135
(8,6)	9.52	719	1191	1207	1213

La caracterización mediante espectroscopía Raman de las muestras sólidas confirma la interacción entre el complejo y los nanotubos.

Se puede concluir que:

- i) El complejo interacciona selectivamente con un tipo de nanotubos.
- ii) El tiempo de sonicado es un parámetro importante puesto que le permite al complejo interactuar sólo con los nanotubos preferidos y evita la encapsulación del complejo libre en micelas.
- iii) Los nanotubos preferidos son los (7,6), (9,4) y (8,6) mientras que los nanotubos (6,5) y (8,3) no interactúan con el complejo, probablemente debido a su menor diámetro.

Este artículo resume los resultados preliminares del trabajo realizado durante la estancia doctoral. Para completar este trabajo sería necesario repetir las muestras realizando más tiempos de sonicado y diferentes concentraciones. También habría que medir la fluorescencia de nuevo, añadiendo longitudes de onda de excitación de 350 a 500 nm para estudiar posibles procesos de transferencia electrónica ya que el complejo absorbe a 440 nm. En el caso de que haya algún proceso de transferencia electrónica se debería estudiar su mecanismo midiendo la fluorescencia al variar la concentración del nanotubo. Y por último, se deberían realizar cálculos teóricos para analizar la interacción entre la molécula y los distintos nanotubos.

4.5. Conclusiones

Del bloque del estudio teórico de interacciones intra e intermoleculares mediante cálculos DFT cabe destacar las siguientes conclusiones:

- i) Los cálculos teóricos reproducen las constantes de intercambio obtenidas experimentalmente, aunque la metodología que emplea el programa SIESTA y el funcional PBE suele sobreestimar la contribución antiferromagnética tal y como se ha observado en el complejo $(Mn_7)_2$.
- ii) La realización de correlaciones magnetoestructurales nos puede ayudar en la predicción de los acoplamientos magnéticos de nuevos sistemas ya que la efectividad del acoplamiento variará en función de la estructura.
- iii) En el complejo $(Mn_7)_2$ se ha observado que los acoplamientos magnéticos que tienen lugar a través del eje Jahn-Teller del metal serán más débiles ya que la interacción es menos efectiva.
- iv) En los sistemas $Mn_{18}M$ se ha demostrado que pueden obtenerse interacciones débiles a través de cationes diamagnéticos, y que la naturaleza de estos cationes jugará un papel muy importante.
- v) Los cálculos teóricos son capaces de reproducir interacciones magnéticas intermoleculares y nos permiten estudiar qué parámetros afectan a dichas interacciones como se ha hecho en el caso del $Ni-N-H\cdots Cl-Ni$.
- vi) En el caso de interacciones de intercambio intermoleculares también es necesario estimar el término dipolar del intercambio, aunque en los complejos $(Ni_3Mn_2X_2)_2$ estudiados se han obtenido valores de energía un orden de magnitud inferior a los obtenidos para la contribución magnética.

Del bloque de la síntesis y estudio de las propiedades magnéticas de complejos unimoleculares cabe destacar las siguientes conclusiones:

- vii) Es posible predecir cualitativamente los valores de la componente axial del parámetro de desdoblamiento a campo nulo para metales de la primera serie de transición en función de su geometría de coordinación y la estructura electrónica del metal.
- viii) Usando el modelo descrito es posible diseñar, sintetizar y caracterizar complejos mononucleares de metales de transición que presenten una elevada anisotropía magnética.

Del bloque del estudio teórico de refrigerantes magnéticos moleculares cabe destacar las siguientes conclusiones:

- ix) El mecanismo de interacción metal 3d-Gd tiene lugar a través de un mecanismo de polarización de espín del ligando a los orbitales 5d del Gd.

- x) Los complejos polinucleares formados por metales de transición 3d y Gd^{III} pueden dar lugar a una elevada nuclearidad y espín aumentado así el valor entrópico máximo. Para tener una variación entrópica elevada es necesario que las interacciones entre los metales sean antiferromagnéticas muy débiles y para conseguirlo es recomendable que los metales 3d sólo interaccionen con Gd^{III} y no entre ellos ya que suelen dar interacciones más fuertes.
- xi) En el caso del cobre, para conseguir interacciones ferromagnéticas débiles entre Cu^I y el Gd^{III} se recomienda que dichos metales estén conectados a través de un triple puente alcoxido.
- xii) La metodología empleada, que combina cálculos DFT para estimar las J y Monte Carlo cuántico o diagonalización para obtener la variación entrópica, abre un nuevo camino en el estudio y predicción de las propiedades de refrigerantes magnéticos moleculares.

Del bloque del estudio de nanotubos de carbono funcionalizados cabe destacar las siguientes conclusiones:

- xiii) Las interacciones magnéticas entre dos cationes de Fe^{III} a través de nanotubos de carbono de pared sencilla suelen ser ferromagnéticas, aunque si es antiferromagnética la interacción es más fuerte.
- xiv) En el caso del sistema Cu₂@SWNT, los cálculos teóricos realizados reproducen las variaciones en el espectro de absorción del complejo de Cu₂ proponiendo además que la orientación relativa más favorable es en la que el eje del complejo se encuentra situado en perpendicular al nanotubo.
- xv) El complejo Yb(9Acmm)₃(piridina) interacciona de manera selectiva con los nanotubos (7,6), (9,4) y (8,6) debido a que su diámetro es el más favorable para la interacción.

Anexos

Anexo 1. Metodología	249
Anexo 2. Coautoría.....	257

Anexo 1. Metodología.

A-1.1. Estudio teórico de interacciones magnéticas.

Para el estudio teórico de interacciones magnéticas inter e intramoleculares se ha utilizado el Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-van Vleck (HDVV) para sistemas polinucleares (Ecuación A1.1).

$$\hat{H} = - \sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j + D(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (\text{A1.1})$$

Donde S es el momento total de espín de la molécula, siendo S_x , S_y y S_z sus tres componentes. S_i y S_j son los operadores de espín de los distintos centros paramagnéticos, los valores de J_{ij} son las constantes de intercambio entre los centros paramagnéticos de la molécula y D y E son los parámetros de desdoblamiento a campo nulo, axial y rómbico respectivamente. Si no se incluyen los efectos espín-órbita, tal y como sucede en los cálculos normales basados en la teoría del funcional de la densidad, responsables de los términos de desdoblamiento a campo nulo (D y E), se pueden determinar directamente los valores de las diferentes constantes de acoplamiento magnético según el Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-van Vleck. En la Ecuación A1.2 se muestra el Hamiltoniano cuyo prefactor es $-J$, pero también pueden usarse los prefactores $+J$ o $-2J$. De hecho, en los artículos que componen esta tesis se han usado los prefactores $-J$ y $-2J$.

$$\hat{H} = - \sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (\text{A1.2})$$

Para obtener unas energías que puedan correlacionarse con las obtenidas con el Hamiltoniano de HDVV se ha empleado la teoría del funcional de la densidad (DFT). Para el cálculo de un sistema con n valores de J será necesario calcular al menos $n + 1$ distribuciones de espín linealmente independientes y resolver el sistema de ecuaciones. Si se calculan más distribuciones de espín los valores de J se obtienen mediante un ajuste por mínimos cuadrados.

La teoría del funcional de la densidad nace, estrictamente hablando, en los años 60 de la mano de Hohenberg y Kohn¹ cuando demostraron la existencia de un funcional exacto que determina la energía del estado fundamental sólo a partir de la densidad electrónica; el mayor inconveniente es que no se conoce la expresión exacta de dicho funcional. Se trata de una versión alternativa a la Mecánica Cuántica que en Química se ha basado normalmente en trabajar con la función de onda. Sin embargo, posteriormente Kohn y Sham² propusieron unas ecuaciones similares a las de Hartree-Fock usadas comúnmente en Química Cuántica para obtener la función de onda asociada a la densidad del sistema.

Desde entonces se han descrito distintos tipos de funcionales,³ como son los basados en la aproximación de densidad local (LDA), que toma como modelo un gas uniforme de electrones que se mueven sobre una distribución efectiva de carga positiva o la aproximación de densidad de espín local (LSD) en la que las variables son las densidades

de espín alfa y beta y no la total. La aproximación de gradiente generalizado (GGA) suele mejorar los resultados de las funciones locales, especialmente para moléculas, puesto que considera la no uniformidad de la densidad electrónica mediante la inclusión de gradientes de la densidad en el funcional. Un tercer grupo serían los funcionales híbridos que determinan el término de intercambio calculado de manera exacta pero con el determinante de Slater formado por los orbitales de Kohn-Sham y que se construyen como la suma de distintos funcionales, cada uno de ellos multiplicados por unos parámetros semiempíricos obtenidos mediante el ajuste a datos termodinámicos experimentales. En los cálculos de las constantes de acoplamiento recogidos en esta tesis no se ha utilizado la proyección de espín ya que de este modo se evita incluir dos veces los términos estáticos de la correlación electrónica debido a la presencia del error de autointeracción en los funcionales empleados.⁴

Los programas empleados han sido:

- SIESTA⁵ con el funcional PBE⁶ (Perdew, Burke y Ernzerhof), que es de tipo GGA y en algunos casos añadiendo el término de Hubbard⁷ para electrones muy localizados (d y f), de esta manera se añade una interacción intra-atómica que mejora la descripción de las propiedades de sistemas con una correlación electrónica elevada (opción LDA+U), haciendo que el resultado sea similar al de los funcionales híbridos.
- Gaussian03-09⁸ o NWChem 4.7⁹ con el funcional B3LYP¹⁰ (Becke, Lee, Yang y Parr) que es un funcional híbrido.¹¹

Las diferencias más importantes del programa SIESTA respecto a los programas Gaussian o NWChem son: (i) SIESTA usa un conjunto reducido de orbitales atómicos numéricos como conjunto de funciones de base en lugar de un número elevado de funciones gaussianas y es más rápido puesto que el tiempo de cálculo crece según N^2 con el número de funciones de base en lugar de según N^3 como ocurre en los otros dos programas, (ii) SIESTA utiliza una rejilla de puntos menos densa y rectangular para calcular la densidad electrónica mientras que los otros programas emplean una rejilla más densa y centrada en los átomos, (iii) SIESTA es menos preciso que Gaussian o NWChem al emplear aproximaciones en la estimación del término coulombico al no emplear las integrales bielectrónicas.

En el caso de usar los programas Gaussian o NWChem se ha utilizado una función de onda inicial generada previamente con el programa Jaguar,¹² que nos permite determinar las cargas y multiplicidades locales de cada átomo incluyendo los efectos del campo de los ligandos.¹³ Y para tener en cuenta los efectos relativistas escalares se ha usado la aproximación Douglas-Kroll-Hess (DKH)¹⁴ con el programa Gaussian09. Las implementaciones habituales de este método introducen sólo la contribución escalar de los efectos relativistas, a pesar de que la formulación original incluye también los efectos espín-órbita que deben ser poco importantes en los casos tratados.

La simulación de las curvas de susceptibilidad magnética y/o magnetización se han llevado a cabo utilizando el programa MAGPACK para sistemas isotrópicos,¹⁵ que a partir de los valores de J calculados genera las funciones de espín del sistema y diagonaliza la matriz de energía para así obtener los valores y vectores propios correspondientes. A partir de las energías de los estados se derivan las propiedades macroscópicas del sistema. El Hamiltoniano empleado, que se muestra en la Ecuación A1.3, contiene la parte de intercambio y Zeeman.

$$\hat{H} = g\beta SH - \sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (\text{A1.3})$$

Una de las limitaciones de este programa es la cantidad de memoria necesaria, puesto que se diagonaliza la matriz de energía de cada bloque de espín. En el caso de que el tamaño del sistema sea excesivamente grande se han realizado simulaciones de Monte Carlo cuántico. Este método no diagonaliza el Hamiltoniano si no que lo reescribe mediante el uso de diferentes métodos como la formulación de Trotter-Suzuki¹⁶ o el método de expansión en series estocásticas, *stochastic series expansion*,¹⁷ (que se puede considerar como una generalización del esquema de Handscomb).¹⁸ De este modo se reduce el Hamiltoniano completo a un conjunto de operaciones que involucren regiones de pocos sitios y se obtiene la función de aceptación y la ecuación de la función de partición. El funcionamiento se basa en un muestreo de los términos de la función de partición. Inicialmente se genera de manera aleatoria un estado de prueba inicial definido por un conjunto de operadores, a partir de este y variando uno o más operadores se generará un nuevo estado cuya energía se comparará con el inicial mediante la función de aceptación, y si el valor obtenido es mejor pasará a quedar almacenado como estado de referencia para la aplicación de la función de aceptación, y así sucesivamente con los nuevos estados generados al variar uno o más operadores. La energía para cada estado puede computarse suponiendo espines con un comportamiento clásico (aplicable a espines altos > 2)¹⁹ o suponiendo un comportamiento cuántico (aplicable a cualquier valor de S).²⁰ Durante cada ciclo de Monte Carlo dicho estado evoluciona hasta alcanzar la situación de equilibrio a cada temperatura dada y con los diferentes ciclos se consigue un muestreo del espacio ya que el estado de prueba inicial se genera de manera aleatoria. En los casos estudiados se ha empleado el método desarrollado por Sandvik *et alii*²¹, que se basa en el método de expansión en series estocásticas, usando el programa ALPS.²⁰

A-1.2. Estudio teórico de la anisotropía magnética

Para la evaluación de los parámetros de desdoblamiento a campo nulo, D y E, es necesaria la inclusión del acoplamiento espín-órbita, que es el origen físico de la anisotropía magnética del sistema. El acoplamiento espín-órbita se puede incorporar en los cálculos monodeterminantes con un método perturbativo como el propuesto por Pederson *et alii*²² o con un método que emplea el *spin-orbit mean-field* propuesto por el Dr. Frank

Neese²³ usando los programas NRLMOL²⁴ y ORCA²⁵ respectivamente, tal y como se ha realizado para los complejos polinucleares de Ni₃Mn₂.

Para sistemas más pequeños, como es el caso de los complejos mononucleares estudiados, se ha usado el procedimiento descrito por Maurice *et alii*²⁶, es decir, primero se lleva a cabo un cálculo multideterminantal CASSCF con el programa MOLCAS²⁷ y las energías de los estados obtenidos se mezclan usando la aproximación RASSI para la incorporación del acoplamiento espín-órbita y el posterior análisis mediante un Hamiltoniano efectivo que permite extraer D y E con el programa Single-Aniso.²⁸

A-1.3. Ajuste experimental de datos magnéticos.

En esta tesis doctoral se han realizado varios tipos de ajustes de datos experimentales. Para los complejos mononucleares sintetizados se ha realizado el ajuste de las curvas de magnetización en función del campo y la temperatura y la susceptibilidad magnética para el complejo de Ni^{II} y en el caso de que los complejos de Co^{II}, que se comportan como imanes unimoleculares, se ha realizado el ajuste de las curvas Cole-Cole para obtener la barrera efectiva de retención de la magnetización. En el caso del estudio de complejos polinucleares en colaboración con otros grupos en algunos casos también se ha realizado el ajuste de las curvas de susceptibilidad magnética para la obtención de los valores de J experimentales.

En el ajuste de las curvas de susceptibilidad magnética de sistemas isotrópicos se han utilizado los programas MAGPACK y ALPS.^{15,20,21} siguiendo la misma metodología explicada en el primer apartado de este anexo para la simulación de las curvas de susceptibilidad.

En el ajuste de las medidas magnéticas de sistemas mononucleares anisotrópicos se han empleado un programa desarrollado por Rivière²⁹ en los casos en los que sólo se ha ajustado la magnetización y el programa PHI³⁰ en el ajuste simultáneo de las curvas de susceptibilidad y magnetización. Con el programa PHI se ha empleado el Hamiltoniano mostrado en la Ecuación A1.4, que está dividido en tres términos, los dos primeros relacionados con el Hamiltoniano de campo cristalino (usando la metodología descrita por Stevens *et alii*)³¹ donde \hat{O}_k^q son los operadores equivalentes y de donde se pueden extraer los valores de las componentes axial y rómbica del desdoblamiento a campo nulo, y el último término correspondiente al Hamiltoniano de Zeeman.

$$\hat{H} = \frac{D}{3}\hat{O}_2^0 + E\hat{O}_2^0 + \mu_B(g_x\hat{S}_xB_x + g_y\hat{S}_yB_y + g_z\hat{S}_zB_z) \quad (\text{A1.4})$$

Para la obtención de la barrera efectiva en el caso de los complejos mononucleares de Co^{II} se ha realizado un ajuste por mínimos cuadrados de las curvas Cole-Cole usando el modelo de Debye³² incluyendo la dispersión de tiempos de relajación propuesta por los hermanos Cole³³ para obtener α , χ_T y χ_S (Ecuación A1.5). Con los valores obtenidos se realiza el

ajuste de χ'' en función de la frecuencia a cada temperatura (Ecuación A1.6) para obtener los tiempos de relajación.

$$\chi''(\chi') = \frac{(\chi_T - \chi_S)}{2 \tan[(1 + \alpha)\pi/2]} \left[(\chi' - \chi_S)(\chi_T - \chi') + \frac{(\chi_T - \chi_S)^2}{4 \tan^2[(1 + \alpha)\pi/2]} \right]^{1/2} \quad (\text{A1.5})$$

$$\chi''(\omega) = \frac{(\chi_T - \chi_S)(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(1/2 \alpha\pi)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(1/2 \alpha\pi) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (\text{A1.6})$$

A partir de los valores de τ obtenidos, y con la ecuación de Arrhenius (Ecuación A1.7), se ha realizado el ajuste de dichos tiempos de relajación a un proceso térmico para obtener la barrera efectiva.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \exp(-U_{eff}/kT) \quad (\text{A1.7})$$

A-1.4. Estudio teórico del efecto magnetocalórico.

Para los sistemas que presentan efecto magnetocalórico se han obtenido los valores de J y simulado las curvas de magnetización con los mismos métodos descritos anteriormente para la susceptibilidad magnética. A partir de las curvas de magnetización se ha obtenido $-\Delta S_m$ derivando la magnetización con la temperatura a un campo fijo e integrando respecto al campo a cada temperatura usando incrementos (Ecuaciones A1.8 y A1.9)

$$\left[\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right]_H \cong \left[\frac{\Delta M(T_2 - T_1)}{T_2 - T_1} \right]_H = \mathcal{M}(T_i)_H \quad (\text{A1.8})$$

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \int \left[\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right]_H dH \cong \sum [(\mathcal{M}(T_i)_{H_1} + \mathcal{M}(T_i)_{H_2})/2] * (H_2 - H_1) \quad (\text{A1.9})$$

A-1.5. Estudio teórico de nanotubos funcionalizados.

En el estudio teórico de las interacciones magnéticas a través de nanotubos funcionalizados con grupos carboxilato y coordinados con Fe^{III} se han obtenido los valores de los acoplamientos magnéticos empleando la metodología explicada en el primer apartado de este anexo.

El estudio teórico de nanotubos funcionalizados con un complejo dinuclear de Cu^{II} ($\text{Cu}_2@SWNT$) se ha realizado con el programa SIESTA⁵ ya que nos permite optimizar la geometría del sistema completo $\text{Cu}_2@SWNT$ teniendo en cuenta la periodicidad del SWNT. Dicha optimización se ha llevado a cabo usando dos tipos de funcionales, el PBE+U ($U = 4.0$

eV para el Cu)⁷ que da una mejor estimación de las propiedades físicas del sistema y el DRSSL,³⁴ que tiene en cuenta los términos de dispersión, con lo que describe mejor interacciones de van der Waals.

Para el estudio teórico de las variaciones observadas en el espectro visible experimental se han llevado a cabo cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT) para obtener las excitaciones verticales del complejo dinuclear de cobre (Cu₂). Dichos cálculos se han realizado usando únicamente la geometría del complejo, la experimental y la obtenida en la optimización con el nanotubo, debido a las limitaciones del método empleado y el tamaño del nanotubo.

La metodología TDDFT nace en 1984 de la mano de Runge y Gross³⁵ cuando generalizan la formulación de Hohenberg y Kohn del DFT en función del tiempo cuando se aplica un potencial efectivo ficticio que depende del tiempo. Sin embargo para la aplicación del método TDDFT se han desarrollado diferentes formulaciones que usan distintas aproximaciones, una de las más habituales y que ha sido la empleada en este caso, calcula las energías de excitación a partir de las energías de los orbitales Kohn-Sham ocupados y virtuales.^{36,37} En muchos casos las energías de excitación varían en función del disolvente empleado al realizar el espectro, tal y como se observa experimentalmente, por este motivo es importante considerar el efecto que pueda tener el disolvente y para ello se ha utilizado la aproximación CPCM (*Conductor Polarizable Continuum Model*)³⁸ que considera los efectos de solvatación usando la constante dieléctrica del disolvente. El programa empleado ha sido Gaussian09⁸ con el funcional híbrido PBE0³⁹ y teniendo en cuenta el efecto del disolvente con el modelo CPCM.³⁸

Referencias

- (1) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, B864.
- (2) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133.
- (3) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density functional Theory*; Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
- (4) Perdew, J. P.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048.
- (5) Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; García, A.; Junquera, J.; Ordejón, P.; Sánchez-Portal, D. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 2745.
- (6) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- (7) Dudarev, S. L.; Botton, G. A.; Savrasov, S. Y.; Humphreys, C. J.; Sutton, A. P. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 1505.
- (8) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Wallingford, CT, 2009.
- (9) Valiev, M.; Bylaska, E. J.; Govind, N.; Kowalski, K.; Straatsma, T. P.; Van Dam, H. J. J.; Wang, D.; Nieplocha, J.; Apra, E.; Windus, T. L.; de Jong, W. A. *Comput. Phys. Commun.* **2010**, *181*, 1477.
- (10) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (11) Rivero, P.; Loschen, C.; Moreira, I. D. P. R.; Illas, F. *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 2316.
- (12) Jaguar 6.0 ed.; Schrödinger, Inc.: Portland, 2007.
- (13) Vacek, G.; Perry, J. K.; Langlois, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *310*, 189.
- (14) Dylla, K. G.; Faegri, K. *Introduction to relativistic quantum chemistry*; Oxford University Press: Oxford, 2007.
- (15) Borrás-Almenar, J. J.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Tsukerblat, B. S. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 985.
- (16) Suzuki, M. *Prog. Theor. Phys.* **1976**, *56*, 1454.
- (17) Sandvik, A. W. *J. Phys. A: Math. Gen.* **1992**, *25*, 3667.
- (18) Handscomb, D. C. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1962**, *58*, 594.
- (19) Cano, J.; Journaux, Y. In *Magnetism: Molecules to Materials V*; Miller, J. S., Drillon, M., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- (20) Bauer, B.; Carr, L. D.; Evertz, H. G.; Feiguin, A.; Freire, J.; Fuchs, S.; Gamper, L.; Gukelberger, J.; Gull, E.; Guertler, S.; Hehn, A.; Igarashi, R.; Isakov, S. V.; Koop, D.; Ma, P. N.; Mates, P.; Matsuo, H.; Parcollet, O.; Pawłowski, G.; Picon, J. D.; Pollet, L.; Santos, E.; Scarola, V. W.; Schollwöck, U.; Silva, C.; Surer, B.; Todo, S.; Trebst, S.; Troyer, M.; Wall, M. L.; Werner, P.; Wessel, S. *J. Stat. Mech. Theor. Exp.* **2011**, *2011*, P05001.
- (21) Sandvik, A. W. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 14157.

- (22) Pederson, M. R.; Khanna, S. N. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 9566.
- (23) Neese, F. J. *Chem. Phys.* **2007**, *127*, 164112.
- (24) Pederson, M. R.; Porezag, D. V.; Kortus, J.; Patton, D. C. *Phys. Status Solidi B* **2000**, *217*, 197.
- (25) Neese, F. University of Bonn, Germany, 2007.
- (26) Maurice, R.; Guihery, N.; Bastardis, R.; de Graaf, C. J. *Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 55.
- (27) Aquilante, F.; De Vico, L.; Ferre, N.; Ghigo, G.; Malmqvist, P.-A.; Neogrady, P.; Pedersen, T. B.; Pitonak, M.; Reiher, M.; Roos, B. O.; Serrano-Andres, L.; Urban, M.; Veryazov, V.; Lindh, R. J. *Comput. Chem.* **2010**, *31*, 224.
- (28) Chibotaru, L. F.; Ungur, L. J. *Chem. Phys.* **2012**, *137*.
- (29) Rivière, E. *Software to extract D and E values*; Université Paris Sud: Orsay.
- (30) Chilton, N. F.; Anderson, R. P.; Turner, L. D.; Soncini, A.; Murray, K. S. J. *Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1164.
- (31) Abragam, A.; Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; Oxford University Press: Oxford, 1970.
- (32) Debye, P. *Polar Molecules*; Chemical Catalog Company: New York, 1929.
- (33) Cole, K. S.; Cole, R. H. J. *Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341.
- (34) Dion, M.; Rydberg, H.; Schroder, E.; Langreth, D. C.; Lundqvist, B. I. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 246401.
- (35) Runge, E.; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997.
- (36) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454.
- (37) Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R. J. *Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439.
- (38) Barone, V.; Cossi, M. J. *Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995.
- (39) Adamo, C.; Barone, V. J. *Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.

Anexo 2. Coautoría

En esta tesis se recogen un total de 13 artículos, de los cuales 10 se han publicado en 6 revistas diferentes y 3 están pendientes de publicación. A continuación se muestra una tabla que recoge el número de artículos que se ha publicado en cada revista (incluyendo su factor de impacto, campo y cuartil al que pertenece cada una) y se especifica el trabajo realizado por la doctoranda en cada uno de los artículos.

Revista	Nº artículos	Campo	Factor de Impacto	Cuartil
Journal of the American Chemical Society	3	Química, Multidisciplinar	10.677	Q1
Chemical Communications	1	Química, Multidisciplinar	6.378	Q1
Chemistry-A European Journal	1	Química, Multidisciplinar	5.831	Q1
Inorganic Chemistry	3	Química, Inorgánica y Nuclear	4.593	Q1
Dalton Transactions	1	Química, Inorgánica y Nuclear	3.806	Q1
Canadian Journal of Chemistry	1	Química, Multidisciplinar	0.964	Q2

A-2.1. Estudio teórico de interacciones intra e intermoleculares en imanes unimoleculares

Artículo 1. *Self-assembly of pentanuclear mesocate versus octanuclear helicate: size effect of the $[M^{ii}_3(\mu_3-O/X)]^{n+}$ triangle core.*

Xin Bao, Wei Liu, Jun-Liang Liu, **Silvia Gómez-Coca**, Eliseo Ruiz and Ming-Liang Tong. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 1099-1107.

En esta colaboración la doctoranda ha realizado el cálculo de las constantes de acoplamiento magnético de todos los compuestos y ha estudiado la influencia de los diferentes parámetros estructurales en las interacciones magnéticas. Además ha realizado el ajuste experimental de las curvas de susceptibilidad magnética usando los valores calculados como valores iniciales.

Artículo 2. *A density functional theory approach to the magnetic properties of a coupled single-molecule magnet $(Mn_7)_2$ complex - An entangled qubit pair candidate.*

Silvia Gómez-Coca and Eliseo Ruiz. *Can. J. Chem.* **2013**, 91, 866-871 (número dedicado al Prof. Dennis Salahub).

La doctoranda ha realizado todos los cálculos de los sistemas estudiado aquí, empleando dos metodologías diferentes y ha realizado la mayoría de las figuras que aparecen en el artículo.

Artículo 3. *Magnetic interactions mediated by diamagnetic cations in $[Mn_{18}M]$ ($M = Sr^{2+}, Y^{3+}, Cd^{2+}$ and Lu^{3+}) coordination clusters.*

Ayuk M. Ako, Boris Burger, Yanhua Lan, Valeriu Mereacre, Rodolphe Clérac, Gernot Buth, **Silvia Gómez-Coca**, Eliseo Ruiz, Christopher E. Anson and Annie K. Powell. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 5764-5774.

En esta colaboración la doctoranda ha realizado el cálculo de las constantes de acoplamiento magnético de todos los compuestos $[Mn_{18}M]$ sintetizados en el grupo de la Dra. Annie K. Powell así como el cálculo de otros sistemas hipotéticos muy similares con el fin de racionalizar la diferencia de comportamiento magnético de los distintos cationes diamagnéticos.

Artículo 4. *Exchange coupling mediated by $N-H\cdots Cl$ hydrogen bonds: Experimental and theoretical study of the frustrated magnetic system in bis(o-phenylenediamine)nickel(II) chloride.*

Roger D. Willett, Carlos J. Gómez-García, Brendan Twamley, **Silvia Gómez-Coca** and Eliseo Ruiz. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 5487-5493.

En esta colaboración la doctoranda ha realizado, a partir de los datos cristalográficos, los diferentes modelos para estudiar las dos posibles interacciones intermoleculares así como la variación de dichos modelos para analizar los diferentes parámetros estructurales. También ha calculado todos los modelos representando en uno de los casos los orbitales atómicos obtenidos. Además ha realizado las tres figuras correspondientes a la parte teórica del artículo.

Artículo 5. *Exchange coupling and magnetic anisotropy of exchanged-biased quantum tunnelling single-molecule magnet Ni_3Mn_2 complexes using theoretical methods based on Density Functional Theory.*

Silvia Gómez-Coca and Eliseo Ruiz. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 2659-2666.

En este artículo la doctoranda ha realizado todos los cálculos necesarios para la obtención de las constantes de acoplamiento magnético, las estimaciones de los términos dipolares, las simulaciones de las curvas de susceptibilidad magnética a partir de las J calculadas y ha generado todas las figuras.

A-2.2. Síntesis y estudio de las propiedades magnéticas de complejos unimoleculares

Artículo 6. *Mononuclear Single-Molecule Magnets: Tailoring the magnetic anisotropy of first-row transition metal complexes.*

Silvia Gómez-Coca, Eduard Cremades, Núria Aliaga-Alcalde and Eliseo Ruiz. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 7010-7018.

En este artículo la doctoranda ha sintetizado los dos complejos de cobalto estudiados, ha tratado y analizado las medidas magnéticas obtenidas haciendo los ajustes de las curvas Cole-Cole y ha obtenido las barreras efectivas de la relajación de la magnetización. También ha escrito la parte experimental y de resultados y discusión de las medidas magnéticas, que ha sido corregida por los Drs. Núria Aliaga-Alcalde y Eliseo Ruiz. En la parte teórica ha analizado, junto con los Drs. Eduard Cremades y Eliseo Ruiz, los resultados obtenidos para construir la tabla cualitativa de predicción de valores de D y ha generado las curvas de magnetización y susceptibilidad de los ocho compuestos estudiados con el método CASSCF.

Artículo 7. *Huge magnetic anisotropy in trigonal pyramidal nickel(II) complex.*

Silvia Gomez-Coca, Eduard Cremades, Núria Aliaga-Alcalde and Eliseo Ruiz. *Enviado.*

En este artículo la doctoranda ha sintetizado el complejo estudiado, ha tratado y analizado las medidas magnéticas y ha escrito el artículo, realizando todas las figuras que en el aparecen, que ha sido revisado por los Drs. Núria Aliaga-Alcalde y Eliseo Ruiz. Asimismo, la doctoranda ha enviado el artículo a publicar como autor encargado de hacer los trámites para su publicación.

A-2.3. Refrigerantes magnéticos moleculares

Artículo 8. *Theoretical study of exchange coupling in 3d-Gd complexes: Large magnetocaloric effect systems.*

Eduard Cremades, **Silvia Gómez-Coca**, Daniel Aravena, Santiago Alvarez and Eliseo Ruiz. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 10532-10542.

Este artículo ha sido un trabajo en equipo entre tres doctorandos del grupo, el Dr. Eduard Cremades y la doctoranda han realizado los cálculos de las interacciones magnéticas de todos los compuestos así como los diferentes modelos usados para ver el efecto de los distintos parámetros estructurales. Por su parte, el Sr. Daniel Aravena ha realizado los cálculos para la obtención de la variación entrópica de los distintos compuestos.

Artículo 9. *Two 3d-4f nanomagnets formed via a two-step in situ reaction of picolinaldehyde.*

Jun-Liang Liu, Yan-Cong Chen, **Silvia Gómez-Coca**, Daniel Aravena, Eliseo Ruiz, Quan-Wen Li, Ji-Dong Leng and Ming-Liang Tong. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6549-6551.

Es esta colaboración la doctoranda ha realizado la optimización de la geometría y los cálculos de las interacciones magnéticas del complejo $\text{Cu}_{12}\text{Gd}_6$, así como la simulación de la curva de susceptibilidad usando Monte Carlo cuántico.

Artículo 10. *$\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$ cryogenic magnetic refrigerants and Cu_8Dy_9 Single-Molecule Magnet generated via in-situ reactions of picolinaldehyde and acetylpyridine: Experimental and theoretical study.*

Jun-Liang Liu, Yan-Cong Chen, Quan-Wen Li, **Silvia Gómez-Coca**, Daniel Aravena, Eliseo Ruiz, Ji-Dong Leng and Ming-Liang Tong. *Aceptado en Chem. Eur. J.*

La doctoranda ha realizado los cálculos de las interacciones magnéticas y de la variación entrópica de todos los sistemas $\text{Cu}^{\text{II}}\text{xGd}^{\text{III}}\text{y}$ así como el análisis del efecto de las interacciones magnéticas en la variación entrópica del $(\text{Cu}_2\text{Gd}_2)_n$. También ha generado las figuras asociadas a esta parte y escrito la parte del artículo correspondiente al estudio teórico de los sistemas $\text{Cu}^{\text{II}}\text{xGd}^{\text{III}}\text{y}$, que ha sido revisada por el Dr. Eliseo Ruiz.

A-2.4. Nanotubos de carbono funcionalizados

Artículo 11. *Magnetic communication through functionalized chiral nanotubes and peapods: A theoretical study.*

Silvia Gómez-Coca and Eliseo Ruiz. *Manuscrito sin publicar*

En este artículo la doctoranda ha construido todos los modelos y realizado los cálculos de interacciones magnéticas. También ha analizado la densidad de estados, los orbitales próximos a la energía de Fermi y las densidades de espín de todos los modelos generando todas las figuras que aparecen en el artículo.

Artículo 12. *Charge transfer and tunable ambipolar effect induced by assembly of Cu(II) binuclear complexes on carbon nanotube Field Effect Transistor devices.*

Gurvan Magadur, Jean-Sébastien Lauret, Gaëlle Charron, Fatima Bouanis, Evgeny Norman, Vincent Huc, Costel-Sorin Cojocaru, **Silvia Gómez-Coca**, Eliseo Ruiz and Talal Mallah. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7896-7901.

En este artículo la doctoranda ha realizado las optimizaciones de geometría de los sistemas $\text{Cu}_2@SWNT$ estudiados, los cálculos TD-DFT de las moléculas dinucleares de Cu y ha generado la figura correspondiente que aparece en el mismo.

Artículo 13. *Non-covalent functionalization of SWNTs with $Yb(9Accm)_3(py)$.*

Silvia Gómez-Coca, Núria Aliaga-Alcalde, Melita Menelaou, Sergei Lebedkin, Manfred Kappes and Eliseo Ruiz. *Manuscrito sin publicar.*

En esta colaboración la doctoranda ha llevado a cabo la purificación de los nanotubos de carbono de pared sencilla siguiendo la metodología que emplean en el grupo del Manfred Kappes, donde realizó una estancia breve. También llevó a cabo la funcionalización de dichos nanotubos empleando el complejo $Yb(9Accm)_3(py)$ sintetizado en el grupo de la Dra. Núria Aliaga-Alcalde según un procedimiento previamente descrito en la literatura. Además ha realizado las medidas de absorción, fluorescencia y Raman y ha escrito el artículo generando todas las imágenes que aparecen en él. El artículo ha sido revisado y corregido por los Drs. Eliseo Ruiz y Núria Aliaga-Alcalde.

